
**Cours de physique du solide
avancée III & IV**

**Propriétés électroniques
des métaux**

Prof. Bernard Giovannini

Notes rédigées par Damien Stucki et Christophe Berthod

Année académique 2001/2002

Table des matières

Introduction	1
1 Mesures et fonctions de corrélation: introduction	3
1.1 Mesures et théorie. Rappel de mécanique statistique. Potentiels thermodynamiques	3
1.1.1 Mesures et théorie	3
1.1.2 Rappel de mécanique statistique classique et quantique	4
1.1.3 Potentiels et grandeurs thermodynamiques	5
1.2 Diffusion de particules et corrélation des densités	6
1.2.1 Diffusion élastique	6
1.2.2 Fonction de distribution de paires	9
1.2.3 La molécule d'Hydrogène: approximation de Heitler-London	11
1.2.4 Diffusion inélastique	12
2 Théorie de la réponse linéaire	15
2.1 Introduction	15
2.2 Rappel de mécanique quantique	16
2.2.1 Représentation de Schrödinger	16
2.2.2 Représentation de Heisenberg	16
2.2.3 Matrice densité	17
2.2.4 Représentation d'interaction	19
2.3 Formule de Kubo	20
2.4 Susceptibilité d'un système de spins indépendants	21
2.5 Représentation spectrale (ou de Lehman) de χ	25
2.6 Corrélation des densités et fonction diélectrique	26
2.6.1 Fonction diélectrique des électrons: approximation de Thomas-Fermi	27
2.6.2 Fonction diélectrique des ions: approximation du plasma	29
2.6.3 Modèle de fonction diélectrique d'un solide	30
3 Bases de la théorie du problème à N-corps	33
3.1 Formalisme de la deuxième quantification	33
3.1.1 Bosons	34
3.1.2 Opérateurs à une particule	36
3.1.3 Opérateurs à deux particules	37
3.1.4 Fermions	38
3.2 Méthode de la fonction de Green	39
3.2.1 Fonction de Green des électrons libres	40
3.2.2 Représentation spectrale de la fonction de Green	41
Relation entre $\text{Im } G_{\mathbf{k}}(\varepsilon)$ et $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$	43
Fonction spectrale des électrons libres	43
3.2.3 Interprétation physique de la fonction de Green	44
Electrons libres	44

	Electrons en interaction	44
3.2.4	Fonction de Green et effet tunnel	45
3.3	Calcul de la fonction de Green. Méthode de l'équation de mouvement	48
3.3.1	Approche générale	48
3.3.2	Approximation Hartree-Fock	50
3.4	Calcul de la fonction de Green. Méthode de perturbation	52
3.4.1	Série de perturbation pour l'opérateur d'évolution	52
3.4.2	Enclenchement adiabatique de l'interaction	53
3.4.3	Méthode diagrammatique: l'interaction de Coulomb	54
3.4.4	Calcul de la fonction de Green en théorie de perturbation	57
4	Théories de champ moyen	59
4.1	Approximation Hartree-Fock	59
4.1.1	Approche traditionnelle	59
	Application au gaz d'électrons homogène	63
	Energie totale du gaz d'électrons homogène	64
	Stabilité de la matière: énergie de cohésion	66
	Propriétés thermodynamiques du gaz d'électrons homogène	67
	Energie d'échange et ferromagnétisme	67
4.1.2	Méthode de l'équation du mouvement	68
4.1.3	Méthode de perturbation	69
4.2	Ecrantage en théorie de perturbation	71
4.2.1	Limite statique: oscillations de Friedel	74
4.2.2	Hautes fréquences: oscillations de plasma	74
4.2.3	Absorption	74
4.3	Théorie de Landau des liquides de Fermi	75
4.3.1	Propriétés d'un gaz d'électrons métalliques	75
4.3.2	Théorie de Landau	76
4.4	Théorie de la fonctionnelle de densité	78
4.4.1	Qu'est-ce qu'une fonctionnelle?	78
4.4.2	Approximation de Thomas-Fermi	78
4.4.3	Théorie de Hohenberg-Kohn-Sham	80
	Théorèmes fondamentaux	80
	Equations de Kohn et Sham	83
	Approximation de la densité locale (LDA)	84
	Approximation de la densité de spin locale (LSD)	85
5	Systèmes électroniques fortement corrélés: introduction et exemples	87
5.1	Exemple introductif: deux électrons, deux orbitales, dont l'une avec une forte répulsion coulombienne	87
5.2	Systèmes électroniques fortement corrélés: quelques exemples actuels	92
5.2.1	Effet Kondo	92
5.2.2	Fermions lourds	93
5.2.3	Systèmes 1d ou quasi 1d	94
5.2.4	Effet Hall quantique	95
5.2.5	Supraconducteurs à haute température de transition	96
6	Impuretés magnétiques dans un métal et effet Kondo	97
6.1	Survol des modèles	97
6.1.1	Modèle de diffusion sur une impureté non magnétique	97
6.1.2	Modèle de Anderson sans interaction de Coulomb	97
6.1.3	Modèle de Anderson avec interaction de Coulomb	98
6.1.4	Modèle sd	98

6.2	Diffusion par un potentiel et règle de somme de Friedel	98
6.2.1	Matrice de diffusion	98
6.2.2	Modification de la densité d'états et "phase shift"	99
6.2.3	Etat lié virtuel	101
6.3	Modèle de Anderson sans interaction de Coulomb	103
6.4	Modèle de Anderson avec interaction de Coulomb	105
6.4.1	Analyse qualitative	105
6.4.2	Transformation de Schrieffer-Wolff	107
6.5	Calcul du minimum de résistivité par Kondo	108
6.6	Groupe de renormalisation en mécanique statistique	110
6.6.1	Exemple: le modèle d'Ising à deux dimensions	110
6.6.2	Définition du groupe de renormalisation	113
6.6.3	Le modèle d'Ising à une dimension	114
	Solution par la matrice de transfert	114
	Solution par la méthode du groupe de renormalisation	117
6.6.4	Transitions de phase continues et exposants critiques	121
6.6.5	Calcul général par la méthode du groupe de renormalisation	121
6.6.6	Exemple: systèmes magnétiques	124
6.7	Le groupe de renormalisation et le problème à N -corps	126
6.7.1	"Poor man's scaling"	126
6.8	La solution de Wilson au problème de Kondo	127
7	Les méthodes numériques en problème à N-corps	131
7.1	Méthode Monte-Carlo en mécanique statistique classique	131
7.1.1	Calcul d'intégrales multidimensionnelles	131
7.1.2	Exemple: fonction de partition	133
7.1.3	Algorithme de Metropolis	134
7.2	Méthode Monte-Carlo en mécanique quantique	135
7.2.1	Calcul d'une moyenne quantique	135
7.2.2	Recherche de l'état fondamental par la méthode de projection	136
	Formule de Trotter et transformation de Hubbard-Stratonovich	137
	Equivalence entre systèmes classiques et quantiques: la molécule H_2^+	137
	Système de N électrons avec un nombre fini d'états à une particule	139
7.2.3	Calcul des valeurs moyennes	140
7.3	Méthode de Lanczos pour l'état fondamental	141
8	Effet Hall quantique	145
8.1	Effet Hall classique	145
8.2	Rappel: les niveaux de Landau	145
8.3	Effet Hall quantique entier	146
8.4	Effet Hall quantique fractionnaire	148
8.4.1	La fonction d'onde de Laughlin	148
8.4.2	Effet Aharonov-Bohm	151
8.4.3	Charges fractionnaires	152
8.4.4	Ordre topologique	152
8.4.5	Etats de bord ("edge states")	153
9	Supraconducteurs à haute température critique	155
9.1	Introduction: structure et diagramme de phase	155
9.2	Propriétés anormales des HTS. Introduction expérimentale et théorique	158
9.2.1	Quelques propriétés anormales des HTS	158
	La symétrie du paramètre d'ordre	159
	L'existence de "stripes" (rayures) dans certains composés	163

	La mauvaise définition des quasi-particules pour $T > T_c$	164
	Résonance magnétique	164
	Existence d'un pseudogap pour $T_c < T < T^*$ dans les composés sous-dopés	165
9.2.2	Points de vue théoriques principaux	167
	Non-liquide de Fermi; liquide de Luttinger; séparation spin-charge; RVB .	168
	Fluctuations de phase; paires préformées; transition BCS–BE; comporte- ment Kosterlitz-Thouless	170
	Fluctuations magnétiques et/ou proximité de l'état antiferromagnétique .	173
	Point critique quantique	174
	Méthodes numériques	178
9.3	Conclusions et remarques finales	178

Introduction

La physique du solide aujourd'hui est devenue, d'un point de vue phénoménologique, mais également conceptuel et théorique, un sujet extrêmement complexe.

Du point de vue phénoménologique, l'intérêt actuel notamment pour des systèmes électroniques fortement corrélés a considérablement compliqué la phénoménologie des systèmes de la matière condensée. On verra en particulier la situation dans les supraconducteurs à haute température critique (HTS), mais également des phénomènes tels que l'effet Hall quantique.

Du point de vue théorique, il ne suffit plus de connaître les bases de la mécanique quantique et de la mécanique statistique pour suivre les analyses théoriques. Celles-ci font appel dans la littérature actuelle à des concepts et à un vocabulaire qui peuvent constituer un obstacle infranchissable pour des physiciens expérimentaux: groupe de renormalisation, théories de jauge, bosonisation, liquides de Luttinger, théories $SO(5)$, anyons, holons, spinons, transitions de phase quantiques, etc.

Ce cours s'adresse à des futurs expérimentateurs et ses objectifs sont:

- 1) de présenter certaines phénoménologies actuelles, notamment dans le domaine des HTS;
- 2) d'introduire les éléments fondamentaux de la théorie des systèmes à N -corps, notamment la théorie de perturbation, la théorie de la réponse linéaire, l'approximation Hartree-Fock, etc;
- 3) de présenter les éléments de base qui permettent de comprendre l'essentiel des concepts théoriques modernes, et donc de comprendre, la plupart du temps, *de quoi il s'agit en gros*, dans une présentation théorique d'aujourd'hui.

Evidemment chacun des thèmes énoncés ci-dessus (théories de jauge, bosonisation, etc) pourrait sans difficultés faire l'objet d'un cours de 3^{ème} cycle bien étoffé à lui tout seul, et le but poursuivi dans ce cours est donc assez ambitieux, car il présuppose de s'en tenir à l'essentiel, ce qui n'est pas toujours facile à réaliser. Mais il se trouve que dans beaucoup de cas, on peut faire une présentation rigoureuse, et cependant simple, des concepts de base, quitte ensuite à traiter leur généralisation de manière plus qualitative, ou de simplement citer des résultats. Ce cours est donc un mélange de présentations rigoureuses et de descriptions plus qualitatives, mais un effort constant est fait pour ne pas mélanger les deux aspects: ce qui est calculé l'est, j'espère, proprement.

Les notes de ce cours ont été rédigées (en format \LaTeX) par un étudiant de la volée 1999/2000, M. Damien Stucki, et relues par M. C. Berthod, assistant du cours, à qui va toute ma reconnaissance.

B. Giovannini, octobre 2000

CHAPITRE 1

Mesures et fonctions de corrélation: introduction

1.1 Mesures et théorie. Rappel de mécanique statistique. Potentiels thermodynamiques

1.1.1 Mesures et théorie

La méthode de la physique consiste essentiellement en un va-et-vient continu entre expériences et modélisation théorique. On part en général d'un certain modèle de la réalité physique, qui peut être très qualitatif et intuitif, ou formel ou même extrêmement formel, et on en dérive certaines conséquences expérimentales, que l'on vérifie en laboratoire. Les résultats des expériences vérifient ou non le modèle, mais en général posent de nouvelles questions qui amènent à des raffinements ou des changements complets du modèle. Dans un certain sens une expérience qui n'obéit pas parfaitement au modèle théorique est plus intéressante! Comme le disait Feynmann, le but d'une expérience est de démontrer que le concept théorique est faux.

Un exemple intéressant de cette dynamique est la découverte de la supraconductivité par Kamerlingh Onnes en 1911, lorsqu'il étudiait la résistance du mercure à basse température. Au début du vingtième siècle, les physiciens pensaient qu'un système d'électrons se comportait comme un système classique, c'est-à-dire que, en fonction de la température, on aurait: un gaz à température élevée; un liquide à température moyenne; un solide lorsque $T \rightarrow 0$. Ainsi, on s'attendait à ce que la résistivité tende vers l'infini à température nulle. Mais Onnes a mesuré que la résistance du mercure tend vers zéro en dessous de 4.2 K, à savoir exactement le contraire de ce que le modèle intuitif prédisait.

La première étape conceptuelle est de relier les résultats de mesures à des expressions théoriques générales, qu'il s'agit ensuite de calculer. Plusieurs types de mesures peuvent être réalisées dans un système de matière condensée. Par exemple, nous avons les mesures de:

- courant électrique \rightarrow conductivité électrique σ (propriété de transport);
- courant thermique \rightarrow conductivité thermique κ (propriété de transport);
- chaleur spécifique C_v (grandeur thermodynamique);
- susceptibilité magnétique uniforme χ (grandeur thermodynamique);
- diffusion (photons, électrons, neutrons);
- réponse à un champ électromagnétique extérieur \mathbf{E} ou $\mathbf{H} \rightarrow$ fonction diélectrique ou susceptibilité magnétique.

Rappelons que la mesure de la susceptibilité magnétique uniforme d'un gaz électronique a permis de voir que les électrons dans un métal ne forment pas un gaz classique. En effet, dans un gaz

classique, $\chi \propto 1/T$ (loi de Curie) alors que dans un gaz quantique, $\chi \propto \mathcal{N}(E_F)$ (paramagnétisme de Pauli).

Nous verrons de façon générale dans ce cours que, la plupart du temps, les mesures en physique du solide sont reliées soit à une grandeur thermodynamique (par exemple la chaleur spécifique), soit à une fonction de corrélation:

mesures \iff fonctions de corrélation

Une grande partie de ce cours sera dédiée au calcul de fonctions de corrélation. Par exemple, nous verrons que la fonction de susceptibilité magnétique (qui généralise le concept de susceptibilité thermodynamique) est liée à la corrélation des opérateurs d'aimantation $\langle \mathbf{M}(\mathbf{x}, t) \mathbf{M}(\mathbf{x}', t') \rangle$.

Dans ce premier chapitre, nous allons donc rappeler comment on calcule les potentiels thermodynamiques et les moyennes statistiques en mécanique statistique classique et en mécanique statistique quantique, et nous allons donner un exemple (la diffusion de neutrons ou de photons) qui montre explicitement la relation entre section efficace et fonction de corrélation des densités.

1.1.2 Rappel de mécanique statistique classique et quantique

Soit A une grandeur mesurable. A s'exprimera de différentes manières suivant la description du problème. Dans la description classique, $A = A(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ où \mathbf{p} et \mathbf{q} sont les variables généralisées. Pour N particules, nous avons $\mathbf{p} = \{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}$ et $\mathbf{q} = \{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N\}$. Pour faire une description complète, il serait nécessaire de connaître les N couples $(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i)$. Si $N \sim 10^{23}$, cette description devient inutilisable, car même les ordinateurs les plus puissants ne peuvent pas contenir autant de paramètres. De plus, si le système est à température non nulle, les N couples $(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i)$ ne sont pas connus exactement: nous utilisons donc la mécanique statistique (classique). Nous avons alors dans l'ensemble canonique:

$$\langle A \rangle = \frac{\int e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})} A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p} d\mathbf{q}}{\int e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})} d\mathbf{p} d\mathbf{q}} \quad (1.1)$$

où $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ est l'énergie totale du système et $\beta = 1/k_B T$.

Dans la description quantique, un opérateur \mathcal{A} remplace A . Plus précisément:

$$\langle \mathcal{A} \rangle \equiv \langle \mathcal{A} \rangle_\psi = \frac{\langle \psi | \mathcal{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.2)$$

correspond à $A(\mathbf{p}, \mathbf{q})$. Cette relation est adéquate à température nulle, car l'état $|\psi\rangle$ du système est connu avec certitude. A température non nulle, l'état d'un système n'est pas connu avec certitude; il faut alors recourir à la mécanique statistique quantique et faire une moyenne thermique. Dans l'ensemble canonique, cette moyenne s'écrit:

$$\langle\langle \mathcal{A} \rangle\rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} (e^{-\beta \mathcal{H}} \mathcal{A}) \quad (1.3)$$

où $Z = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}}$ est la fonction de partition. Dans l'ensemble grand canonique:

$$\langle\langle \mathcal{A} \rangle\rangle = \frac{1}{\Xi} \text{Tr} (e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu N)} \mathcal{A}) \quad (1.4)$$

avec $\Xi = \text{Tr} e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu N)}$ la fonction de partition grand-canonique. Pour calculer $\text{Tr} (e^{-\beta \mathcal{H}} \mathcal{A})$, le plus simple, formellement, est de trouver une base $\{|n\rangle\}$ qui diagonalise l'Hamiltonien:

$$\mathcal{H}|n\rangle = E_n|n\rangle.$$

Ainsi, nous avons dans l'ensemble canonique:

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}}\mathcal{A}) &= \sum_n \langle n|e^{-\beta\mathcal{H}}\mathcal{A}|n\rangle = \sum_n e^{-\beta E_n} \langle n|\mathcal{A}|n\rangle \\ \mathrm{Tr}e^{-\beta\mathcal{H}} &= \sum_n \langle n|e^{-\beta\mathcal{H}}|n\rangle = \sum_n e^{-\beta E_n} \langle n|n\rangle = \sum_n e^{-\beta E_n}\end{aligned}$$

et la formule (1.3) devient:

$$\langle\langle A \rangle\rangle = \frac{\sum_n e^{-\beta E_n} \langle n|\mathcal{A}|n\rangle}{\sum_n e^{-\beta E_n}}. \quad (1.5)$$

1.1.3 Potentiels et grandeurs thermodynamiques

L'énergie libre F et le potentiel grand canonique Ω sont définis par:

$$F = -k_B T \ln Z, \quad \Omega = -k_B T \ln \Xi.$$

A partir de F et de Ω , on peut par exemple calculer les nombres d'occupation. Pour un gaz d'électrons libres, on trouve la statistique de Fermi-Dirac:

$$f_{\mathbf{k}} = f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} + 1}.$$

Pour diagonaliser \mathcal{H} , nous devons donc trouver les états propres $|n\rangle$. Dans l'approximation Hartree-Fock, nous verrons que les états propres sont construits avec des ondes planes. Un tel état à une particule est caractérisé par le nombre quantique \mathbf{k} : $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \implies \mathbf{k}$. Un état à N -particules peut être décrit dans diverses bases. En particulier, il peut être donné dans la représentation en nombres d'occupation:

$$|n\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_j, \dots, n_m\rangle$$

où n_j indique le nombre de particules dans l'état à 1-particule $|\mathbf{k}_j\rangle$ et $N = \sum_{i=1}^m n_i$, en supposant qu'on a m états distincts à 1-particule. Nous avons alors pour Ξ :

$$\mathrm{Tr}e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu N)} = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} = \sum_{n_1, \dots, n_m} e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$

où $E_n = \sum_{i=1}^m \varepsilon_i n_i$ et $N_n = \sum_{i=1}^m n_i$. Nous avons ainsi:

$$\mathrm{Tr}e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu N)} = \sum_{n_1, \dots, n_m} e^{-\beta(\sum_{i=1}^m \varepsilon_i n_i - \mu \sum_{i=1}^m n_i)}$$

Pour des fermions, $n_i = 0$ ou 1 à cause du principe d'exclusion de Pauli et par conséquent nous obtenons:

$$\mathrm{Tr}e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu N)} = \prod_{i=1}^m \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}\right) = \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)}\right) \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_2 - \mu)}\right) \dots$$

Par contre pour les bosons, l'occupation d'un état n'est pas limitée si ce n'est par le nombre total de particules et alors nous avons:

$$\mathrm{Tr}e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu N)} = \left(\sum_{n=0}^N e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)n}\right) \left(\sum_{n=0}^N e^{-\beta(\varepsilon_2 - \mu)n}\right) \dots$$

De ces expressions, on tire facilement les grandeurs thermodynamiques, par exemple les nombres d'occupation pour les fermions et les bosons.

1.2 Diffusion de particules et corrélation des densités

1.2.1 Diffusion élastique

Nous supposons que nous avons la situation de la figure ci-dessous: la particule (électron, photon ou neutron) se trouve dans un état initial $|\mathbf{k}\rangle$ et est diffusée par le système dans un état final $|\mathbf{k}'\rangle$.

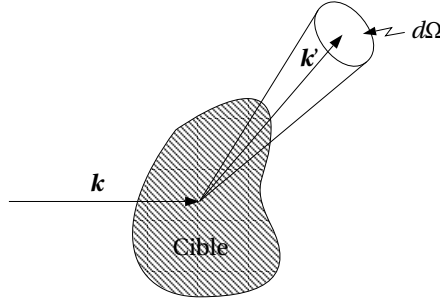


FIG. 1.1 – Diffusion d'une particule d'impulsion $\hbar\mathbf{k}$ sur une cible.

Le nombre de particules diffusées dans un angle solide $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ est donné par:

$$dn = F_i d\Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$$

où F_i est le flux incident et $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ est appelée *section efficace différentielle de diffusion*. Pour la calculer, on utilise la règle d'or de Fermi, qui se déduit d'un calcul perturbatif au premier ordre dépendant du temps. Cette règle exprime le taux de transition d'un état initial $|i\rangle$ à un état final $|f\rangle$, c'est-à-dire la probabilité de transition par unité de temps:¹

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{U} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i)$$

où \mathcal{U} est le potentiel de diffusion qui caractérise l'interaction de la particule incidente avec la cible. La fonction delta exprime la conservation de l'énergie (diffusion élastique), sans transfert d'énergie. Le taux de transition et la section efficace différentielle de diffusion sont reliés par la formule:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sum_f W_{i \rightarrow f}}{F_i d\Omega}$$

Pour connaître l'état initial, il faut connaître l'état de la cible et l'état de la particule:

$$|i\rangle = |\text{état initial de la cible} \otimes \text{état initial de la particule}\rangle \equiv |\lambda\mathbf{k}\rangle \equiv |\lambda\rangle |\mathbf{k}\rangle.$$

Mais l'état de la cible n'est pas connu exactement et nous devons faire une moyenne thermique selon la formule (1.3):

$$\langle\langle W_{i \rightarrow f} \rangle\rangle = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\sum_{\lambda} e^{-\beta E_{\lambda}} |\langle \lambda' \mathbf{k}' | \mathcal{U} | \lambda \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}})}{\sum_{\lambda} e^{-\beta E_{\lambda}}}$$

où $|\lambda\mathbf{k}\rangle$ décrit l'état initial et $|\lambda'\mathbf{k}'\rangle$ l'état final. Comme on considère une diffusion élastique, l'énergie de la cible reste inchangée et $E_{\lambda} = E_{\lambda'}$. Calculons l'élément de matrice $U_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \equiv \langle \mathbf{k}' | \mathcal{U} | \mathbf{k} \rangle$

1. Pour donner un sens à la fonction delta, il faut sommer sur les états finaux ou initiaux (ou les deux).

en introduisant deux relations de fermeture ($\int |\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}| d\mathbf{r} = \mathbb{1}$):

$$U_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \equiv \langle\mathbf{k}'|\mathcal{U}|\mathbf{k}\rangle = \int \langle\mathbf{k}'|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\mathcal{U}|\mathbf{r}'\rangle\langle\mathbf{r}'|\mathbf{k}\rangle d\mathbf{r}d\mathbf{r}'.$$

On suppose que $U(\mathbf{r})$ est une superposition des potentiels $U_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha)$ centrés sur les particules situées aux points \mathbf{r}_α de la cible:

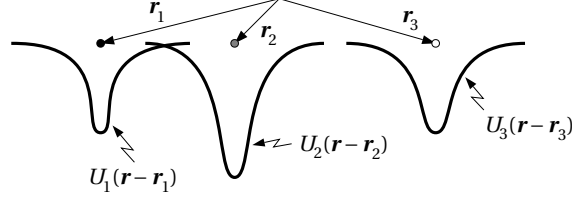


FIG. 1.2 – Potentiel de diffusion.

En se rappelant que nous avons $\langle\mathbf{r}|\mathbf{k}\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ (onde plane non normalisée) et également que $\langle\mathbf{r}|\mathcal{U}|\mathbf{r}'\rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')U(\mathbf{r})$, nous obtenons pour l'élément de matrice

$$\begin{aligned} U_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} &= \int \langle\mathbf{k}'|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\mathcal{U}|\mathbf{r}'\rangle\langle\mathbf{r}'|\mathbf{k}\rangle d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ &= \sum_{\alpha} \int e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')U_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ &= \sum_{\alpha} \int \underbrace{e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\cdot\mathbf{r}_{\alpha}} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\cdot\mathbf{r}_{\alpha}}}_{=1} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} U_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\alpha} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\cdot\mathbf{r}_{\alpha}} \int e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\cdot(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha})} U_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\alpha} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}} \int e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha})} U_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\alpha} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}} U_{\alpha}(\mathbf{q}) \end{aligned}$$

avec $\hbar\mathbf{q} \equiv \hbar(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$ l'impulsion transmise à la particule diffusée. $U_{\alpha}(\mathbf{q}) = \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} U_{\alpha}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ est la transformée de Fourier de $U_{\alpha}(\mathbf{r})$ qu'on appelle *facteur de structure atomique*. Si le potentiel ne dépend pas de α , (toutes les particules de la cible sont identiques) nous pouvons écrire:

$$U_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = U(\mathbf{q}) \sum_{\alpha} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}}$$

où $\sum_{\alpha} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}}$ est appelé *facteur de structure*. Le module carré de $U_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$ vaut ainsi:

$$|U_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}|^2 = |\langle\mathbf{k}'|\mathcal{U}|\mathbf{k}\rangle|^2 = |U(\mathbf{q})|^2 \sum_{\alpha\alpha'} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\alpha'})}.$$

Ainsi, nous avons pour le taux de transition:

$$\langle\langle W_{i\rightarrow f} \rangle\rangle = \frac{2\pi}{\hbar} |U(\mathbf{q})|^2 \sum_{\alpha\alpha'} \langle\langle e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\alpha'})} \rangle\rangle \delta(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}})$$

où $\langle\langle \dots \rangle\rangle$ indique la moyenne thermique sur l'état initial $|\lambda\rangle$ de la cible et où l'on a utilisé pour les états $|\lambda'\rangle$ la formule $\sum |\lambda'\rangle\langle\lambda'| = \mathbb{1}$. Nous pouvons réécrire cette formule en utilisant la

fonction de corrélation entre $\sum_{\alpha} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}}$ et $\sum_{\alpha'} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha'}}$ ou *fonction de structure*:

$$I(\mathbf{q}) \equiv \sum_{\alpha\alpha'} \langle\langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha'}} \rangle\rangle. \quad (1.6)$$

Alors, nous avons:

$$\langle\langle W_{i\rightarrow f} \rangle\rangle = \frac{2\pi}{\hbar} |U(\mathbf{q})|^2 I(\mathbf{q}) \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}}).$$

Comme le taux de transition est proportionnel à la section efficace partielle, nous avons:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto |U(\mathbf{q})|^2 \sum_{\alpha\alpha'} \langle\langle e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_{\alpha}-\mathbf{r}_{\alpha'})} \rangle\rangle = |U(\mathbf{q})|^2 I(\mathbf{q}). \quad (1.7)$$

Ainsi la fonction de corrélation $I(\mathbf{q})$ est directement reliée à une grandeur mesurable, la section efficace $\frac{d\sigma}{d\Omega}$. Plus précisément, une expérience de diffusion élastique avec des rayons X, des neutrons ou des électrons fournit une mesure directe de fonctions de corrélations statiques, c'est-à-dire indépendantes du temps. Nous pouvons relier la fonction de corrélation $I(\mathbf{q})$ à la fonction de corrélation des densités. L'opérateur de densité est défini par:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}).$$

Cet opérateur spécifie le nombre de particules par unité de volume à la position \mathbf{r} . La somme sur les fonctions delta a des unités de densité, car son intégrale sur le volume total donne le nombre de particules. Nous avons pour la fonction de corrélation des densités:

$$\langle\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle\rangle = \sum_{\alpha\alpha'} \langle\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{\alpha'}) \rangle\rangle,$$

où nous faisons toujours une moyenne thermique sur la cible. La fonction de corrélation des densités $\langle\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle\rangle$ indique essentiellement la probabilité conjointe d'avoir une particule en \mathbf{r} et une autre en \mathbf{r}' , c'est-à-dire la probabilité d'avoir une particule en \mathbf{r}' en sachant que nous en avons une en \mathbf{r} . La transformée de Fourier $\langle\langle n(\mathbf{q})n(\mathbf{q}') \rangle\rangle$ de la fonction de corrélation des densités vaut:

$$\begin{aligned} \langle\langle n(\mathbf{q})n(\mathbf{q}') \rangle\rangle &= \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}'} \langle\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle\rangle d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= \sum_{\alpha\alpha'} \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}'} \langle\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{\alpha'}) \rangle\rangle d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= \sum_{\alpha\alpha'} \int \langle\langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{\alpha'}) \rangle\rangle d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= \sum_{\alpha\alpha'} \int \langle\langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}} e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}_{\alpha'}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{\alpha'}) \rangle\rangle d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \end{aligned}$$

Nous avons donc:

$$\langle\langle n(\mathbf{q})n(\mathbf{q}') \rangle\rangle = \sum_{\alpha\alpha'} \langle\langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}} e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}_{\alpha'}} \rangle\rangle. \quad (1.8)$$

En comparant (1.6) et (1.8), nous voyons que:

$$I(\mathbf{q}) = \langle\langle n(\mathbf{q})n(-\mathbf{q}) \rangle\rangle. \quad (1.9)$$

Donc la fonction de structure $I(\mathbf{q})$ est essentiellement la transformée de Fourier de la fonction de corrélation des densités. De (1.7) et (1.9), nous avons:

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \langle\langle n(\mathbf{q})n(-\mathbf{q}) \rangle\rangle}. \quad (1.10)$$

1.2.2 Fonction de distribution de paires

Nous considérons deux cas particuliers: si les particules sont indépendantes, alors la fonction de corrélation des densités correspond au produit des probabilités d'avoir une particule en \mathbf{r} et une en \mathbf{r}' :

$$\langle\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle\rangle = \langle\langle n(\mathbf{r}) \rangle\rangle \langle\langle n(\mathbf{r}') \rangle\rangle;$$

si le système est homogène et isotrope, nous avons:

$$\langle\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle\rangle = f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|).$$

Il est utile de remplacer la fonction de corrélation des densités par une autre fonction de corrélation plus facile à interpréter: la *fonction de distribution de paires* $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ définie par la relation ci-dessous, qui élimine de $\langle\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle\rangle$ la corrélation d'une particule avec elle-même:

$$\langle\langle n(\mathbf{r}) \rangle\rangle \langle\langle n(\mathbf{r}') \rangle\rangle g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \sum_{\alpha \neq \alpha'} \langle\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{\alpha'}) \rangle\rangle. \quad (1.11)$$

Nous pouvons réécrire cette relation sous la forme:

$$\begin{aligned} \langle\langle n(\mathbf{r}) \rangle\rangle \langle\langle n(\mathbf{r}') \rangle\rangle g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_{\alpha \alpha'} \langle\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{\alpha'}) \rangle\rangle - \sum_{\alpha = \alpha'} \langle\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{\alpha'}) \rangle\rangle \\ &= \langle\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle\rangle - \sum_{\alpha} \langle\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\alpha) \rangle\rangle \\ &= \langle\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle\rangle - \sum_{\alpha} \langle\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\alpha) \rangle\rangle \\ &= \langle\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle\rangle - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sum_{\alpha} \langle\langle \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\alpha) \rangle\rangle \\ &= \langle\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle\rangle - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sum_{\alpha} \langle\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) \rangle\rangle \\ &= \langle\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle\rangle - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \langle\langle n(\mathbf{r}) \rangle\rangle. \end{aligned}$$

Pour un système homogène (invariant par translation), nous avons $\langle\langle n(\mathbf{r}) \rangle\rangle = N/\mathcal{V} = n$ et $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, avec N le nombre de particules et \mathcal{V} le volume du système. Avec $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ et $\mathbf{S} = \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_{\alpha'}$, nous pouvons réécrire (1.11) sous la forme:

$$\begin{aligned} n^2 g(\mathbf{R}) &= \sum_{\alpha \neq \alpha'} \langle\langle \delta(\mathbf{R} + \mathbf{r}' - \mathbf{r}_\alpha) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{\alpha'}) \rangle\rangle = \sum_{\alpha \neq \alpha'} \langle\langle \delta(\mathbf{R} + \mathbf{r}_{\alpha'} - \mathbf{r}_\alpha) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{\alpha'}) \rangle\rangle \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{S} \neq \mathbf{0}} \langle\langle \delta(\mathbf{R} - \mathbf{S}) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\alpha + \mathbf{S}) \rangle\rangle. \end{aligned}$$

Comme le système est homogène, $g(\mathbf{R})$ ne dépend pas explicitement de \mathbf{r}' et la dépendance en \mathbf{r}' dans le membre de droite n'est donc pas significative. Pour l'éliminer, on intègre le membre de droite sur \mathbf{r}' et on divise par le volume \mathcal{V} :

$$g(\mathbf{R}) = \frac{1}{n^2 \mathcal{V}} \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{S} \neq \mathbf{0}} \langle\langle \delta(\mathbf{R} - \mathbf{S}) \rangle\rangle = \frac{N}{n^2 \mathcal{V}} \sum_{\mathbf{S} \neq \mathbf{0}} \langle\langle \delta(\mathbf{R} - \mathbf{S}) \rangle\rangle = \frac{1}{n} \sum_{\alpha \neq 0} \langle\langle \delta(\mathbf{R} - (\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_0)) \rangle\rangle$$

où \mathbf{r}_0 est la position d'une particule quelconque choisie comme référence.

Nous avons donc obtenu que la fonction de distribution de paires $g(\mathbf{r})$ est proportionnelle au nombre de particules se trouvant à la position \mathbf{r} par rapport à une particule donnée se trouvant en \mathbf{r}_0 . Une méthode intuitive et directe permet de déterminer la fonction de corrélation de

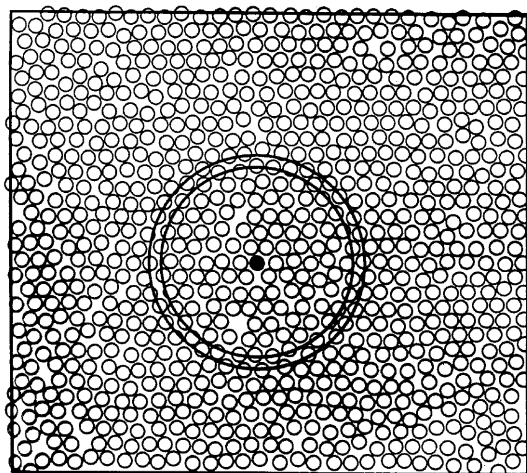


FIG. 1.3 – Configuration typique d'un système de sphères dures.

paires. Nous partons d'une configuration des positions des particules appartenant à l'ensemble des configurations possibles (Fig. 1.3).

La fonction de distribution de paires est obtenue en choisissant arbitrairement une particule comme origine, puis en comptant le nombre de particules qui se trouvent dans une couronne de rayons interne et externe r et $r + dr$. La figure 1.3 représente un liquide classique: il n'y a pas d'ordre spatial à longue distance. Pour un liquide classique, on peut faire une approximation de sphères dures, c'est-à-dire qu'on le représente par des "boules de billard" qui occupent un volume sphérique de rayon a dans l'espace. Ces sphères s'excluent mutuellement. La fonction de corrélation dans ce cas doit être nulle pour $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| < 2a$. Les calculs montrent des courbes du type ci-dessous.

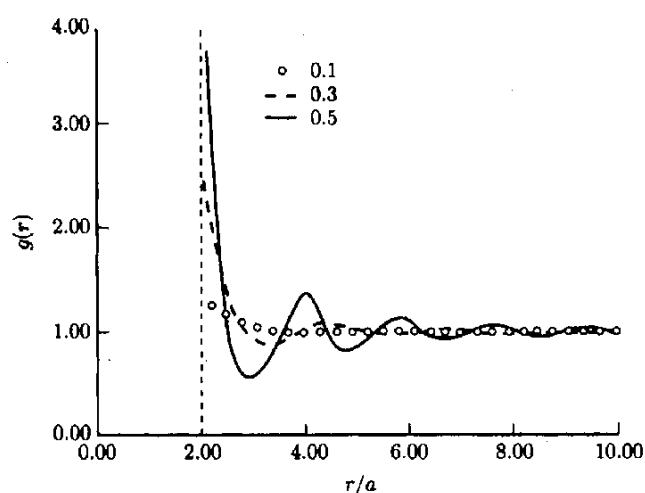


FIG. 1.4 – Fonction de distribution de paires d'un système de sphères dures.

1.2.3 La molécule d'Hydrogène: approximation de Heitler-London

On écrit l'état fondamental de la molécule H_2 comme

$$\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = \frac{1}{2} (\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)) (\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1). \quad (1.12)$$

$\phi_i(\mathbf{r})$ est l'orbitale de l'état fondamental d'un atome d'Hydrogène isolé (état s) centré sur le proton i , $\phi_i(\mathbf{r}) = \phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$, et $\alpha_{1,2}$ ($\beta_{1,2}$) est l'état de spin up (down) pour les électrons 1 et 2. La partie orbitale est symétrique et la partie de spin est antisymétrique (état singulet). La fonction d'onde (1.12), proposée par Heitler et London, est construite de telle manière que les deux électrons se trouvent dans des orbitales différentes: si un électron se trouve sur le site 1, alors l'autre se trouve sur le site 2. C'est un état *corrélé*. Les combinaisons $\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)$, qui sont parfaitement possibles du point de vue de la mécanique quantique, n'apparaissent pas. En fait, la fonction d'onde symétrique sans corrélation serait

$$(\phi_1(\mathbf{r}_1) + \phi_2(\mathbf{r}_1)) (\phi_1(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_2)).$$

Nous avons de la formule (1.11), la relation de proportionnalité suivante entre la fonction de corrélation de densité et la fonction de distribution de paires:

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \propto \sum_{\alpha \neq \alpha'} \langle\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{\alpha'}) \rangle\rangle$$

où la moyenne se fait sur l'état fondamental $|\psi\rangle$. Pour notre problème, nous avons:

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \propto \langle\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_2) \rangle\rangle + \langle\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_1) \rangle\rangle.$$

Dans ce calcul, nous négligeons le spin, sinon nous devrions ajouter des facteurs $\delta_{\sigma\sigma'}$. Calculons la moyenne en utilisant la formule (1.12), mais en négligeant la partie du spin:

$$\begin{aligned} & \langle\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_2) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_1) \rangle\rangle \\ &= \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) (\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_2) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_1)) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{4} \int (\phi_1^*(\mathbf{r}_1) \phi_2^*(\mathbf{r}_2) + \phi_2^*(\mathbf{r}_1) \phi_1^*(\mathbf{r}_2)) (\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_2) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_1)) \\ & \quad \times (\phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_2)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned}$$

Considérons d'abord les termes provenant du premier produit de fonctions δ . Nous allons obtenir:

$$\frac{1}{4} \left(|\phi_1(\mathbf{r})|^2 |\phi_2(\mathbf{r}')|^2 + |\phi_2(\mathbf{r})|^2 |\phi_1(\mathbf{r}')|^2 + \phi_1^*(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r}) \phi_1(\mathbf{r}') \phi_2^*(\mathbf{r}') + \phi_1(\mathbf{r}) \phi_2^*(\mathbf{r}) \phi_1^*(\mathbf{r}') \phi_2(\mathbf{r}') \right).$$

Les fonctions d'onde ont l'allure suivante:

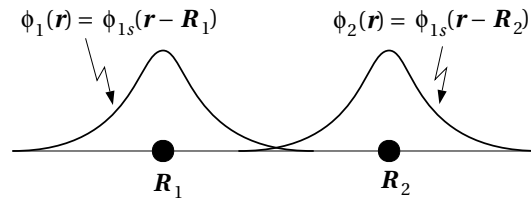


FIG. 1.5 – Orbitales $1s$ centrées sur chacun des protons de la molécule d'Hydrogène.

Ainsi, les termes croisés du type $\phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})$ avec $i \neq j$ sont négligeables, car le recouvrement des fonctions d'onde est faible. Le deuxième produit de fonctions δ donne le même résultat. Sans tenir compte du spin, nous obtenons ainsi la formule:

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx \frac{1}{2} \left(|\phi_1(\mathbf{r})|^2 |\phi_2(\mathbf{r}')|^2 + |\phi_1(\mathbf{r}')|^2 |\phi_2(\mathbf{r})|^2 \right). \quad (1.13)$$

On voit dans cette formule que $g \approx 0$ lorsque $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ et g est maximum pour $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \approx a$, la distance entre les protons.

Pour un gaz d'électrons libres, on s'attend à une fonction de corrélation g égale à $1/2$ pour $r = 0$. En effet, cette fonction serait égale à 1 si les électrons pouvaient occuper la même position sans restriction. Mais le principe d'exclusion de Pauli interdit à deux électrons de même spin de se trouver au même point. Nous allons donc avoir une fonction du type

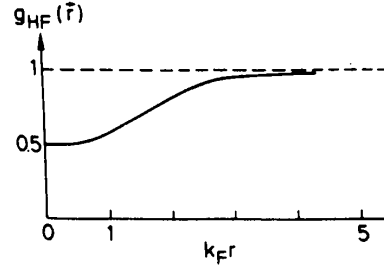


FIG. 1.6 – Fonction de distribution de paires dans l'approximation de Hartree-Fock.

Les corrélations électroniques (en partie négligées dans le résultat de la figure 1.6) vont faire diminuer la valeur de g en $r = 0$ en dessous de $1/2$.

1.2.4 Diffusion inélastique

Précédemment, nous avons vu que la section efficace de diffusion élastique est reliée à une fonction de corrélation statique. Nous allons maintenant voir que les expériences de diffusion inélastique sont reliées à une fonction de corrélation dynamique. La section efficace peut être utilisée pour traiter n'importe quel processus de diffusion. Par exemple, considérons des diffusions de neutrons sur une cible. Nous supposons que les neutrons sont confinés dans un volume \mathcal{V} et qu'ils sont décrits par des ondes planes normalisées:

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \mathcal{V}^{-\frac{1}{2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}.$$

La section efficace peut s'exprimer à partir de la règle d'or de Fermi. Le taux de transition d'un état initial cible-neutron $|\lambda \mathbf{k} \sigma\rangle = |\lambda\rangle |\mathbf{k} \sigma\rangle$ à un état final cible-neutron $|\lambda' \mathbf{k}' \sigma'\rangle = |\lambda'\rangle |\mathbf{k}' \sigma'\rangle$ est donné par:

$$W_{\lambda \mathbf{k} \sigma \rightarrow \lambda' \mathbf{k}' \sigma'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \lambda' \mathbf{k}' \sigma' | \mathcal{U} | \lambda \mathbf{k} \sigma \rangle|^2 \underbrace{\delta(E_{\lambda'} - E_{\lambda} + E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}})}_{\delta(E_f - E_i)} \quad (1.14)$$

où \mathcal{U} est l'opérateur du potentiel d'interaction entre le neutron et la cible, $|\mathbf{k} \sigma\rangle$ et $|\mathbf{k}' \sigma'\rangle$ décrivent l'état initial et l'état final de la particule, et $|\lambda\rangle$ et $|\lambda'\rangle$ caractérisent l'état initial et l'état final de la cible. Donc, l'énergie de la particule diffusée peut être modifiée durant la collision, cette différence d'énergie étant absorbée par la cible. La formule (1.14) nous donne le taux de transition entre deux états particuliers neutron-cible. En général, nous nous intéressons au taux de transition entre différents états d'ondes planes pour les neutrons et nous ne connaissons pas

l'état initial de la cible. Donc nous devons faire la moyenne thermique sur tous les états initiaux et sommer sur tous les finaux:

$$W_{\mathbf{k}\sigma \rightarrow \mathbf{k}'\sigma'} = \sum_{\lambda\lambda'} p_\lambda W_{\lambda\mathbf{k}\sigma \rightarrow \lambda'\mathbf{k}'\sigma'}, \quad (1.15)$$

où p_λ est la probabilité que la cible soit initialement dans l'état $|\lambda\rangle$. Nous allons maintenant supposer que le spin est conservé, $\sigma = \sigma'$, c'est-à-dire le potentiel d'interaction est indépendant du spin. Nous supposons également, comme auparavant, que le potentiel est la somme de potentiels à 1-particule (c.f. figure 1.2), $U(\mathbf{r}) = \sum_\alpha U_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha)$. Ainsi, nous avons avec $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$:

$$\begin{aligned} \langle \lambda' \mathbf{k}' | \mathcal{U} | \lambda \mathbf{k} \rangle &= \langle \lambda' | \sum_\alpha \langle \mathbf{k}' | U_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) | \mathbf{k} \rangle | \lambda \rangle \\ &= \langle \lambda' | \sum_\alpha \int \underbrace{\langle \mathbf{k}' | \mathbf{r}' \rangle}_{\mathcal{V}^{-\frac{1}{2}} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'}} \underbrace{\langle \mathbf{r}' | U_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) | \mathbf{r} \rangle}_{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha)} \underbrace{\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle}_{\mathcal{V}^{-\frac{1}{2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' | \lambda \rangle \\ &= \langle \lambda' | \sum_\alpha \frac{1}{\mathcal{V}} \int e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} U_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} | \lambda \rangle \\ &= \langle \lambda' | \sum_\alpha \frac{1}{\mathcal{V}} \int \underbrace{e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_\alpha} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_\alpha}}_{=1} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} U_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} | \lambda \rangle \\ &= \langle \lambda' | \sum_\alpha e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_\alpha} \frac{1}{\mathcal{V}} \int e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha)} U_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) d\mathbf{r} | \lambda \rangle \\ &= \langle \lambda' | \sum_\alpha e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_\alpha} U_\alpha(\mathbf{q}) | \lambda \rangle, \end{aligned}$$

où $U_\alpha(\mathbf{q}) \equiv \frac{1}{\mathcal{V}} \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} U_\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ est la transformée de Fourier de $U_\alpha(\mathbf{r})$. Si nous supposons que $U_\alpha(\mathbf{q})$ est indépendant de α (cas d'une cible constituée de particules identiques), alors nous avons:

$$\langle \lambda' \mathbf{k}' | \mathcal{U} | \lambda \mathbf{k} \rangle = U(\mathbf{q}) \langle \lambda' | \sum_\alpha e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_\alpha} | \lambda \rangle.$$

Ainsi, nous avons pour la section efficace différentielle qui est proportionnelle au taux de transition:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto \frac{2\pi}{\hbar} |U(\mathbf{q})|^2 \sum_{\lambda\lambda'} p_\lambda \left| \langle \lambda' | \sum_\alpha e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_\alpha} | \lambda \rangle \right|^2 \delta(E_{\lambda'} - E_\lambda + E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}}).$$

Pour aller plus loin, nous allons utiliser:

$$E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}} = \hbar\omega, \quad \delta(E_{\lambda'} - E_\lambda + \hbar\omega) = \frac{\hbar}{2\pi} \int e^{i(E_{\lambda'} - E_\lambda + \hbar\omega)t/\hbar} dt.$$

Comme le terme $\frac{\hbar}{2\pi} \int e^{i(E_{\lambda'} - E_\lambda + \hbar\omega)t/\hbar} dt$ est un scalaire, nous allons le faire passer en partie dans l'élément de matrice. Ainsi, nous avons:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} &\propto \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\hbar}{2\pi} |U(\mathbf{q})|^2 \sum_{\lambda\lambda'} p_\lambda \langle \lambda | \sum_{\alpha'} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\alpha'}} | \lambda' \rangle \langle \lambda' | \sum_\alpha e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_\alpha} | \lambda \rangle \int e^{i(E_{\lambda'} - E_\lambda + \hbar\omega)t/\hbar} dt \\ &\propto |U(\mathbf{q})|^2 \int e^{i\omega t} \sum_{\lambda\lambda'} p_\lambda \langle \lambda | \sum_{\alpha'} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\alpha'}} | \lambda' \rangle \langle \lambda' | \sum_\alpha e^{iE_{\lambda'} t/\hbar} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_\alpha} e^{-iE_\lambda t/\hbar} | \lambda \rangle dt. \end{aligned}$$

En supposant que l'Hamiltonien décrivant la cible est \mathcal{H} , nous avons:

$$\langle \lambda' | e^{iE_{\lambda'} t/\hbar} = \langle \lambda' | e^{i\mathcal{H}t/\hbar} \quad \text{et} \quad e^{-iE_\lambda t/\hbar} | \lambda \rangle = e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} | \lambda \rangle.$$

Nous trouvons alors:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto |U(\mathbf{q})|^2 \int e^{i\omega t} \sum_{\lambda\lambda'} p_\lambda \langle \lambda | \sum_{\alpha'} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha'}} | \lambda' \rangle \langle \lambda' | \sum_{\alpha} e^{i\mathcal{H}t/\hbar} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_\alpha} e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} | \lambda \rangle dt$$

où $e^{i\mathcal{H}t/\hbar} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_\alpha} e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} \equiv e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_\alpha(t)}$ n'est rien d'autre que l'opérateur $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_\alpha}$ dans la représentation de Heisenberg. Nous avons donc, en notant que la somme sur λ' donne l'opérateur identité,

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} &\propto |U(\mathbf{q})|^2 \int e^{i\omega t} \sum_{\lambda} p_\lambda \langle \lambda | \sum_{\alpha\alpha'} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha'}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_\alpha(t)} | \lambda \rangle dt \\ &\propto |U(\mathbf{q})|^2 \int e^{i\omega t} \sum_{\alpha\alpha'} \langle \langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_\alpha(t)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha'}} \rangle \rangle dt \\ &\propto |U(\mathbf{q})|^2 I_{\text{inél}}(\mathbf{q}, \omega) \end{aligned}$$

où $I_{\text{inél}}(\mathbf{q}, \omega)$ est la transformée de Fourier de $I_{\text{inél}}(\mathbf{q}, t) = \sum_{\alpha\alpha'} \langle \langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_\alpha(t)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha'}} \rangle \rangle$ et $\langle \langle \dots \rangle \rangle$ symbolise la moyenne thermique sur les états initiaux de la cible.

Ainsi, nous avons obtenu pour les problèmes de diffusion élastique et inélastique:

<ul style="list-style-type: none"> • Diffusion élastique: $\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto U(\mathbf{q}) ^2 I_{\text{él}}(\mathbf{q})$ • Diffusion inélastique: $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto U(\mathbf{q}) ^2 I_{\text{inél}}(\mathbf{q}, \omega)$

Dans le cas élastique, la fonction de corrélation $I_{\text{él}}(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha\alpha'} \langle \langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_\alpha} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha'}} \rangle \rangle$ est indépendante du temps. Par contre, dans le cas inélastique, la fonction de corrélation $I_{\text{inél}}(\mathbf{q}, t) = \sum_{\alpha\alpha'} \langle \langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_\alpha(t)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha'}} \rangle \rangle$ dépend du temps. De manière générale, nous pouvons donner l'interprétation suivante aux fonctions de corrélation:

- cas élastique: $\langle \langle A(\mathbf{r})B(\mathbf{r}') \rangle \rangle$ correspond à la probabilité de mesurer B en \mathbf{r}' si nous avons mesuré A en \mathbf{r} ;
- cas inélastique: $\langle \langle A(\mathbf{r}, t)B(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle$ correspond à la probabilité de mesurer B en \mathbf{r}' au temps t' si nous avons mesuré A en \mathbf{r} au temps t . Si $t' > t$, nous parlons de *mesure retardée*.

Dans le chapitre suivant, nous allons voir apparaître une fonction de corrélation de manière tout à fait générale, et non plus limitée au cas de la diffusion.

REFERENCE POUR LE CHAPITRE 1

P. M. CHAIKIN AND T. C. LUBENSKY, *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).

CHAPITRE 2

Théorie de la réponse linéaire

2.1 Introduction

La susceptibilité χ d'un système para- (ou dia-)magnétique est définie par la loi de proportionnalité linéaire entre l'aimantation \mathbf{M} et le champ extérieur \mathbf{H} ,

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}.$$

La théorie de la réponse linéaire est une généralisation de cette relation pour les cas où \mathbf{H} dépend du temps et varie dans l'espace, $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$, et une généralisation également pour le cas où la perturbation extérieure est d'une autre nature (par exemple un champ électrique). Il s'agit donc en général d'étudier la modification d'un système physique donné en présence d'une perturbation extérieure, et cela à l'ordre linéaire dans cette perturbation.

Nous considérons ainsi un système physique dont nous connaissons en principe l'Hamiltonien \mathcal{H}_0 et les états propres $|\psi_m\rangle$. Nous lui appliquons une perturbation (un champ extérieur) et nous cherchons la réponse du système au premier ordre dans la perturbation. Nous verrons que la réponse linéaire s'écrit en terme d'une *susceptibilité généralisée*, reliée à une fonction de corrélation particulière qui est la moyenne thermique d'un commutateur retardé.

Nous partons de l'Hamiltonien \mathcal{H} du système perturbé:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'(t),$$

où \mathcal{H}_0 est l'Hamiltonien du système non perturbé dont les états propres $|\psi_m\rangle$ sont supposés connus, et $\mathcal{H}'(t)$ est l'Hamiltonien d'interaction avec le champ extérieur. \mathcal{H}' représente le couplage d'une observable \mathcal{A} du système avec le champ extérieur F . Le plus souvent, \mathcal{A} et F sont des champs vectoriels et \mathcal{H}' prend la forme:

$$\mathcal{H}'(t) = - \sum_j \int \mathcal{A}_j(\mathbf{r}) F_j(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (2.1)$$

Pour un $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ donné, nous voulons calculer, au premier ordre en \mathbf{F} , la valeur moyenne $\langle\langle \mathcal{A}(\mathbf{r}) \rangle\rangle_t$ de l'observable \mathcal{A} au temps t . La relation linéaire la plus générale entre $\langle\langle \mathcal{A}(\mathbf{r}) \rangle\rangle_t$ et $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ s'écrit:

$$\langle\langle \mathcal{A}_i(\mathbf{r}) \rangle\rangle_t = \sum_j \int \chi_{ij}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') F_j(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt', \quad (2.2)$$

où $\chi_{ij}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$ est la susceptibilité que nous nous proposons de calculer.

Comme exemple le plus simple, nous considérerons la réponse d'un système à un champ magnétique uniforme et statique. Dans ce cas, \mathcal{H}' s'écrit

$$\mathcal{H}'(t) = - \int \mathbf{M}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{H} d\mathbf{r}$$

où $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ est l'aimantation du système et \mathbf{H} le champ magnétique extérieur, statique et constant. Dans ce cas particulier, si en outre le système est isotrope ($\chi_{ij} = \delta_{ij}\chi$), (2.2) devient simplement

$$\langle\langle \mathbf{M}(\mathbf{r}) \rangle\rangle_t = \left(\int \chi(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt' \right) \mathbf{H}.$$

Comme deuxième exemple, nous traiterons le cas d'un système de charges soumis à un champ extérieur. Ici, \mathcal{H}' s'écrit

$$\mathcal{H}'(t) = - \int \rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

où $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r})$ est la charge induite et $V^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est le potentiel du champ de force extérieur. Dans ce cas, nous cherchons à calculer la charge induite et la susceptibilité électrique.

2.2 Rappel de mécanique quantique

2.2.1 Représentation de Schrödinger

En mécanique quantique, l'évolution d'un état est donnée par l'équation de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_S(t)\rangle = \mathcal{H}_S(t) |\psi_S(t)\rangle, \quad (2.3)$$

où l'indice S indique que cette équation est donnée dans la représentation de Schrödinger. Dans cette représentation, les observables ne dépendent en général du temps que si elles ont une dépendance explicite (comme dans (2.1)) et les états évoluent avec t selon la relation:

$$|\psi_S(t)\rangle = \mathcal{U}(t, t_0) |\psi_S(t_0)\rangle, \quad (2.4)$$

où $\mathcal{U}(t, t_0)$ est l'opérateur d'évolution temporelle ou propagateur temporel. Cet opérateur est unitaire, c'est-à-dire $\mathcal{U}(t_0, t) = \mathcal{U}^\dagger(t, t_0) = \mathcal{U}^{-1}(t, t_0) = \mathcal{U}(t_0, t)$. En substituant (2.4) dans (2.3), on trouve l'équation du mouvement de $\mathcal{U}(t, t_0)$:

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt} \mathcal{U}(t, t_0) = \mathcal{H}(t) \mathcal{U}(t, t_0)}. \quad (2.5)$$

Dans le cas où le système décrit par l'Hamiltonien \mathcal{H} est conservatif, c'est-à-dire que l'Hamiltonien \mathcal{H} ne dépend pas explicitement du temps, l'opérateur d'évolution temporelle est donné par intégration de (2.5):

$$\mathcal{U}(t, t_0) = e^{-i\mathcal{H}(t-t_0)/\hbar}, \quad (2.6)$$

où nous avons utilisé la condition $\mathcal{U}(t_0, t_0) = \mathbb{1}$. Nous écrivons les opérateurs dans la représentation de Schrödinger selon la notation \mathcal{A}_S ou $\mathcal{A}_S(t)$ (s'il y a dépendance explicite dans le temps).

2.2.2 Représentation de Heisenberg

Il est parfois utile de travailler dans la représentation de Heisenberg où la dépendance temporelle de $|\psi_S(t)\rangle$ est "transférée" sur les observables et les états deviennent indépendants du temps. En représentation de Heisenberg, un état s'écrit

$$|\psi_H\rangle = \mathcal{U}(t_0, t) |\psi_S(t)\rangle = \mathcal{U}^{-1}(t, t_0) \mathcal{U}(t, t_0) |\psi_S(t_0)\rangle = |\psi_S(t_0)\rangle \equiv |\psi_H\rangle \quad (2.7)$$

où nous avons utilisé l'unitarité de \mathcal{U} et l'équation (2.4).

Soit \mathcal{A} une observable qui ne dépend pas explicitement du temps. Sa valeur moyenne dans un état $|\psi(t)\rangle$ est fonction du temps:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_t = \langle \psi_S(t) | \mathcal{A}_S | \psi_S(t) \rangle = \langle \psi_S(t_0) | \mathcal{U}^\dagger(t, t_0) \mathcal{A}_S \mathcal{U}(t, t_0) | \psi_S(t_0) \rangle.$$

En représentation de Heisenberg, une observable est définie à partir d'une observable dans la représentation de Schrödinger par:

$$\boxed{\mathcal{A}_H(t) = \mathcal{U}(t_0, t) \mathcal{A}_S \mathcal{U}(t, t_0)} \quad (2.8)$$

et nous pouvons écrire la moyenne quantique d'une observable dans la représentation de Heisenberg sous la forme:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_t = \langle \psi_S(t) | \mathcal{A}_S | \psi_S(t) \rangle = \langle \psi_H | \mathcal{A}_H(t) | \psi_H \rangle. \quad (2.9)$$

Nous pouvons remarquer que toute la dépendance temporelle se trouve dans l'observable, contrairement à une moyenne dans la représentation de Schrödinger.

Notons encore que dans la représentation de Heisenberg, nous avons la relation, pour le cas où \mathcal{A}_S ne dépend pas explicitement du temps:

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt} \mathcal{A}_H(t) = [\mathcal{A}_H, \mathcal{H}]} \quad (2.10)$$

Vérifions cela en développant:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \mathcal{A}_H(t) &= i\hbar \frac{d}{dt} \left(\mathcal{U}(t_0, t) \mathcal{A}_S \mathcal{U}(t, t_0) \right) \\ &= -\mathcal{H} \mathcal{U}(t_0, t) \mathcal{A}_S \mathcal{U}(t, t_0) + \mathcal{U}(t_0, t) \mathcal{A}_S \mathcal{H} \mathcal{U}(t, t_0) \\ &= -\mathcal{H} \mathcal{A}_H(t) + \mathcal{A}_H(t) \mathcal{H}. \end{aligned}$$

A la deuxième ligne, on a utilisé l'équation (2.5) pour le deuxième terme est son hermitien conjugué pour le premier terme, et à la troisième ligne, le fait que \mathcal{H} et \mathcal{U} commutent. Dans le cas où l'observable \mathcal{A} dépend explicitement du temps, on a

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \mathcal{A}_H(t) &= -\mathcal{H} \mathcal{A}_H(t) + i\hbar \mathcal{U}(t_0, t) \frac{\partial \mathcal{A}_S}{\partial t} \mathcal{U}(t, t_0) + \mathcal{A}_H(t) \mathcal{H} \\ &= [\mathcal{A}_H, \mathcal{H}] + i\hbar \left(\frac{\partial \mathcal{A}_S}{\partial t} \right)_H. \end{aligned}$$

2.2.3 Matrice densité

L'introduction de la matrice densité permet d'écrire la mécanique quantique à température nulle et la mécanique statistique quantique de manière analogue. Soit $\{|m\rangle\}$ une base de l'espace de Hilbert du système physique décrit par l'Hamiltonien \mathcal{H} . Dans cette base, l'état $|\psi(t)\rangle$ s'écrit:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m c_m(t) |m\rangle$$

où $c_m(t) = \langle m | \psi(t) \rangle$. Ainsi, nous pouvons écrire le développement suivant:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{A} \rangle_t = \langle \psi(t) | \mathcal{A}_S(t) | \psi(t) \rangle &= \sum_{mm'} c_{m'}^*(t) c_m(t) \langle m' | \mathcal{A}_S(t) | m \rangle \\ &= \sum_{mm'} \langle \psi(t) | m' \rangle \langle m | \psi(t) \rangle \langle m' | \mathcal{A}_S(t) | m \rangle \\ &= \sum_{mm'} \langle m | \psi(t) \rangle \langle \psi(t) | m' \rangle \langle m' | \mathcal{A}_S(t) | m \rangle \\ &= \sum_m \langle m | \psi(t) \rangle \langle \psi(t) | \mathcal{A}_S(t) | m \rangle. \end{aligned}$$

On définit la *matrice densité* $\rho(t)$ par:

$$\rho(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$$

de sorte que nous avons, par définition de la trace, $\langle\psi(t)|\mathcal{A}_S(t)|\psi(t)\rangle = \sum_m \langle m|\rho(t)\mathcal{A}_S(t)|m\rangle = \text{Tr}(\rho(t)\mathcal{A}_S(t))$. Donc dans la représentation de Schrödinger, nous avons la relation:

$$\langle\mathcal{A}\rangle_t = \text{Tr}(\rho(t)\mathcal{A}_S(t)). \quad (2.11)$$

En utilisant la relation (2.7), nous pouvons réécrire $\rho(t)$:

$$\rho(t) = \mathcal{U}(t, t_0)|\psi_S(t_0)\rangle\langle\psi_S(t_0)|\mathcal{U}(t_0, t) = \mathcal{U}(t, t_0)\rho(t_0)\mathcal{U}(t_0, t) \equiv \mathcal{U}(t, t_0)\rho_0\mathcal{U}(t_0, t)$$

où $\rho_0 = |\psi_H\rangle\langle\psi_H|$ d'après (2.7). La trace possède la propriété d'être cyclique, c'est-à-dire:

$$\text{Tr}(ABC) = \text{Tr}(BCA).$$

(2.11) devient donc: $\langle\mathcal{A}\rangle_t = \text{Tr}(\mathcal{U}(t, t_0)\rho_0\mathcal{U}(t_0, t)\mathcal{A}_S(t)) = \text{Tr}(\rho_0\mathcal{U}(t_0, t)\mathcal{A}_S(t)\mathcal{U}(t, t_0))$. Ainsi, dans la représentation de Heisenberg, nous avons la relation:

$$\boxed{\langle\mathcal{A}\rangle_t = \text{Tr}(\rho_0\mathcal{A}_H(t))}. \quad (2.12)$$

La moyenne thermique d'une observable dans l'ensemble canonique pour un système caractérisé par un Hamiltonien \mathcal{H}_0 est:

$$\langle\langle\mathcal{A}\rangle\rangle = \frac{1}{Z_0} \text{Tre}^{-\beta\mathcal{H}_0} \mathcal{A}_S(t) \equiv \text{Tr}\rho_0\mathcal{A}_S(t) \quad (2.13)$$

où $Z_0 = \text{Tre}^{-\beta\mathcal{H}_0}$. En supposant que la base $\{|m\rangle\}$ diagonalise \mathcal{H}_0 , $\mathcal{H}_0|m\rangle = E_m|m\rangle$, nous avons:

$$\langle\langle\mathcal{A}\rangle\rangle = \frac{1}{Z_0} \sum_m e^{-\beta E_m} \langle m|\mathcal{A}_S(t)|m\rangle,$$

ce qui peut s'écrire $\text{Tr}(\rho_0\mathcal{A}_S(t)) = \text{Tr}(\rho_0\mathcal{A}_H(t))$ puisque $\langle m|\mathcal{A}_S(t)|m\rangle = \langle m|\mathcal{A}_H(t)|m\rangle$. Nous pouvons aussi écrire

$$\rho_0 = \frac{1}{Z_0} \sum_m e^{-\beta E_m} |m\rangle\langle m|.$$

Nous voyons donc que le passage de la mécanique quantique à la mécanique statistique quantique se fait par la substitution

$$|\psi_S(t_0)\rangle\langle\psi_S(t_0)| \longrightarrow \frac{1}{Z_0} \sum_m e^{-\beta E_m} |m\rangle\langle m|,$$

l'expression (2.12) restant inchangée.

Nous allons maintenant étudier ce qui se passe lorsque le système est perturbé. L'Hamiltonien devient $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'(t)$ et nous allons supposer que la perturbation est enclenchée au temps t_0 . Avec $|m(t)\rangle = \mathcal{U}(t, t_0)|m\rangle$, nous avons alors dans la représentation de Schrödinger:

$$\begin{aligned} \langle\langle\mathcal{A}\rangle\rangle_t &= \frac{1}{Z_0} \sum_m e^{-\beta E_m} \langle m(t)|\mathcal{A}_S(t)|m(t)\rangle = \frac{1}{Z_0} \sum_m e^{-\beta E_m} \langle m|\mathcal{U}(t_0, t)\mathcal{A}_S(t)\mathcal{U}(t, t_0)|m\rangle \\ &= \frac{1}{Z_0} \sum_m \langle m|e^{-\beta\mathcal{H}_0} \mathcal{A}_H(t)|m\rangle = \frac{1}{Z_0} \text{Tre}^{-\beta\mathcal{H}_0} \mathcal{A}_H(t), \end{aligned}$$

où nous avons utilisé le fait que les états $\langle m|$ sont vecteurs propres de \mathcal{H}_0 : $e^{-\beta E_m} \langle m| = \langle m|e^{-\beta\mathcal{H}_0}$. Ainsi, nous obtenons pour la moyenne thermique

$$\boxed{\langle\langle\mathcal{A}\rangle\rangle_t = \text{Tr}(\rho_0\mathcal{A}_H(t))}. \quad (2.14)$$

avec $\rho_0 = \frac{1}{Z_0} e^{-\beta \mathcal{H}_0}$. Nous avons donc de nouveau la même expression pour la moyenne (2.12) d'une observable dans l'état fondamental ($T = 0$) et la moyenne (2.14) sur un ensemble statistique ($T > 0$). La seule différence est dans l'expression donnant ρ_0 .

Maintenant, nous voulons calculer $\langle \mathcal{A} \rangle_t$ au premier ordre en $\mathcal{H}'(t)$. Pour ce faire, nous allons utiliser la représentation d'interaction.

2.2.4 Représentation d'interaction

La valeur moyenne d'un opérateur $\mathcal{A}_S(t)$ s'écrit

$$\langle \mathcal{A} \rangle_t = \langle \psi_S(t) | \mathcal{A}_S(t) | \psi_S(t) \rangle = \langle \psi_S(t_0) | \mathcal{U}(t_0, t) \mathcal{A}_S(t) \mathcal{U}(t, t_0) | \psi_S(t_0) \rangle.$$

La représentation d'interaction s'introduit en séparant l'Hamiltonien en deux parties, $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$, et en écrivant

$$\mathcal{U}(t, t_0) = \mathcal{U}_0(t, t_0) \mathcal{U}'(t, t_0) \quad (2.15)$$

où $\mathcal{U}_0(t, t_0)$ est l'opérateur d'évolution correspondant à \mathcal{H}_0 (le système isolé dans notre cas), c'est-à-dire

$$i\hbar \frac{d}{dt} \mathcal{U}_0(t, t_0) = \mathcal{H}_0 \mathcal{U}_0(t, t_0). \quad (2.16)$$

Nous obtenons:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{A} \rangle_t &= \langle \psi_S(t_0) | \mathcal{U}'(t_0, t) \mathcal{U}_0(t_0, t) \mathcal{A}_S(t) \mathcal{U}_0(t, t_0) \mathcal{U}'(t, t_0) | \psi_S(t_0) \rangle \\ &= \langle \psi_I(t) | \mathcal{A}_I(t) | \psi_I(t) \rangle, \end{aligned}$$

avec les définitions:

$$\left. \begin{aligned} |\psi_I(t)\rangle &= \mathcal{U}'(t, t_0) |\psi_S(t_0)\rangle \\ \mathcal{A}_I(t) &= \mathcal{U}_0(t_0, t) \mathcal{A}_S(t) \mathcal{U}_0(t, t_0). \end{aligned} \right\} \quad (2.17)$$

Lorsque \mathcal{H}_0 ne dépend pas explicitement du temps, nous avons $\mathcal{A}_I(t) = e^{i\mathcal{H}_0 t/\hbar} \mathcal{A}_S(t) e^{-i\mathcal{H}_0 t/\hbar}$.

Alors que la représentation de Schrödinger porte toute la dépendance du temps sur la fonction d'onde (sauf la dépendance explicite contenue dans $\mathcal{A}_S(t)$) et que la représentation de Heisenberg porte toute la dépendance du temps sur les opérateurs, la représentation d'interaction porte une partie de la dépendance du temps sur les observables et une partie sur la fonction d'onde.

Considérons maintenant un Hamiltonien \mathcal{H}' quelconque. L'équation du mouvement pour \mathcal{U} est:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \mathcal{U}(t, t_0) &= \mathcal{H} \mathcal{U}(t, t_0) = \mathcal{H}_0 \mathcal{U}(t, t_0) + \mathcal{H}' \mathcal{U}(t, t_0) \\ &= i\hbar \frac{d}{dt} \mathcal{U}_0(t, t_0) \mathcal{U}'(t, t_0) \\ &= \mathcal{H}_0 \mathcal{U}(t, t_0) + i\hbar \mathcal{U}_0(t, t_0) \frac{d}{dt} \mathcal{U}'(t, t_0) \end{aligned}$$

en utilisant (2.16) et (2.15). On en tire

$$i\hbar \mathcal{U}_0(t, t_0) \frac{d}{dt} \mathcal{U}'(t, t_0) = \mathcal{H}'(t) \mathcal{U}_0(t, t_0) \mathcal{U}'(t, t_0).$$

En multipliant l'égalité par $\mathcal{U}_0^{-1}(t, t_0) = \mathcal{U}(t_0, t)$, il vient:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \mathcal{U}'(t, t_0) = \mathcal{U}_0(t_0, t) \mathcal{H}'(t) \mathcal{U}_0(t, t_0) \mathcal{U}'(t, t_0) = \mathcal{H}'_I(t) \mathcal{U}'(t, t_0). \quad (2.18)$$

On vérifie facilement que dans la représentation d'interaction, l'équation du mouvement pour les observables est

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt} \mathcal{A}_I(t) = [\mathcal{A}_I(t), \mathcal{H}_0] + i\hbar \left(\frac{\partial \mathcal{A}_S}{\partial t} \right)_I} \quad (2.19)$$

si \mathcal{H}_0 est indépendant du temps.

2.3 Formule de Kubo

En utilisant (2.8) et (2.15), nous pouvons réécrire (2.14) sous la forme:

$$\langle\langle \mathcal{A} \rangle\rangle_t = \text{Tr} (\rho_0 \mathcal{U}'(t_0, t) \mathcal{U}_0(t_0, t) \mathcal{A}_S \mathcal{U}_0(t, t_0) \mathcal{U}'(t, t_0)) = \text{Tr} (\rho_0 \mathcal{U}'(t_0, t) \mathcal{A}_I(t) \mathcal{U}'(t, t_0)). \quad (2.20)$$

Nous allons développer cette équation en puissances de \mathcal{H}' . Nous avons

$$\mathcal{U}'(t, t_0) = \mathcal{U}'_{(0)}(t, t_0) + \mathcal{U}'_{(1)}(t, t_0) + \dots$$

De l'équation (2.18), nous tirons:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \mathcal{U}'_{(0)}(t, t_0) &= 0 \\ i\hbar \frac{d}{dt} \mathcal{U}'_{(1)}(t, t_0) &= \mathcal{H}'_1(t) \mathcal{U}'_{(0)}(t, t_0). \end{aligned}$$

La première relation a pour solution $\mathcal{U}'_{(0)}(t, t_0) = \mathbb{1}$ et la seconde conduit à $\mathcal{U}'_{(1)}(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \mathcal{H}'_1(t') dt'$. Donc, nous avons:

$$\mathcal{U}'(t, t_0) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \mathcal{H}'_1(t') dt' + \dots$$

En introduisant cela dans (2.20), nous trouvons au premier ordre en \mathcal{H}' :

$$\begin{aligned} \langle\langle \mathcal{A} \rangle\rangle_t &= \text{Tr} \left(\rho_0 \left[\mathbb{1} + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \mathcal{H}'_1(t') dt' \right] \mathcal{A}_I(t) \left[\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \mathcal{H}'_1(t') dt' \right] \right) \\ &= \text{Tr} (\rho_0 \mathcal{A}_I(t)) + \text{Tr} \left(\rho_0 \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \mathcal{H}'_1(t') dt' \mathcal{A}_I(t) \right) - \text{Tr} \left(\rho_0 \mathcal{A}_I(t) \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \mathcal{H}'_1(t') dt' \right) \\ &= \text{Tr} (\rho_0 \mathcal{A}_I(t)) + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \text{Tr} (\rho_0 [\mathcal{H}'_1(t'), \mathcal{A}_I(t)]) dt'. \end{aligned}$$

Si \mathcal{H}_0 ne dépend pas explicitement de t , nous avons $\mathcal{U}_0(t, t_0) = e^{-i\mathcal{H}_0(t-t_0)/\hbar}$ et $\text{Tr} (\rho_0 \mathcal{A}_I(t)) = \text{Tr} (e^{-\beta\mathcal{H}_0} e^{i\mathcal{H}_0(t-t_0)/\hbar} \mathcal{A}_S e^{-i\mathcal{H}_0(t-t_0)/\hbar}) / Z_0 = \text{Tr} (\rho_0 \mathcal{A}_S)$, en utilisant (2.17) et la propriété cyclique de la trace. En adoptant la notation $\langle\langle \mathcal{A} \rangle\rangle_0 = \text{Tr} (\rho_0 \mathcal{A})$, on arrive à:

$$\langle\langle \mathcal{A} \rangle\rangle_t = \langle\langle \mathcal{A} \rangle\rangle_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \langle\langle [\mathcal{H}'_1(t'), \mathcal{A}_I(t)] \rangle\rangle_0 dt'.$$

Comme nous avons $t' \leq t$, nous pouvons introduire dans l'intégrale la fonction de Heaviside $\theta(t-t')$ qui est nulle pour $t' > t$ et vaut 1 pour $t' \leq t$, et étendre la borne supérieure d'intégration à $t = +\infty$. Nous allons également supposer que la perturbation est enclenchée à $t_0 = -\infty$. Avec $[\mathcal{H}'_1(t'), \mathcal{A}_I(t)] = -[\mathcal{A}_I(t), \mathcal{H}'_1(t_1)]$, nous obtenons:

$$\langle\langle \mathcal{A} \rangle\rangle_t = \langle\langle \mathcal{A} \rangle\rangle_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle\langle [\mathcal{A}_I(t), \mathcal{H}'_1(t')] \rangle\rangle_0 \theta(t-t') dt'. \quad (2.21)$$

En général, l'opérateur \mathcal{A} est un champ vectoriel dont les composantes sont $\mathcal{A}_i(\mathbf{r})$. A partir de (2.1) et (2.17) nous avons

$$\mathcal{H}'_I(t') = - \sum_j \int \mathcal{A}_j(\mathbf{r}', t') F_j(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}'$$

où l'opérateur $\mathcal{A}(\mathbf{r}, t)$ est donné dans la représentation d'interaction:

$$\mathcal{A}_i(\mathbf{r}, t) = e^{i\mathcal{H}_0 t/\hbar} \mathcal{A}_i(\mathbf{r}) e^{-i\mathcal{H}_0 t/\hbar}.$$

Pour la composante i de l'opérateur $\mathcal{A}(\mathbf{r})$, nous avons donc:

$$\langle\langle \mathcal{A}_i(\mathbf{r}) \rangle\rangle_t = \langle\langle \mathcal{A}_i(\mathbf{r}) \rangle\rangle_0 + \frac{i}{\hbar} \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle [\mathcal{A}_i(\mathbf{r}, t), \mathcal{A}_j(\mathbf{r}', t')] \rangle\rangle_0 \theta(t-t') F_j(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt'. \quad (2.22)$$

Le facteur $F_j(\mathbf{r}', t')$ est un nombre et on a donc pu le sortir de la moyenne thermique. En comparant (2.22) avec (2.2) nous définissons la susceptibilité par:

$$\chi_{ij}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \frac{i}{\hbar} \langle\langle [\mathcal{A}_i(\mathbf{r}, t), \mathcal{A}_j(\mathbf{r}', t')] \rangle\rangle_0 \theta(t-t') \quad (2.23)$$

et (2.22) devient:

$$\langle\langle \mathcal{A}_i(\mathbf{r}) \rangle\rangle_t = \langle\langle \mathcal{A}_i(\mathbf{r}) \rangle\rangle_0 + \sum_j \int \chi_{ij}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') F_j(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt'. \quad (2.24)$$

$\langle\langle [\mathcal{A}_i(\mathbf{r}, t), \mathcal{A}_j(\mathbf{r}', t')] \rangle\rangle_0 \theta(t-t')$ est appelé *commutateur retardé*, et mesure essentiellement la corrélation entre $\mathcal{A}_i(\mathbf{r}, t)$ et $\mathcal{A}_j(\mathbf{r}', t')$. Nous parlons de commutateur retardé, car la fonction $\theta(t-t')$ assure que ce commutateur n'est pertinent que pour $t \geq t'$.

2.4 Susceptibilité d'un système de spins indépendants

Nous considérons un spin soumis au champ magnétique extérieur $\mathbf{H}(t) = (H_x(t), H_y(t), H_z) = (h \cos \bar{\omega}t, h \sin \bar{\omega}t, H_z)$ avec $H_z = \text{cste}$. Nous avons pour l'Hamiltonien:

$$\mathcal{H} = -\mathcal{M} \cdot \mathbf{H} = g\mu_B \mathcal{S} \cdot \mathbf{H} = g\mu_B \mathcal{S}_z H_z + g\mu_B (\mathcal{S}_x H_x + \mathcal{S}_y H_y) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'(t)$$

où $\mathcal{H}_0 = g\mu_B \mathcal{S}_z H_z$, $\mathcal{H}'(t) = g\mu_B (\mathcal{S}_x H_x + \mathcal{S}_y H_y)$ et \mathcal{S}_x , \mathcal{S}_y , \mathcal{S}_z sont les opérateurs de spin en représentation de Schrödinger. L'Hamiltonien \mathcal{H}_0 décrit un spin aligné dans le champ $(0, 0, H_z)$ et l'observable à calculer est l'aimantation dans le plan (x, y) induite par $\mathcal{H}'(t)$. L'aimantation moyenne selon x (y) est donnée par $\langle\langle \mathcal{M}_{x,y} \rangle\rangle_t = -g\mu_B \langle\langle \mathcal{S}_{x,y} \rangle\rangle_t$. Nous introduisons les nouveaux opérateurs \mathcal{S}_{\pm} , \mathcal{M}_{\pm} ainsi que les champs H_{\pm} :

$$\mathcal{S}_{\pm} = \mathcal{S}_x \pm i\mathcal{S}_y \quad (2.25a)$$

$$\mathcal{M}_{\pm} = \mathcal{M}_x \pm i\mathcal{M}_y \quad (2.25b)$$

$$H_{\pm}(t) = H_x(t) \pm iH_y(t) = h e^{\pm i\bar{\omega}t}. \quad (2.25c)$$

Ainsi, nous pouvons réécrire la perturbation $\mathcal{H}'(t)$ sous la forme:

$$\mathcal{H}'(t) = \frac{1}{2} g\mu_B (\mathcal{S}_+ H_-(t) + \mathcal{S}_- H_+(t)). \quad (2.26)$$

En utilisant (2.26) et en notant que $\langle\langle \mathcal{S}_+ \rangle\rangle_0 = 0$, la formule (2.21) donne:

$$\begin{aligned}\langle\langle \mathcal{S}_+ \rangle\rangle_t &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle [\mathcal{S}_+(t), \mathcal{H}'(t')] \rangle\rangle_0 \theta(t-t') dt' \\ &= -\frac{1}{2} g\mu_B \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle [\mathcal{S}_+(t), (\mathcal{S}_+(t')H_-(t') + \mathcal{S}_-(t')H_+(t'))] \rangle\rangle_0 \theta(t-t') dt' \\ \langle\langle \mathcal{M}_+ \rangle\rangle_t &= \frac{1}{2} (g\mu_B)^2 \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle [\mathcal{S}_+(t), (\mathcal{S}_+(t')H_-(t') + \mathcal{S}_-(t')H_+(t'))] \rangle\rangle_0 \theta(t-t') dt'.\end{aligned}$$

où les opérateurs de spin sont en représentation d'interaction. Comme $H_+(t')$ et $H_-(t')$ sont des scalaires, nous pouvons les sortir de la moyenne:

$$\begin{aligned}\langle\langle \mathcal{M}_+ \rangle\rangle_t &= \frac{1}{2} (g\mu_B)^2 \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle [\mathcal{S}_+(t), \mathcal{S}_+(t')] \rangle\rangle_0 \theta(t-t') H_-(t') dt' \\ &\quad + \frac{1}{2} (g\mu_B)^2 \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle [\mathcal{S}_+(t), \mathcal{S}_-(t')] \rangle\rangle_0 \theta(t-t') H_+(t') dt'.\end{aligned}\tag{2.27}$$

En procédant de manière analogue, nous obtenons pour $\langle\langle \mathcal{M}_- \rangle\rangle_t$:

$$\begin{aligned}\langle\langle \mathcal{M}_- \rangle\rangle_t &= \frac{1}{2} (g\mu_B)^2 \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle [\mathcal{S}_-(t), \mathcal{S}_+(t')] \rangle\rangle_0 \theta(t-t') H_-(t') dt' \\ &\quad + \frac{1}{2} (g\mu_B)^2 \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle [\mathcal{S}_-(t), \mathcal{S}_-(t')] \rangle\rangle_0 \theta(t-t') H_+(t') dt'.\end{aligned}\tag{2.28}$$

De (2.27) et (2.28), nous pouvons définir les susceptibilités $\chi_{\alpha\beta}(t-t')$ par:

$$\begin{aligned}\chi_{\alpha\beta}(t-t') &= \frac{1}{2} (g\mu_B)^2 \frac{i}{\hbar} \langle\langle [\mathcal{S}_\alpha(t), \mathcal{S}_\beta(t')] \rangle\rangle_0 \theta(t-t') \\ &= \frac{1}{2} (g\mu_B)^2 \frac{i}{\hbar} \langle\langle [\mathcal{S}_\alpha(t-t'), \mathcal{S}_\beta(0)] \rangle\rangle_0 \theta(t-t')\end{aligned}$$

où $\alpha, \beta = +$ ou $-$. En représentation d'interaction, nous avons $\mathcal{S}_\alpha(t) = e^{i\mathcal{H}_0 t/\hbar} \mathcal{S}_\alpha e^{-i\mathcal{H}_0 t/\hbar}$. (Nous négligerons de noter l'indice I de $\mathcal{S}_{\alpha,I}(t)$ indiquant la représentation d'interaction afin d'alléger la notation). Considérons par exemple $\chi_{+-}(t)$. Dans la représentation d'interaction, nous avons pour l'équation du mouvement de $\mathcal{S}_+(t)$ avec (2.19) et (2.25a):

$$i\hbar \frac{d}{dt} \mathcal{S}_+(t) = [\mathcal{S}_+, \mathcal{H}_0] = g\mu_B H_z [\mathcal{S}_+, \mathcal{S}_z] = g\mu_B H_z ([\mathcal{S}_x, \mathcal{S}_z] + i[\mathcal{S}_y, \mathcal{S}_z]).$$

Avec les relations de commutation

$$[\mathcal{S}_x, \mathcal{S}_y] = i\hbar \mathcal{S}_z, \quad [\mathcal{S}_y, \mathcal{S}_z] = i\hbar \mathcal{S}_x, \quad [\mathcal{S}_z, \mathcal{S}_x] = i\hbar \mathcal{S}_y,\tag{2.29}$$

il vient

$$i\hbar \frac{d}{dt} \mathcal{S}_+(t) = g\mu_B H_z (-i\hbar \mathcal{S}_y - \hbar \mathcal{S}_x) = -\hbar g\mu_B H_z (\mathcal{S}_x + i\mathcal{S}_y) = -\hbar g\mu_B H_z \mathcal{S}_+.$$

Dans la représentation d'interaction, l'opérateur $\mathcal{S}_+(t)$ est donc donné par $\mathcal{S}_+(t) = \mathcal{S}_+ e^{i\omega_0 t}$ où

$$\omega_0 = g\mu_B H_z$$

est la *fréquence de Larmor*; c'est la fréquence propre du système isolé. Nous obtenons alors pour $\chi_{+-}(t)$:

$$\begin{aligned}\frac{\chi_{+-}(t)}{\frac{1}{2} (g\mu_B)^2} &= \frac{i}{\hbar} \langle\langle [\mathcal{S}_+(t), \mathcal{S}_-] \rangle\rangle_0 \theta(t) = \frac{i}{\hbar} \langle\langle [\mathcal{S}_+, \mathcal{S}_-] \rangle\rangle_0 e^{i\omega_0 t} \theta(t) \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle\langle [\mathcal{S}_x + i\mathcal{S}_y, \mathcal{S}_x - i\mathcal{S}_y] \rangle\rangle_0 e^{i\omega_0 t} \theta(t) = \frac{i}{\hbar} \langle\langle -i[\mathcal{S}_x, \mathcal{S}_y] + i[\mathcal{S}_y, \mathcal{S}_x] \rangle\rangle_0 e^{i\omega_0 t} \theta(t) \\ &= \frac{2}{\hbar} \langle\langle [\mathcal{S}_x, \mathcal{S}_y] \rangle\rangle_0 e^{i\omega_0 t} \theta(t) = 2i \langle\langle \mathcal{S}_z \rangle\rangle_0 e^{i\omega_0 t} \theta(t).\end{aligned}\tag{2.30}$$

La transformée de Fourier de $\chi_{+-}(t)$ est donc:

$$\chi_{+-}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \chi_{+-}(t) dt = -\frac{(g\mu_B)^2 \langle\langle \mathcal{S}_z \rangle\rangle_0}{\omega + \omega_0 + i\delta} \quad (2.31)$$

où δ est un infiniment petit positif. Nous avons utilisé la relation:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega + \omega_0)t} \theta(t) dt = \frac{i}{\omega + \omega_0 + i\delta},$$

que l'on peut démontrer en calculant la transformée de Fourier inverse,

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \frac{i}{\omega + \omega_0 + i\delta} d\omega = e^{i\omega_0 t} \theta(t), \quad (2.32)$$

par la méthode des résidus. Pour ce faire, il faut fermer le contour d'intégration dans le plan complexe de manière à ce que $e^{-i\omega t}$ tende vers 0 sur le contour ajouté. Pour que $e^{-i\omega t} \rightarrow 0$ lorsque $|\omega| \rightarrow \infty$, on doit avoir $\text{Im}(\omega)t < 0$. Si $t > 0$, il faut donc fermer le contour dans la partie inférieure du plan complexe et si $t < 0$ dans la partie supérieure. Schématiquement, nous avons:

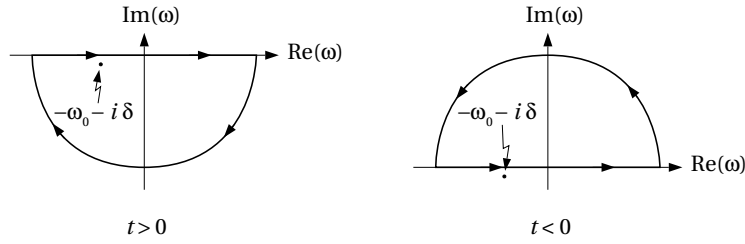


FIG. 2.1 – Contour d'intégration dans le plan complexe.

L'intégrale sur le contour donne la somme des résidus des pôles qui se trouvent à l'intérieur du contour, multipliée par $\pm 2\pi i$ (selon l'orientation du contour). Pour $t > 0$, le résidu du pôle $\omega = -\omega_0 - i\delta$ vaut $ie^{-i(-\omega_0 - i\delta)t} = ie^{i\omega_0 t}$ et l'intégrale dans (2.32) vaut donc $-2\pi i / 2\pi \times ie^{i\omega_0 t} = e^{i\omega_0 t}$. Pour $t < 0$, il n'y a aucun pôle à l'intérieur du contour et l'intégrale dans (2.32) vaut 0. En regroupant les deux cas, on vérifie bien (2.32).

Il est possible de calculer $\chi_{-+}(t)$, $\chi_{++}(t)$ et $\chi_{--}(t)$ de manière analogue. Pour $\chi_{-+}(t)$, nous trouvons:

$$\chi_{-+}(\omega) = \frac{(g\mu_B)^2 \langle\langle \mathcal{S}_z \rangle\rangle_0}{\omega - \omega_0 + i\delta} \quad (2.33)$$

et pour les termes diagonaux,

$$\begin{aligned} \chi_{++}(t) &\propto \langle\langle [\mathcal{S}_+, \mathcal{S}_+] \rangle\rangle_0 = 0 \\ \chi_{--}(t) &\propto \langle\langle [\mathcal{S}_-, \mathcal{S}_-] \rangle\rangle_0 = 0. \end{aligned}$$

Nous avons alors d'après (2.27) et (2.28)

$$\begin{aligned} \langle\langle \mathcal{M}_+ \rangle\rangle_t &= \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{+-}(t-t') H_+(t') dt' = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{+-}(t-t') h e^{i\bar{\omega} t'} \underbrace{e^{-i\bar{\omega} t} e^{i\bar{\omega} t}}_{=1} dt' \\ &= h e^{i\bar{\omega} t} \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{+-}(t-t') e^{-i\bar{\omega}(t-t')} dt' = h e^{i\bar{\omega} t} \chi_{+-}(-\bar{\omega}) \\ \langle\langle \mathcal{M}_- \rangle\rangle_t &= \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{-+}(t-t') H_-(t') dt' = h e^{-i\bar{\omega} t} \chi_{-+}(\bar{\omega}) \end{aligned}$$

et donc

$$\langle\langle \mathcal{M}_+ \rangle\rangle_t = (g\mu_B)^2 \langle\langle \mathcal{S}_z \rangle\rangle_0 \frac{he^{i\bar{\omega}t}}{\bar{\omega} - \omega_0 - i\delta}, \quad \langle\langle \mathcal{M}_- \rangle\rangle_t = (g\mu_B)^2 \langle\langle \mathcal{S}_z \rangle\rangle_0 \frac{he^{-i\bar{\omega}t}}{\bar{\omega} - \omega_0 + i\delta}. \quad (2.34)$$

Nous pouvons maintenant calculer l'aimantation $\langle\langle \mathcal{M}_x \rangle\rangle_t$:

$$\begin{aligned} \langle\langle \mathcal{M}_x \rangle\rangle_t &= \frac{1}{2}(\langle\langle \mathcal{M}_+ \rangle\rangle_t + \langle\langle \mathcal{M}_- \rangle\rangle_t) = (g\mu_B)^2 \langle\langle \mathcal{S}_z \rangle\rangle_0 \frac{1}{2} \left(\frac{he^{i\bar{\omega}t}}{\bar{\omega} - \omega_0 - i\delta} + \frac{he^{-i\bar{\omega}t}}{\bar{\omega} - \omega_0 + i\delta} \right) \\ &= (g\mu_B)^2 \langle\langle \mathcal{S}_z \rangle\rangle_0 \operatorname{Re} \left(\frac{he^{i\bar{\omega}t}}{\bar{\omega} - \omega_0 - i\delta} \right). \end{aligned} \quad (2.35)$$

Nous voyons que l'aimantation $\langle\langle \mathcal{M}_x \rangle\rangle_t$ est une grandeur réelle comme il se doit. Avec la relation

$$\frac{1}{x \pm i0^+} = \mathcal{P} \left(\frac{1}{x} \right) \mp i\pi\delta(x) \quad (2.36)$$

où \mathcal{P} dénote la partie principale, nous pouvons réécrire (2.35) de la manière suivante:

$$\langle\langle \mathcal{M}_x \rangle\rangle_t = \underbrace{(g\mu_B)^2 \langle\langle \mathcal{S}_z \rangle\rangle_0 \mathcal{P} \frac{1}{\bar{\omega} - \omega_0}}_{\operatorname{Re}[\chi_{+-}(\bar{\omega})]} H_x(t) - \underbrace{\pi(g\mu_B)^2 \langle\langle \mathcal{S}_z \rangle\rangle_0 \delta(\bar{\omega} - \omega_0)}_{\operatorname{Im}[\chi_{+-}(\bar{\omega})]} H_y(t).$$

Le premier terme décrit une aimantation qui évolue en phase avec le champ extérieur et montre un caractère résonant lorsque la fréquence de l'excitation $\bar{\omega}$ est proche de la fréquence propre ω_0 du système. Le deuxième terme donne une contribution qui est en opposition de phase par rapport au champ ($H_y(t)$ est déphasé de π/\hbar par rapport à $H_x(t)$) et correspond à l'absorption d'énergie. En effet, l'énergie du système est donnée par

$$E = \langle\langle \mathcal{H} \rangle\rangle_t = \operatorname{Tr}(\rho(t)\mathcal{H}(t))$$

dans la représentation de Schrödinger. Nous avons $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}, \rho]$ et donc l'énergie évolue selon

$$\frac{dE}{dt} = \operatorname{Tr} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \mathcal{H} \right) + \operatorname{Tr} \left(\rho \frac{d\mathcal{H}(t)}{dt} \right) = \frac{i}{\hbar} \operatorname{Tr}([\mathcal{H}, \rho]\mathcal{H}) + \operatorname{Tr} \left(\rho \frac{d\mathcal{H}'(t)}{dt} \right) = \operatorname{Tr} \left(\rho \frac{d\mathcal{H}'(t)}{dt} \right).$$

Dans notre cas particulier, l'Hamiltonien de perturbation est donné dans la représentation de Schrödinger par la formule (2.26) et la dérivée de $\mathcal{H}'(t)$ vaut:

$$\frac{d\mathcal{H}'(t)}{dt} = \frac{1}{2}g\mu_B h (-i\bar{\omega}\mathcal{S}_+ e^{-i\bar{\omega}t} + i\bar{\omega}\mathcal{S}_- e^{i\bar{\omega}t}).$$

Nous avons ainsi pour dE/dt en utilisant (2.14):

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \frac{1}{2}g\mu_B h \bar{\omega} i (-\operatorname{Tr}(\rho(t)\mathcal{S}_+) e^{-i\bar{\omega}t} + \operatorname{Tr}(\rho(t)\mathcal{S}_-) e^{i\bar{\omega}t}) \\ &= \frac{1}{2}g\mu_B h \bar{\omega} i (-\langle\langle \mathcal{S}_+ \rangle\rangle_t e^{-i\bar{\omega}t} + \langle\langle \mathcal{S}_- \rangle\rangle_t e^{i\bar{\omega}t}). \end{aligned}$$

Comme $\langle\langle \mathcal{S}_\pm \rangle\rangle_t = -\langle\langle \mathcal{M}_\pm \rangle\rangle_t / g\mu_B$, on a avec (2.34)

$$\langle\langle \mathcal{S}_\pm \rangle\rangle_t = -g\mu_B \langle\langle \mathcal{S}_z \rangle\rangle_0 \frac{he^{\pm i\bar{\omega}t}}{\bar{\omega} - \omega_0 \mp i\delta}$$

et

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \frac{1}{2}(g\mu_B)^2 \langle\langle \mathcal{S}_z \rangle\rangle_0 h^2 \bar{\omega} i \left(\frac{1}{\bar{\omega} - \omega_0 - i\delta} - \frac{1}{\bar{\omega} - \omega_0 + i\delta} \right) \\ &= \frac{1}{2}(g\mu_B)^2 \langle\langle \mathcal{S}_z \rangle\rangle_0 h^2 \bar{\omega} i \times 2i \operatorname{Im} \left(\frac{1}{\bar{\omega} - \omega_0 - i\delta} \right) \\ &= -\pi(g\mu_B)^2 \langle\langle \mathcal{S}_z \rangle\rangle_0 \delta(\bar{\omega} - \omega_0) h^2 \bar{\omega} \\ &= -\operatorname{Im}[\chi_{+-}(-\bar{\omega})] h^2 \bar{\omega} = \operatorname{Im}[\chi_{-+}(\bar{\omega})] h^2 \bar{\omega}. \end{aligned}$$

La relation de proportionnalité entre $\text{Im } \chi(\omega)$ et l'absorption d'énergie est tout à fait générale et porte le nom de *théorème de fluctuation-dissipation*. Ce nom est dû au fait que nous avons:

$$\chi(t) \propto \langle\langle [\mathcal{A}(t), \mathcal{A}(0)] \rangle\rangle$$

où $\langle\langle [\mathcal{A}(t), \mathcal{A}(0)] \rangle\rangle$ décrit les fluctuations du système.

2.5 Représentation spectrale (ou de Lehman) de χ

De manière générale, la susceptibilité est définie par (2.23):

$$\chi_{ij}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \frac{i}{\hbar} \langle\langle [\mathcal{A}_i(\mathbf{r}, t), \mathcal{A}_j(\mathbf{r}', t')] \rangle\rangle_0 \theta(t-t') = \frac{i}{\hbar} \langle\langle [\mathcal{A}_i(\mathbf{r}, t-t'), \mathcal{A}_j(\mathbf{r}', 0)] \rangle\rangle_0 \theta(t-t').$$

S'il n'y a pas de dépendance en \mathbf{r} et \mathbf{r}' nous obtenons:

$$\begin{aligned} \chi_{ij}(t) &= \frac{i}{\hbar} \langle\langle [\mathcal{A}_i(t), \mathcal{A}_j(0)] \rangle\rangle_0 \theta(t) = \frac{i}{\hbar} \text{Tr}(\rho_0 [\mathcal{A}_i(t), \mathcal{A}_j(0)]) \theta(t) \\ &= \frac{i}{\hbar} \frac{1}{Z_0} \sum_m e^{-\beta E_m} \langle m | [\mathcal{A}_i(t), \mathcal{A}_j(0)] | m \rangle \theta(t) \end{aligned}$$

où $Z_0 = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_0}$ et la base $\{|m\rangle\}$ diagonalise \mathcal{H}_0 . Donc nous avons pour la susceptibilité, en utilisant la relation de fermeture $\sum_{m'} |m'\rangle \langle m'| = \mathbb{1}$:

$$\begin{aligned} \chi_{ij}(t) &= \frac{i}{\hbar} \frac{1}{Z_0} \sum_m e^{-\beta E_m} \left(\langle m | e^{i\mathcal{H}_0 t/\hbar} \mathcal{A}_i e^{-i\mathcal{H}_0 t/\hbar} \mathcal{A}_j | m \rangle - \langle m | \mathcal{A}_j e^{i\mathcal{H}_0 t/\hbar} \mathcal{A}_i e^{-i\mathcal{H}_0 t/\hbar} | m \rangle \right) \theta(t) \\ &= \frac{i}{\hbar} \frac{1}{Z_0} \sum_{mm'} e^{-\beta E_m} \langle m | e^{i\mathcal{H}_0 t/\hbar} \mathcal{A}_i | m' \rangle \langle m' | e^{-i\mathcal{H}_0 t/\hbar} \mathcal{A}_j | m \rangle \theta(t) \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \frac{1}{Z_0} \sum_{mm'} e^{-\beta E_m} \langle m | \mathcal{A}_j e^{i\mathcal{H}_0 t/\hbar} | m' \rangle \langle m' | \mathcal{A}_i e^{-i\mathcal{H}_0 t/\hbar} | m \rangle \theta(t) \\ &= \frac{i}{\hbar} \frac{1}{Z_0} \sum_{mm'} e^{-\beta E_m} e^{i(E_m - E_{m'})t/\hbar} \langle m | \mathcal{A}_i | m' \rangle \langle m' | \mathcal{A}_j | m \rangle \theta(t) \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \frac{1}{Z_0} \sum_{mm'} e^{-\beta E_m} e^{-i(E_m - E_{m'})t/\hbar} \langle m | \mathcal{A}_j | m' \rangle \langle m' | \mathcal{A}_i | m \rangle \theta(t) \\ &= \chi_{ij}^{(1)}(t) - \chi_{ij}^{(2)}(t) \end{aligned}$$

De manière analogue à ce qui a été fait précédemment pour $\chi_{\alpha\beta}$, nous trouvons pour les transformées de Fourier de $\chi_{ij}^{(1)}(t)$ et $\chi_{ij}^{(2)}(t)$:

$$\begin{aligned} \chi_{ij}^{(1)}(\omega) &= -\frac{1}{Z_0} \sum_{mm'} e^{-\beta E_m} \langle m | \mathcal{A}_i | m' \rangle \langle m' | \mathcal{A}_j | m \rangle \frac{1}{\hbar\omega - (E_{m'} - E_m) + i\delta} \\ \chi_{ij}^{(2)}(\omega) &= -\frac{1}{Z_0} \sum_{mm'} e^{-\beta E_m} \langle m | \mathcal{A}_j | m' \rangle \langle m' | \mathcal{A}_i | m \rangle \frac{1}{\hbar\omega - (E_m - E_{m'}) + i\delta}. \end{aligned}$$

On voit que $\chi_{ij}^{(1)}(\omega)$ et $\chi_{ij}^{(2)}(\omega)$ possèdent des pôles pour toutes les énergies d'excitation $E_m - E_{m'}$ du système non perturbé. Dans le cas particulier du paragraphe précédent, le système ne possède qu'une seule énergie propre, $\hbar\omega_0$, et les fonctions $\chi_{+-}(\omega)$ et $\chi_{-+}(\omega)$ ne possèdent qu'un seul pôle.

2.6 Corrélation des densités et fonction diélectrique

Dans un problème de physique du solide, nous devons en principe traiter un Hamiltonien de la forme

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{cin}}^{\text{ion}} + \mathcal{H}_{\text{Cb}}^{\text{ion-ion}} + \mathcal{H}_{\text{cin}}^{\text{él}} + \mathcal{H}_{\text{Cb}}^{\text{él-él}} + \mathcal{H}_{\text{Cb}}^{\text{él-ion}},$$

qui comprend les énergies cinétique et coulombienne pour toutes les particules (ions et électrons) du système. Il est en général impossible de résoudre l'équation de Schrödinger avec un tel Hamiltonien. Par contre, il est possible de formuler le problème à N -corps de manière approximative de telle sorte que toutes les interactions coulombiennes soient regroupées dans la *fonction diélectrique* $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$. Cette fonction est reliée à la susceptibilité diélectrique qui caractérise la réponse linéaire du système à une perturbation extérieure.

Si une densité de charge extérieure $\rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ est introduite dans un solide, une charge induite $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t)$ apparaît dans le système et la charge totale est donc $\rho^{\text{tot}} = \rho^{\text{ext}} + \rho^{\text{ind}}$. Nous avons pour l'Hamiltonien de perturbation:

$$\mathcal{H}'(t) = - \int \rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) V^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$$

où V^{ext} est le potentiel de la charge ρ^{ext} . Pour la susceptibilité diélectrique χ , nous avons d'après la formule (2.23):

$$\chi(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \frac{i}{\hbar} \langle\langle [\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t), \rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}', t')] \rangle\rangle_0 \theta(t - t').$$

Nous allons chercher le lien entre χ et ϵ .

D'après les équations de Maxwell, les densités de charge ρ^{ext} et ρ^{tot} sont reliées aux champs \mathbf{D} et \mathbf{E} par les relations

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \quad (2.37a)$$

$$\epsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \rho^{\text{tot}}(\mathbf{r}, t). \quad (2.37b)$$

Dans ce cours, nous utilisons la convention suivante pour la transformée de Fourier d'une fonction $f(\mathbf{r}, t)$:

$$f(\mathbf{q}, \omega) = \int f(\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{r} dt \quad (2.38a)$$

$$f(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int f(\mathbf{q}, \omega) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{q} d\omega. \quad (2.38b)$$

Les équations (2.37a) et (2.37b) donnent ainsi:

$$i\mathbf{q} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{q}, \omega) = \rho^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.39a)$$

$$i\epsilon_0 \mathbf{q} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) = \rho^{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega). \quad (2.39b)$$

Nous pouvons décomposer \mathbf{D} selon les directions parallèle et perpendiculaire à \mathbf{q} , $\mathbf{D} \equiv \mathbf{D}_{\parallel} + \mathbf{D}_{\perp}$. Avec $|\mathbf{D}_{\parallel}| \equiv D_{\parallel}$ et $|\mathbf{E}_{\parallel}| \equiv E_{\parallel}$, nous définissons la fonction diélectrique longitudinale $\epsilon_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega)$ par:

$$D_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega) \equiv \epsilon_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega) E_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega). \quad (2.40)$$

Nous avons ainsi pour la composante parallèle de (2.39):

$$iqD_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega) = \rho^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.41a)$$

$$i\epsilon_0 q E_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega) = \rho^{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega). \quad (2.41b)$$

Le rapport entre (2.41a) et (2.41b) donne avec (2.40):

$$\frac{D_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega)}{\epsilon_0 E_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega)} = \frac{\epsilon_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega) E_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega)}{\epsilon_0 E_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega)} = \frac{\rho^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega)}{\rho^{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega)} = \frac{\rho^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega)}{\rho^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) + \rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega)}$$

d'où l'on tire

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega)} = 1 + \frac{\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega)}{\rho^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega)} \quad \text{ou} \quad \rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = -\rho^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) \left(1 - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega)}\right). \quad (2.42)$$

Nous avons ainsi une relation entre $\epsilon_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega)$ et la réponse linéaire $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega)$. Le plus souvent, $\epsilon_{\parallel} > \epsilon_0$ de sorte que la charge induite et la charge extérieure sont de signes opposés. Le cas contraire peut cependant se présenter, comme nous allons le voir. Dans la limite $\epsilon_{\parallel} \rightarrow \infty$, la charge induite compense exactement la charge extérieure et on dit que cette dernière est complètement écrantée. Avec l'équation de Poisson $\epsilon_0 \nabla^2 V = -\rho$, qui s'écrit dans l'espace de Fourier

$$q^2 \epsilon_0 V(\mathbf{q}, \omega) = \rho(\mathbf{q}, \omega), \quad (2.43)$$

nous pouvons réécrire (2.42) sous la forme

$$\boxed{V^{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{V^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega)}{\epsilon_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega)/\epsilon_0}}. \quad (2.44)$$

Dans un métal, la fonction diélectrique ϵ_{\parallel} a deux composantes, $\epsilon_{\parallel}^{\text{ion}}$ qui décrit la réponse du réseau de ions et $\epsilon_{\parallel}^{\text{el}}$ pour la réponse du gaz d'électrons. Nous allons développer une théorie simple pour chacun des deux termes, puis regrouper les résultats afin d'obtenir un modèle pour ϵ_{\parallel} .

2.6.1 Fonction diélectrique des électrons: approximation de Thomas-Fermi

Nous considérons un gaz d'électrons libres (sans interaction électron-électron), neutralisé par une densité de charge ionique ρ_{ion} . Nous plaçons ce système dans un potentiel extérieur V^{ext} , et nous cherchons la densité de charge induite et le potentiel total $V^{\text{tot}} = V^{\text{ext}} + V^{\text{ind}}$ où V^{ind} est dû aux charges électroniques induites. Pour cela, nous devons en principe résoudre l'équation de Schrödinger pour des électrons indépendants:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) - eV^{\text{tot}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.45)$$

avec $-e$ la charge de l'électron, et calculer la densité de charge totale en occupant tous les états à un électron dont l'énergie est inférieure à l'énergie de Fermi ϵ_F :

$$\rho^{\text{tot}}(\mathbf{r}) = \rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{ion}} - e \sum_{\epsilon_i < \epsilon_F} |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.46)$$

L'équation (2.45) est dite auto-cohérente car le potentiel V^{tot} dans lequel se meuvent les électrons tient compte de la charge induite et dépend donc des solutions ψ_i d'après (2.46).

L'approximation de Thomas-Fermi consiste à supposer que le potentiel total varie lentement dans l'espace, ou du moins lentement sur des distances de l'ordre de la longueur d'onde de Fermi $\sim 1/k_F$. Cette hypothèse nous permet de supposer que la densité d'états du système perturbé reste identique à la distribution d'équilibre $\mathcal{N}(\epsilon)$, mais elle est déplacée en énergie

et suit localement le potentiel total. Cela revient à dire que les états électroniques restent inchangés, mais leur énergie devient

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - eV^{\text{tot}}(\mathbf{r}),$$

et la densité d'états locale du système perturbé est donc $\mathcal{N}(\varepsilon + eV^{\text{tot}}(\mathbf{r}))$. Schématiquement, nous avons:

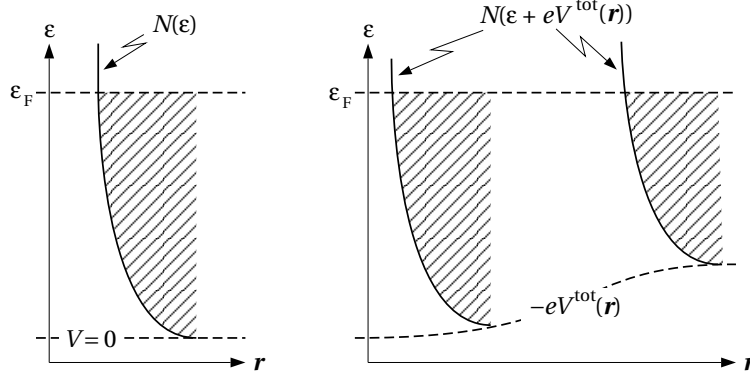


FIG. 2.2 – Approximation de Thomas-Fermi. Lorsque le potentiel varie lentement dans l'espace, la densité d'états est déplacée rigidement en énergie sans être déformée. Les surfaces hachurées donnent la densité électronique au point \mathbf{r} .

Dans le système non perturbé, la charge électronique totale est $\rho_{\text{él},0}^{\text{tot}} = -2e \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \mathcal{N}(\varepsilon) d\varepsilon$. Selon notre hypothèse, la charge électronique du système perturbé est

$$\rho_{\text{él}}^{\text{tot}}(\mathbf{r}) = -2e \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \mathcal{N}(\varepsilon + eV^{\text{tot}}(\mathbf{r})) d\varepsilon = -2e \int_{-\infty}^{\varepsilon_F + eV^{\text{tot}}(\mathbf{r})} \mathcal{N}(\varepsilon) d\varepsilon$$

Nous avons donc pour la charge électronique induite $\rho_{\text{él}}^{\text{ind}} = \rho_{\text{él}}^{\text{tot}} - \rho_{\text{él},0}^{\text{tot}}$:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{él}}^{\text{ind}}(\mathbf{r}) &= -2e \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_F + eV^{\text{tot}}(\mathbf{r})} \mathcal{N}(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= -2e^2 \mathcal{N}(\varepsilon_F) V^{\text{tot}}(\mathbf{r}) + \mathcal{O}\left(\frac{eV^{\text{tot}}}{\varepsilon_F}\right). \end{aligned}$$

Si l'on mesure les énergies depuis le niveau de Fermi ($\varepsilon_F \equiv 0$), et si le potentiel extérieur dépend du temps, il vient $\rho_{\text{él}}^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) \approx -2e^2 \mathcal{N}(0) V^{\text{tot}}(\mathbf{r}, t)$. Ceci s'écrit en espace de Fourier:

$$\rho_{\text{él}}^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = -2e^2 \mathcal{N}(0) V^{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega). \quad (2.47)$$

En utilisant (2.43) et le fait que $\rho_{\text{él},0}^{\text{tot}} = -\rho_{\text{ion}}$, nous avons $q^2 \epsilon_0 V^{\text{tot}} = \rho^{\text{tot}} = \rho^{\text{ext}} + \rho_{\text{ion}} + \rho_{\text{él}}^{\text{tot}} = \rho^{\text{ext}} + \rho_{\text{él}}^{\text{ind}}$, et (2.47) devient

$$q^2 \rho_{\text{él}}^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{2e^2 \mathcal{N}(0)}{\epsilon_0} (\rho^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) + \rho_{\text{él}}^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega)).$$

En définissant le vecteur d'onde de Thomas-Fermi k_{TF} par la formule

$$\boxed{k_{\text{TF}}^2 \equiv \frac{2e^2 \mathcal{N}(0)}{\epsilon_0}}$$

nous pouvons écrire:

$$\rho_{\text{él}}^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\rho^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega)}{1 + q^2/k_{\text{TF}}^2}. \quad (2.48)$$

Avec (2.42), on trouve finalement la fonction diélectrique des électrons dans l'approximation de Thomas-Fermi:

$$\frac{\epsilon_{\parallel}^{\text{él}}(\mathbf{q}, \omega)}{\epsilon_0} = 1 + \frac{k_{\text{TF}}^2}{q^2}. \quad (2.49)$$

Pour interpréter ce résultat, considérons le cas particulier d'une charge extérieure Ze positive et ponctuelle placée à l'origine:

$$\begin{aligned} \rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}) &= Ze\delta(\mathbf{r}), & V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) &= \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \\ \rho^{\text{ext}}(\mathbf{q}) &= Ze, & V^{\text{ext}}(\mathbf{q}) &= \frac{Ze}{\epsilon_0} \frac{1}{q^2}. \end{aligned}$$

Le potentiel $V^{\text{ext}}(\mathbf{q})$ diverge lorsque q tend vers zéro, ce qui traduit le fait que $V^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est à longue portée. (En effet, $V^{\text{ext}}(\mathbf{q} = 0) = \int V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$.) Cette charge positive est écrantée par les électrons voisins, de sorte que le potentiel total devient d'après (2.44) et (2.49):

$$V^{\text{tot}}(\mathbf{q}) = \frac{V^{\text{ext}}(\mathbf{q})}{1 + k_{\text{TF}}^2/q^2} = \frac{Ze}{\epsilon_0} \frac{1}{q^2 + k_{\text{TF}}^2}.$$

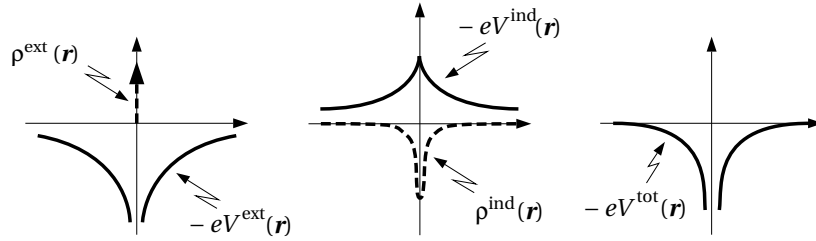


FIG. 2.3 – Ecrantage d'une charge ponctuelle positive placée à l'origine.

$V^{\text{tot}}(\mathbf{q})$ ne diverge pas lorsque q tend vers zéro, ce qui montre que le potentiel écranté est à courte portée. En effectuant la transformée de Fourier, on trouve:

$$V^{\text{tot}}(\mathbf{r}) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{-k_{\text{TF}}r}}{r}.$$

Ce type de potentiel est appelé *potentiel de Yukawa*. Le facteur exponentiel décrit l'écrantage, qui se fait sur une longueur de l'ordre de $1/k_{\text{TF}} \approx 1\text{Å}$ dans un métal.

2.6.2 Fonction diélectrique des ions: approximation du plasma

Les ions sont des particules très massives par rapport aux électrons et leur vitesse de déplacement est beaucoup plus faible que celle des électrons. Nous allons donc traiter les ions comme des particules classiques, dont la dynamique est gouvernée par l'équation de Newton:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{Ze}{M} \mathbf{E}, \quad (2.50)$$

où M et Ze sont la masse et la charge des ions supposés tous identiques. Le champ électrique auquel les ions sont soumis résulte d'une éventuelle charge extérieure ρ^{ext} ainsi que de la charge induite par le déplacement des ions eux-mêmes:

$$\epsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} = \rho^{\text{ext}} + \rho_{\text{ion}}^{\text{ind}}. \quad (2.51)$$

L'équation de continuité $\partial \rho_{\text{ion}}^{\text{ind}} / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$, qui exprime la conservation de la charge des ions, relie la charge induite au courant de charge ionique $\mathbf{j} = Zen\mathbf{v}$, où n est la densité moyenne de ions. Nous trouvons donc successivement, avec (2.50) et (2.51):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{\text{ion}}^{\text{ind}}}{\partial t} &= -Zen \nabla \cdot \mathbf{v} \\ \frac{\partial^2 \rho_{\text{ion}}^{\text{ind}}}{\partial t^2} &= -Zen \nabla \cdot \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} \approx -Zen \nabla \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{(Ze)^2 n}{M} \nabla \cdot \mathbf{E} \\ &= -\frac{(Ze)^2 n}{\epsilon_0 M} (\rho^{\text{ext}} + \rho_{\text{ion}}^{\text{ind}}) = -\Omega_{\text{P}}^2 (\rho^{\text{ext}} + \rho_{\text{ion}}^{\text{ind}}), \end{aligned}$$

où nous avons fait l'approximation $\partial \mathbf{v} / \partial t \approx d\mathbf{v} / dt$ valable pour des vitesses faibles (voir l'hydrodynamique des fluides) et introduit la *fréquence plasma* Ω_{P} :

$$\boxed{\Omega_{\text{P}} = Ze \sqrt{\frac{n}{\epsilon_0 M}}.}$$

Ω_{P} est la fréquence propre de vibration des ions. En effet, en l'absence de perturbation extérieure, on trouve pour $\rho_{\text{ion}}^{\text{ind}}(t)$ des solutions oscillantes de pulsation Ω_{P} , telles que tous les ions se déplacent en phase (d'où le nom de "plasma"). En espace de Fourier, il vient

$$\begin{aligned} -\omega^2 \rho_{\text{ion}}^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) &= -\Omega_{\text{P}}^2 (\rho^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) + \rho_{\text{ion}}^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega)) \\ \rho_{\text{ion}}^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) &= -\frac{\rho^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega)}{1 - \omega^2 / \Omega_{\text{P}}^2}. \end{aligned} \quad (2.52)$$

En utilisant (2.42) on trouve la fonction diélectrique des ions dans l'approximation du plasma:

$$\frac{\epsilon_{\parallel}^{\text{ion}}(\mathbf{q}, \omega)}{\epsilon_0} = 1 - \frac{\Omega_{\text{P}}^2}{\omega^2}. \quad (2.53)$$

2.6.3 Modèle de fonction diélectrique d'un solide

Dans les deux calculs précédents, nous avons supposé que les ions et les électrons écrantent indépendamment une charge extérieure, sans s'influencer mutuellement. En réalité, si les ions se déplacent, cela provoque une accumulation de charge qui est "vue" par les électrons comme une charge extérieure. La charge ionique induite va donc être écrantée par les électrons et réciproquement, la charge électronique induite est écrantée par les ions. Nous considérons donc que les charges extérieures $\rho_{\text{ion}}^{\text{ext}}$ et $\rho_{\text{él}}^{\text{ext}}$ "vues" respectivement par les ions et par les électrons sont

$$\rho_{\text{ion}}^{\text{ext}} = \rho^{\text{ext}} + \rho_{\text{él}}^{\text{ind}} \quad (2.54a)$$

$$\rho_{\text{él}}^{\text{ext}} = \rho^{\text{ext}} + \rho_{\text{ion}}^{\text{ind}}. \quad (2.54b)$$

D'autre part, nous avons vu (équations (2.48) et (2.52)) que les ions et les électrons écrantent "leur" charge extérieure selon:

$$\rho_{\text{ion}}^{\text{ind}} = \rho_{\text{ion}}^{\text{ext}} \beta_{\text{ion}}, \quad \beta_{\text{ion}}^{-1} = -(1 - \omega^2 / \Omega_{\text{P}}^2) \quad (2.55a)$$

$$\rho_{\text{él}}^{\text{ind}} = \rho_{\text{él}}^{\text{ext}} \beta_{\text{él}}, \quad \beta_{\text{él}}^{-1} = -(1 + q^2 / k_{\text{TF}}^2). \quad (2.55b)$$

Les équations (2.54) et (2.55) donnent 4 relations avec 4 inconnues, que l'on peut résoudre pour calculer la charge induite totale $\rho^{\text{ind}} = \rho_{\text{ion}}^{\text{ind}} + \rho_{\text{él}}^{\text{ind}}$ et déduire la fonction diélectrique selon (2.42). On a :

$$\begin{aligned}
\rho^{\text{ind}} &= \rho_{\text{ion}}^{\text{ext}} \beta_{\text{ion}} + \rho_{\text{él}}^{\text{ext}} \beta_{\text{él}} \\
&= (\rho^{\text{ext}} + \rho_{\text{él}}^{\text{ind}}) \beta_{\text{ion}} + (\rho^{\text{ext}} + \rho_{\text{ion}}^{\text{ind}}) \beta_{\text{él}} \\
&= (\rho^{\text{ext}} + \rho_{\text{él}}^{\text{ext}} \beta_{\text{él}}) \beta_{\text{ion}} + (\rho^{\text{ext}} + \rho_{\text{ion}}^{\text{ext}} \beta_{\text{ion}}) \beta_{\text{él}} \\
&= \rho^{\text{ext}} (\beta_{\text{ion}} + \beta_{\text{él}}) + \underbrace{(\rho_{\text{él}}^{\text{ext}} + \rho_{\text{ion}}^{\text{ext}})}_{2\rho^{\text{ext}} + \rho^{\text{ind}}} \beta_{\text{ion}} \beta_{\text{él}} \\
&= \rho^{\text{ext}} \frac{\beta_{\text{ion}}^{-1} + \beta_{\text{él}}^{-1} + 2}{\beta_{\text{ion}}^{-1} \beta_{\text{él}}^{-1} - 1} \\
1 + \frac{\rho^{\text{ind}}}{\rho^{\text{ext}}} &= \frac{\beta_{\text{ion}}^{-1} + \beta_{\text{él}}^{-1} + \beta_{\text{ion}}^{-1} \beta_{\text{él}}^{-1} + 1}{\beta_{\text{ion}}^{-1} \beta_{\text{él}}^{-1} - 1} = \frac{-\frac{\omega^2}{\Omega_{\text{P}}^2} \frac{q^2}{k_{\text{TF}}^2}}{-\frac{\omega^2}{\Omega_{\text{P}}^2} + \frac{q^2}{k_{\text{TF}}^2} - \frac{\omega^2}{\Omega_{\text{P}}^2} \frac{q^2}{k_{\text{TF}}^2}} \\
&= \frac{1}{1 + \frac{k_{\text{TF}}^2}{q^2} - \frac{\Omega_{\text{P}}^2}{\omega^2}} \equiv \frac{\epsilon_0}{\epsilon_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega)}.
\end{aligned}$$

Dans le cadre des approximations de ce paragraphe, la fonction diélectrique d'un solide est donc finalement

$$\boxed{\frac{\epsilon_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega)}{\epsilon_0} = 1 + \frac{k_{\text{TF}}^2}{q^2} - \frac{\Omega_{\text{P}}^2}{\omega^2}}.$$

Pour le potentiel total, nous avons d'après (2.44) :

$$V^{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{V^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega)}{1 + \frac{k_{\text{TF}}^2}{q^2} - \frac{\Omega_{\text{P}}^2}{\omega^2}}.$$

Pour des fréquences $\omega \gg \Omega_{\text{P}}$, le rapport $\frac{\Omega_{\text{P}}^2}{\omega^2}$ devient négligeable et les ions n'ont pas d'influence sur l'écrantage. Par contre, pour des basses fréquences ce terme peut devenir important et le dénominateur peut devenir négatif. Ainsi, un potentiel extérieur répulsif peut être transformé en un potentiel attractif en raison de l'écrantage des ions. Ce mécanisme est à l'origine de la supraconductivité dans les métaux : à basse température, les ions sont capables de générer une attraction entre les électrons suffisante pour que ces derniers forment des paires de Cooper qui condensent dans l'état supraconducteur.

Nous avons jusqu'ici discuté de la réponse du système à un potentiel extérieur. Si nous considérons cependant le potentiel de Coulomb *entre* deux électrons du système, nous pouvons supposer que ce potentiel de Coulomb va être modifié par la présence de tous les autres électrons, et écrire approximativement

$$V(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \longrightarrow \quad \mathcal{V}(\mathbf{r})$$

où $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ est le potentiel écranté. Dans l'espace de Fourier, cela s'écrit

$$V(\mathbf{q}) = \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2} \quad \longrightarrow \quad \mathcal{V}(\mathbf{q}) = \frac{e^2}{\epsilon_{\parallel}^{\text{él}}(\mathbf{q}, \omega) q^2}.$$

Dans ce cas, nous avons tenu compte *approximativement* du problème à N -corps par la fonction diélectrique. Ainsi, l'interaction entre électrons peut devenir *attractive* pour certaines valeurs de \mathbf{q} et ω , et donner lieu à la supraconductivité même en l'absence de phonons.

Nous verrons plus tard comment donner une formulation rigoureuse de l'interprétation diélectrique du problème à N -corps, et surtout quelle est la nature de l'approximation faite.

REFERENCES POUR LE CHAPITRE 2

Théorie de la réponse linéaire

P. M. CHAIKIN AND T. C. LUBENSKY, *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995), p. 390.

Fonction diélectrique

N. W. ASHKROFT AND N. D. MERMIN, *Solid State Physics* (Saunders, Orlando, 1976), p. 337.
D. PINES AND P. NOZIÈRES, *The Theory of Quantum Liquids* (Benjamin, New York, 1966).

CHAPITRE 3

Bases de la théorie du problème à N -corps

3.1 Formalisme de la deuxième quantification

Le formalisme de la deuxième quantification permet de décrire de façon élégante et économique un système physique contenant un grand nombre (éventuellement indéterminé) de particules. Nous supposons connu le système quantique formé d'une seule de ces particules, en d'autres termes nous supposons donné:

- 1) l'espace \mathcal{H}_1 des états de la particule;
- 2) le produit scalaire $\langle \varphi | \psi \rangle$ dans \mathcal{H}_1 ;
- 3) l'opérateur unitaire $U_t = e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}$ décrivant l'évolution de la particule;
- 4) les observables $\mathbf{P}, \mathbf{L}, \dots$ correspondant à la quantité de mouvement, au moment cinétique, ...

La "seconde quantification" est un formalisme permettant de construire automatiquement, à partir de ces données, les grandeurs correspondantes relatives au système composé d'un nombre *indéterminé* d'exemplaires de cette particule. Nous commencerons par le cas des bosons.

Supposons d'abord que les particules sont *discernables*. L'espace des états du système composé d'*exactement* n particules est donné par le produit tensoriel de n espaces \mathcal{H}_1 :

$$\mathcal{H}_1^{\otimes n} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_1. \quad (3.1)$$

Ces états s'obtiennent par combinaisons linéaires de vecteurs de la forme

$$|\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n\rangle \quad \varphi_i \in \mathcal{H}_1. \quad (3.2)$$

Un tel vecteur représente l'état du système où la première particule est dans l'état φ_1 , la deuxième dans l'état φ_2 , ..., la $n^{\text{ème}}$ dans l'état φ_n . Le produit scalaire dans $\mathcal{H}_1^{\otimes n}$ est défini par linéarité à partir de la formule:

$$\langle \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n | \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n \rangle = \langle \varphi_1 | \psi_1 \rangle \langle \varphi_2 | \psi_2 \rangle \dots \langle \varphi_n | \psi_n \rangle. \quad (3.3)$$

A chaque base de \mathcal{H}_1 correspond une base dans $\mathcal{H}_1^{\otimes n}$. En effet, si une famille de vecteurs orthonormés u_i engendre \mathcal{H}_1 , l'ensemble des vecteurs

$$|u_{i_1}, u_{i_2}, \dots, u_{i_n}\rangle \quad (3.4)$$

forme une base orthonormale de $\mathcal{H}_1^{\otimes n}$.

Si le nombre de particules du système est indéterminé, les états s'obtiennent par superposition d'états correspondant à chaque valeur possible de n . L'espace des états est la somme directe de tous les $\mathcal{H}_1^{\otimes n}$:

$$\mathcal{H} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{H}_1^{\otimes n}. \quad (3.5)$$

L'espace \mathcal{H} est défini par ses sous-espaces orthogonaux $\mathcal{H}_1^{\otimes n}$. En d'autres termes, si nous notons $|\varphi^{(n)}\rangle$ un vecteur quelconque de $\mathcal{H}_1^{\otimes n}$, un vecteur de \mathcal{H} est défini par une série

$$|\varphi^{(0)}\rangle + |\varphi^{(1)}\rangle + \dots + |\varphi^{(n)}\rangle + \dots \quad (3.6)$$

et le produit scalaire de ce vecteur par un autre, $|\psi^{(0)}\rangle + |\psi^{(1)}\rangle + \dots + |\psi^{(n)}\rangle + \dots$, est donné par la somme

$$\sum_{n=0}^{\infty} \langle \varphi^{(n)} | \psi^{(n)} \rangle \quad (3.7)$$

où les $\langle \varphi^{(n)} | \psi^{(n)} \rangle$ sont calculés par la formule (3.3).

Dans la notation de la formule (3.4), la famille des vecteurs de la forme

$$|\emptyset\rangle, |u_{i_1}\rangle, |u_{j_1}, u_{j_2}\rangle, \dots, |u_{l_1}, u_{l_2}, \dots, u_{l_n}\rangle, \dots \quad (3.8)$$

est une base orthonormale de \mathcal{H} . Pour définir un opérateur dans \mathcal{H} , il suffit de le définir pour une famille de vecteurs qui, par combinaisons linéaires, engendrent tout \mathcal{H} , par exemple une base.

On sait que les particules identiques sont indiscernables et que le vecteur d'état d'une assemblée de particules identiques est soit totalement symétrique (bosons) soit totalement antisymétrique (fermions). Commençons par le cas des bosons.

3.1.1 Bosons

Introduisons un opérateur de symétrisation \mathcal{S} défini par

$$\mathcal{S}|\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N\rangle = \sqrt{\frac{1}{N!N_1! \dots N_l!}} \sum_{\mathcal{P}} |\varphi_{i_1}, \dots, \varphi_{i_N}\rangle \quad (3.9)$$

où les φ_i sont choisis parmi les u_k de la base (3.4) et où la somme se fait sur les $N!$ permutations des $\varphi_{i_1}, \dots, \varphi_{i_N}$. (L'action de \mathcal{S} sur un vecteur quelconque est précisée en définissant l'opérateur \mathcal{S} comme opérateur linéaire.) N_k est le nombre de fois que la fonction u_k apparaît parmi les φ_i , i.e. le nombre de particules dans l'état u_k .

L'espace vectoriel $\mathcal{S}\mathcal{H}$ est un sous-espace de \mathcal{H} : l'espace de Fock. Les vecteurs (3.9) forment une base de cet espace. On peut les caractériser par la suite des nombres N_k et écrire

$$|\phi\rangle = \mathcal{S}|\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N\rangle \equiv |N_1, N_2, \dots, N_l\rangle. \quad (3.10)$$

Il est clair que cette série de variables caractérise entièrement $|\phi\rangle$.

Nous définissons maintenant un opérateur a_i^\dagger dans $\mathcal{S}\mathcal{H}$ par

$$a_i^\dagger |\phi\rangle = \sqrt{N_i + 1} |\phi'\rangle \quad (3.11)$$

où $|\phi'\rangle = |N_1, \dots, N_i + 1, \dots, N_l\rangle$. a_i^\dagger crée une particule dans l'état u_i . De même, nous définissons

$$a_i |\phi\rangle = \sqrt{N_i} |\phi''\rangle \quad (3.12)$$

où $|\phi''\rangle = |N_1, \dots, N_i - 1, \dots, N_l\rangle$. On peut montrer facilement à partir de ces définitions que a_i^\dagger et a_i sont les adjoints l'un de l'autre. On peut aussi vérifier directement les relations

$$\boxed{[a_i, a_j] = 0, \quad [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0, \quad [a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij} \mathbb{1}} \quad (3.13)$$

en montrant qu'elles sont valables si on en prend les éléments de matrice entre tous les états $|\phi\rangle$ possibles. On voit aussi directement à partir des définitions que

$$a_i^\dagger a_i |\phi\rangle = N_i |\phi\rangle \quad \text{et} \quad a_i a_i^\dagger |\phi\rangle = (N_i + 1) |\phi\rangle, \quad (3.14)$$

ce qui démontre d'ailleurs les relations de commutation (3.13) pour $i = j$. Nous introduisons par conséquent l'opérateur

$$\boxed{n_i = a_i^\dagger a_i} \quad (3.15)$$

qui est interprété comme l'opérateur du nombre de particules. L'opérateur du nombre total de particules est alors

$$\mathcal{N} = \sum_i n_i = \sum_i a_i^\dagger a_i. \quad (3.16)$$

Les opérateurs a_i et a_i^\dagger sont parfaitement bien définis si la fonction $u_i(x)$ correspondante est normalisable et suffisamment régulière. On peut cependant étendre la définition à des cas plus généraux, mais nous ne traiterons pas de cette extension ici. Par exemple, l'indice i sera parfois sans autre considéré comme indice continu. On remplacera alors la somme par une intégrale et le symbole de Kronecker par une fonction δ .

Par exemple, nous serons amenés à utiliser les fonctions de base $\langle x' | u_i \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, c'est-à-dire que $|u_i\rangle$ est l'état d'une particule se trouvant au point \mathbf{r} . Dans ce cas, on écrit habituellement

$$a_i^\dagger \rightarrow \psi^\dagger(\mathbf{r}), \quad a_i \rightarrow \psi(\mathbf{r}),$$

$$\psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}), \quad \mathcal{N} = \int d\mathbf{r} \psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}), \quad (3.17)$$

$$[\psi^\dagger(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r}')] = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad \text{etc.} \quad (3.18)$$

où $\rho(\mathbf{r})$ est le nombre de particules au point \mathbf{r} .

Si l'on veut passer d'une base a_i^\dagger à une base b_j^\dagger telle que

$$b_j^\dagger = \sum_i U_{ji} a_i^\dagger, \quad (3.19)$$

il est facile de voir que les relations de commutation sont préservées si et seulement si U est unitaire. Multipliant alors (3.19) par $|\emptyset\rangle$ (le vide), nous obtenons $b_j^\dagger |\emptyset\rangle \equiv |v_j\rangle = \sum_i U_{ji} |u_i\rangle$, d'où $U_{ji} = \langle u_i | v_j \rangle$ et donc

$$b_j^\dagger = \sum_i \langle u_i | v_j \rangle a_i^\dagger. \quad (3.20)$$

En particulier, si $b_j^\dagger \equiv \psi^\dagger(\mathbf{r})$, alors $a_i^\dagger = \int d\mathbf{r} \langle \mathbf{r} | u_i \rangle \psi^\dagger(\mathbf{r})$. Mais $\langle \mathbf{r} | u_i \rangle$ est la fonction d'onde de u_i , donc

$$a_i^\dagger = \int d\mathbf{r} u_i(\mathbf{r}) \psi^\dagger(\mathbf{r}). \quad (3.21)$$

De même, $a_i = \int d\mathbf{r} u_i^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})$ et

$$\psi^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_i u_i^*(\mathbf{r}) a_i^\dagger, \quad \psi(\mathbf{r}) = \sum_i u_i(\mathbf{r}) a_i. \quad (3.22)$$

Par exemple nous pouvons choisir les fonctions d'onde $u_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ où

$$\mathbf{k} = 2\pi(n_1, n_2, n_3), \quad n_i \in \mathbb{N}. \quad (3.23)$$

Les $u_{\mathbf{k}}$ sont les fonctions propres à une particule libre dans un volume cubique de grandeur unité avec des conditions aux limites périodiques. (Ces conditions aux limites sont définies en s'imaginant que des volumes cubiques unités se juxtaposent jusqu'à l'infini et que les fonctions d'onde sont périodiques selon cette structure. Nous avons bien $e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{L})} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ si $\mathbf{L} = (1, 0, 0)$ par exemple.) Nous avons alors

$$a_{\mathbf{k}}^\dagger = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi^\dagger(\mathbf{r}), \quad a_{\mathbf{k}} = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}). \quad (3.24)$$

Désormais nous réserverons l'indice \mathbf{k} pour cette base particulière d'un système particulier. S'il s'agit de particules avec spin, nous écrivons $a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$.

Les opérateurs du système de particules s'écrivent très simplement à l'aide des opérateurs définis en (3.11) et (3.12). On distingue les opérateurs à une, deux, \dots , n particules.

3.1.2 Opérateurs à une particule

Dans la formulation ordinaire de la mécanique quantique, ils sont de la forme

$$\mathcal{O}_1 = \sum_i \mathcal{O}_{(1)}(\xi_i) \quad (3.25)$$

où ξ_i représente toutes les variables dynamiques de la particule i et la somme est faite sur toutes les particules. En deuxième quantification, \mathcal{O}_1 s'écrit:

$$\mathcal{O}_1 = \sum_{ij} \langle u_i | \mathcal{O}_{(1)} | u_j \rangle a_i^\dagger a_j. \quad (3.26)$$

La somme se fait maintenant sur les *états*, de sorte qu'en (3.26) il n'est pas nécessaire de spécifier le nombre de particules. Pour démontrer l'équivalence des formules (3.25) et (3.26) il faut démontrer que tous les éléments de matrice dans l'espace de Fock sont identiques.

Dans les cas que nous rencontrerons,

$$\langle u_i | \mathcal{O}_{(1)} | u_j \rangle = \sum_s \int d\mathbf{r} u_i^*(\mathbf{r}, s) \mathcal{O}_{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \boldsymbol{\sigma}) u_j(\mathbf{r}, s) \quad (3.27)$$

où s est la coordonnée de spin, \mathbf{p} est l'opérateur impulsion et $\boldsymbol{\sigma}$ l'opérateur de spin.

Energie cinétique. — L'énergie cinétique d'une particule de masse m s'écrit $\mathcal{O}_{(1)}(\xi_i) = \mathbf{p}_i^2/2m$ de sorte que l'énergie cinétique de N particules identiques est

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{E}_{\text{cin}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = \frac{1}{2m} \sum_{ij} \langle u_i | \mathbf{p}^2 | u_j \rangle a_i^\dagger a_j. \quad (3.28)$$

Dans la base $a_{\mathbf{k}}^\dagger$ définie en (3.24):

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}. \quad (3.29)$$

En effet, nous avons

$$\langle u_{\mathbf{k}'} | \mathbf{p}^2 | u_{\mathbf{k}} \rangle = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} (-i\hbar \nabla_{\mathbf{r}})^2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = -\hbar^2 (i\mathbf{k})^2 \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \hbar^2 k^2 \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$$

Quantité de mouvement. — Pour la quantité de mouvement, nous avons $\mathcal{O}_{(1)}(\xi_i) = \mathbf{p}_i$ et la quantité de mouvement totale est donc

$$\mathbf{P} = \sum_{ij} \langle u_i | \mathbf{p} | u_j \rangle a_i^\dagger a_j = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \mathbf{k} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}. \quad (3.30)$$

Courant. — Le courant de particules est $\mathbf{J} = \sum_{ij} \langle u_i | \mathbf{j} | u_j \rangle a_i^\dagger a_j$ avec

$$\langle u_i | \mathbf{j} | u_j \rangle = \frac{i}{2m} \int d\mathbf{r} [u_j(\mathbf{r}) \nabla u_i^*(\mathbf{r}) - u_i^*(\mathbf{r}) \nabla u_j(\mathbf{r})], \quad (3.31)$$

d'où

$$\mathbf{J} = \frac{i}{2m} \int d\mathbf{r} \sum_{ij} [u_j(\mathbf{r}) \nabla u_i^*(\mathbf{r}) - u_i^*(\mathbf{r}) \nabla u_j(\mathbf{r})] a_i^\dagger a_j. \quad (3.32)$$

Nous pouvons donc interpréter

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{i}{2m} \sum_{ij} [u_j(\mathbf{r}) \nabla u_i^*(\mathbf{r}) - u_i^*(\mathbf{r}) \nabla u_j(\mathbf{r})] a_i^\dagger a_j \quad (3.33)$$

comme la densité de courant.

Densité de particules. — Nous avons vu en (3.17) que $\rho(\mathbf{r}) = \psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$. De (3.22) nous trouvons

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{ij} u_i^*(\mathbf{r}) u_j(\mathbf{r}) a_i^\dagger a_j. \quad (3.34)$$

Définissons

$$\rho(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) = \sum_{ij} \left(\int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} u_i^*(\mathbf{r}) u_j(\mathbf{r}) \right) a_i^\dagger a_j. \quad (3.35)$$

Pour la base (3.24), il vient

$$\rho(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}. \quad (3.36)$$

3.1.3 Opérateurs à deux particules

Dans la formulation ordinaire, il s'écrivent

$$\mathcal{O}_2 = \sum_{ij} \mathcal{O}_{(2)}(\xi_i, \xi_j) \quad (3.37)$$

où la somme se fait sur toutes les paires de particules. En deuxième quantification, on écrit

$$\boxed{\mathcal{O}_2 = \sum_{ijmn} \langle u_i u_j | \mathcal{O}_{(2)} | u_m u_n \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_n a_m.} \quad (3.38)$$

(Noter l'inversion des indices n et m .) La formule correspondant à (3.27) est alors

$$\langle u_i u_j | \mathcal{O}_{(2)} | u_m u_n \rangle = \sum_{ss'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' u_i^*(\mathbf{r}, s) u_j^*(\mathbf{r}', s') \mathcal{O}_{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \boldsymbol{\sigma}; \mathbf{r}', \mathbf{p}', \boldsymbol{\sigma}') u_m(\mathbf{r}, s) u_n(\mathbf{r}', s'). \quad (3.39)$$

Considérons par exemple l'interaction de Coulomb pour des électrons avec spin:

$$\mathcal{H}_{\text{Cb}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

avec $V(r) = e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$. Dans la représentation en ondes planes, l'élément de matrice à calculer est

$$\begin{aligned} & \langle u_{\mathbf{k}'_1\sigma'_1} u_{\mathbf{k}'_2\sigma'_2} | V | u_{\mathbf{k}_1\sigma_1} u_{\mathbf{k}_2\sigma_2} \rangle \\ &= \sum_{ss'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \delta_{\sigma'_1 s} e^{-i\mathbf{k}'_1 \cdot \mathbf{r}} \delta_{\sigma'_2 s'} e^{-i\mathbf{k}'_2 \cdot \mathbf{r}'} V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \delta_{\sigma_1 s} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} \delta_{\sigma_2 s'} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}'} \\ &= \delta_{\sigma_1\sigma'_1} \delta_{\sigma_2\sigma'_2} \underbrace{\int d\mathbf{r}'' V(|\mathbf{r}''|) e^{-i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_2) \cdot \mathbf{r}''}}_{V(|\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_2|)} \underbrace{\int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_2) \cdot \mathbf{r}}}_{\delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2}} \end{aligned}$$

avec $V(\mathbf{q}) = e^2/(\epsilon_0 q^2)$ la transformée de Fourier de $V(\mathbf{r})$. L'expression de \mathcal{H}_{Cb} en deuxième quantification est donc:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{Cb}} &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1\sigma_1 \mathbf{k}_2\sigma_2 \\ \mathbf{k}'_1\sigma'_1 \mathbf{k}'_2\sigma'_2}} \delta_{\sigma_1\sigma'_1} \delta_{\sigma_2\sigma'_2} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2} V(|\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_2|) a_{\mathbf{k}'_1\sigma'_1}^\dagger a_{\mathbf{k}'_2\sigma'_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_2\sigma_2} a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{q} \\ \sigma_1 \sigma_2}} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, \sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, \sigma_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_2\sigma_2} a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}. \end{aligned} \quad (3.40)$$

On peut également montrer pour les cas simples $\mathcal{O}_{(1)} = \mathbf{p}_i^2/2m$ et $\mathcal{O}_{(2)} = V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ que

$$\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \int d\mathbf{r} \psi^\dagger(\mathbf{r}) \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \psi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi^\dagger(\mathbf{r}') V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}'). \quad (3.41)$$

Cette formule explique historiquement l'expression folklorique "deuxième quantification": il semble en effet que nous calculons des éléments de matrice en transformant les fonctions d'onde en opérateurs.

La formule (3.38) se prouve comme (3.26) en montrant que les éléments de matrice de (3.37) et (3.38) sont identiques pour tous les états de l'espace de Fock. Ces calculs sont simples mais ennuyeux et ne seront pas reproduits ici.

3.1.4 Fermions

Pour les particules obéissant au principe d'exclusion de Pauli, les fonctions d'onde sont totalement antisymétriques. Nous définissons par conséquent un opérateur d'antisymétrisation

$$\mathcal{A}|\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{P}} |\varphi_{i_1}, \dots, \varphi_{i_N}\rangle \quad (3.42)$$

où $(-1)^{\mathcal{P}}$ est la signature de la permutation. La fonction d'onde $\langle x_1, \dots, x_N | \mathcal{A} | \varphi_{i_1}, \dots, \varphi_{i_N} \rangle$ est le déterminant

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \cdots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \cdots & \varphi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \cdots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix}. \quad (3.43)$$

De nouveau, nous pouvons définir un espace de Fock. Mais puisqu'un déterminant est nul lorsque deux colonnes sont identiques, les seuls états possibles sont $|\phi\rangle = |N_1, \dots, N_i, \dots\rangle$ avec $N_i = 0$ ou $N_i = 1$ pour tous les i . C'est le principe d'exclusion. Le signe de $|\phi\rangle$ n'est pas déterminé de façon univoque. Il faut en principe se fixer une règle en ordonnant les u_i . La convention adoptée peut être quelconque et la cohérence des calculs est automatiquement assurée par les relations suivantes:

$$a_i^\dagger a_i |\phi\rangle = N_i |\phi\rangle \quad \text{et} \quad a_i a_i^\dagger |\phi\rangle = (1 - N_i) |\phi\rangle, \quad (3.44)$$

au lieu de (3.14). Nous introduisons à nouveau l'opérateur nombre de particules

$$n_i = a_i^\dagger a_i. \quad (3.45)$$

Les relations (3.13) sont remplacées par

$$\boxed{[a_i, a_j]_+ = 0, \quad [a_i^\dagger, a_j^\dagger]_+ = 0, \quad [a_i, a_j^\dagger]_+ = \delta_{ij} \mathbb{1}} \quad (3.46)$$

avec $[A, B]_+ = AB + BA$. Toutes les autres formules, en particulier (3.21), (3.22), (3.24), (3.26) et (3.38) restent valables (attention à l'ordre des opérateurs).

3.2 Méthode de la fonction de Green

Dans le Chapitre 2, nous avons vu [éq. (2.23)] que la susceptibilité s'exprime à l'aide du commutateur retardé $\langle\langle [\mathcal{A}_i(\mathbf{r}, t), \mathcal{A}_j(\mathbf{r}', t')] \rangle\rangle \theta(t - t')$. Ce commutateur retardé mesure la corrélation entre $\mathcal{A}_i(\mathbf{r}, t)$ et $\mathcal{A}_j(\mathbf{r}', t')$. Nous parlons de commutateur retardé, car la fonction de Heaviside assure que l'effet \mathcal{A}_i au temps t ne dépend de la cause \mathcal{A}_j qu'à des temps t' antérieurs à t .

La *fonction de Green à 1-particule* est définie de façon analogue par:¹

$$\boxed{G(\mathbf{r}, \sigma, t; \mathbf{r}', \sigma', t') = -\frac{i}{\hbar} \langle\langle T\{\psi_\sigma(\mathbf{r}, t)\psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}', t')\}\rangle\rangle} \quad (3.47)$$

où T est l'opérateur d'ordre chronologique, c'est-à-dire:

$$T\{A(t)B(t')\} = \begin{cases} A(t)B(t') & \text{si } t > t' \\ \mp B(t')A(t) & \text{si } t \leq t'; \end{cases} \quad (3.48)$$

le signe $- (+)$ s'applique lorsque les opérateurs A et B sont des opérateurs fermioniques (bosoniques). Dans un système invariant par translation dans l'espace et dans le temps et non magnétique (les spins \uparrow et \downarrow se comportent de façon indépendante), il suffit de considérer la fonction de Green

$$G_\sigma(\mathbf{r}, t) = -\frac{i}{\hbar} \langle\langle T\{\psi_\sigma(\mathbf{r}, t)\psi_\sigma^\dagger(0, 0)\}\rangle\rangle.$$

La plupart du temps, nous travaillerons dans l'espace réciproque avec la fonction de Green transformée:

$$\boxed{G_{\mathbf{k}\sigma}(t) = -\frac{i}{\hbar} \langle\langle T\{a_{\mathbf{k}\sigma}(t)a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0)\}\rangle\rangle}. \quad (3.49)$$

A température nulle, la moyenne thermique [éq. (1.3)] se réduit à la moyenne quantique dans l'état fondamental [éq. (1.2)]. Donc, nous avons pour la fonction de Green à $T = 0$:

$$G_{\mathbf{k}\sigma}(t) = -\frac{i}{\hbar} \langle\psi_0|T\{a_{\mathbf{k}\sigma}(t)a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger\}|\psi_0\rangle \quad (3.50)$$

1. Cette fonction est discontinue pour $t = t'$ [voir par exemple éq. (3.52)].

où $|\psi_0\rangle$ est l'état fondamental normalisé du système. L'opérateur $a_{\mathbf{k}\sigma}(t)$ est donné dans la représentation de Heisenberg par $a_{\mathbf{k}\sigma}(t) = e^{i\mathcal{H}t/\hbar} a_{\mathbf{k}\sigma} e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}$, de sorte que nous avons à température nulle:

$$G_{\mathbf{k}\sigma}(t) = -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_0 | T \{ e^{i\mathcal{H}t/\hbar} a_{\mathbf{k}\sigma} e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \} | \psi_0 \rangle.$$

3.2.1 Fonction de Green des électrons libres

Considérons le cas le plus simple, celui des électrons libres. Nous avons pour l'Hamiltonien \mathcal{H} :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \varepsilon_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}$$

où $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ selon (3.29). Dans la représentation de Heisenberg, nous obtenons d'après (2.10):

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_{\mathbf{k}\sigma}(t) = [a_{\mathbf{k}\sigma}(t), \mathcal{H}_0] \equiv e^{i\mathcal{H}t/\hbar} [a_{\mathbf{k}\sigma}, \mathcal{H}_0] e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}.$$

Pour évaluer le commutateur, nous devons calculer $[a_{\mathbf{k}\sigma}, a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}]$. En utilisant les règles d'anticommuation des a et a^\dagger , nous trouvons successivement

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} &= (\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1} \delta_{\sigma\sigma_1} - a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma}) a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \\ &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1} \delta_{\sigma\sigma_1} a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} + a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} a_{\mathbf{k}\sigma} \\ [a_{\mathbf{k}\sigma}, a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}] &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1} \delta_{\sigma\sigma_1} a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \\ [a_{\mathbf{k}\sigma}(t), \mathcal{H}_0] &= \sum_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \varepsilon_{\mathbf{k}_1} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1} \delta_{\sigma\sigma_1} a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}(t) = \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}(t). \end{aligned} \quad (3.51)$$

Nous avons alors pour l'opérateur $a_{\mathbf{k}\sigma}(t)$:

$$\frac{d}{dt} a_{\mathbf{k}\sigma}(t) = -\frac{i\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar} a_{\mathbf{k}\sigma}(t) \implies a_{\mathbf{k}\sigma}(t) = e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}}t/\hbar} a_{\mathbf{k}\sigma}$$

Ainsi, à température nulle, nous avons à partir de (3.50):

$$\begin{aligned} G_{\mathbf{k}\sigma}^0(t) &= \begin{cases} -\frac{i}{\hbar} e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}}t/\hbar} \langle \psi_0 | a_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger | \psi_0 \rangle & \text{si } t > 0 \\ \frac{i}{\hbar} e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}}t/\hbar} \langle \psi_0 | a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} | \psi_0 \rangle & \text{si } t \leq 0, \end{cases} \\ &= -\frac{i}{\hbar} e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}}t/\hbar} \left[\langle \psi_0 | a_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger | \psi_0 \rangle \theta(t) - \langle \psi_0 | a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} | \psi_0 \rangle \theta(-t) \right] \end{aligned}$$

où nous avons explicité la dépendance en temps introduite par l'opérateur T . L'opérateur $a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma}$ correspond selon la formule (3.45) à l'opérateur $n_{\mathbf{k}\sigma}$ qui donne le nombre de particules dans l'état (\mathbf{k}, σ) , et les règles d'anticommuation impliquent $a_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger = \mathbb{1} - n_{\mathbf{k}\sigma}$. Pour des électrons (fermions) libres, la valeur moyenne de $n_{\mathbf{k}\sigma}$ dans l'état fondamental vaut $\langle \psi_0 | n_{\mathbf{k}\sigma} | \psi_0 \rangle = f_{\mathbf{k}}$, où $f_{\mathbf{k}}$ est la fonction de Fermi, i.e. $f_{\mathbf{k}} = 1$ pour $k \leq k_F$ et $f_{\mathbf{k}} = 0$ pour $k > k_F$, et nous trouvons le résultat

$$G_{\mathbf{k}\sigma}^0(t) = -\frac{i}{\hbar} e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}}t/\hbar} [(1 - f_{\mathbf{k}})\theta(t) - f_{\mathbf{k}}\theta(-t)]. \quad (3.52)$$

On peut remarquer que $G_{\mathbf{k}\sigma}^0(0^+) - G_{\mathbf{k}\sigma}^0(0^-) = -i/\hbar$ — ce qui signifie que la fonction $G_{\mathbf{k}\sigma}^0$ est discontinue en $t = 0$ — et qu'elle oscille avec une pulsation $\omega_{\mathbf{k}} = \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar}$.

Par un calcul suivant la méthode des résidus analogue à celui de la page 23, nous obtenons la transformée de Fourier de G :

$$G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega) = \frac{e^{i\omega\delta}}{\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\delta_{\mathbf{k}}} \quad (3.53)$$

où $\delta = 0^+$, $\delta_{\mathbf{k}} = 0^-$ si $k < k_F$ et $\delta_{\mathbf{k}} = 0^+$ si $k > k_F$. Par rapport au résultat de la page 23, il y a une petite différence avec le facteur $e^{i\omega\delta}$. Lorsqu'il n'y a pas d'ambiguïté ce facteur n'est pas noté. Il est important uniquement pour préciser la valeur de $G^0(t)$ pour $t = 0$ (voir éq. 3.48).

3.2.2 Représentation spectrale (ou de Lehman) de la fonction de Green

Introduisons les états propres $|m\rangle$ et $|m'\rangle$ de l'Hamiltonien \mathcal{H} dans un système respectivement de $N + 1$ et $N - 1$ particules. Nous avons donc $\mathcal{H}|m\rangle = E_m^{N+1}|m\rangle$ et $\mathcal{H}|m'\rangle = E_{m'}^{N-1}|m'\rangle$, où E_m^{N+1} et $E_{m'}^{N-1}$ sont les énergies d'états à $N + 1$ et $N - 1$ particules. Dans l'état fondamental à $N + 1$, N et $N - 1$ particules, l'énergie est E_0^{N+1} , E_0^N et E_0^{N-1} . En utilisant les relations de fermeture qui reviennent à $\sum_m |m\rangle\langle m| = \sum_{m'} |m'\rangle\langle m'| = \mathbb{1}$, nous pouvons réécrire la fonction de Green à température nulle (nous négligeons de noter le spin dans ce paragraphe):

$$G_{\mathbf{k}}(t) = \begin{cases} -\frac{i}{\hbar} \sum_m \langle \psi_0 | e^{i\mathcal{H}t/\hbar} a_{\mathbf{k}} e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} | m \rangle \langle m | a_{\mathbf{k}}^\dagger | \psi_0 \rangle & t > 0 \\ \frac{i}{\hbar} \sum_{m'} \langle \psi_0 | a_{\mathbf{k}}^\dagger | m' \rangle \langle m' | e^{i\mathcal{H}t/\hbar} a_{\mathbf{k}} e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} | \psi_0 \rangle & t \leq 0. \end{cases}$$

Nous avons les relations $\langle \psi_0 | e^{i\mathcal{H}t/\hbar} = e^{iE_0^N t/\hbar} \langle \psi_0 |$, $e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} | m \rangle = e^{-iE_m^{N+1} t/\hbar} | m \rangle$ et $\langle m' | e^{i\mathcal{H}t/\hbar} = e^{iE_{m'}^{N-1} t/\hbar} \langle m' |$, et donc

$$G_{\mathbf{k}}(t) = \begin{cases} -\frac{i}{\hbar} \sum_m |\langle m | a_{\mathbf{k}}^\dagger | \psi_0 \rangle|^2 e^{i(E_0^N - E_m^{N+1})t/\hbar} & t > 0 \\ \frac{i}{\hbar} \sum_{m'} |\langle m' | a_{\mathbf{k}} | \psi_0 \rangle|^2 e^{i(E_{m'}^{N-1} - E_0^N)t/\hbar} & t \leq 0. \end{cases}$$

Lorsque N est très grand, nous pouvons considérer que les potentiels chimiques des systèmes à N et $N - 1$ particules sont égaux, et donc

$$E_0^{N+1} - E_0^N \approx E_0^N - E_0^{N-1} \approx \frac{\partial E}{\partial N} = \mu.$$

De plus, nous introduisons les énergies d'excitation des systèmes à $N + 1$ et $N - 1$ particules,

$$\begin{aligned} E_m^{N+1} - E_0^{N+1} &= \varepsilon_m^{N+1} > 0 \\ E_{m'}^{N-1} - E_0^{N-1} &= -\varepsilon_{m'}^{N-1} > 0, \end{aligned}$$

où le signe $-$ dans la deuxième définition est ajouté par convenance (on a donc $\varepsilon_{m'}^{N-1} < 0$ par définition). Ainsi, les exposants peuvent être réarrangés:

$$\begin{aligned} E_0^N - E_m^{N+1} &= E_0^N - E_0^{N+1} + E_0^{N+1} - E_m^{N+1} = -\mu - \varepsilon_m^{N+1} \\ E_{m'}^{N-1} - E_0^N &= E_{m'}^{N-1} - E_0^{N-1} + E_0^{N-1} - E_0^N = -\varepsilon_{m'}^{N-1} - \mu \end{aligned}$$

et nous obtenons

$$G_{\mathbf{k}}(t) = \begin{cases} -\frac{i}{\hbar} \sum_m |\langle m | a_{\mathbf{k}}^\dagger | \psi_0 \rangle|^2 e^{-i(\varepsilon_m^{N+1} + \mu)t/\hbar} & t > 0 \\ \frac{i}{\hbar} \sum_{m'} |\langle m' | a_{\mathbf{k}} | \psi_0 \rangle|^2 e^{-i(\varepsilon_{m'}^{N-1} + \mu)t/\hbar} & t \leq 0. \end{cases} \quad (3.54)$$

Nous définissons la *densité spectrale* $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ par la relation:

$$\left. \begin{aligned} A(\mathbf{k}, \varepsilon) &= \rho^+(\mathbf{k}, \varepsilon) + \rho^-(\mathbf{k}, \varepsilon) \\ \rho^+(\mathbf{k}, \varepsilon) &= \sum_m |\langle m | a_{\mathbf{k}}^\dagger | \psi_0 \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_m^{N+1}) \\ \rho^-(\mathbf{k}, \varepsilon) &= \sum_{m'} |\langle m' | a_{\mathbf{k}} | \psi_0 \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{m'}^{N-1}). \end{aligned} \right\} \quad (3.55)$$

$\rho^+(\mathbf{k}, \varepsilon)$ est identiquement nul pour $\varepsilon < 0$, car $\varepsilon_m^{N+1} > 0$, alors que $\rho^-(\mathbf{k}, \varepsilon)$ est nul pour $\varepsilon > 0$, car $\varepsilon_{m'}^{N-1} < 0$. Une partie de la densité spectrale décrit donc les énergies positives et l'autre les énergies négatives. Nous pouvons également dire que le premier terme contient l'information à propos des processus conduisant à l'ajout d'un électron alors que le second terme est relié aux processus d'injection d'un trou.

La fonction $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ possède deux propriétés importantes. De la définition, nous voyons que la densité spectrale est une grandeur réelle:

$$A(\mathbf{k}, \varepsilon) = A^*(\mathbf{k}, \varepsilon);$$

d'autre part, elle satisfait la *règle de somme*:

$$\int_{-\infty}^{\infty} A(\mathbf{k}, \varepsilon) d\varepsilon = 1. \quad (3.56)$$

Nous pouvons vérifier cela en utilisant la relation d'anti-commutation (3.46):

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} A(\mathbf{k}, \varepsilon) d\varepsilon &= \sum_m |\langle m | a_{\mathbf{k}}^\dagger | \psi_0 \rangle|^2 + \sum_{m'} |\langle m' | a_{\mathbf{k}} | \psi_0 \rangle|^2 \\ &= \sum_m \langle \psi_0 | a_{\mathbf{k}} | m \rangle \langle m | a_{\mathbf{k}}^\dagger | \psi_0 \rangle + \sum_{m'} \langle \psi_0 | a_{\mathbf{k}}^\dagger | m' \rangle \langle m' | a_{\mathbf{k}} | \psi_0 \rangle \\ &= \langle \psi_0 | a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger + a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = 1. \end{aligned}$$

Nous voulons maintenant exprimer la fonction de Green à 1-particule au moyen de la densité spectrale. En combinant (3.55) et (3.54), nous avons

$$G_{\mathbf{k}}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho^+(\mathbf{k}, \varepsilon) e^{-i(\varepsilon+\mu)t/\hbar} \theta(t) + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho^-(\mathbf{k}, \varepsilon) e^{-i(\varepsilon+\mu)t/\hbar} \theta(-t).$$

Avec les relations ($\delta = 0^+$)

$$-i \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixt} \theta(t) dt = \frac{1}{x + i\delta} \quad \text{et} \quad i \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixt} \theta(-t) dt = \frac{1}{x - i\delta},$$

qui se démontrent aisément par la méthode des résidus (c.f. page 23), nous obtenons pour la transformée de Fourier de G :

$$\begin{aligned} G_{\mathbf{k}}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^+(\mathbf{k}, \varepsilon) d\varepsilon}{\hbar\omega - \mu - \varepsilon + i\delta} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^-(\mathbf{k}, \varepsilon) d\varepsilon}{\hbar\omega - \mu - \varepsilon - i\delta} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^+(\mathbf{k}, \varepsilon) d\varepsilon}{\hbar\omega - \mu - \varepsilon + i\delta \text{sign}(\varepsilon)} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^-(\mathbf{k}, \varepsilon) d\varepsilon}{\hbar\omega - \mu - \varepsilon + i\delta \text{sign}(\varepsilon)} \end{aligned}$$

où la deuxième ligne résulte des propriétés $\rho^+(\mathbf{k}, \varepsilon < 0) = \rho^-(\mathbf{k}, \varepsilon > 0) = 0$. Nous avons donc finalement, en ajoutant le facteur $e^{i\omega\delta}$ comme dans l'équation (3.53):

$$G_{\mathbf{k}}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{A(\mathbf{k}, \varepsilon) e^{i\omega\delta} d\varepsilon}{\hbar\omega - \mu - \varepsilon + i\delta\text{sign}(\varepsilon)}. \quad (3.57)$$

Nous voyons que $G_{\mathbf{k}}(\omega)$ donné par (3.57) pour un système d'électrons en interaction est la somme pondérée par $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ de la fonction Green du système sans interaction donnée par la formule (3.53).

Relation entre $\text{Im } G_{\mathbf{k}}(\varepsilon)$ et $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$

En utilisant la relation (2.36), nous pouvons écrire (3.57) sous la forme:

$$G_{\mathbf{k}}(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{A(\mathbf{k}, \varepsilon') d\varepsilon'}{\varepsilon - \mu - \varepsilon'} - i\pi A(\mathbf{k}, \varepsilon - \mu) \text{sign}(\varepsilon - \mu).$$

Ainsi, nous obtenons une relation directe entre $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ et $G_{\mathbf{k}}(\varepsilon)$, $\text{Im } G_{\mathbf{k}}(\varepsilon) = -\pi \text{sign}(\varepsilon - \mu) A(\mathbf{k}, \varepsilon - \mu)$ ou encore

$$\boxed{\text{Im } G_{\mathbf{k}}(\varepsilon + \mu) = -\pi \text{sign}(\varepsilon) A(\mathbf{k}, \varepsilon)}. \quad (3.58)$$

Si nous pouvons mesurer l'une de ces grandeurs, il est donc possible de déduire l'autre.

Fonction spectrale des électrons libres

Pour des électrons libres, les états à $N + 1$ particules sont $|m\rangle \equiv a_{\mathbf{q}}^{\dagger} |\psi_0\rangle$ avec $q > k_{\text{F}}$ et donc $E_m^{N+1} = E_0^N + \varepsilon_{\mathbf{q}}$, $\varepsilon_m^{N+1} = E_0^N + \varepsilon_{\mathbf{q}} - E_0^{N+1} = \varepsilon_{\mathbf{q}} - \mu$. De même, les états à $N - 1$ particules sont $|m'\rangle \equiv a_{\mathbf{q}} |\psi_0\rangle$ avec $q < k_{\text{F}}$ et $E_{m'}^{N-1} = E_0^N - \varepsilon_{\mathbf{q}}$, $-\varepsilon_{m'}^{N-1} = E_0^N - \varepsilon_{\mathbf{q}} - E_0^{N-1} = \mu - \varepsilon_{\mathbf{q}}$. Nous avons donc

$$\begin{aligned} \rho^+(\mathbf{k}, \varepsilon) &= \sum_{q > k_{\text{F}}} |\langle \psi_0 | a_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} | \psi_0 \rangle|^2 \delta(\varepsilon - (\varepsilon_{\mathbf{q}} - \mu)) \\ &= \begin{cases} 0 & k < k_{\text{F}} \\ |1 - f_{\mathbf{k}}|^2 \delta(\varepsilon - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)) & k > k_{\text{F}} \end{cases} \\ &= (1 - f_{\mathbf{k}}) \delta(\varepsilon - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho^-(\mathbf{k}, \varepsilon) &= \sum_{q < k_{\text{F}}} |\langle \psi_0 | a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} | \psi_0 \rangle|^2 \delta(\varepsilon - (\varepsilon_{\mathbf{q}} - \mu)) \\ &= \begin{cases} |f_{\mathbf{k}}|^2 \delta(\varepsilon - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)) & k < k_{\text{F}} \\ 0 & k > k_{\text{F}} \end{cases} \\ &= f_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)) \end{aligned}$$

et la densité spectrale est donc

$$\boxed{A^0(\mathbf{k}, \varepsilon) = \delta(\varepsilon - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu))}. \quad (3.59)$$

En effet, en introduisant (3.59) dans (3.57), nous trouvons $e^{i\omega\delta} / [\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\delta\text{sign}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)]$ pour la fonction de Green, en accord avec (3.53). Pour les électrons libres, la densité spectrale (3.59) satisfait trivialement la règle de somme.

3.2.3 Interprétation physique de la fonction de Green

Electrons libres

Dans un gaz d'électrons libres, l'état fondamental $|\psi_0\rangle$ se construit en occupant tous les états dans la sphère de Fermi. Un état excité à $N + 1$ particules aura la forme $a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger|\psi_0\rangle$ avec $k > k_F$ comme illustré ci-dessous.

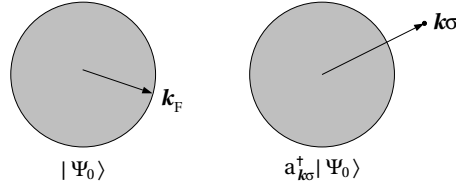


FIG. 3.1 – L'état fondamental à N et un état excité à $N + 1$ particules pour des électrons libres.

Définissons la grandeur \tilde{G} par:

$$\begin{aligned} G_{\mathbf{k}\sigma}(t > 0) \propto \tilde{G} &= \langle \psi_0 | a_{\mathbf{k}\sigma}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) | \psi_0 \rangle \\ &= \langle \psi_0 | e^{i\mathcal{H}t/\hbar} a_{\mathbf{k}\sigma} e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger | \psi_0 \rangle \\ &= \langle \varphi_2(t) | \varphi_1(t) \rangle \\ |\varphi_1(t)\rangle &= e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger | \psi_0 \rangle = \mathcal{U}(t, 0) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger | \psi_0 \rangle \\ |\varphi_2(t)\rangle &= a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} | \psi_0 \rangle = a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \mathcal{U}(t, 0) | \psi_0 \rangle, \end{aligned}$$

où \mathcal{U} est l'opérateur d'évolution. $|\varphi_1(t)\rangle$ est l'état à $N + 1$ particules obtenu en injectant dans le système à N particules un électron supplémentaire ($\mathbf{k}\sigma$) au temps $t = 0$, puis en faisant évoluer l'ensemble de 0 à t . $|\varphi_2(t)\rangle$ est l'état à $N + 1$ particules obtenu en faisant évoluer l'état fondamental à N particules de 0 à t , puis en ajoutant au temps t l'électron supplémentaire ($\mathbf{k}\sigma$). Le produit scalaire $\langle \varphi_2(t) | \varphi_1(t) \rangle$ mesure le recouvrement de ces deux états — ou encore l'amplitude de probabilité que ces deux états coïncident — et dépend du "temps de vie" de l'électron injecté. Pour le cas des électrons libres, $\langle \varphi_2(t) | \varphi_1(t) \rangle = e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}}t/\hbar}$ et $|\langle \varphi_2(t) | \varphi_1(t) \rangle| = 1$, ce qui signifie que l'électron injecté a un temps de vie infini. En effet, un électron libre au-dehors de la sphère de Fermi ne peut pas perdre son énergie puisqu'il n'interagit pas avec les autres électrons. On dit alors que cet électron constitue une excitation du système. Dans la fonction de Green (3.53), ceci se traduit par l'existence d'un pôle à l'énergie de l'excitation $\hbar\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ et une partie imaginaire égale à $-\pi\delta(\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}})$.

Electrons en interaction

Lorsque les électrons interagissent, l'électron excédentaire peut distribuer son énergie $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ et son impulsion $\hbar\mathbf{k}$ sur l'ensemble du système électronique, par exemple en excitant des paires électron-trou comme dans la figure 3.2, et donc l'état initial $a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger|\psi_0\rangle$ disparaît au cours du temps par diffusions multiples.

Dans ce cas, nous pouvons supposer en première approximation le comportement suivant au cours du temps:

$$\langle \varphi_2(t) | \varphi_1(t) \rangle = e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}}t/\hbar - \Gamma_{\mathbf{k}}t} = e^{-i(\varepsilon_{\mathbf{k}} - i\hbar\Gamma_{\mathbf{k}})t/\hbar},$$

c'est-à-dire que l'excitation disparaît après un *temps de vie* caractéristique

$$\tau = 1/\Gamma_{\mathbf{k}}.$$

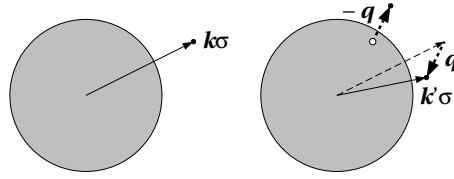


FIG. 3.2 – Transfert d'impulsion par la création d'une paire électron-trou.

Ainsi, les pôles de la fonction de Green seront déplacés dans le plan complexe aux points $\hbar\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}} - i\hbar\Gamma_{\mathbf{k}}$:

$$G_{\mathbf{k}\sigma}(\omega) = \frac{1}{\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\hbar\Gamma_{\mathbf{k}}}$$

et la partie imaginaire de $G_{\mathbf{k}\sigma}(\omega)$ n'est plus une fonction delta, mais un Lorentzienne

$$\text{Im } G_{\mathbf{k}\sigma}(\omega) = \frac{-\hbar\Gamma_{\mathbf{k}}}{(\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2 + \hbar^2\Gamma_{\mathbf{k}}^2}$$

centrée en $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ et de largeur $\propto \Gamma_{\mathbf{k}} = 1/\tau$. Ainsi, une mesure de $\text{Im } G_{\mathbf{k}\sigma}(\omega)$ (ou de la densité spectrale, voir éq. (3.58)) permet de connaître l'énergie et le temps de vie des excitations.

De façon plus générale, nous verrons que la fonction de Green peut toujours s'écrire

$$G_{\mathbf{k}\sigma}(\omega) = \frac{1}{\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)} \quad (3.60)$$

où $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ est une grandeur complexe appelée énergie propre (self-energy), dont la partie imaginaire donne le temps de vie dans notre exemple. Si l'équation $\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \text{Re } \Sigma(\mathbf{k}, \omega) = 0$ a une seule solution et si $\text{Im } \Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ est petit dans un sens qu'il faudra préciser, les excitations à une particule sont des excitations élémentaires du système.

3.2.4 Fonction de Green et effet tunnel

Nous avons vu que la fonction de Green décrit les processus au cours desquels un électron est ajouté ou extrait d'un système. Par conséquent, une expérience dans laquelle nous faisons passer des électrons d'un système à un autre par effet tunnel peut être utilisée pour mesurer cette fonction. Considérons une jonction métal-isolant-métal telle que schématisée sur la figure 3.3.

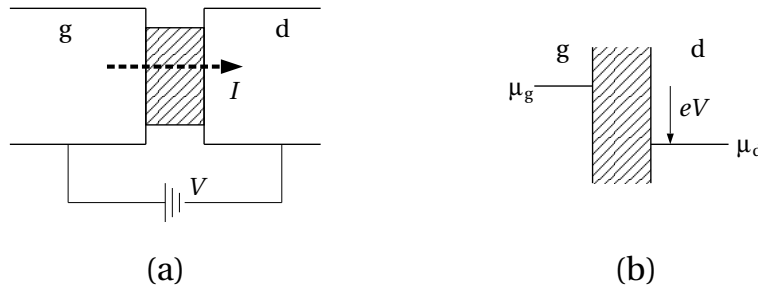


FIG. 3.3 – Jonction métal-isolant-métal.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel V , les potentiels chimiques des deux métaux sont déplacés l'un par rapport à l'autre. Dans le cas de la figure 3.3(b), $V > 0$ ($eV < 0$, nous adoptons ici la convention $e < 0$), les électrons du métal de gauche qui sont près du niveau de

Fermi auront tendance à traverser l'isolant par effet tunnel pour aller dans le métal de droite qui présente des états libres avec une énergie équivalente. Nous allons donc observer un courant électrique de gauche à droite.

On peut décrire ce transfert d'électrons par l'Hamiltonien $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0^g + \mathcal{H}_0^d + \mathcal{H}'$, où \mathcal{H}_0^g et \mathcal{H}_0^d sont les Hamiltoniens des métaux de gauche et de droite et \mathcal{H}' est l'*Hamiltonien de tunnel*:

$$\mathcal{H}' = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} T_{\mathbf{k}\mathbf{q}} d_{\mathbf{q}}^\dagger g_{\mathbf{k}} + T_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^* g_{\mathbf{k}}^\dagger d_{\mathbf{q}}.$$

Ici, $g_{\mathbf{k}}$ détruit un électron à gauche, $d_{\mathbf{q}}^\dagger$ crée un électron à droite et $T_{\mathbf{k}\mathbf{q}}$ est l'élément de matrice qui traduit le couplage (ou le recouvrement) entre l'état \mathbf{k} de gauche et l'état \mathbf{q} de droite. $T_{\mathbf{k}\mathbf{q}}$ dépend donc fortement de la distance qui sépare les deux métaux.

En adoptant l'Hamiltonien \mathcal{H} , on suppose que les deux métaux peuvent être considérés comme invariants par translation et on néglige donc les effets de surface qui apparaissent à la jonction. L'Hamiltonien de tunnel contient deux termes, correspondant au passage des électrons de gauche à droite et de droite à gauche, dont l'importance relative dépend du potentiel V appliqué. A température nulle, un seul terme contribue au courant de tunnel (le premier terme si $V > 0$ et le second si $V < 0$). A température finie, par contre, les deux termes donnent une contribution; en effet, dans le cas de la figure 3.3(b), il est possible qu'un électron excité thermiquement passe de droite à gauche.

La densité de courant est proportionnelle à la probabilité de transition qui est donnée, au premier ordre en \mathcal{H}' , par la règle d'or de Fermi:

$$J \propto W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle f | \mathcal{H}' | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i).$$

Nous avons pour l'état initial:

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |\psi_0^g \otimes \psi_0^d\rangle = |\psi_0^g\rangle |\psi_0^d\rangle \\ E_i &= E_0^{g, N_g} + E_0^{d, N_d} \end{aligned}$$

en utilisant les mêmes notations qu'à la page 41. Nous considérons uniquement le transfert de gauche à droite qui est le seul possible à $T = 0$ lorsque $V > 0$. Dans ce cas, l'état final est constitué d'un état excité à $N - 1$ particules à gauche et d'un état excité à $N + 1$ particules à droite:

$$\begin{aligned} |f\rangle &= |\psi_{m'}^g \otimes \psi_m^d\rangle = |\psi_{m'}^g\rangle |\psi_m^d\rangle = |m'\rangle |m\rangle \\ E_f &= E_{m'}^{g, N_g-1} + E_m^{d, N_d+1} = E_0^{g, N_g-1} - \varepsilon_{m'}^{g, N_g-1} + E_0^{d, N_d+1} + \varepsilon_m^{d, N_d+1} \end{aligned}$$

avec $\varepsilon_{m'}^{g, N_g-1} < 0$ et $\varepsilon_m^{d, N_d+1} > 0$ comme précédemment. Par conséquent,

$$\begin{aligned} E_f - E_i &= E_0^{g, N_g-1} - E_0^{g, N_g} + E_0^{d, N_d+1} - E_0^{d, N_d} + \varepsilon_m^{d, N_d+1} - \varepsilon_{m'}^{g, N_g-1} \\ &= -\mu_g + \mu_d + \varepsilon_m^{d, N_d+1} - \varepsilon_{m'}^{g, N_g-1} = eV + \varepsilon_m^{d, N_d+1} - \varepsilon_{m'}^{g, N_g-1} \end{aligned}$$

où nous avons utilisé le fait que $\mu_d = \mu_g + eV$. Ainsi, nous avons pour le taux de transition gauche-droite d'après la règle d'or de Fermi:

$$W_{g \rightarrow d} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} |T_{\mathbf{k}\mathbf{q}}|^2 \sum_{mm'} \left| \underbrace{\langle m | \langle m' | d_{\mathbf{q}}^\dagger g_{\mathbf{k}} | \psi_0^g \rangle | \psi_0^d \rangle}_{\langle m | d_{\mathbf{q}}^\dagger | \psi_0^d \rangle \langle m' | g_{\mathbf{k}} | \psi_0^g \rangle} \right|^2 \delta(eV + \varepsilon_m^{d, N_d+1} - \varepsilon_{m'}^{g, N_g-1}),$$

car seul le premier terme de \mathcal{H}' contribue (le deuxième terme de \mathcal{H}' donne lieu aux éléments de matrice $\langle m | d_{\mathbf{q}} | \psi_0^d \rangle \langle m' | g_{\mathbf{k}}^\dagger | \psi_0^g \rangle$ qui sont nuls). La fonction delta peut être exprimée de la manière

suivante,

$$\delta(eV + \varepsilon_m^{\text{d}, N_{\text{d}}+1} - \varepsilon_{m'}^{\text{g}, N_{\text{g}}-1}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \delta(\varepsilon - \varepsilon_{m'}^{\text{g}, N_{\text{g}}-1}) \delta(\varepsilon - eV - \varepsilon_m^{\text{d}, N_{\text{d}}+1}),$$

et nous trouvons donc pour la probabilité de transition:

$$\begin{aligned} W_{\text{g} \rightarrow \text{d}} &= \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} |T_{\mathbf{k}\mathbf{q}}|^2 \left\{ \sum_{m'} |\langle m' | g_{\mathbf{k}} | \psi_0^{\text{g}} \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{m'}^{\text{g}, N_{\text{g}}-1}) \right\} \\ &\quad \times \left\{ \sum_m |\langle m | d_{\mathbf{q}}^\dagger | \psi_0^{\text{d}} \rangle|^2 \delta(\varepsilon - eV - \varepsilon_m^{\text{d}, N_{\text{d}}+1}) \right\} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} |T_{\mathbf{k}\mathbf{q}}|^2 \rho_{\text{g}}^-(\mathbf{k}, \varepsilon) \rho_{\text{d}}^+(\mathbf{q}, \varepsilon - eV), \end{aligned}$$

les grandeurs ρ^- et ρ^+ étant définies comme dans l'éq. (3.55). Lorsque V est suffisamment petit, seuls les électrons proches de la surface de Fermi participent au courant tunnel et on peut supposer que l'élément de matrice est constant: $|T_{\mathbf{k}\mathbf{q}}|^2 \equiv |T|^2$. Sous cette hypothèse, nous voyons que le courant de tunnel s'écrit

$$J_{\text{g} \rightarrow \text{d}} \propto \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \mathcal{N}_{\text{g}}^-(\varepsilon) \mathcal{N}_{\text{d}}^+(\varepsilon - eV) = \int_{eV}^0 d\varepsilon \mathcal{N}_{\text{g}}^-(\varepsilon) \mathcal{N}_{\text{d}}^+(\varepsilon - eV),$$

où nous avons introduit les *densités d'états de tunneling* $\mathcal{N}^\pm(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}} \rho^\pm(\mathbf{k}, \varepsilon)$. $\mathcal{N}^+(\varepsilon)$ est nul pour $\varepsilon < 0$ et $\mathcal{N}^+(\varepsilon) d\varepsilon$ donne le nombre d'excitations électroniques du système (ajout d'un électron) dans l'intervalle d'énergie $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$; $\mathcal{N}^-(\varepsilon) d\varepsilon$ est nul pour $\varepsilon > 0$ et donne le nombre d'excitations d'énergie négative (ajout d'un trou) entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$. Nous avons en outre

$$\begin{aligned} \varepsilon > 0 & : \quad \mathcal{N}^+(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}, \varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{k}} \text{Im} G_{\mathbf{k}}(\varepsilon + \mu) \\ \varepsilon < 0 & : \quad \mathcal{N}^-(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}, \varepsilon) = \frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{k}} \text{Im} G_{\mathbf{k}}(\varepsilon + \mu). \end{aligned}$$

Un calcul tout-à-fait analogue pour le courant de droite à gauche donne

$$J_{\text{d} \rightarrow \text{g}} \propto \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \mathcal{N}_{\text{g}}^+(\varepsilon) \mathcal{N}_{\text{d}}^-(\varepsilon - eV) = \int_0^{eV} d\varepsilon \mathcal{N}_{\text{g}}^+(\varepsilon) \mathcal{N}_{\text{d}}^-(\varepsilon - eV),$$

qui n'est différent de zéro que si $V < 0$. Ainsi, le courant de tunnel permet d'obtenir une mesure de la fonction de Green. En particulier, si la densité d'états de l'un des deux métaux ne dépend pas de ε , $\mathcal{N}_{\text{d}}^-(\varepsilon) = \mathcal{N}_{\text{d}}^+(\varepsilon) = \mathcal{N}_{\text{d}}(0)$, nous avons que le courant total est

$$J = J_{\text{g} \rightarrow \text{d}} - J_{\text{d} \rightarrow \text{g}} \propto \mathcal{N}_{\text{d}}(0) \left[\int_{eV}^0 d\varepsilon \mathcal{N}_{\text{g}}^-(\varepsilon) - \int_0^{eV} d\varepsilon \mathcal{N}_{\text{g}}^+(\varepsilon) \right]$$

et sa dérivée par rapport à la tension est directement proportionnelle à la densité d'états totale:

$$\frac{dJ}{dV} \propto -\mathcal{N}_{\text{d}}(0) [\mathcal{N}_{\text{g}}^-(eV) + \mathcal{N}_{\text{g}}^+(eV)].$$

A $T = 0$ (le cas considéré ici), un seul des deux termes de cette équation contribue.

3.3 Calcul de la fonction de Green. Méthode de l'équation de mouvement

3.3.1 Approche générale

La méthode de l'équation de mouvement consiste à établir une équation différentielle pour la fonction de Green. Nous verrons que cette procédure donne lieu à une chaîne d'équations qui relie successivement la fonction de Green (ou propagateur) à 1-particule à un propagateur à 2-particules, lui-même dépendant d'un propagateur à 3-particules, etc. La stratégie générale consiste donc à approximer les propagateurs à plusieurs particules de manière à obtenir une équation close pour la fonction de Green à une particule.

Nous considérons la fonction de Green à température nulle donnée par la formule (3.50):

$$\begin{aligned} i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}(t) &= \langle \psi_0 | T \{ a_{\mathbf{k}\sigma}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) \} | \psi_0 \rangle \\ &= \langle \psi_0 | a_{\mathbf{k}\sigma}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) | \psi_0 \rangle \theta(t) - \langle \psi_0 | a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) a_{\mathbf{k}\sigma}(t) | \psi_0 \rangle \theta(-t). \end{aligned}$$

Ainsi, nous avons pour la dérivée temporelle de G :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} G_{\mathbf{k}\sigma}(t) &= \delta(t) \left(\langle \psi_0 | a_{\mathbf{k}\sigma}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) a_{\mathbf{k}\sigma}(t) | \psi_0 \rangle \right) \\ &\quad + \langle \psi_0 | T \left\{ \frac{d}{dt} a_{\mathbf{k}\sigma}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) \right\} | \psi_0 \rangle, \end{aligned}$$

où nous avons utilisé le fait que $d\theta(t)/dt = \delta(t)$ et $d\theta(-t)/dt = -\delta(t)$. A cause de la fonction δ , nous pouvons poser $t = 0$ dans le premier terme de droite. Avec les relations d'anticommutation (3.46) nous voyons que ce premier terme devient simplement $\delta(t)$. D'autre part, en représentation de Heisenberg, nous avons d'après l'éq. (2.10) que $\frac{d}{dt} a_{\mathbf{k}\sigma}(t) = -\frac{i}{\hbar} [a_{\mathbf{k}\sigma}(t), \mathcal{H}]$. Nous obtenons donc

$$i\hbar \frac{d}{dt} G_{\mathbf{k}\sigma}(t) = \delta(t) - \frac{i}{\hbar} \langle \psi_0 | T \{ [a_{\mathbf{k}\sigma}(t), \mathcal{H}] a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) \} | \psi_0 \rangle. \quad (3.61)$$

Pour aller plus loin, nous devons spécifier \mathcal{H} . Nous allons considérer un gaz d'électrons soumis à l'interaction de Coulomb, dont l'Hamiltonien est d'après (3.40):

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{Cb}} = \sum_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \varepsilon_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2\mathbf{q} \\ \sigma_1\sigma_2}} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_2\sigma_2} a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}, \quad (3.62)$$

avec \mathcal{H}_0 l'énergie cinétique et \mathcal{H}_{Cb} l'énergie coulombienne. $V(\mathbf{q}) = e^2/\epsilon_0 q^2$ est la transformée de Fourier du potentiel coulombien $V(\mathbf{r}) = e^2/4\pi\epsilon_0 r$.

Nous avons déjà calculé $[a_{\mathbf{k}\sigma}(t), \mathcal{H}_0]$ (éq. (3.51)). Nous voulons d'abord vérifier que l'éq. (3.61) permet de retrouver l'éq. (3.53) lorsque $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0$. Dans ce cas, nous avons:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} G_{\mathbf{k}\sigma}^0(t) &= \delta(t) - \frac{i}{\hbar} \langle \psi_0 | T \{ \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) \} | \psi_0 \rangle \\ &= \delta(t) + \varepsilon_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}\sigma}^0(t). \end{aligned}$$

La transformée de Fourier de cette relation donne

$$i\hbar(-i\omega) G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega) = 1 + \varepsilon_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega) \implies G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega) = \frac{1}{\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}}.$$

Par rapport au résultat (3.53), il manque le terme $\pm i\delta$ spécifiant l'ordre des opérateurs pour $t < 0$ et $t > 0$ au dénominateur; il manque également le terme $e^{i\omega\delta}$ qui est important pour

$t = 0$. Ces corrections interviennent par l'imposition des bonnes conditions aux limites pour l'équation différentielle (3.61).

Calculons maintenant le commutateur $[a_{\mathbf{k}\sigma}, \mathcal{H}_{\text{Cb}}]$:

$$\begin{aligned}
a_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_2\sigma_2} a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} &= (\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1+\mathbf{q}} \delta_{\sigma\sigma_1} - a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma}) a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_2\sigma_2} a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \\
&= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1+\mathbf{q}} \delta_{\sigma\sigma_1} a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_2\sigma_2} a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \\
&\quad - a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger (\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2-\mathbf{q}} \delta_{\sigma\sigma_2} - a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma}) a_{\mathbf{k}_2\sigma_2} a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \\
&= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1+\mathbf{q}} \delta_{\sigma\sigma_1} a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_2\sigma_2} a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \\
&\quad - \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2-\mathbf{q}} \delta_{\sigma\sigma_2} a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2\sigma_2} a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \\
&\quad + a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_2\sigma_2} a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} a_{\mathbf{k}\sigma} \\
[a_{\mathbf{k}\sigma}, a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_2\sigma_2} a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}] &= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1+\mathbf{q}} \delta_{\sigma\sigma_1} a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_2\sigma_2} a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \\
&\quad - \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2-\mathbf{q}} \delta_{\sigma\sigma_2} a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2\sigma_2} a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}.
\end{aligned}$$

Donc nous avons pour $[a_{\mathbf{k}\sigma}, \mathcal{H}_{\text{Cb}}]$:

$$\begin{aligned}
[a_{\mathbf{k}\sigma}, \mathcal{H}_{\text{Cb}}] &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_2\mathbf{q}\sigma_2} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_2\sigma_2} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{q}\sigma_1} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma} a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{q}\sigma_1} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}_1-\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{q}\sigma_1} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma} \\
&= \sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{q}\sigma_1} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}, \tag{3.63}
\end{aligned}$$

où nous avons changé $\mathbf{k}_2\sigma_2$ en $\mathbf{k}_1\sigma_1$ et commuté les deux derniers opérateurs dans la deuxième ligne, et changé $-\mathbf{q}$ en \mathbf{q} pour obtenir la dernière ligne (en notant que $V(-\mathbf{q}) = V(\mathbf{q})$).

En introduisant cette expression ainsi que (3.51) dans (3.61), il vient

$$i\hbar \frac{d}{dt} G_{\mathbf{k}\sigma}(t) = \delta(t) + \varepsilon_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}\sigma}(t) - \frac{i}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{q}\sigma_1} V(\mathbf{q}) \langle \psi_0 | \underbrace{T \{ a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger(t) a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) \}}_{=T \{ a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}(t) a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger(t^+) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) \}} | \psi_0 \rangle$$

avec $t^+ = t + 0^+$. Cette petite manipulation sous l'opérateur T a pour but de faire apparaître un propagateur à 2-particules dans l'équation. En effet, le propagateur à 2-particules est défini en espace réel par analogie avec l'éq. (3.47):

$$G^{(2)}(\dots) = \frac{i}{\hbar} \langle \langle T \{ \psi_{\sigma_1}(\mathbf{r}_1, t_1) \psi_{\sigma_2}(\mathbf{r}_2, t_2) \psi_{\sigma_2}^\dagger(\mathbf{r}'_2, t'_2) \psi_{\sigma_1}^\dagger(\mathbf{r}'_1, t'_1) \} \rangle \rangle.$$

Pour un système invariant par translation et non magnétique, $G^{(2)}$ est complètement déterminé par les deux fonctions suivantes en espace réciproque,

$$\begin{aligned}
G_{\sigma_1\sigma_2}^{(2)}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}; t_1, t_2, t_3) &= \frac{i}{\hbar} \langle \langle T \{ a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}(t_1) a_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_1\sigma_2}(t_2) a_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_2\sigma_1}^\dagger(t_3) a_{\mathbf{k}_2\sigma_2}^\dagger(0) \} \rangle \rangle \\
G_{\sigma_1\sigma_2}^{(2')}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}; t_1, t_2, t_3) &= \frac{i}{\hbar} \langle \langle T \{ a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}(t_1) a_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_1\sigma_2}(t_2) a_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_2\sigma_2}^\dagger(t_3) a_{\mathbf{k}_2\sigma_1}^\dagger(0) \} \rangle \rangle,
\end{aligned}$$

qui conservent l'impulsion et le spin et ne diffèrent que par l'ordre des spins. Nous voyons que c'est la première de ces deux fonctions qui intervient dans l'équation du mouvement pour $G_{\mathbf{k}\sigma}(t)$. Nous obtenons donc finalement

$$\boxed{\left(i\hbar \frac{d}{dt} - \varepsilon_{\mathbf{k}} \right) G_{\mathbf{k}\sigma}(t) = \delta(t) - \sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{q}\sigma_1} V(\mathbf{q}) G_{\sigma_1\sigma}^{(2)}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k} + \mathbf{q}; t, t, t^+).} \tag{3.64}$$

Nous voyons ainsi que l'évolution temporelle de la fonction de Green à 1-particule dépend d'une fonction de Green à 2-particules. En répétant le calcul qui mène à l'éq. (3.64), nous pourrions obtenir une équation du mouvement pour $G^{(2)}$, mais celle-ci ferait intervenir un propagateur à 3-particules $G^{(3)}$, et ainsi de suite. Donc, le problème est loin d'être résolu. Toutefois, il est possible de donner une interprétation physique intéressante à l'éq. (3.64). Par ailleurs, cette équation peut servir de base pour un traitement approximatif du problème à N -corps, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, qui consiste à exprimer la fonction $G^{(2)}$ (qui est en fait une fonction de corrélation) comme un produit décorrélé de deux fonctions de Green à 1-particule — de même que l'approximation la plus simple pour la fonction de corrélation des densités $\langle\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle\rangle$ est le produit des densités $\langle\langle n(\mathbf{r}) \rangle\rangle\langle\langle n(\mathbf{r}') \rangle\rangle$ (cf. p. 9).

Pour donner une interprétation physique à l'éq. (3.64), nous pouvons répéter le raisonnement du paragraphe 3.2.3, et voir que $G^{(2)}$ décrit l'amplitude de probabilité qu'un électron injecté dans le système modifie son impulsion en créant une paire électron-trou. En effet, on a

$$\begin{aligned} G_{\sigma_1\sigma}^{(2)}(t > 0) \propto \tilde{G} &= \langle \psi_0 | a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger(t) a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) | \psi_0 \rangle \\ &= \langle \varphi_2(t) | \varphi_1(t) \rangle \\ |\varphi_1(t)\rangle &= \mathcal{U}(t,0) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger | \psi_0 \rangle \\ |\varphi_2(t)\rangle &= a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1} \mathcal{U}(t,0) | \psi_0 \rangle. \end{aligned}$$

Nous voyons que $|\varphi_1(t)\rangle$ décrit l'évolution temporelle d'un électron d'impulsion $\hbar\mathbf{k}$ et de spin σ qui a été ajouté dans le système au temps $t = 0$. $|\varphi_2(t)\rangle$ est un état où une paire électron-trou d'impulsion totale $-\hbar\mathbf{q}$ et de spin σ_1 et un électron d'impulsion $\hbar(\mathbf{k} + \mathbf{q})$ et de spin σ sont créés au temps t .

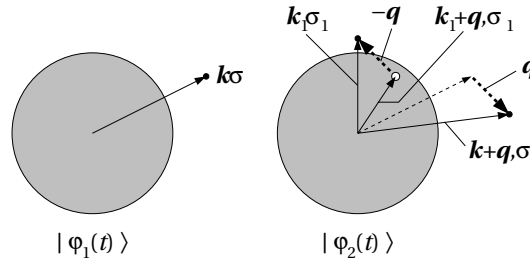


FIG. 3.4 – Processus de diffusion électronique avec création d'une paire électron-trou. L'électron de vecteur d'onde \mathbf{k} et spin σ transmet une impulsion $-\hbar\mathbf{q}$ à un électron de vecteur d'onde $\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}$ et de spin σ_1 dans la sphère de Fermi. Après la diffusion, le premier électron a un vecteur d'onde $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ et le second un vecteur d'onde \mathbf{k}_1 .

3.3.2 Approximation Hartree-Fock

Nous pouvons obtenir une première estimation pour la fonction de Green d'un gaz d'électrons en interaction grâce à une approximation dont nous verrons au Chapitre 4 qu'il s'agit de l'approximation Hartree-Fock. Celle-ci consiste à remplacer l'expression

$$\langle \psi_0 | T \{ a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger(t) a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) \} | \psi_0 \rangle$$

qui intervient dans l'éq. (3.64) par

$$\begin{aligned} &\langle \psi_0 | T \{ a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger(t) a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}(t) \} | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | T \{ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) \} | \psi_0 \rangle \\ &- \langle \psi_0 | T \{ a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}(t) \} | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | T \{ a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) \} | \psi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (3.65)$$

Dans cette expression, nous avons couplé les opérateurs de création et d'annihilation par paires de toutes les manières possibles. Le signe reflète le nombre de permutations nécessaires pour amener les opérateurs dans l'ordre souhaité. Dans le cas ci-dessus, les paires de la forme $a^\dagger a^\dagger$ et aa s'annulent lorsque nous prenons leur valeur moyenne dans l'état $|\psi_0\rangle$. L'opération de l'équation (3.65) donne le résultat exact lorsque les opérateurs a et a^\dagger diagonalisent \mathcal{H} , autrement dit lorsque $\mathcal{H} = \sum_i E_i a_i^\dagger a_i$; ce n'est pas le cas ici puisque les a et a^\dagger diagonalisent \mathcal{H}_0 et non pas \mathcal{H} (voir éq. (3.62)).

Dans les termes de la forme $\langle \psi_0 | T \{ a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger(t) a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}(t) \} | \psi_0 \rangle$, l'opérateur T est égal à l'identité et nous pouvons donc réécrire (3.65) sous la forme

$$\begin{aligned} & \underbrace{\langle \psi_0 | a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} | \psi_0 \rangle}_{\delta_{\mathbf{q},0} n_{\mathbf{k}_1}} \underbrace{\langle \psi_0 | T \{ a_{\mathbf{k}\sigma}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) \} | \psi_0 \rangle}_{i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}(t)} \\ & - \underbrace{\langle \psi_0 | a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma} | \psi_0 \rangle}_{\delta_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}} \delta_{\sigma_1\sigma} n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \underbrace{\langle \psi_0 | T \{ a_{\mathbf{k}\sigma}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) \} | \psi_0 \rangle}_{i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}(t)}. \end{aligned} \quad (3.66)$$

En introduisant (3.66) dans (3.64) nous trouvons

$$\begin{aligned} \left(i\hbar \frac{d}{dt} - \varepsilon_{\mathbf{k}} \right) G_{\mathbf{k}\sigma}(t) &= \delta(t) - \sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{q}\sigma_1} V(\mathbf{q}) \frac{i}{\hbar} [\delta_{\mathbf{q},0} n_{\mathbf{k}_1} i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}(t) - \delta_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}} \delta_{\sigma_1\sigma} n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}(t)] \\ &= \delta(t) + \left[V(0) \sum_{\mathbf{k}_1\sigma_1} n_{\mathbf{k}_1} - \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right] G_{\mathbf{k}\sigma}(t). \end{aligned}$$

Nous avons de plus $\sum_{\mathbf{k}_1\sigma_1} n_{\mathbf{k}_1} = N$, le nombre total d'électrons. Nous pouvons donc définir la self-énergie dans l'approximation Hartree-Fock,

$$\Sigma^{\text{HF}}(\mathbf{k}) = NV(0) - \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}, \quad (3.67)$$

et déduire la fonction de Green:

$$\begin{aligned} \left[i\hbar \frac{d}{dt} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma^{\text{HF}}(\mathbf{k}) \right] G_{\mathbf{k}\sigma}(t) &= \delta(t) \\ [i\hbar(-i\omega) - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma^{\text{HF}}(\mathbf{k})] G_{\mathbf{k}\sigma}(\omega) &= 1, \\ G_{\mathbf{k}\sigma}^{\text{HF}}(\omega) &= \frac{1}{\hbar\omega - [\varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma^{\text{HF}}(\mathbf{k})] + i\delta_{\mathbf{k}}}. \end{aligned} \quad (3.68)$$

En relation avec la discussion qualitative du paragraphe 3.2.3, nous voyons que la self-énergie est réelle dans l'approximation Hartree-Fock (c'est pour cette raison que le facteur $i\delta_{\mathbf{k}}$ doit être ajouté dans (3.68) comme dans (3.53)); le temps de vie des excitations est donc infini dans ce cas, tout comme dans le cas des électrons libres. Toutefois l'énergie de ces excitations est modifiée et devient $\varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma^{\text{HF}}(\mathbf{k})$. Nous voyons également que la self-énergie ne dépend pas de ω dans l'approximation Hartree-Fock.

Le premier terme de Σ^{HF} est divergent. C'est l'énergie de Hartree qui correspond à l'interaction classique d'un électron avec la charge moyenne de tous les autres (y compris la sienne). Dans la réalité, le gaz d'électrons est neutralisé par les ions et l'interaction de l'électron avec la charge ionique moyenne compense exactement le terme de Hartree.² Le deuxième terme de Σ^{HF} est

2. L'Hamiltonien électron-ion est $\mathcal{H}_{\text{él-ion}} = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} \langle \mathbf{k}\sigma | -eV_{\text{ion}} | \mathbf{k}'\sigma' \rangle a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}'\sigma'}$, avec $\langle \mathbf{k}\sigma | -eV_{\text{ion}} | \mathbf{k}'\sigma' \rangle = -e\delta_{\sigma\sigma'} V_{\text{ion}}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$. Si nous supposons que les ions sont représentés par une charge uniformément répartie, $V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) = \text{cste}$ et $V_{\text{ion}}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \frac{Ne}{\varepsilon_0 |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{NV(0)}{e} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ où $V(0)$ est défini comme dans (3.67). Donc, $\mathcal{H}_{\text{él-ion}} = -NV(0) \sum_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma}$ et $[\mathcal{H}_{\text{él-ion}}, a_{\mathbf{k}\sigma}(t)] = -NV(0) a_{\mathbf{k}\sigma}(t)$. Si nous introduisons cette contribution dans (3.61), nous voyons qu'elle compense le terme de Hartree dans Σ^{HF} .

l'énergie d'échange ou énergie de Fock. C'est un terme purement quantique qui résulte du principe de Pauli (deux électrons de même spin ne peuvent se trouver au même point, ce qui contribue à diminuer leur énergie coulombienne par rapport à celle de deux électrons de spins opposés). Le terme d'échange est négatif et abaisse l'énergie totale du système par rapport à celle du gaz d'électrons libres. Nous étudierons plus en détail l'approximation Hartree-Fock au Chapitre 4.

3.4 Calcul de la fonction de Green. Méthode de perturbation

Nous n'allons pas, dans ce cours, présenter une dérivation détaillée de la méthode de perturbation (voir les références données en fin de chapitre). L'essentiel de cette théorie est son résultat pratique: on peut calculer en principe la fonction de Green à tous les ordres du potentiel de Coulomb en représentant la série de perturbation par des diagrammes de Feynmann et en calculant chacun de ces diagrammes avec des règles simples et précises.

Nous allons simplement esquisser les étapes principales de cette dérivation, afin de rendre intuitivement compréhensible la représentation en diagrammes de Feynmann. Ces étapes essentielles sont:

- 1) L'opérateur d'évolution peut s'écrire comme une série infinie d'intégrales de produits d'opérateurs d'interaction ordonnés selon le temps (formule 3.70).
- 2) L'état fondamental du système perturbé peut s'obtenir (en général) par enclenchement adiabatique de la perturbation depuis $t = -\infty$ (formule 3.72).
- 3) Il en résulte une formule de perturbation pour la fonction de Green G (formule 3.73).
- 4) En analysant un exemple concret apparaissant dans cette série de perturbation, on s'aperçoit qu'on est amené à évaluer des produits d'opérateurs d'annihilation et de création qui doivent se combiner deux par deux de toutes les manières possibles. Cette analyse combinatoire se fait commodément par une méthode graphique.
- 5) On voit ainsi intuitivement émerger une représentation graphique de la série de perturbation (diagrammes de Feynmann) qui peut exprimer des règles de calcul très précises.

3.4.1 Série de perturbation pour l'opérateur d'évolution

Nous considérons un système décrit par l'Hamiltonien $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$ où $\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma}$ et \mathcal{H}' regroupe toutes les interactions. Nous avons vu au Chapitre 2 que l'opérateur d'évolution en représentation d'interaction s'écrit $\mathcal{U}(t, t_0) = \mathcal{U}_0(t, t_0)\mathcal{U}'(t, t_0)$ et que \mathcal{U}' obéit à l'équation de mouvement:

$$\frac{d}{dt}\mathcal{U}'(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}'_1(t)\mathcal{U}'(t, t_0), \quad \mathcal{U}'(t_0, t_0) = \mathbb{1}.$$

En intégrant cette relation de t_0 à t , nous obtenons

$$\mathcal{U}'(t, t_0) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \mathcal{H}'_1(t_1)\mathcal{U}'(t_1, t_0).$$

Afin d'exprimer $\mathcal{U}'(t, t_0)$ comme une somme de puissances de l'interaction $\mathcal{H}'_1(t)$, nous pouvons itérer l'équation ci-dessus en remplaçant $\mathcal{U}'(t_1, t_0)$ par $\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \mathcal{H}'_1(t_2)\mathcal{U}'(t_2, t_0)$, puis en

remplaçant $\mathcal{U}'(t_2, t_0)$ de la même manière et ainsi de suite. Nous trouvons alors:

$$\begin{aligned}\mathcal{U}'(t, t_0) &= \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \mathcal{H}'_1(t_1) \cdots \mathcal{H}'_1(t_n) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{U}'_{(n)}(t, t_0).\end{aligned}\quad (3.69)$$

Nous pouvons réécrire les termes $\mathcal{U}'_{(n)}$ en étendant toutes les intégrales jusqu'à t et en utilisant l'opérateur d'ordre chronologique T . Regardons par exemple le terme $n = 2$:

$$\begin{aligned}\mathcal{U}'_{(2)}(t, t_0) &= \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \mathcal{H}'_1(t_1) \mathcal{H}'_1(t_2) \\ &= \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \mathcal{H}'_1(t_1) \mathcal{H}'_1(t_2) \theta(t_1 - t_2) \\ &= \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \mathcal{H}'_1(t_2) \mathcal{H}'_1(t_1) \theta(t_2 - t_1) \\ &= \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \frac{1}{2!} \int_{t_0}^t dt_1 dt_2 T\{\mathcal{H}'_1(t_1) \mathcal{H}'_1(t_2)\}.\end{aligned}$$

A la troisième ligne, nous avons simplement interverti les variables muettes t_1 et t_2 et la dernière ligne est la moyenne des deux précédentes. Nous avons aussi utilisé le fait que $\mathcal{H}'_1(t)$ est bilinéaire dans les opérateurs de création et annihilation fermioniques, ce qui implique que l'action de T sur des produits d'opérateurs $\mathcal{H}'_1(t)$ fait toujours intervenir des permutations de *paires* de fermions, et ne donne donc pas de signe moins. Pour un terme général $\mathcal{U}'_{(n)}(t, t_0)$, il existe $n!$ manières de permuter les variables muettes; nous trouvons donc l'expression

$$\mathcal{U}'_{(n)}(t, t_0) = \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \frac{1}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \cdots dt_n T\{\mathcal{H}'_1(t_1) \cdots \mathcal{H}'_1(t_n)\}.\quad (3.70)$$

3.4.2 Enclenchement adiabatique de l'interaction

De manière générale, nous cherchons à calculer des expressions du type

$$\langle \psi_0^{\mathcal{H}} | T\{\mathcal{A}_H(t) \mathcal{B}(0)\} | \psi_0^{\mathcal{H}} \rangle$$

où $|\psi_0^{\mathcal{H}}\rangle$ est l'état fondamental de \mathcal{H} . Des éqs. (2.8), (2.15) et (2.17) nous tirons:

$$\mathcal{A}_H(t) = \mathcal{U}'(t_0, t) \mathcal{U}_0(t_0, t) \mathcal{A}_S \mathcal{U}_0(t, t_0) \mathcal{U}'(t, t_0) = \mathcal{U}'(t_0, t) \mathcal{A}_I(t) \mathcal{U}'(t, t_0)$$

et l'expression à calculer devient

$$\langle \psi_0^{\mathcal{H}} | T\{\mathcal{U}'(t_0, t) \mathcal{A}_I(t) \mathcal{U}'(t, t_0) \mathcal{B}(0)\} | \psi_0^{\mathcal{H}} \rangle.\quad (3.71)$$

Nous allons supposer que le terme d'interaction $\mathcal{H}'(t)$ est "enclenché" progressivement à partir de $t = -\infty$ jusqu'à $t = 0$ et déclenché ensuite:

$$\mathcal{H}'(t) \rightarrow \mathcal{H}'_{\varepsilon}(t) = \mathcal{H}'(t) e^{-\varepsilon|t|},$$

et nous devons prendre la limite $\varepsilon \rightarrow 0$ à la fin du calcul, ce qui signifie que la perturbation est enclenchée et déclenchée infiniment lentement. Au temps $t = -\infty$, nous avons $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0$ et l'état fondamental du système est $|\psi_0^{\mathcal{H}_0}\rangle$. Nous faisons maintenant l'hypothèse que $|\psi_0^{\mathcal{H}_0}\rangle$

se transforme “adiabatiquement” en $|\psi_0^{\mathcal{H}^t}\rangle$ à mesure que l’interaction est enclenchée puis de nouveau en $|\psi_0^{\mathcal{H}^{t_0}}\rangle$ à mesure qu’elle est déclenchée. Ceci revient à écrire

$$|\psi_0^{\mathcal{H}^t}\rangle \propto \mathcal{U}'_\varepsilon(0, -\infty)|\psi_0^{\mathcal{H}^{t_0}}\rangle \propto \mathcal{U}'_\varepsilon(0, +\infty)|\psi_0^{\mathcal{H}^{t_0}}\rangle. \quad (3.72)$$

Cette *hypothèse adiabatique* n’est pas toujours justifiée. Il est possible de montrer en général que sous l’effet de l’enclenchement adiabatique, l’état $|\psi_0^{\mathcal{H}^{t_0}}\rangle$ évolue vers l’un des états propres de \mathcal{H} , qui n’est pas nécessairement l’état fondamental. Dans le cas où l’hypothèse est justifiée, il se peut encore que la phase de $\mathcal{U}'_\varepsilon(0, -\infty)|\psi_0^{\mathcal{H}^{t_0}}\rangle$ soit différente de celle de $|\psi_0^{\mathcal{H}^t}\rangle$, d’où le signe \propto au lieu d’un signe $=$ dans l’équation ci-dessus.

En introduisant l’expression de $|\psi_0^{\mathcal{H}^t}\rangle$ dans (3.71), nous voyons que la grandeur à calculer ne fait plus intervenir que $|\psi_0^{\mathcal{H}^{t_0}}\rangle$, qui est supposé connu, et \mathcal{U}'_ε que nous avons exprimé en puissances de \mathcal{H}'_ε . En faisant le calcul complètement on trouve en fin de compte, après avoir effectué la limite $\varepsilon \rightarrow 0$:

$$\langle \psi_0^{\mathcal{H}^t} | T\{\mathcal{A}_H(t)\mathcal{B}(0)\} | \psi_0^{\mathcal{H}^t} \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \frac{1}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \cdots dt_n \langle \psi_0^{\mathcal{H}^{t_0}} | T\{\mathcal{H}'(t_1) \cdots \mathcal{H}'(t_n)\mathcal{A}(t)\mathcal{B}(0)\} | \psi_0^{\mathcal{H}^{t_0}} \rangle}{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \frac{1}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \cdots dt_n \langle \psi_0^{\mathcal{H}^{t_0}} | T\{\mathcal{H}'(t_1) \cdots \mathcal{H}'(t_n)\} | \psi_0^{\mathcal{H}^{t_0}} \rangle} \quad (3.73)$$

Le dénominateur résout l’ambiguïté sur la phase de $|\psi_0^{\mathcal{H}^t}\rangle$ signalée plus haut. Tous les opérateurs dans le membre de droite sont en représentation d’interaction.

3.4.3 Méthode diagrammatique: l’interaction de Coulomb

Nous voulons expliciter l’expression ci-dessus dans le cas où $\mathcal{H}' = \mathcal{H}_{Cb}$, $\mathcal{A}_H(t) = a_{\mathbf{k}\sigma}(t)$ et $\mathcal{B}(0) = a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0)$, c’est-à-dire que nous calculons la fonction de Green à 1-particule (multipliée par $i\hbar$) pour un gaz d’électrons en interaction. Le terme du premier ordre ($n = 1$) dans le numérateur de (3.73) est d’après (3.62):

$$\frac{-i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{q} \\ \sigma_1 \sigma_2}} V(\mathbf{q}) \langle \psi_0^{\mathcal{H}^{t_0}} | T\{a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger(t_1) a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger(t_1) a_{\mathbf{k}_2\sigma_2}(t_1) a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}(t_1) a_{\mathbf{k}\sigma}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0)\} | \psi_0^{\mathcal{H}^{t_0}} \rangle.$$

Pour simplifier, nous allons supposer que $t_1 > t > 0$. Il s’agit alors d’évaluer l’expression

$$V(\mathbf{q}) \langle \psi_0^{\mathcal{H}^{t_0}} | a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger(t_1) a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger(t_1) a_{\mathbf{k}_2\sigma_2}(t_1) a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}(t_1) a_{\mathbf{k}\sigma}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) | \psi_0^{\mathcal{H}^{t_0}} \rangle.$$

Remarquons d’abord que les dépendances en temps donnent simplement des phases, par exemple

$$a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}(t_1) = a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}_1} t_1/\hbar}.$$

$|\psi_0^{\mathcal{H}^{t_0}}\rangle$ est connu: c’est la sphère de Fermi d’états occupés jusqu’à k_F . Pour que l’expression ci-dessus soit non nulle, il faut qu’un électron créé, p. ex. $a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$, soit détruit à nouveau par l’un des $a_{\mathbf{k}_i}$. Il faut donc coupler les opérateurs de création et annihilation par paires de toutes les

manières possibles. Nous avons les six possibilités suivantes

$$\begin{array}{llllllll}
\text{(a)} & a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger(t_1) & a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger(t_1) & a_{\mathbf{k}_2\sigma_2}(t_1) & a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}(t_1) & a_{\mathbf{k}\sigma}(t) & a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) & (-) \\
& [1] & [2] & [1] & [2] & [3] & [3] & \\
\text{(b)} & a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger(t_1) & a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger(t_1) & a_{\mathbf{k}_2\sigma_2}(t_1) & a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}(t_1) & a_{\mathbf{k}\sigma}(t) & a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) & (+) \\
& [1] & [2] & [1] & [3] & [2] & [3] & \\
\text{(c)} & a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger(t_1) & a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger(t_1) & a_{\mathbf{k}_2\sigma_2}(t_1) & a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}(t_1) & a_{\mathbf{k}\sigma}(t) & a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) & (+) \\
& [1] & [2] & [2] & [1] & [3] & [3] & \\
\text{(d)} & a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger(t_1) & a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger(t_1) & a_{\mathbf{k}_2\sigma_2}(t_1) & a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}(t_1) & a_{\mathbf{k}\sigma}(t) & a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) & (-) \\
& [1] & [2] & [3] & [1] & [2] & [3] & \\
\text{(e)} & a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger(t_1) & a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger(t_1) & a_{\mathbf{k}_2\sigma_2}(t_1) & a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}(t_1) & a_{\mathbf{k}\sigma}(t) & a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) & (-) \\
& [1] & [2] & [2] & [3] & [1] & [3] & \\
\text{(f)} & a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger(t_1) & a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger(t_1) & a_{\mathbf{k}_2\sigma_2}(t_1) & a_{\mathbf{k}_1\sigma_1}(t_1) & a_{\mathbf{k}\sigma}(t) & a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) & (+) \\
& [1] & [2] & [3] & [2] & [1] & [3] &
\end{array}$$

Le signe entre parenthèses à droite indique la signature de la permutation correspondante. En tenant compte de la conservation de l'impulsion et du spin, le cas (a), par exemple, donne lieu à un terme

$$-\delta_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_1+\mathbf{q}} \delta_{\sigma_2\sigma_1} V(\mathbf{q}) f_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}} e^{i\varepsilon_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}}(t_1-t_1)/\hbar} f_{\mathbf{k}_1} e^{i\varepsilon_{\mathbf{k}_1}(t_1-t_1)/\hbar} (1-f_{\mathbf{k}}) e^{i\varepsilon_{\mathbf{k}}(0-t)/\hbar}.$$

Nous voyons apparaître des termes ressemblant à la fonction de Green à une particule (voir équation 3.52). Une analyse détaillée montre que l'on obtient en prenant le cas général (c'est-à-dire pas seulement le cas $t_1 > t > 0$):

$$-\delta_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_1+\mathbf{q}} \delta_{\sigma_2\sigma_1} V(\mathbf{q}) i\hbar G_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}\sigma_1}^0(t_1-t_1^+) \underbrace{=0^-}_{i\hbar G_{\mathbf{k}_1\sigma_1}^0(t_1-t_1^+)} i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}^0(t),$$

c'est-à-dire une contribution

$$-\left(\frac{-i}{\hbar}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{q}\sigma_1} V(\mathbf{q}) i\hbar G_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}\sigma_1}^0(t_1-t_1^+) i\hbar G_{\mathbf{k}_1\sigma_1}^0(t_1-t_1^+) i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}^0(t)$$

au numérateur de (3.73). Nous symbolisons cette contribution par un diagramme en adoptant les conventions suivantes:

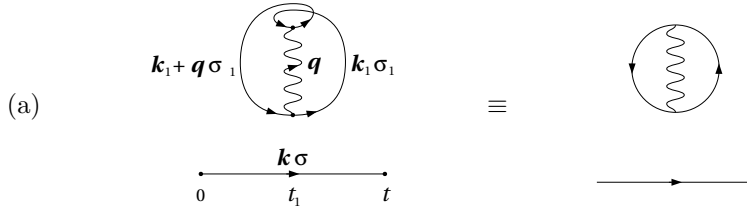
- L'interaction de Coulomb $V(\mathbf{q})$ est représentée par une ligne ondulée avec deux fermions entrant et deux sortant:

$$V(\mathbf{q}) = \begin{array}{c} \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \\ \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \end{array} \mathbf{q}$$

- Le propagateur "libre" $i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}^0(t_2-t_1)$ est représenté par une ligne commençant à t_1 (création de la particule) et finissant à t_2 (annihilation de la particule):

$$i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}^0(t_2-t_1) = \begin{array}{c} \mathbf{k}\sigma \\ \longrightarrow \\ t_1 \qquad t_2 \end{array}$$

Le diagramme correspondant au cas (a) est donc:

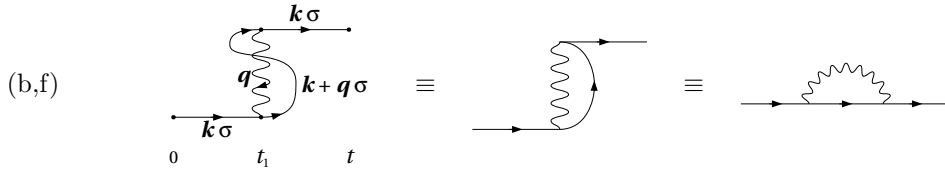


Le deuxième dessin donne une représentation simplifiée que l'on trouve le plus souvent dans les livres. Nous voyons que l'impulsion et le spin sont conservés à chaque vertex: $k_1 + q, \sigma_1 \xrightarrow{q} k_1, \sigma_1$ et $k_1, \sigma_1 \xrightarrow{q} k_1 + q, \sigma_1$. Toutes les variables intérieures (ici t_1 , k_1 , q et σ_1) doivent être intégrées ou sommées. La contribution complète du diagramme (a) est obtenue en multipliant encore par un facteur $(-1)(-i/\hbar)^{\frac{1}{2}}$.

De la même manière, les cas (b) et (f) donnent chacun un terme

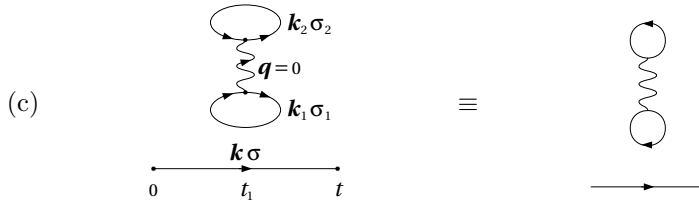
$$+\delta_{k_1 k} \delta_{k_2, k+q} \delta_{\sigma_1 \sigma} \delta_{\sigma_2 \sigma} V(q) i\hbar G_{k+q\sigma}^0(t_1 - t_1^+) i\hbar G_{k\sigma}^0(t_1) i\hbar G_{k\sigma}^0(t - t_1^+),$$

c'est-à-dire un diagramme:



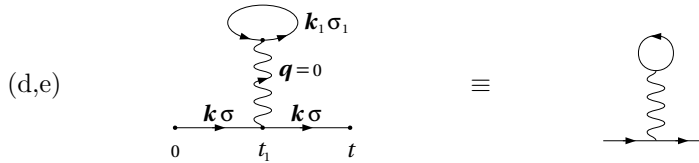
Le cas (c) donne:

$$+\delta_{q,0} V(q) i\hbar G_{k_2\sigma_2}^0(t_1 - t_1^+) i\hbar G_{k_1\sigma_1}^0(t_1 - t_1^+) i\hbar G_{k\sigma}^0(t)$$



et les cas (d) et (e) donnent chacun:

$$-\delta_{k_1 k} \delta_{\sigma_1 \sigma} \delta_{q,0} V(q) i\hbar G_{k_1\sigma_1}^0(t_1 - t_1^+) i\hbar G_{k\sigma}^0(t_1) i\hbar G_{k\sigma}^0(t - t_1^+),$$

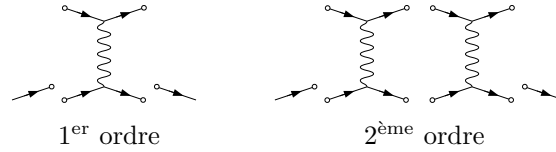


Nous voyons que le signe de chaque diagramme est $(-1)^l$ où l est le nombre de boucles électroniques fermées: une pour (a), zéro pour (b,f), deux pour (c) et une pour (d,e).

Deux types de diagrammes se présentent: les premiers, (a) et (c), peuvent être séparés en deux parties disjointes sans couper aucune ligne alors que les autres (b,f) et (d,e) ne peuvent pas être coupés et apparaissent deux fois; on dit que les premiers sont non connexes et les autres connexes (chaque diagramme connexe d'ordre n apparaît $2n!$ fois). Il est possible de démontrer que la contribution des diagrammes non connexes (à tous les ordres) dans le numérateur de (3.73) est exactement compensée par le dénominateur. La fonction de Green est donc la somme de tous les diagrammes connexes.

3.4.4 Calcul de la fonction de Green en théorie de perturbation ($\mathcal{H}' = \mathcal{H}_{\text{Cb}}$)

Il est en général plus commode de calculer $G_{\mathbf{k}\sigma}(\omega)$ plutôt que $G_{\mathbf{k}\sigma}(t)$. La représentation en diagrammes s'applique évidemment aussi, mais les intégrales sur les temps sont remplacées par des intégrales sur les fréquences. Nous avons vu que tous les termes du premier ordre sont obtenus en dessinant une ligne d'interaction, une ligne entrante et une ligne sortante et en reliant les lignes entre elles de toutes les façons. Les termes d'ordres supérieurs peuvent être obtenus de la même manière avec plusieurs lignes d'interaction:



Le calcul de la fonction de Green $i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}(\omega)$ jusqu'à l'ordre m par la méthode diagrammatique procède selon les règles suivantes:

- Dessiner tous les diagrammes topologiquement différents qui ont une ligne entrante, une ligne sortante et de 0 à m lignes d'interaction (diagrammes connexes).
- L'interaction de Coulomb est représentée par une ligne ondulée avec deux lignes entrantes et deux lignes sortantes.
- Associer à chaque ligne un vecteur \mathbf{k}_i , un spin σ_i et une énergie $\hbar\omega_i$, et à chaque ligne d'interaction un vecteur \mathbf{q}_j et une énergie $\hbar\omega_j$; énergie, impulsion et spin doivent être conservés à chaque vertex; les lignes entrante et sortante du diagramme sont caractérisées par $(\mathbf{k}, \sigma, \omega)$.
- Associer à chaque ligne un facteur $i\hbar G_{\mathbf{k}_i\sigma_i}^0(\omega_i)$ donné par l'éq (3.53).
- Associer à chaque ligne d'interaction un facteur $V(\mathbf{q}_i) = e^2/\epsilon_0 q_i^2$.
- Ajouter un facteur $(-1)^l (-i/\hbar)^n$ où l est le nombre de boucles électroniques fermées dans le diagramme et n l'ordre du diagramme (nombre de lignes d'interaction).
- Multiplier tous les facteurs et sommer (intégrer) sur toutes les variables libres selon l'expression $\sum_{\mathbf{k}_i\sigma_i} \frac{1}{2\pi} \int d\omega_i$.

A l'ordre 0, nous n'avons qu'un seul diagramme (sans ligne d'interaction):

$$i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)}(\omega) = \longrightarrow = i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega)$$

A l'ordre 1, nous avons deux diagrammes. Le premier correspond à l'énergie de Hartree et le second à l'énergie d'échange:

$$\begin{aligned} i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}^{(1)}(\omega) &= \text{diagramme Hartree} + \text{diagramme échange} \\ &= (-1)^1 \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^1 \sum_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \int \frac{d\omega_1}{2\pi} V(0) i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega) i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega) i\hbar G_{\mathbf{k}_1\sigma_1}^0(\omega_1) + \\ &\quad (-1)^0 \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^1 \sum_{\mathbf{q}} \int \frac{d\omega_1}{2\pi} V(\mathbf{q}) i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega) i\hbar G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^0(\omega + \omega_1) i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega) \\ &= \hbar^2 [G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega)]^2 \left(V(0) \sum_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \int \frac{d\omega_1}{2\pi} G_{\mathbf{k}_1\sigma_1}^0(\omega_1) - \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) \int \frac{d\omega_1}{2\pi} G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^0(\omega_1) \right). \end{aligned}$$

Par la méthode des résidus, on montre facilement que (cf. p. 23)

$$\int \frac{d\omega}{2\pi} G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int \frac{e^{i\omega\delta} d\omega}{\omega - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - i\delta_{\mathbf{k}})/\hbar} = \frac{i}{\hbar} f_{\mathbf{k}},$$

et la contribution du premier ordre est donc

$$i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}^{(1)}(\omega) = i\hbar [G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega)]^2 \left(NV(0) - \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right).$$

Nous reviendrons sur ces résultats au chapitre suivant, mais nous observons d'ores et déjà, en comparant avec (3.67), que

$$G_{\mathbf{k}\sigma}^{(1)}(\omega) = [G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega)]^2 \Sigma_0^{\text{HF}}(\mathbf{k}),$$

où $\Sigma_0^{\text{HF}}(\mathbf{k})$ est la self-énergie Hartree-Fock calculée en remplaçant la fonction de distribution exacte $n_{\mathbf{k}}$ par la fonction de Fermi $f_{\mathbf{k}}$.

REFERENCES POUR LE CHAPITRE 3

- J. R. SCHRIEFFER, *Theory of Superconductivity* (Benjamin, New York, 1964).
 A. L. FETTER AND J. D. WALEKA, *Quantum Theory of Many Particle Systems* (McGraw-Hill, New York, 1971).
 G. D. MAHAN, *Many Particle Physics* (Plenum, New York, 1990).

CHAPITRE 4

Théories de champ moyen

Il existe un grand nombre de systèmes à N -corps en physique du solide pour lesquels on peut faire une approximation de champ moyen qui donne de bons résultats. Dans ce type d'approximation, on remplace le problème extrêmement complexe de N particules en interaction par un problème à 1 ou 2 corps, dans lequel on considère de façon exacte le mouvement d'une ou deux particules et on remplace l'action de toutes les autres particules par une espèce d'action moyenne, représentée par exemple par un champ électrique moyen. Nous avons vu un exemple de ce type d'approximation dans l'approximation de Thomas-Fermi de la fonction diélectrique. Nous allons dans ce chapitre étudier de façon assez détaillée diverses formes d'approximation de champ moyen pour un système électronique, en commençant par l'approximation de Hartree-Fock dans sa formulation historique et dans ses formulations par la fonction de Green, puis la théorie RPA de la fonction diélectrique, et enfin la théorie de la fonctionnelle de densité, qui est générale, mais qui est toujours utilisée dans une approximation de champ moyen (l'approximation LDA).

4.1 Approximation Hartree-Fock

4.1.1 Approche traditionnelle

Dans sa formulation traditionnelle, la théorie de Hartree-Fock ne fait pas usage du formalisme de la seconde quantification. Pour résoudre le problème de N électrons en interaction dans la formulation traditionnelle, nous devons en principe procéder de la manière suivante:

- nous choisissons une base $u_\mu(\mathbf{r})$, de dimension $M > N$, de fonctions à 1-particule;
- pour un système de N -fermions, les états de base de l'espace de Fock sont les *déterminants de Slater* notés $|\varphi_m\rangle$ et formés à partir de N fonctions choisies parmi les M de la base monoparticulaire;
- nous écrivons l'Hamiltonien \mathcal{H} pour N -électrons en interaction:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (4.1)$$

où \mathcal{H}_0 est l'Hamiltonien des particules libres et \mathcal{H}' est l'Hamiltonien d'interaction (coulombienne dans ce cas);

- nous cherchons l'état fondamental $|\psi\rangle$ de \mathcal{H} exprimé dans la base $|\varphi_m\rangle$:

$$|\psi\rangle = \sum_m \alpha_m |\varphi_m\rangle.$$

Malheureusement, cette approche ne peut pas être appliquée directement pour un problème avec beaucoup de particules. En effet, le nombre de déterminants de Slater est donné par:

$$\frac{M(M-1)(M-2)\cdots(M-N+1)}{N!} = \frac{M!}{N!(M-N)!}$$

où $M > N$. Si M et N sont grands et très différents, le nombre de déterminants est très important et il devient impossible de résoudre le problème directement. Par exemple, si $N = M/2$ (bande à moitié vide), nous avons en utilisant l'approximation de Stirling $\ln x! \approx x \ln x - x$:

$$\frac{M!}{N!(M-N)!} = \frac{M!}{[(M/2)!]^2} = e^{\ln M! - 2 \ln (M/2)!} \approx 2^M = 2^{2N} \sim 2^{2 \times 10^{23}}.$$

Comme le problème dans sa généralité est insoluble, il est venu l'idée suivante: tenter d'écrire une approximation à l'état fondamental par un seul déterminant de Slater, mais en optimisant le choix des fonctions $u_\mu(\mathbf{r})$.

Afin de tenir compte du spin, nous considérons des états à 1-particule de la forme $\psi_\mu(\mathbf{r}, \sigma) = u_\mu(\mathbf{r})\chi_\mu(\sigma)$, où $u_\mu(\mathbf{r})$ est la partie spatiale de la fonction d'onde ne dépendant que de la position et $\chi_\mu(\sigma)$ est la partie de spin de la fonction d'onde ne dépendant que du spin. Nous avons la relation d'orthogonalité:

$$\langle \psi_\mu | \psi_\nu \rangle = \sum_\sigma \int d\mathbf{r} u_\mu^*(\mathbf{r}) u_\nu(\mathbf{r}) \chi_\mu^*(\sigma) \chi_\nu(\sigma) = \delta_{\mu\nu}.$$

Pour notre problème, σ ne peut prendre que les valeurs up et down. Pour alléger la notation, nous allons donc noter: $\psi_\mu(\mathbf{r}, \sigma) \equiv u_{\mu, \sigma_\mu}(\mathbf{r})$.

Un déterminant de Slater peut s'écrire de la manière suivante:¹

$$\langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \varphi \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N, \sigma_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N, \sigma_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix}$$

où l'indice i de ψ_i concerne l'état et l'indice j de (\mathbf{r}_j, σ_j) concerne la particule, et $|\cdots|$ signifie le déterminant. Nous cherchons à calculer l'énergie, c'est-à-dire $\langle \varphi | \mathcal{H} | \varphi \rangle$. Après calculs, nous obtenons pour l'énergie cinétique:

$$\langle \varphi | \mathcal{H}_0 | \varphi \rangle = \langle \varphi | \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} | \varphi \rangle = \sum_\mu \langle \psi_\mu | h | \psi_\mu \rangle,$$

où la somme sur μ inclut une somme sur les spins et s'étend sur les N fonctions qui forment le déterminant, et $h = \frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m}$. L'élément de matrice $\langle \psi_\mu | h | \psi_\nu \rangle$ est donné par:

$$\langle \psi_\mu | h | \psi_\nu \rangle = \sum_\sigma \int d\mathbf{r} \psi_\mu^*(\mathbf{r}, \sigma) h \psi_\nu(\mathbf{r}, \sigma) = \underbrace{\sum_\sigma \chi_\mu^*(\sigma) \chi_\nu(\sigma)}_{\delta_{\sigma_\mu \sigma_\nu}} \int d\mathbf{r} u_\mu^*(\mathbf{r}) h u_\nu(\mathbf{r}). \quad (4.2)$$

1. Nous pouvons également noter un déterminant quelconque construit avec les fonctions à 1-particule $\{\psi_{\mu_1}, \dots, \psi_{\mu_N}\}$ sous la forme:

$$\langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \varphi_{\{\mu_1, \dots, \mu_N\}} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\sigma(\mathcal{P})} \prod_{i=1}^N \psi_{\mathcal{P}_i}(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$$

où la somme s'étend sur toutes les permutations \mathcal{P} des indices $\{\mu_1, \dots, \mu_N\}$, $\sigma(\mathcal{P})$ est la signature de la permutation et \mathcal{P}_i est le $i^{\text{ème}}$ terme de la permutation.

Pour l'énergie potentielle, nous obtenons:

$$\langle \varphi | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) | \varphi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} (\langle \psi_\mu \psi_\nu | V | \psi_\mu \psi_\nu \rangle - \langle \psi_\mu \psi_\nu | V | \psi_\nu \psi_\mu \rangle)$$

avec

$$\begin{aligned} \langle \psi_\mu \psi_\nu | V | \psi_\lambda \psi_\rho \rangle &= \sum_{\sigma\sigma'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_\mu^*(\mathbf{r}, \sigma) \psi_\nu^*(\mathbf{r}', \sigma') V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_\lambda(\mathbf{r}, \sigma) \psi_\rho(\mathbf{r}', \sigma') \\ &= \delta_{\sigma_\mu \sigma_\lambda} \delta_{\sigma_\nu \sigma_\rho} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' u_\mu^*(\mathbf{r}) u_\nu^*(\mathbf{r}') V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') u_\lambda(\mathbf{r}) u_\rho(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (4.3)$$

Ainsi, nous avons la propriété:

$$\langle \psi_\mu \psi_\nu | V | \psi_\lambda \psi_\rho \rangle = \langle \psi_\nu \psi_\mu | V | \psi_\rho \psi_\lambda \rangle. \quad (4.4)$$

Nous devons donc minimiser l'énergie E_0 donnée par

$$E_0 = \sum_{\mu} \langle \psi_\mu | h | \psi_\mu \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} (\langle \psi_\mu \psi_\nu | V | \psi_\mu \psi_\nu \rangle - \langle \psi_\mu \psi_\nu | V | \psi_\nu \psi_\mu \rangle) \quad (4.5)$$

en faisant varier les fonctions ψ_μ avec la condition de normalisation $\langle \psi_\mu | \psi_\mu \rangle = 1$. Soulignons que la somme porte sur les états occupés. Cela revient à résoudre:

$$\frac{\delta}{\delta \psi_\lambda} \left(E_0 - \sum_{\mu} \varepsilon_\mu \langle \psi_\mu | \psi_\mu \rangle \right) \equiv \frac{\delta W}{\delta \psi_\lambda} = 0$$

où les ε_μ sont des multiplicateurs de Lagrange. Le calcul des variations par rapport à ψ_λ donne:

$$\begin{aligned} 0 = \delta W &= \langle \delta \psi_\lambda | h | \psi_\lambda \rangle + \langle \psi_\lambda | h | \delta \psi_\lambda \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\nu} (\langle \delta \psi_\lambda \psi_\nu | V | \psi_\lambda \psi_\nu \rangle - \langle \delta \psi_\lambda \psi_\nu | V | \psi_\nu \psi_\lambda \rangle) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mu} (\langle \psi_\mu \delta \psi_\lambda | V | \psi_\mu \psi_\lambda \rangle - \langle \psi_\mu \delta \psi_\lambda | V | \psi_\lambda \psi_\mu \rangle) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\nu} (\langle \psi_\lambda \psi_\nu | V | \delta \psi_\lambda \psi_\nu \rangle - \langle \psi_\lambda \psi_\nu | V | \psi_\nu \delta \psi_\lambda \rangle) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mu} (\langle \psi_\mu \psi_\lambda | V | \psi_\mu \delta \psi_\lambda \rangle - \langle \psi_\mu \psi_\lambda | V | \delta \psi_\lambda \psi_\mu \rangle) \\ &- \varepsilon_\lambda \langle \delta \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle - \varepsilon_\lambda \langle \psi_\lambda | \delta \psi_\lambda \rangle. \end{aligned}$$

Nous voyons que le deuxième terme à droite est le complexe conjugué du premier et le dernier est le complexe conjugué de l'avant dernier. D'autre part, les troisième et quatrième termes sont identiques en raison de (4.4) (ν et μ sont des indices muets), de même que les cinquième et sixième termes, qui sont d'ailleurs les complexe conjugués des troisième et quatrième. Nous pouvons donc réécrire:

$$\begin{aligned} 0 = \delta W &= \langle \delta \psi_\lambda | h | \psi_\lambda \rangle + \sum_{\mu} (\langle \delta \psi_\lambda \psi_\mu | V | \psi_\lambda \psi_\mu \rangle - \langle \delta \psi_\lambda \psi_\mu | V | \psi_\mu \psi_\lambda \rangle) - \varepsilon_\lambda \langle \delta \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle + \text{c.c.} \\ &= \delta \bar{W} + \delta \bar{W}^*. \end{aligned}$$

Comme δW est une grandeur réelle (variation de l'énergie), nous avons $\delta \bar{W} = \delta \bar{W}^*$ ce qui implique $\delta W = 2\delta \bar{W} = 0$ et donc $\delta \bar{W} = 0$. Nous obtenons donc:

$$\langle \delta \psi_\lambda | h | \psi_\lambda \rangle + \sum_{\mu} (\langle \delta \psi_\lambda \psi_\mu | V | \psi_\lambda \psi_\mu \rangle - \langle \delta \psi_\lambda \psi_\mu | V | \psi_\mu \psi_\lambda \rangle) = \varepsilon_\lambda \langle \delta \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle.$$

En utilisant (4.2) et (4.3), cette équation s'écrit explicitement:

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} \delta u_\lambda^*(\mathbf{r}) h u_\lambda(\mathbf{r}) &+ \sum_{\mu, \sigma_\mu} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \delta u_\lambda^*(\mathbf{r}) u_\mu^*(\mathbf{r}') V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') u_\lambda(\mathbf{r}) u_\mu(\mathbf{r}') \\ &- \sum_{\mu, \sigma_\mu} \delta_{\sigma_\lambda \sigma_\mu} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \delta u_\lambda^*(\mathbf{r}) u_\mu^*(\mathbf{r}') V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') u_\mu(\mathbf{r}) u_\lambda(\mathbf{r}') \\ &= \varepsilon_\lambda \int d\mathbf{r} \delta u_\lambda^*(\mathbf{r}) u_\lambda(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Comme cette dernière équation doit être vérifiée quelle que soit la variation $\delta u_\lambda^*(\mathbf{r})$, nous devons avoir

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 u_\lambda(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) u_\lambda(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') u_\lambda(\mathbf{r}') = \varepsilon_\lambda u_\lambda(\mathbf{r})} \quad (4.6)$$

où les potentiels de Hartree et de Fock sont respectivement

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \left(2 \sum_{\mu} |u_\mu(\mathbf{r}')|^2 \right) \quad (4.7)$$

$$V_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_{\mu, \sigma_\mu} \delta_{\sigma_\lambda \sigma_\mu} V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') u_\mu^*(\mathbf{r}') u_\mu(\mathbf{r}). \quad (4.8)$$

L'équation (4.6) est l'équation de Hartree-Fock. Il s'agit d'une équation intégral-différentielle qu'il faut résoudre de façon auto-cohérente, car les potentiels V_H et V_x dépendent des solutions u_λ . Formellement, cette équation ressemble à une équation de Schrödinger pour une particule, à la différence que le potentiel de Fock est *non local*, c'est-à-dire que son effet sur une fonction d'onde $u_\lambda(\mathbf{r})$ fait intervenir cette fonction dans tout l'espace.

Le premier terme de (4.6) est l'énergie cinétique. Le deuxième est le *terme de Hartree* dont l'interprétation est simple. En effet, la grandeur entre parenthèses dans (4.7) n'est rien d'autre que la densité électronique totale $n(\mathbf{r}')$:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\mu=1}^N |u_\mu(\mathbf{r})|^2$$

(le facteur 2 provient de la somme sur les spins), de sorte que $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel électrostatique au point \mathbf{r} produit par la distribution de charge $-|e|n(\mathbf{r})$ des N électrons du système. L'*approximation de Hartree* consiste à négliger le terme de Fock dans l'équation (4.6). Dans ce cas, l'état électronique u_λ de l'électron λ correspond au $\lambda^{\text{ème}}$ état excité de l'Hamiltonien à 1-particule $h + V_H(\mathbf{r})$. Comme $n(\mathbf{r})$ inclut la densité de l'électron λ , le potentiel V_H contient l'interaction électrostatique de cet électron avec lui-même, ce qui n'est pas physique. On peut voir que cette "self-interaction" est exactement annulée par le terme de Fock. En effet, chaque électron λ de spin σ_λ donne la contribution

$$\int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |u_\lambda(\mathbf{r}')|^2 u_\lambda(\mathbf{r})$$

au terme de Hartree (le facteur 2 a disparu car on ne regarde qu'un seul spin). Cette contribution est compensée par le terme

$$- \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') u_\lambda^*(\mathbf{r}') u_\lambda(\mathbf{r}) u_\lambda(\mathbf{r}')$$

qui vient du potentiel de Fock.

Le troisième terme de (4.6) est le *terme de Fock* ou *terme d'échange* ("x" \equiv exchange). Ce terme est purement quantique et provient de l'antisymétrie de la fonction d'onde à N -particules sous l'échange de deux particules (principe de Pauli), d'où sa dénomination. Comme deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même position, il résulte un mouvement corrélé qui tend à éloigner les électrons de même spin. Ceci réduit l'énergie d'interaction coulombienne et diminue donc l'énergie totale du système (d'où le signe *néglatif* du terme d'échange dans (4.5) et (4.8)).

Application au gaz d'électrons homogène

Nous savons que pour un gaz d'électrons libres, les ondes planes, qui sont les états propres de l'opérateur d'énergie cinétique, constituent la base adéquate pour construire les états à N -particules. Nous allons voir que les ondes planes sont également les solutions des équations Hartree-Fock pour un gaz d'électrons en interaction, dans le cas où la densité électronique $n(\mathbf{r}) \equiv n$ est uniforme (gaz d'électrons homogène). Pour voir cela, il suffit d'introduire les ondes planes $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ (normalisées dans un volume unité, de sorte que $n = N$ où n est la densité et N le nombre d'électrons) dans (4.6). Le terme d'énergie cinétique donne

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.$$

Le potentiel de Hartree est simplement:

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = NV(\mathbf{q} = 0)$$

où $V(\mathbf{q}) = \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2}$ est la transformée de Fourier du potentiel de Coulomb. Le terme de Fock dans (4.6) donne finalement:

$$-\sum_{\mathbf{k}'} \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} = -\sum_{\mathbf{k}'} \underbrace{\int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\cdot(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}_{V(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}.$$

En notant que la somme sur \mathbf{k}' est limitée aux N états occupés, on peut réécrire l'énergie d'échange

$$-\sum_{\text{occ}} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = -\sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') n_{\mathbf{k}'} = -\sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) n_{\mathbf{k} + \mathbf{q}},$$

avec $n_{\mathbf{k}}$ la fonction de distribution du système. Nous voyons donc que les ondes planes sont des solutions des équations de Hartree-Fock avec des énergies propres

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\mathbf{k}} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \Sigma^{\text{HF}}(\mathbf{k}) \\ \Sigma^{\text{HF}}(\mathbf{k}) &= \Sigma^{\text{H}} + \Sigma^{\text{F}}(\mathbf{k}) = NV(0) - \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) n_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Nous retrouvons ici les résultats du paragraphe 3.3.2 (voir en particulier l'équation (3.67)). Comme nous l'avons déjà vu, l'ajout de l'interaction électrons-ions dans l'Hamiltonien donne une contribution $-\Sigma^{\text{H}}$ à la self-énergie et le terme de Hartree dans (4.9) peut donc être ignoré.

Nous pouvons évaluer la self-énergie de Fock en remplaçant la somme sur \mathbf{k} par une intégrale:

$$\begin{aligned}
\Sigma^F(\mathbf{k}) &= - \sum_{\text{occ}} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \\
&= - \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\text{occ}} \frac{e^2 d\mathbf{k}'}{\epsilon_0 |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} = - \frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{2\pi}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} dk' k'^2 \int_0^\pi \frac{d\theta \sin \theta}{k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \theta} \\
&= - \frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{2k} \int_0^{k_F} dk' k' \log \frac{(k + k')^2}{(k - k')^2} \\
&= - \frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{1}{8\pi^2 k} \left[2kk' - \frac{1}{2}(k^2 - k'^2) \log \frac{(k + k')^2}{(k - k')^2} \right]_0^{k_F} \\
&= - \left\{ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \right\} \frac{k_F a_0}{\pi/4} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{4} \left(\frac{k_F}{k} - \frac{k}{k_F} \right) \log \left| \frac{1 + \frac{k}{k_F}}{1 - \frac{k}{k_F}} \right| \right] \equiv - \left\{ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \right\} \frac{k_F a_0}{\pi/4} F \left(\frac{k}{k_F} \right).
\end{aligned}$$

Nous avons introduit le rayon de Bohr $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2 \approx 0.5 \text{ \AA}$ (rayon moyen de l'orbitale 1s de l'atome d'Hydrogène) de telle façon que la grandeur entre accolades est une énergie appelée le Rydberg (Ry) correspondant à 13.6 eV, c'est-à-dire l'énergie du niveau fondamental de l'atome d'Hydrogène. La fonction F définie par la dernière équation est appelée *fonction de Lindhard*.

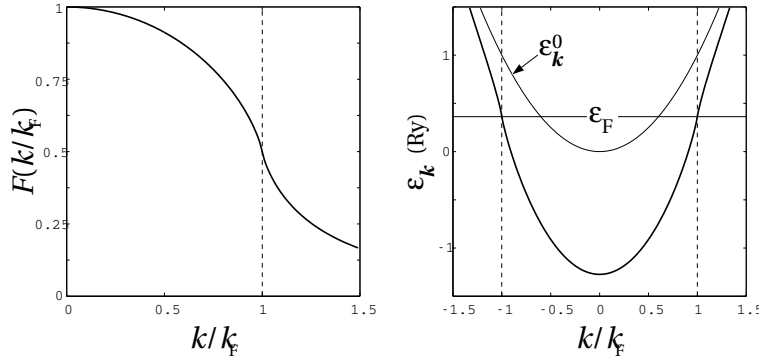


FIG. 4.1 – Bande d'énergie dans l'approximation Hartree-Fock pour le gaz d'électrons homogène.

Le comportement de $F(k/k_F)$ et de $\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}}^0 + \Sigma^F(\mathbf{k})$ en fonction de k est illustré sur la figure 4.1. La fonction $F(k/k_F)$ devient verticale en $k = k_F$ ($F'(1) = -\infty$), de même que la dispersion $\epsilon_{\mathbf{k}}$. Ceci signifie que la densité d'états $\mathcal{N}(\epsilon)$ qui est reliée à $(d\epsilon_{\mathbf{k}}/d\mathbf{k})^{-1}$ s'annule à l'énergie de Fermi. Nous reviendrons sur ce point plus loin.

Energie totale du gaz d'électrons homogène dans l'approximation de Hartree-Fock

Nous pouvons calculer l'énergie totale (électronique) du gaz d'électrons homogène en utilisant l'équation (4.5) où les ψ_{μ} sont les ondes planes. Le gaz d'électrons est supposé neutralisé par une distribution uniforme de charges positives (modèle du *jellium*). Il est plus parlant de considérer l'énergie *par particule* E_0/N . Commençons par calculer N :

$$N = \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} \sum_{\sigma} 1 = 2 \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} 1 = 2 \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} k^2 dk = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \quad (4.10)$$

L'énergie cinétique par particule est

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{cin}} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \langle \mathbf{k}\sigma | h | \mathbf{k}\sigma \rangle = \frac{2}{N} \sum_{|\mathbf{k}| < k_{\text{F}}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{mN} \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int_0^{k_{\text{F}}} k^4 dk \\ &= \frac{1}{10} \frac{\hbar^2}{m} \frac{k_{\text{F}}^5}{\pi^2 N} = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{m} k_{\text{F}}^2\end{aligned}\quad (4.11)$$

en utilisant (4.10). L'énergie de Hartree est le deuxième terme de (4.5), soit

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{H}} &= \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} \langle \mathbf{k}\sigma \mathbf{k}'\sigma' | V | \mathbf{k}\sigma \mathbf{k}'\sigma' \rangle = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ &= \frac{1}{2N} V(\mathbf{q} = 0) \left(\sum_{\mathbf{k}\sigma} \right)^2 = \frac{1}{2} NV(0).\end{aligned}\quad (4.12)$$

Nous avons utilisé (4.3) et le fait que les ondes planes sont normalisées dans un volume unité, de sorte que $\int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = V(0)$. Finalement, l'énergie d'échange par particule est

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{x}} &= -\frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} \langle \mathbf{k}\sigma \mathbf{k}'\sigma' | V | \mathbf{k}'\sigma' \mathbf{k}\sigma \rangle = -\frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} \delta_{\sigma\sigma'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \\ &= -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') n_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}'} = -\frac{1}{N} \frac{1}{(2\pi)^6} \int_{\text{occ}} \frac{e^2 d\mathbf{k} d\mathbf{k}'}{\epsilon_0 |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} = -\frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{k_{\text{F}}^4}{(2\pi)^4 N} \\ &= -\frac{3}{16} \frac{e^2}{\pi^2 \epsilon_0} k_{\text{F}}.\end{aligned}\quad (4.13)$$

Le détail du calcul de l'intégrale est donné dans Kittel, *Quantum Theory of Solids*.

Nous pouvons remarquer que l'énergie totale par particule $\varepsilon_{\text{cin}} + \varepsilon_{\text{H}} + \varepsilon_{\text{x}}$ n'est pas égale à la somme des énergies propres des électrons (appelée aussi "énergie de bande"), donnée (par électron) par $1/N \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\text{cin}} + 2\varepsilon_{\text{H}} + 2\varepsilon_{\text{x}}$. En effet, $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ contient l'énergie cinétique de l'électron \mathbf{k} et son énergie d'interaction coulombienne (Hartree et échange) avec tous les autres. En sommant les $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, on compte donc deux fois les termes coulombiens.

Dans un solide, dans l'approximation du jellium, l'énergie de Hartree des électrons ε_{H} ne joue pas de rôle décisif car elle est compensée par l'énergie d'interaction électrons-ions et ions-ions. En effet, l'interaction électrons-ions donne une contribution négative $-NV(0)$ à l'énergie totale, alors que l'interaction ions-ions, tout comme l'interaction électrons-électrons, donne une contribution positive $\frac{1}{2}NV(0)$. (Au paragraphe 3.3.2, nous avons vu que l'interaction électrons-ions seule suffit à compenser le terme de Hartree dans la self-énergie; ceci s'explique par le fait que dans la self-énergie, l'énergie électrons-électrons est comptée deux fois, comme discuté dans le paragraphe précédent.)

Nous pouvons exprimer les énergies cinétique et d'échange par particule en fonction de la densité n . Avec $k_{\text{F}}^3 = 3\pi^2 n$, nous trouvons

$$\varepsilon_{\text{cin}} = \frac{3^{\frac{5}{3}} \pi^{\frac{4}{3}} \hbar^2}{10 m} n^{2/3} \quad (4.14)$$

$$\varepsilon_{\text{x}} = -\frac{3^{\frac{4}{3}} e^2}{16 \pi^{\frac{4}{3}} \epsilon_0} n^{1/3}. \quad (4.15)$$

Ceci montre que l'énergie cinétique augmente plus vite avec n que l'énergie d'échange ne diminue. A haute densité, c'est l'énergie cinétique qui domine et les électrons se comportent comme des électrons libres. A faible densité, par contre, le principe de Pauli joue un rôle important.

Il est d'usage de caractériser la densité électronique au moyen du nombre sans dimension $r_s = r_0/a_0$ où a_0 est le rayon de Bohr introduit plus haut et $\frac{4}{3}\pi r_0^3$ est le volume propre de chaque électron. La distance moyenne entre deux électrons voisins est donc $2r_0 = 2a_0 r_s$. Comme le volume propre de chaque électron est $\mathcal{V}/N = 1/n$, nous avons

$$\frac{4}{3}\pi r_0^3 = \frac{1}{n} \Rightarrow n = \frac{3}{4\pi r_0^3} = \frac{3}{(4\pi)^4} \left(\frac{me^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \right)^3 \frac{1}{r_s^3},$$

et les énergies deviennent

$$\varepsilon_{\text{cin}} = \frac{3}{10} \left(\frac{9\pi}{\sqrt{2}} \right)^{\frac{2}{3}} \left\{ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \right\} \frac{1}{r_s^2} \quad (4.16)$$

$$\varepsilon_x = - \left(\frac{3}{2} \right)^{\frac{5}{3}} \frac{1}{\pi^{\frac{2}{3}}} \left\{ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \right\} \frac{1}{r_s}, \quad (4.17)$$

où nous avons à nouveau mis en évidence le Rydberg entre accolades. En introduisant les valeurs numériques, nous trouvons donc finalement pour l'énergie par particule du jellium dans l'approximation Hartree-Fock:

$$\varepsilon_{\text{cin}} + \varepsilon_x = \frac{2.21 \text{ Ry}}{r_s^2} - \frac{0.916 \text{ Ry}}{r_s}. \quad (4.18)$$

Pour des métaux normaux, nous avons typiquement $2 < r_s < 5$.

Stabilité de la matière: énergie de cohésion

L'énergie de cohésion d'un matériau est la différence entre son énergie totale et celle de sa "vapeur", autrement dit l'énergie des atomes du matériau lorsqu'ils sont infiniment éloignés les uns des autres. Lorsque l'énergie de cohésion est négative, le matériau est plus stable que sa vapeur, c'est-à-dire qu'il peut exister à l'état solide (ou liquide). Dans le cas contraire, le matériau se vaporiserait spontanément. L'énergie de cohésion peut être mesurée expérimentalement: la

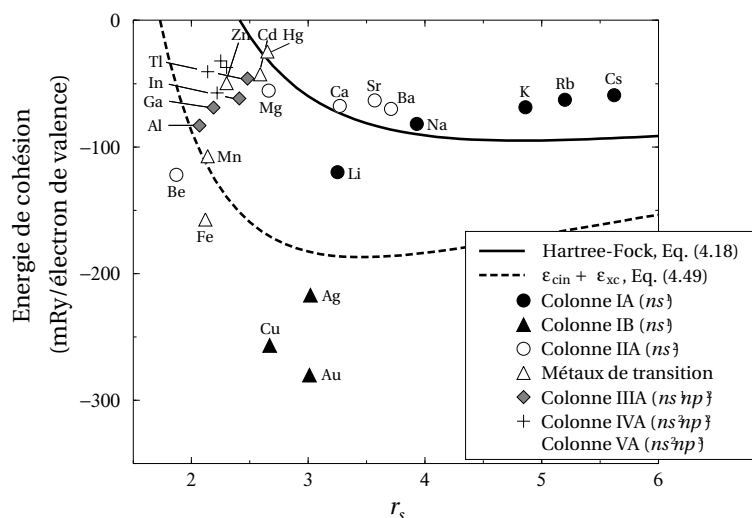


FIG. 4.2 – Énergie de cohésion (par électron de valence) des métaux simples en fonction de r_s et comparaison avec les approximations Hartree-Fock et LSD.

figure 4.2 montre l'énergie de cohésion de quelques métaux simples, en fonction de la valeur de r_s déduite de la densité électronique pour chacun de ces matériaux.

Dans le modèle du jellium, l'énergie de la vapeur est nulle à $T = 0$ et l'énergie de cohésion est donc simplement $\varepsilon_{\text{cin}} + \varepsilon_x$ donné en (4.18), et représenté par la courbe continue dans la figure. Nous voyons que cette approximation fonctionne relativement bien lorsque $r_s > 2.5$ — c'est-à-dire lorsque le terme d'échange l'emporte dans (4.18) — sauf pour les métaux nobles (cuivre, argent et or). En revanche, le modèle du jellium n'explique pas la stabilité des métaux pour lesquels $r_s < 2.5$, puisque dans ce cas l'énergie de cohésion prédite est positive. Pour les hautes densités (petits r_s) un meilleur modèle semble nécessaire. La courbe pointillée montre un exemple d'un tel modèle, qui corrige bien le résultat pour les petits r_s , mais s'avère moins bon pour les grands r_s .

Propriétés thermodynamiques du gaz d'électrons homogène

A basse température, la chaleur spécifique et la susceptibilité magnétique sont déterminées par les excitations de faible énergie autour de ε_F . Toutes deux sont de fait proportionnelles à la densité d'états au niveau de Fermi $\mathcal{N}(\varepsilon_F)$. Comme nous l'avons vu plus haut, la densité d'états du jellium calculée dans l'approximation Hartree-Fock s'annule à ε_F . Cette approximation prédit donc que la chaleur spécifique et la susceptibilité magnétique tendent vers zéro à $T = 0$, ce qui est en contradiction avec l'expérience. La suppression de $\mathcal{N}(\varepsilon_F)$ est en fait due au caractère divergent de l'interaction de Coulomb en $1/q^2$, comme on peut le voir dans le calcul de la self-énergie de Fock à la page 64. Pour remédier à ce problème, nous allons devoir tenir compte de l'écrantage. Dans l'approximation Thomas-Fermi, par exemple, nous avons vu que l'écrantage supprime la divergence de l'interaction, le potentiel écranté se comportant comme $1/(q^2 + k_{\text{TF}}^2)$.

Energie d'échange et ferromagnétisme

Il y a fondamentalement deux types de ferroaimants:

- 1) les ferroaimants localisés, qui sont bien modélisés par un Hamiltonien de la forme

$$\mathcal{H} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

où les \mathbf{S}_i sont des opérateurs de spin qui décrivent les moments magnétiques localisés;

- 2) les ferroaimants de bande dans lesquels le magnétisme provient des électrons de conduction.

Pour comprendre le ferromagnétisme de bande, nous devons montrer que sous certaines conditions, il est plus favorable pour les électrons d'avoir leurs spins alignés. Comme nous l'avons déjà dit, l'énergie de Hartree est compensée en première approximation par l'énergie d'interaction entre les noyaux des atomes et entre noyaux et électrons. Par contre, nous avons vu que l'énergie d'échange favorise une disposition parallèle des spins puisqu'elle n'agit que pour des spins identiques. On peut voir l'effet de l'énergie d'échange sur le magnétisme en simplifiant à l'extrême cette énergie (donnée par 4.13) sous la forme:

$$\begin{aligned} E_x &= - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') n_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}'\sigma} \approx -\bar{V} \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{k}'} n_{\mathbf{k}'\sigma} \\ &= -\bar{V} (N_{\uparrow} N_{\uparrow} + N_{\downarrow} N_{\downarrow}) = -\frac{\bar{V}}{2} [(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})^2 + (N_{\uparrow} + N_{\downarrow})^2] \end{aligned}$$

où $N_{\sigma} = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma}$. Le terme $(N_{\uparrow} + N_{\downarrow})^2$ est le carré du nombre de particules et ne dépend pas de la polarisation de spin; il n'est donc pas intéressant pour notre discussion. Le terme

$(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})^2$, par contre, est intéressant. Dans un champ magnétique dirigé selon l'axe z , l'énergie magnétique est donnée par $-g\mu_B(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})H_z$. Ainsi la somme de l'énergie magnétique et de l'énergie d'échange vaut, à la constante $-\frac{\bar{V}}{2}(N_{\uparrow} + N_{\downarrow})^2$ près:

$$-g\mu_B(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})H_z - \frac{\bar{V}}{2}(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})^2.$$

En considérant $N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$ comme un opérateur et en écrivant $(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})^2 \approx (N_{\uparrow} - N_{\downarrow})\langle N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \rangle$, nous obtenons

$$-g\mu_B(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})H_z^{\text{eff}}, \quad H_z^{\text{eff}} = H_z + \frac{\bar{V}}{2g\mu_B}\langle N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \rangle.$$

Nous voyons que, dans cette approximation de champ moyen, l'interaction d'échange ajoute au champ magnétique extérieur une contribution proportionnelle à la polarisation de spin $\langle N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \rangle$. D'autre part, l'aimantation $M_z = g\mu_B\langle N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \rangle$ induite par un champ H_z vaut pour des électrons libres $M_z = \chi H_z$ où χ est la susceptibilité de Pauli. L'aimantation induite par le champ H_z^{eff} est donc

$$M_z = g\mu_B\langle N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \rangle = \chi H_z^{\text{eff}}$$

En introduisant l'expression de H_z^{eff} , nous trouvons

$$M_z = \chi_{\text{eff}} H_z, \quad \chi_{\text{eff}} = \frac{\chi}{1 - \frac{\chi\bar{V}}{2(g\mu_B)^2}}.$$

Si $0 < \chi\bar{V}/[2(g\mu_B)^2] < 1$, $\chi_{\text{eff}} > \chi$ et le terme d'échange amplifie donc la susceptibilité du système. Si $\chi\bar{V}/[2(g\mu_B)^2] = 1$, alors χ_{eff} diverge. Ceci signifie qu'on peut avoir une aimantation finie même en l'absence de champ extérieur, c'est-à-dire du ferromagnétisme.

4.1.2 Méthode de l'équation du mouvement

Nous avons vu au paragraphe 3.3.1 que la fonction de Green à 1-particule satisfait l'équation du mouvement:

$$\left(i\hbar\frac{d}{dt} - \varepsilon_{\mathbf{k}}\right) G_{\mathbf{k}\sigma}(t) = \delta(t) - \frac{i}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{q} \sigma_1} V(\mathbf{q}) \langle T \{ a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, \sigma_1}^{\dagger}(t) a_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}(t) a_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, \sigma}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}(0) \} \rangle.$$

Le dernier terme à droite est une fonction de Green (ou propagateur) à 2-particules dont l'évolution temporelle dépend à son tour d'un propagateur à 3-particules et ainsi de suite. Cette chaîne d'équations de plus en plus compliquées pour les propagateurs à 1, 2, 3, ... particules suggère une méthode générale d'approximation qui consiste à factoriser le propagateur à $m+1$ -particules en produit de propagateurs à m -particules et moins. On peut ainsi en principe obtenir un équation close pour $G_{\mathbf{k}\sigma}(t)$. Comme nous l'avons vu, l'approximation Hartree-Fock revient à effectuer cette factorisation à l'échelon le plus bas ($m=1$) en remplaçant

$$\langle T \{ a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, \sigma_1}^{\dagger}(t) a_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}(t) a_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, \sigma}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}(0) \} \rangle$$

par

$$\langle a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, \sigma_1}^{\dagger} a_{\mathbf{k}_1 \sigma_1} \rangle \langle T \{ a_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, \sigma}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}(0) \} \rangle - \langle a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, \sigma_1}^{\dagger} a_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, \sigma} \rangle \langle T \{ a_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}(0) \} \rangle$$

dans l'équation du mouvement. Le premier terme est celui de Hartree et le second celui d'échange.

Cette façon de dériver les équations Hartree-Fock est beaucoup plus directe que la méthode traditionnelle, car les difficultés liées à l'antisymétrie de la fonction d'onde sont ici cachées dans les relations de commutation des créateurs et annihilateurs. En outre, la méthode de l'équation

de mouvement montre bien que les seules corrélations prises en compte dans l'approximation Hartree-Fock sont celles dues au principe de Pauli, puisque les corrélations à 2-particules qui résultent de l'interaction coulombienne sont explicitement négligées.

Notons encore que la théorie de la supraconductivité due à Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) peut être déduite très simplement en utilisant le même schéma d'approximation, mais en ajoutant un terme de la forme









$$\langle a_{\mathbf{k}\uparrow} a_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle \langle T \{ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger(t) a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(0) \} \rangle$$

dans l'équation du mouvement de $G_{\mathbf{k}\sigma}$, où $\Delta(\mathbf{k}) = \langle a_{\mathbf{k}\uparrow} a_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle$ s'interprète comme le nombre de paires de Cooper ($\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow$). Nous voyons donc bien que la théorie BCS est une théorie de champ moyen, le champ moyen étant le potentiel de paires Δ .

4.1.3 Méthode de perturbation

Comme nous l'avons vu au paragraphe 3.4.3, la fonction de Green à une particule est la somme de tous les diagrammes connexes topologiquement différents avec une ligne entrante et une ligne sortante:

$$\begin{aligned} \text{---} &= \text{---} + \text{---} \circ \text{---} + \text{---} \text{---} \text{---} + \text{---} \circ \text{---} \circ \text{---} + \text{---} \circ \text{---} \text{---} \\ &+ \text{---} \circ \text{---} \circ \text{---} + \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} + \dots \end{aligned} \quad (4.19)$$



Nous remarquons qu'il y a deux types de diagrammes: les diagrammes *irréductibles* qui ne peuvent pas être séparés en deux parties disjointes en coupant une ligne fermionique, par exemple , , , et  dans l'équation (4.19), et les autres, réductibles, comme  et . Nous pouvons nous débarrasser des diagrammes réductibles de la manière suivante. Supposons d'abord que seuls les diagrammes tels que  et  sont importants. La somme de tous ces termes peut être effectuée exactement car elle donne lieu à une série géométrique:

$$\begin{aligned} \text{---} &\approx \text{---} + \text{---} \circ \text{---} + \text{---} \circ \text{---} \circ \text{---} + \text{---} \circ \text{---} \circ \text{---} \circ \text{---} + \dots \\ &= \left[1 + \text{---} \circ \text{---} + \left(\text{---} \circ \text{---} \right)^2 + \left(\text{---} \circ \text{---} \right)^3 + \dots \right] \times \text{---} = \frac{\text{---}}{1 - \text{---} \circ \text{---}} = \frac{1}{(\text{---})^{-1} - \text{---} \circ \text{---}}. \end{aligned}$$

Pour illustration, nous réécrivons ci-dessous la même équation en formules:

$$\begin{aligned} i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}(\omega) &\approx i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega) + i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega) I(\mathbf{k}, \omega) i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega) \\ &\quad + i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega) I(\mathbf{k}, \omega) i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega) I(\mathbf{k}, \omega) i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega) + \dots \\ &= [1 + (i\hbar G^0 I) + (i\hbar G^0 I)^2 + \dots] i\hbar G^0 = \frac{i\hbar G^0}{1 - i\hbar G^0 I}, \\ G_{\mathbf{k}\sigma}(\omega) &\approx \frac{1}{[G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega)]^{-1} - i\hbar I(\mathbf{k}, \omega)}; \end{aligned}$$

l'expression détaillée de $I(\mathbf{k}, \omega)$ (qui ne nous intéresse pas directement ici) peut être déduite par comparaison avec le calcul de la page 57. Nous reconnaissons là une expression de la forme (3.60) avec une self-énergie $\Sigma(\mathbf{k}, \omega) = i\hbar I(\mathbf{k}, \omega)$.

De même, si nous retenons tous les diagrammes formés à partir de  et , nous obtenons:

$$\begin{aligned} \Rightarrow &\approx \left[1 + \left(\text{diagram with fermion loop} + \text{diagram with boson loop} \right) + \left(\text{diagram with fermion loop} + \text{diagram with boson loop} \right)^2 + \dots \right] \times \longrightarrow \\ &= \frac{1}{(\longrightarrow)^{-1} - \left(\text{diagram with fermion loop} + \text{diagram with boson loop} \right)}. \end{aligned}$$

Cette démarche peut être aisément généralisée et nous trouvons donc:

$$G_{\mathbf{k}\sigma}(\omega) = \frac{1}{[G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega)]^{-1} - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)} \quad (4.20)$$

où la self-énergie est la somme de tous les diagrammes irréductibles:

$$\Sigma(\mathbf{k}, \omega)/(i\hbar) = \text{diagram with fermion loop} + \text{diagram with boson loop} + \text{diagram with fermion loop and boson loop} + \text{diagram with two boson loops} + \dots \quad (4.21)$$

L'équation (4.20) est l'équation de Dyson. La forme (4.20) est valable pour G et Σ en espace réciproque. Plus généralement, l'équation de Dyson prend la forme

$$\Rightarrow = \longrightarrow + \longrightarrow \textcircled{\Sigma} \Rightarrow, \quad (4.22)$$

que nous pouvons directement vérifier par itérations:

$$\begin{aligned} \Rightarrow &= \longrightarrow + \longrightarrow \textcircled{\Sigma} \times (\longrightarrow + \longrightarrow \textcircled{\Sigma} \Rightarrow) \\ &= \longrightarrow + \longrightarrow \textcircled{\Sigma} \longrightarrow + \longrightarrow \textcircled{\Sigma} \longrightarrow \textcircled{\Sigma} \longrightarrow + \dots \end{aligned}$$

Le deuxième terme donne tous les diagrammes irréductibles de (4.19), le troisième tous ceux formés au moyen de deux diagrammes irréductibles etc., et donc (4.22) est donc bien l'équivalent de (4.19).

Si nous ne retenons que les termes du premier ordre dans la self-énergie,

$$\Sigma^{(1)}(\mathbf{k}, \omega)/(i\hbar) = \text{diagram with fermion loop} + \text{diagram with boson loop}, \quad (4.23)$$

nous trouvons (le calcul est analogue à celui de la p. 57)

$$\begin{aligned} \Sigma^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) &= i\hbar(-1) \left(\frac{-i}{\hbar} \right) \sum_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \int \frac{d\omega_1}{2\pi} V(0) i\hbar G_{\mathbf{k}_1\sigma_1}^0(\omega_1) \\ &\quad + i\hbar \left(\frac{-i}{\hbar} \right) \sum_{\mathbf{q}} \int \frac{d\omega_1}{2\pi} V(\mathbf{q}) i\hbar G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^0(\omega + \omega_1) \\ &= -i\hbar V(0) \sum_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \int \frac{d\omega_1}{2\pi} G_{\mathbf{k}_1\sigma_1}^0(\omega_1) + i\hbar \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) \int \frac{d\omega_1}{2\pi} G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^0(\omega + \omega_1) \\ &= NV(0) - \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Nous trouvons donc pour la self-énergie presque le même résultat que dans l'approximation Hartree-Fock, (3.67) ou (4.9). La seule différence est que dans (4.24) intervient $f_{\mathbf{k}}$, la fonction de Fermi, alors que dans (4.9) intervient $n_{\mathbf{k}}$, la “vraie” fonction de distribution du système. Nous pouvons éliminer cette différence en rendant la théorie de perturbation auto-cohérente, c'est-à-dire en remplaçant les propagateurs libres dans (4.23) par des propagateurs exacts (ou “renormalisés”). Il est alors facile de voir que $\Sigma^{(1)}$ redonne exactement la self-énergie Hartree-Fock Σ^{HF} :

$$\Sigma^{\text{HF}}(\mathbf{k}, \omega) = \text{diagramme 1} + \text{diagramme 2}$$

En effet, nous avons

$$\int \frac{d\omega}{2\pi} G_{\mathbf{k}\sigma}(\omega) = G_{\mathbf{k}\sigma}(t=0^-) = \frac{i}{\hbar} \langle\langle a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} \rangle\rangle = \frac{i}{\hbar} \langle\langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle\rangle = \frac{i}{\hbar} n_{\mathbf{k}}.$$

Nous avons donc obtenu que l'approximation Hartree-Fock peut être reproduite en théorie de perturbation en effectuant une somme partielle *à tous les ordres* des termes formés à partir de deux diagrammes irréductibles autocohérents du premier ordre.

Ainsi, nous avons vu trois méthodes indépendantes pour développer l'approximation Hartree-Fock: la méthode traditionnelle basée sur une fonction d'onde variationnelle, la méthode de l'équation du mouvement de la fonction de Green et la méthode de perturbation. Bien que la méthode de l'équation du mouvement soit la plus simple, il est difficile de l'étendre pour aller au delà de l'approximation HF. Il en va de même de la méthode variationnelle. De ce point de vue, c'est la méthode perturbative qui offre le plus de flexibilité.

Nous avons également vu que l'approximation Hartree-Fock présente un problème dû à la longue portée de l'interaction de Coulomb (divergence de $V(\mathbf{q})$ lorsque $\mathbf{q} \rightarrow 0$). Ceci entraîne que la densité d'états s'annule au niveau de Fermi (ou que la masse effective y est infinie). Notons en passant que cette propriété de $V(\mathbf{q})$ a également pour conséquence que tous les diagrammes d'ordre deux et plus dans la self-énergie irréductible (4.21) donnent une contribution infinie! Pour remédier à cela, nous devons tenir compte de l'écrantage — qui supprime la divergence de $V(\mathbf{q})$ comme nous l'avons vu dans la section 2.6.1 — en remplaçant $V(\mathbf{q})$ par $V(\mathbf{q})/\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$. Il existe deux façons d'étendre la théorie diagrammatique dans ce but: soit développer une théorie de perturbation pour $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$, soit “renormaliser” l'interaction $V(\mathbf{q})$. Nous allons survoler ces deux méthodes qui sont en fait équivalentes.

4.2 Ecrantage en théorie de perturbation

D'après la théorie de la réponse linéaire, $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ caractérise la réponse du système à un potentiel extérieur dont l'Hamiltonien est

$$\mathcal{H}'(t) = - \int \rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) V^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}.$$

En effet, la charge induite est donnée par

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = -\rho^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) \left(1 - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega)} \right)$$

(cf. équation 2.42). D'autre part, la réponse linéaire ρ^{ind} est proportionnelle à la susceptibilité

$$\chi(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \frac{i}{\hbar} \langle\langle [\rho(\mathbf{r}, t), \rho(\mathbf{r}', t')] \rangle\rangle_0 \theta(t - t').$$

Nous voulons donc calculer χ en théorie de perturbation. Pour un système invariant par translation, χ s'écrit en espace réciproque

$$\chi(\mathbf{q}, t) = \frac{i}{\hbar} \langle\langle [\rho(\mathbf{q}, t), \rho(-\mathbf{q}, 0)] \rangle\rangle_0 \theta(t). \quad (4.25)$$

Plutôt que χ , nous considérons la fonction

$$K(\mathbf{q}, t) = \frac{i}{\hbar} \langle 0 | T \{ \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, 0) \} | 0 \rangle.$$

(En examinant leurs représentations de Lehmann, nous pouvons facilement établir la relation entre $K(\mathbf{q}, t)$ et $\chi(\mathbf{q}, t)$.)

Avec $\rho(\mathbf{q}, t) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(t) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}(t)$, nous avons

$$-i\hbar K(\mathbf{q}, t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} \langle 0 | T \{ c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(t) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}(t) c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger(0) c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}(0) \} | 0 \rangle e^{-i\omega t}.$$

Le terme sous la somme n'est rien d'autre qu'une fonction de Green à deux particules, à savoir $\langle \dots \rangle = i\hbar G_{\sigma\sigma'}^{(2)}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}', \mathbf{k} + \mathbf{k}'; t, 0, t)$, où $G^{(2)}$ est défini juste avant (3.64). Comme G , $G^{(2)}$ peut faire l'objet d'un développement en série de perturbation que l'on représente par des diagrammes. Ces diagrammes ont la structure:

$$(4.26)$$

le carré hâché représentant toutes les manières de connecter les lignes entrantes et sortantes aux quatre coins par des lignes de propagateur G^0 et des lignes d'interaction. Au lieu de poursuivre dans cette voie, nous allons adopter une méthode de sommation partielle de diagrammes analogue à celle utilisée pour obtenir l'équation de Dyson.

L'équation (4.21) contient, en particulier, la série de termes irréductibles

$$(4.27)$$

qui peut se réécrire

$$\longrightarrow \times \left(\text{wavy} + \text{wavy with loop} + \text{wavy with two loops} + \dots \right) \equiv \longrightarrow \times \text{wavy}_{\text{RPA}}$$

avec

$$\begin{aligned} \text{wavy}_{\text{RPA}} &= \left(1 + \text{wavy with loop} + \text{wavy with two loops} + \dots \right) \times \text{wavy} \\ &= \frac{\text{wavy}}{1 - \text{wavy with loop}}. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Cette sommation partielle revient donc à remplacer dans le diagramme la ligne d'interaction correspondant à $V(\mathbf{q})$ par la ligne correspondant à une interaction effective, ou renormalisée, donnée par (comparer avec la formule 2.44):

$$V_{\text{eff}}^{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{V(\mathbf{q})}{1 + V(\mathbf{q})\pi_0(\mathbf{q}, \omega)} \equiv \frac{V(\mathbf{q})}{\epsilon^{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega)/\epsilon_0}. \quad (4.29)$$

Une fois ce remplacement fait, la somme de tous les termes de la sous-série (4.27) se réduit au seul terme . La grandeur $\pi_0(\mathbf{q}, \omega)$ définie par l'équation $i\hbar\pi_0(\mathbf{q}, \omega) = -\text{loop}$ est appelée

polarisabilité nue. L'interaction effective dépend de la fréquence, donc du temps, ce qui traduit le fait que la polarisation du milieu n'est pas instantanée.

Nous pouvons évidemment généraliser cette méthode en incluant toutes les "insertions de polarisation", pas seulement \circlearrowleft , dans la définition de l'interaction effective:

$$\text{~~~~} = \text{~~~~} + \text{~~~~} \circlearrowleft \text{~~~~} + \text{~~~~} \circlearrowright \text{~~~~} + \text{~~~~} \circlearrowleft \circlearrowleft \text{~~~~} + \dots$$

A nouveau, comme dans la série (4.19), nous voyons apparaître des diagrammes réductibles (p. ex. $\text{~~~~} \circlearrowleft \text{~~~~} \circlearrowleft \text{~~~~}$) et irréductibles (p. ex. $\text{~~~~} \circlearrowright \text{~~~~}$) qui donnent lieu à des sommes géométriques, de sorte que finalement nous avons

$$\text{~~~~} = \frac{\text{~~~~}}{1 - \text{~~~~} \circlearrowright \text{~~~~}} \quad (4.30)$$

avec \circlearrowright la *polarisabilité totale*, qui contient toutes les insertions de polarisation irréductibles. L'approximation $\circlearrowright \approx \circlearrowleft$ consistant à ne sommer que les "bubble diagrams" comme dans (4.27) s'appelle *approximation RPA* ("Random Phase Approximation"). Notons en passant que le diagramme \circlearrowleft est le cas le plus simple de diagramme de la forme (4.26). En fait, on peut montrer que

$$-i\hbar K(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\circlearrowright}{1 - \text{~~~~} \circlearrowright \text{~~~~}}.$$

Pour évaluer $\epsilon^{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega)$, nous devons calculer $i\hbar\pi_0(\mathbf{q}, \omega) = -\circlearrowleft$. D'après les règles générales de transcription des diagrammes, nous avons

$$\begin{aligned} i\hbar\pi_0(\mathbf{q}, \omega) &= -(-1) \sum_{\sigma} \int \frac{d\mathbf{k}d\nu}{(2\pi)^4} i\hbar G_{\mathbf{k}\sigma}^0(\nu) i\hbar G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^0(\nu + \omega) \\ &= -2\hbar^2 \int \frac{d\mathbf{k}d\nu}{(2\pi)^4} \frac{e^{i\nu\delta}}{\hbar\nu - \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + i\delta_{\mathbf{k}}} \cdot \frac{e^{i(\nu+\omega)\delta}}{\hbar\nu + \hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 + i\delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}. \end{aligned}$$

L'intégrale sur les fréquences s'effectue par la méthode des résidus en refermant le contour d'intégration dans le demi-plan supérieur. Elle fait apparaître des facteurs $f_{\mathbf{k}}$ et $f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ car l'intégrand n'a pas de pôle dans le demi-plan supérieur si $|\mathbf{k}| > k_{\text{F}}$ et $|\mathbf{k} + \mathbf{q}| > k_{\text{F}}$:

$$\pi_0(\mathbf{q}, \omega) = -2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\hbar\omega + \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 - i\delta_{\mathbf{k}}}.$$

On peut ensuite effectuer l'intégrale sur \mathbf{k} , ce qui donne finalement un résultat assez compliqué qui contient à la fois une partie réelle et une partie imaginaire:

$$\begin{aligned} \text{Re}[\pi_0(\mathbf{q}, \omega)] &= \frac{\mathcal{N}(0)}{4} \left\{ 2 + \left[\frac{2k_{\text{F}}}{q} - \frac{q}{2k_{\text{F}}} \left(1 - \frac{\hbar\omega}{\varepsilon_q^0} \right)^2 \right] \log \left| \frac{1 + \frac{2k_{\text{F}}}{q} - \frac{\hbar\omega}{\varepsilon_q^0}}{1 - \frac{2k_{\text{F}}}{q} - \frac{\hbar\omega}{\varepsilon_q^0}} \right| \right\} + \{\omega \rightarrow -\omega\} \\ \text{Im}[\pi_0(\mathbf{q}, \omega)] &= \pi\mathcal{N}(0) \begin{cases} \frac{1}{4} \left[\frac{2k_{\text{F}}}{q} - \frac{q}{2k_{\text{F}}} \left(1 - \frac{\hbar|\omega|}{\varepsilon_q^0} \right)^2 \right] & \text{si } \left| \frac{2k_{\text{F}}}{q} - 1 \right| < \frac{\hbar|\omega|}{\varepsilon_q^0} < \left| \frac{2k_{\text{F}}}{q} + 1 \right| \\ \frac{q}{2k_{\text{F}}} \frac{\hbar|\omega|}{\varepsilon_q^0} & \text{si } \frac{\hbar|\omega|}{\varepsilon_q^0} < \frac{2k_{\text{F}}}{q} - 1 \\ 0 & \text{sinon,} \end{cases} \quad (4.31) \end{aligned}$$

avec $\mathcal{N}(0) = \frac{mk_{\text{F}}}{2\pi^2\hbar^2}$ la densité d'états au niveau de Fermi pour un gaz d'électrons libres.

L'expression (4.31) permet de calculer ϵ^{RPA} , que nous pouvons comparer avec les résultats obtenus pour la fonction diélectrique au Chapitre 2.

4.2.1 Limite statique: oscillations de Friedel

Dans le cas statique ($\omega = 0$), nous voyons à partir de (4.31) que $\text{Im } \pi_0 = 0$ et nous trouvons $\pi_0(\mathbf{q}, 0) = 2\mathcal{N}(0)F\left(\frac{q}{2k_F}\right)$ où F est la fonction de Lindhard définie avant la figure 4.1. Comme $F(0) = 1$, nous obtenons dans la limite $\mathbf{q} \rightarrow 0$:

$$\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{\epsilon^{\text{RPA}}(\mathbf{q}, 0)}{\epsilon_0} = 1 + V(\mathbf{q})2\mathcal{N}(0) = 1 + \frac{2e^2\mathcal{N}(0)}{\epsilon_0 q^2} = 1 + \frac{k_{\text{TF}}^2}{q^2}.$$

Il est intéressant de constater que nous retrouvons dans cette limite le résultat de l'approximation Thomas-Fermi (2.49). Le potentiel écranté (4.29) peut être réécrit sous la forme

$$V_{\text{eff}}^{\text{RPA}}(\mathbf{q}, 0) = \frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{1}{q^2 + k_{\text{TF}}^2 F\left(\frac{q}{2k_F}\right)}.$$

(Comparer avec le résultat Thomas-Fermi avant la figure 2.3). Pour effectuer la transformée de Fourier de $V_{\text{eff}}^{\text{RPA}}(\mathbf{q}, 0)$, nous passons en coordonnées sphériques où l'intégrale sur les angles est triviale, et obtenons l'expression

$$V_{\text{eff}}^{\text{RPA}}(\mathbf{r}, 0) = \frac{e^2}{\epsilon_0 r} \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty dx \sin(2k_F r x) \frac{x}{x^2 + \xi^2 F(x)}, \quad \xi = \frac{k_{\text{TF}}}{2k_F}.$$

Dans la limite $r \rightarrow \infty$, cette intégrale peut être effectuée par la méthode des résidus. Nous pouvons nous faire une idée du résultat en notant que le deuxième facteur de l'intégrand vaut essentiellement x/ξ^2 pour $x < 1$ et $1/x$ pour $x > 1$. Le comportement pour $x \rightarrow 0$ et la discontinuité en $x = 1$ ($q = 2k_F$) donne ainsi un terme $[\sin(2k_F r) - 2k_F r \cos(2k_F r)]/r^2$ à l'intégrale, et le potentiel écranté oscille donc à grande distance selon

$$V_{\text{eff}}^{\text{RPA}}(\mathbf{r}) \propto \frac{\sin 2k_F r - 2k_F r \cos 2k_F r}{r^3}.$$

Ces oscillations sont appelées *oscillations de Friedel*. $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ possède donc beaucoup plus de structure que ce que nous avons trouvé dans l'approximation de Thomas-Fermi, où $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ prenait la forme d'un potentiel de Yukawa.

4.2.2 Hautes fréquences: oscillations de plasma

Dans la limite des grandes longueurs d'onde ($q \ll 2k_F$) et des hautes fréquences ω , on peut montrer à partir de (4.31) que

$$\frac{\text{Re}[\epsilon^{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega)]}{\epsilon_0} \approx 1 - \frac{\omega_{\text{P}}^2}{\omega^2}, \quad \omega_{\text{P}}^2 = \frac{e^2 n}{\epsilon_0 m},$$

où $n = k_F^3/(3\pi^2)$ est la densité électronique. Dans cette limite, les électrons se comportent comme un plasma qui oscille avec la fréquence ω_{P} . (Comparer avec l'équation (2.53) qui décrit les oscillations de plasma des ions.)

4.2.3 Absorption

Nous avons vu au Chapitre 2 que la partie imaginaire de la fonction diélectrique est liée à l'absorption d'énergie par le système. L'expression (4.31) montre que le gaz d'électrons peut absorber de l'énergie à certaines fréquences et longueurs d'onde particulières. Suivant les cas, cette absorption est proportionnelle à la fréquence ou à son carré.

4.3 Théorie de Landau des liquides de Fermi

4.3.1 Propriétés d'un gaz d'électrons métalliques, similitude avec un gaz d'électrons libres

Il est en réalité étonnant que les propriétés thermodynamiques élémentaires des métaux simples (Na, K, Cu, Au, etc) sont très bien expliquées par le modèle le plus naïf qui se puisse concevoir: celui des électrons libres. On néglige les potentiels des ions, l'interaction de Coulomb entre les électrons de conduction, ainsi que les interactions avec les électrons des niveaux remplis, et on calcule simplement les propriétés d'un système d'électrons libres. On trouve dans ce modèle que la chaleur spécifique électronique est proportionnelle à la densité d'états à l'énergie de Fermi et à la température, et que la susceptibilité magnétique est proportionnelle à la densité d'états, et est indépendante de la température:

$$c_V = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 \mathcal{N}(\varepsilon_F) T = \frac{m k_B^2 k_F}{3 \hbar^2} T \equiv \gamma T, \quad \chi = 2 \mu_B^2 \mathcal{N}(\varepsilon_F),$$

où $\mathcal{N}(\varepsilon_F)$ est la densité d'états par unité de volume et par spin,

$$\mathcal{N}(\varepsilon_F) = \frac{m k_F}{2 \pi^2 \hbar^2} = \frac{m}{2 \pi^2 \hbar^2} (3 \pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$$

avec n la densité électronique.

Expérimentalement on constate que ces propriétés se retrouvent bien dans les métaux simples, et on observe seulement une petite renormalisation des coefficients, que l'on paramétrise par une masse effective m^* des électrons. Les valeurs de m^* sont très proches de m , comme on peut le voir dans le tableau suivant.

Elément	K	Rb	Cs
$\gamma_{\text{exp}}/\gamma = m^*/m$	1.25	1.26	1.43

Cette propriété des métaux simples est en fait extrêmement étonnante, quand on pense que l'énergie de Coulomb entre électrons est du même ordre de grandeur que leur énergie cinétique. Comment peut-on la négliger?

Le fait est que les propriétés thermodynamiques d'un système à basse température ne sont pas liés directement aux propriétés de son état fondamental, aussi complexe puisse-t-il être, mais bien plutôt aux propriétés de ses premiers états excités, que très souvent on peut décrire assez bien comme une superposition d'*excitations élémentaires*.

Pour fixer les idées, pensons à un gaz d'électrons libres. A $T = 0$, le système se trouve dans son état fondamental: la sphère de Fermi est remplie jusqu'au vecteur de Fermi k_F . Les premiers états excités se construisent en vidant un certain nombre d'états dans la sphère de Fermi, et en occupant des états pour $k > k_F$ comme illustré sur la figure 4.3.

On peut décrire cet état par la superposition de plusieurs excitations élémentaires, chacune correspondant à l'excitation d'un électron à un état $k > k_F$ (excitation d'un paire électron-trou). Un état excité du système correspond à un état avec une ou plusieurs excitations élémentaires. La différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité est donnée par:

$$\delta E = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \delta n_{\mathbf{k}}$$

où $\delta n_{\mathbf{k}} = 0$ ou 1 pour $\varepsilon_{\mathbf{k}} > \varepsilon_F$ et $\delta n_{\mathbf{k}} = 0$ ou -1 pour $\varepsilon_{\mathbf{k}} < \varepsilon_F$. Par exemple, pour une seule excitation élémentaire, nous avons:

$$\delta E = \varepsilon_{\mathbf{k}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}_2}$$

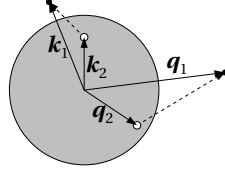


FIG. 4.3 – Excitations élémentaires de la sphère de Fermi.

où $k_1 > k_F$ et $k_2 < k_F$. Les propriétés thermodynamiques d'un gaz d'électrons libres sont entièrement déterminées par les propriétés de ces excitations élémentaires.

L'idée géniale de Landau a été de postuler, sur ces bases empiriques, que pour un métal normal (en fait sa théorie a été initialement formulée pour l'Hélium 3), quelles que soient les complexités de l'état fondamental, les excitations élémentaires sont analogues aux excitations électron-trou d'un système d'électrons libres.

On entend souvent aujourd'hui les expressions "liquide de Fermi" ou "non-liquide de Fermi". Ces expressions s'appliquent à des systèmes qui obéissent ou non à cette hypothèse de Landau. Nous développerons plus loin dans le cours des critères pour cela, et nous rencontrerons des exemples de "non-liquide de Fermi".

4.3.2 Théorie de Landau

L'hypothèse fondamentale de la théorie de Landau des liquides de Fermi est qu'il existe des excitations élémentaires, ou *quasi-particules*, en correspondance biunivoque avec les excitations d'un gaz d'électrons sans interactions. On caractérise ainsi un état excité à basse température par une suite de nombres, qui donnent le nombre d'occupation des quasi-particules. Nous ne voulons pas ici discuter cette théorie en détails, mais seulement en indiquer les grandes lignes. On démontre tout d'abord que les quasi-particules obéissent à la statistique de Fermi. On écrit ensuite

$$\delta E = E - E_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}^0 \delta n_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} f_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \delta n_{\mathbf{k}\sigma} \delta n_{\mathbf{k}'\sigma'}$$

où E_0 est l'énergie de l'état fondamental, $\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}^0$ est l'énergie d'excitation d'une quasi-particule et $f_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ décrit l'interaction entre les quasi-particules. Ainsi, l'énergie d'un état excité est formée de deux termes: un terme qui correspond à la somme des énergies de chacune des quasi-particules formant l'état excité et un terme tenant compte de l'interaction des quasi-particules entre elles.

Définissons $\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}$ de la manière suivante:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} = \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}^0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} f_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \delta n_{\mathbf{k}'\sigma'}.$$

L'énergie $\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}$ est donc l'énergie d'une quasi-particule incluant son interaction avec toutes les autres quasi-particules présentes. Nous pouvons alors réécrire δE sous la forme:

$$\delta E = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} \delta n_{\mathbf{k}\sigma}.$$

Nous séparons le terme d'interaction entre quasi-particules en termes direct et d'échange:

$$f_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = f_{\sigma\sigma'}^{\text{dir}}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + f_{\sigma\sigma'}^{\text{éch}}(\mathbf{k}, \mathbf{k}').$$

Pour le cas d'un système homogène et isotrope, nous pouvons montrer que

$$f_{\sigma\sigma'}^{\text{dir}}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{\pi^2}{\mathcal{V}m^*k_F} \sum_{\ell=0}^{\infty} F_{\text{dir}}^{\ell} P_{\ell}(\cos \theta)$$

$$f_{\sigma\sigma'}^{\text{éch}}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{\pi^2}{\mathcal{V}m^*k_F} \sum_{\ell=0}^{\infty} F_{\text{éch}}^{\ell} P_{\ell}(\cos \theta)$$

où F_{dir}^{ℓ} et $F_{\text{éch}}^{\ell}$ sont les *paramètres de Landau* et P_{ℓ} les polynômes de Legendre (θ est l'angle entre \mathbf{k} et \mathbf{k}'). La masse effective est donnée par $m^* = m(1 + \frac{1}{3}F_{\text{dir}}^1)$ et \mathcal{V} est le volume.

Cette théorie permet de calculer, par exemple, le rapport entre la susceptibilité magnétique χ d'un système d'électrons en interaction et celle d'un système sans interactions χ_0 :

$$\frac{\chi}{\chi_0} = \frac{m^*/m}{1 + F_{\text{éch}}^0}.$$

Pour la compressibilité électronique κ , le rapport correspondant est:

$$\frac{\kappa}{\kappa_0} = \frac{m^*/m}{1 + F_{\text{dir}}^0}.$$

Nous verrons plus tard dans ce cours que l'approximation de Landau a une justification très profonde dans l'optique du groupe de renormalisation.

Le formalisme de la fonction de Green nous permet de préciser les conditions dans lesquelles la théorie de Landau est valable. Nous avons vu que, de façon tout-à-fait générale,

$$G_{\mathbf{k}}(\omega) = \frac{1}{\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma_{\mathbf{k}}(\omega)} = \frac{\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \text{Re} \Sigma_{\mathbf{k}}(\omega) + i \text{Im} \Sigma_{\mathbf{k}}(\omega)}{[\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \text{Re} \Sigma_{\mathbf{k}}(\omega)]^2 + [\text{Im} \Sigma_{\mathbf{k}}(\omega)]^2}.$$

Nous avons des quasi-particules lorsque $G_{\mathbf{k}}(\omega)$ possède un pôle bien défini pour des vecteurs \mathbf{k} tels que $\varepsilon_{\mathbf{k}} \approx \varepsilon_F$. Cette condition est satisfaite si le dénominateur de $G_{\mathbf{k}}(\omega)$ s'annule "presque" à l'énergie $\hbar\omega = E_{\mathbf{k}}$, autrement dit si l'équation $\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \text{Re} \Sigma_{\mathbf{k}}(\omega) = 0$ a une solution bien définie, pour laquelle on peut écrire

$$E_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \text{Re} \Sigma_{\mathbf{k}}(E_{\mathbf{k}}) = 0, \quad \text{et si} \quad \text{Im} \Sigma_{\mathbf{k}}(E_{\mathbf{k}}) \approx 0$$

pour \mathbf{k} proche de \mathbf{k}_F . Si les équations ci-dessus ont une solution, alors G possède un pôle en $E_{\mathbf{k}}$ et le comportement de G autour de $\hbar\omega = E_{\mathbf{k}}$ est

$$G_{\mathbf{k}}(\omega) = \frac{i\Gamma_{\mathbf{k}}}{[\hbar\omega - E_{\mathbf{k}}]^2 + \Gamma_{\mathbf{k}}^2}.$$

Il s'agit d'une Lorentzienne centrée en $E_{\mathbf{k}}$ et de largeur $\Gamma_{\mathbf{k}} = \text{Im} \Sigma_{\mathbf{k}}(E_{\mathbf{k}})$ où, comme nous l'avons déjà discuté au paragraphe 3.2.3, $\tau_{\mathbf{k}} = 1/\Gamma_{\mathbf{k}}$ correspond au temps de vie de la quasi-particule. Ainsi plus la Lorentzienne est étroite, plus la quasi-particule est stable. Lorsque G possède des pôles bien définis pour les vecteurs d'onde \mathbf{k} proches de \mathbf{k}_F , et si $\Gamma_{\mathbf{k}} \rightarrow 0$ pour $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}_F$, alors la théorie de Landau est applicable.

Jusqu'ici, nous avons vu les théories Hartree-Fock, RPA et de Landau, qui sont toutes des théories de "champ moyen". Nous entendons par là que toutes ces approches reviennent à considérer des particules indépendantes (électrons ou plus généralement quasi-particules) qui se déplacent dans le champ moyen produit par toutes les autres. On parle également parfois de "théories de champ moléculaire" ou encore "théories de bandes". Toutes ces approches sont valables lorsque les corrélations électroniques ne jouent pas un rôle important.

Il existe une autre théorie qui leur est apparentée: la théorie de la fonctionnelle de densité. Bien que celle-ci soit en fait tout-à-fait générale, elle est toujours appliquée dans une approximation équivalente à une approximation de champ moyen (l'approximation de la densité locale, LDA). Nous l'étudions donc aussi dans ce chapitre dédié aux théories de champ moyen.

4.4 Théorie de la fonctionnelle de densité

Dans la théorie de la fonctionnelle de densité, les propriétés de l'état fondamental sont exprimées en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ ou de la densité de spin $\rho_\sigma(\mathbf{r})$. Thomas et Fermi sont les premiers à avoir proposé une théorie qui va dans ce sens, mais elle s'est avérée défailante sur de nombreux points. Plus tard, Hohenberg, Kohn et Sham ont repris cette idée et proposé une théorie plus élaborée qui permet de mieux tenir compte de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange et de corrélation. Avant de voir cela, nous allons tout d'abord introduire sommairement la notion de fonctionnelle.

4.4.1 Qu'est-ce qu'une fonctionnelle?

Une fonction f dépendant de n variables x_1, x_2, \dots, x_n peut être développée en série de Taylor:

$$f(x_1, \dots, x_n) = f(x_1^0, \dots, x_n^0) + \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \delta x_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_i \delta x_j + \dots$$

Une fonctionnelle est une fonction f dépendant de toutes les valeurs que prend une autre fonction g . Une fonctionnelle est donc une fonction d'une infinité de variables, les valeurs de g en une infinité de points \mathbf{r} dans un intervalle donné. De manière purement heuristique, nous pouvons dans un premier temps discrétiser les valeurs de \mathbf{r} et écrire:

$$f[g] = f(g(\mathbf{r}_1), g(\mathbf{r}_2), \dots) \equiv f(g_{\mathbf{r}_1}, g_{\mathbf{r}_2}, \dots).$$

Nous pouvons aussi faire un développement en série:

$$f(g_{\mathbf{r}_1}, g_{\mathbf{r}_2}, \dots) = f(g_{\mathbf{r}_1}^0, g_{\mathbf{r}_2}^0, \dots) + \sum_i \frac{\partial f}{\partial g_{\mathbf{r}_i}} \delta g_{\mathbf{r}_i} + \dots$$

Si l'indice de sommation devient continu, alors nous écrivons:

$$f[g] = f[g^0] + \int d\mathbf{r} \frac{\delta f}{\delta g(\mathbf{r})} \delta g(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta^2 f}{\delta g(\mathbf{r}) \delta g(\mathbf{r}')} \delta g(\mathbf{r}) \delta g(\mathbf{r}') + \dots$$

Nous voyons que la variable \mathbf{r} joue le rôle d'indice, et que la fonction g joue le rôle des variables. Ainsi, la grandeur $\delta f / \delta g(\mathbf{r})$, appelée première dérivée fonctionnelle de f , décrit la façon dont f dépend de la valeur de g en un point \mathbf{r} particulier, à l'ordre linéaire. De même, $\delta^2 f / \delta g(\mathbf{r}) \delta g(\mathbf{r}')$ est la deuxième dérivée fonctionnelle, etc. L'exemple le plus simple de fonctionnelle est une intégrale:

$$f[g] = \int d\mathbf{r} \alpha(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) \quad \Longrightarrow \quad \delta f = \int d\mathbf{r} \alpha(\mathbf{r}) \delta g(\mathbf{r}) \quad \Longrightarrow \quad \frac{\delta f}{\delta g(\mathbf{r})} = \alpha(\mathbf{r}).$$

4.4.2 Approximation de Thomas-Fermi

La démarche générale que nous adoptons est donc de tenter d'écrire l'énergie totale d'un gaz d'électrons inhomogène dans l'état fondamental comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$: $E_0 \equiv E_0[\rho]$. Si une densité $\rho(\mathbf{r})$ quelconque est donnée, cette fonctionnelle permet de calculer explicitement l'énergie totale. Parmi toutes les densités possibles, il s'agit ensuite de trouver celle qui donne l'énergie totale la plus petite, autrement dit il faut minimiser la fonctionnelle sur l'ensemble des densités $\rho(\mathbf{r})$ possibles. Evidemment, la forme exacte de $E_0[\rho]$ n'est pas connue et l'efficacité de la méthode repose sur le choix d'une bonne approximation

pour $E_0[\rho]$. L'approche de Thomas-Fermi consiste à faire le choix le plus simple pour cette fonctionnelle.

L'énergie d'interaction d'une densité de charge $\rho(\mathbf{r})$ avec un potentiel extérieur donné $V(\mathbf{r})$ (par exemple le potentiel associé aux noyaux dans un solide) est donnée par $\int d\mathbf{r} V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})$. Ce terme donne une première contribution à l'énergie totale. Pour tenir compte de manière approximative de l'interaction coulombienne entre les électrons, nous y ajoutons le terme classique $\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' V_{\text{Cb}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')$ où $V_{\text{Cb}}(r) = e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$ est le potentiel de Coulomb. Nous voyons que ces deux premiers termes sont en effet des fonctionnelles de la densité $\rho(\mathbf{r})$.

Il manque encore à notre fonctionnelle l'énergie cinétique des électrons ainsi que la différence entre l'énergie coulombienne exacte et le terme coulombien classique. Cette dernière contribution, qui contient en particulier l'énergie d'échange, est négligée dans l'approximation de Thomas-Fermi. Pour l'énergie cinétique, nous procédons par analogie avec le gaz d'électrons *homogène*. Dans ce cas, nous avons vu [équation (4.14)] que l'énergie cinétique *par particule* est proportionnelle à $n^{\frac{2}{3}}$ où n est la densité. Donc l'énergie cinétique par unité de volume est proportionnelle à $n^{\frac{2}{3}} \times n = n^{\frac{5}{3}}$. Dans le cas où $\rho(\mathbf{r})$ varie lentement dans l'espace, nous pouvons supposer que ce résultat est encore valable. Sous cette hypothèse, la densité d'énergie cinétique au point \mathbf{r} est proportionnelle à $\rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r})$.

En regroupant les trois termes discutés ci-dessus, nous obtenons la fonctionnelle suivante:

$$E_V[\rho] = a \int d\mathbf{r} \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + b \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (4.32)$$

avec $a = (3^{\frac{5}{3}}\pi^{\frac{4}{3}}\hbar^2)/(10m)$ et $b = e^2/(8\pi\epsilon_0)$. Soulignons le fait que $E_V[\rho]$ ne contient pas de terme d'échange, mais que celui-ci pourrait être ajouté en faisant le même raisonnement que pour l'énergie cinétique à partir de l'équation (4.15).

Nous voulons maintenant minimiser la fonctionnelle $E_V[\rho]$ sur l'ensemble des densités $\rho(\mathbf{r})$ "acceptables". Par "acceptables", nous entendons que $\rho(\mathbf{r})$ doit en principe posséder certaines propriétés (comme par exemple d'être continue). Ici, nous nous contentons d'exiger que $\rho(\mathbf{r})$ corresponde à un nombre fixé de particules N , c'est-à-dire que $\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N$. Le minimum de E_V pour des $\rho(\mathbf{r})$ satisfaisant cette condition est obtenu en résolvant l'équation

$$\delta \left\{ E_V[\rho] - \mu \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \right\} = 0,$$

où μ est un multiplicateur de Lagrange, dont la valeur doit être déterminée après coup en imposant la condition de normalisation de ρ . En appliquant les principes du paragraphe précédent, nous trouvons que cette équation est équivalente à:

$$\frac{5}{3}a \rho^{\frac{2}{3}}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) + 2b \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \mu = 0. \quad (4.33)$$

Le troisième terme n'est rien d'autre que le potentiel de Hartree que nous avons déjà rencontré: $V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Avec la relation $\nabla_{\mathbf{r}}^2(1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, nous en déduisons $\nabla^2 V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{\epsilon_0} \rho(\mathbf{r})$, qui n'est autre que l'équation de Poisson. Nous avons donc la relation $\rho(\mathbf{r}) = -\frac{\epsilon_0}{e^2} \nabla^2 V_{\text{H}}(\mathbf{r})$, avec laquelle nous pouvons éliminer $\rho(\mathbf{r})$ et réécrire (4.33):

$$\frac{5}{3}a \left[-\frac{\epsilon_0}{e^2} \nabla^2 V_{\text{H}}(\mathbf{r}) \right]^{\frac{2}{3}} + V(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) - \mu = 0,$$

ou encore, en introduisant explicitement la valeur de a :

$$\epsilon_0 \nabla^2 V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{2}{3}} [\mu - V(\mathbf{r}) - V_{\text{H}}(\mathbf{r})]^{\frac{3}{2}}. \quad (4.34)$$

C'est l'équation de Thomas-Fermi, qui est une équation différentielle pour $V_H(\mathbf{r})$.

Curieusement, la formule (4.34) a été surtout utilisée pour l'étude des propriétés des atomes isolés, alors que nous l'avons supposée valable pour des densités presque uniformes. Appliquée à des systèmes presque uniformes comme les métaux, en revanche, cette formule donne de mauvais résultats, essentiellement parce que la fonctionnelle (4.32) ne constitue pas une bonne approximation pour l'énergie cinétique. La théorie de Thomas-Fermi a été remplacée par une théorie exacte: celle de Hohenberg, Kohn et Sham.

4.4.3 Théorie de Hohenberg-Kohn-Sham

Théorèmes fondamentaux

Théorème 1 L'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(\mathbf{r})$ peut être écrite sous la forme:

$$E_V[\rho_0] = F[\rho_0] + \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r})$$

où $F[\rho_0]$ est une fonctionnelle *universelle* de ρ_0 (c'est-à-dire indépendante de V) et $\rho_0(\mathbf{r})$ est la densité dans l'état fondamental.

Théorème 2 Si nous considérons la densité $\rho(\mathbf{r})$ comme une variable dans $E_V[\rho]$, alors $E_V[\rho_0]$ peut être obtenue en minimisant $E_V[\rho]$ sur l'ensemble des densités:

$$E_V[\rho_0] = \min_{\rho} E_V[\rho]$$

Ces deux théorèmes établissent la validité de la méthode des fonctionnelles de densité en démontrant l'existence (théorème 1) et la propriété variationnelle (théorème 2) de la fonctionnelle énergie. Pour démontrer ces deux théorèmes, nous allons devoir tout d'abord démontrer un lemme:

*Lemme*² Soit $\mathcal{H}_V = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{Cb} + \mathcal{V}$ l'Hamiltonien décrivant le système pour un potentiel $V(\mathbf{r})$. Alors nous avons:

$$\{\mathcal{H}_V\} \xleftrightarrow{A} \{|\psi_0\rangle_V\} \xleftrightarrow{B} \{\rho_V\}, \quad (4.35)$$

où $\{\mathcal{H}_V\}$ est l'ensemble des Hamiltoniens obtenus avec tous les $V(\mathbf{r})$ possibles, $\{|\psi_0\rangle_V\}$ l'ensemble des états fondamentaux correspondant à chacun de ces Hamiltoniens et $\{\rho_V\}$ l'ensemble des densités correspondant à chacun de ces états fondamentaux. La notation \xleftrightarrow{A} signifie qu'il existe une relation bijective entre les différents ensembles. Ici, nous supposons que $|\psi_0\rangle_V$, l'état fondamental de \mathcal{H}_V est non dégénéré. Le théorème de Hohenberg-Kohn peut se démontrer dans le cas général.

Démonstration du lemme. — Nous devons voir que nous avons bien des bijections pour A et B dans (4.35). Ces bijections reviennent à dire que pour chaque $V(\mathbf{r})$ il y a un et un seul $|\psi_0\rangle$ et que pour chaque $|\psi_0\rangle$, il y a un et un seul ρ . La démonstration dans le sens de gauche à droite est triviale avec l'hypothèse que $|\psi_0\rangle_V$ est non dégénéré:

$$\mathcal{H}_V \rightarrow |\psi_0\rangle_V \rightarrow \rho_V = \int_V \psi_0 |\psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})| \psi_0 \rangle_V.$$

Nous avons ainsi trivialement:

$$\{\mathcal{H}_V\} \xrightarrow{A} \{|\psi_0\rangle_V\} \xrightarrow{B} \{\rho_V\}.$$

2. Le lemme est vrai sous certaines conditions d'analyticité pour $V(\mathbf{r})$ que nous supposerons remplies.

Pour la démonstration dans le sens de droite à gauche, nous allons procéder par l'absurde.

Supposons d'abord que l'application A ne soit pas bijective. Cela signifie qu'il existe dans $\{|\psi_0\rangle_V\}$ au moins un état $|\psi_0\rangle$ qui est l'état fondamental de deux Hamiltoniens différents \mathcal{H} et \mathcal{H}' , c'est-à-dire dont les potentiels $V(\mathbf{r})$ et $V'(\mathbf{r})$ diffèrent par plus d'une constante (en effet, si $V(\mathbf{r}) = V'(\mathbf{r}) + \text{cste}$, les deux Hamiltoniens \mathcal{H} et \mathcal{H}' sont les mêmes, le zéro de l'énergie étant juste déplacé). Nous avons donc

$$\begin{aligned} (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{Cb}} + \mathcal{V})|\psi_0\rangle &= E_0|\psi_0\rangle \\ (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{Cb}} + \mathcal{V}')|\psi_0\rangle &= E'_0|\psi_0\rangle. \end{aligned}$$

En soustrayant les deux équations, nous obtenons

$$(\mathcal{V} - \mathcal{V}')|\psi_0\rangle \equiv \mathcal{W}|\psi_0\rangle = (E_0 - E'_0)|\psi_0\rangle.$$

Nous voulons montrer que cette relation implique que $W(\mathbf{r})$ est une constante, ce qui contredit notre hypothèse et démontre donc la bijectivité de A . Supposons, pour fixer les idées, que nous avons un système de N électrons sur un réseau formé des points $\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_M\}$ avec $M \geq N$. L'état $|\psi_0\rangle$ peut se développer sur la base des états antisymétriques (déterminants de Slater $|\mathbf{r}_{i_1}, \dots, \mathbf{r}_{i_N}\rangle$ selon

$$|\psi_0\rangle = \sum_{\ell_1, \dots, \ell_N=1}^M \phi(\mathbf{r}_{\ell_1}, \dots, \mathbf{r}_{\ell_N})|\mathbf{r}_{\ell_1}, \dots, \mathbf{r}_{\ell_N}\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^M \sum_{\substack{\ell_1, \dots, \ell_N=1 \\ \mathbf{r}_i \text{ occupé}}}^M \phi(\mathbf{r}_{\ell_1}, \dots, \mathbf{r}_{\ell_N})|\mathbf{r}_{\ell_1}, \dots, \mathbf{r}_{\ell_N}\rangle.$$

En effet, si $\psi^\dagger(\mathbf{r}_i)$ crée un électron au site \mathbf{r}_i et $n(\mathbf{r}_i) = \psi^\dagger(\mathbf{r}_i)\psi(\mathbf{r}_i)$, nous avons

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}_i)|\psi_0\rangle &= \psi^\dagger(\mathbf{r}_i)\psi(\mathbf{r}_i)|\psi_0\rangle = \sum_{\substack{\ell_1, \dots, \ell_N=1 \\ \mathbf{r}_i \text{ occupé}}}^M \phi(\mathbf{r}_{\ell_1}, \dots, \mathbf{r}_{\ell_N})|\mathbf{r}_{\ell_1}, \dots, \mathbf{r}_{\ell_N}\rangle \\ \sum_i \psi^\dagger(\mathbf{r}_i)\psi(\mathbf{r}_i)|\psi_0\rangle &= N|\psi_0\rangle = \sum_i \sum_{\substack{\ell_1, \dots, \ell_N=1 \\ \mathbf{r}_i \text{ occupé}}}^M \phi(\mathbf{r}_{\ell_1}, \dots, \mathbf{r}_{\ell_N})|\mathbf{r}_{\ell_1}, \dots, \mathbf{r}_{\ell_N}\rangle. \end{aligned}$$

D'après la formule (3.26) nous avons

$$\mathcal{W} = \sum_{i=1}^M W(\mathbf{r}_i)\psi^\dagger(\mathbf{r}_i)\psi(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^M W(\mathbf{r}_i)n(\mathbf{r}_i).$$

Ainsi

$$\begin{aligned} \mathcal{W}|\psi_0\rangle &= \sum_{i=1}^M \sum_{\ell_1, \dots, \ell_N=1}^M W(\mathbf{r}_i)\phi(\mathbf{r}_{\ell_1}, \dots, \mathbf{r}_{\ell_N})n(\mathbf{r}_i)|\mathbf{r}_{\ell_1}, \dots, \mathbf{r}_{\ell_N}\rangle \\ &= \sum_{i=1}^M \sum_{\substack{\ell_1, \dots, \ell_N=1 \\ \mathbf{r}_i \text{ occupé}}}^M W(\mathbf{r}_i)\phi(\mathbf{r}_{\ell_1}, \dots, \mathbf{r}_{\ell_N})|\mathbf{r}_{\ell_1}, \dots, \mathbf{r}_{\ell_N}\rangle \\ &= (E_0 - E'_0)|\psi_0\rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^M \sum_{\substack{\ell_1, \dots, \ell_N=1 \\ \mathbf{r}_i \text{ occupé}}}^M (E_0 - E'_0)\phi(\mathbf{r}_{\ell_1}, \dots, \mathbf{r}_{\ell_N})|\mathbf{r}_{\ell_1}, \dots, \mathbf{r}_{\ell_N}\rangle. \end{aligned}$$

En comparant les deuxième et dernière lignes, nous voyons que $W(\mathbf{r}_i) = (E_0 - E'_0)/N$ car les $|\mathbf{r}_{\ell_1}, \dots, \mathbf{r}_{\ell_N}\rangle$ forment une base. Ainsi, $W(\mathbf{r}) = \text{cte}$, ce qui montre la bijectivité de A .

Démontrons maintenant la bijectivité de B . A nouveau, nous supposons que B n'est pas bijective, ce qui signifie qu'il existe dans $\{\rho_V\}$ au moins une densité $\rho(\mathbf{r})$ qui correspond à deux états différents $|\psi_0\rangle$ et $|\psi'_0\rangle$ dans $\{|\psi_0\rangle_V\}$. Par la bijectivité de A , nous avons donc deux potentiels différents $V(\mathbf{r})$ et $V'(\mathbf{r})$ correspondant à $|\psi_0\rangle$ et $|\psi'_0\rangle$. Nous pouvons écrire:

$$\begin{aligned} E_0 \equiv \langle \psi_0 | \mathcal{H}_V | \psi_0 \rangle &< \langle \psi'_0 | \mathcal{H}_V | \psi'_0 \rangle = \langle \psi'_0 | \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{Cb}} + \mathcal{V} + \mathcal{V}' - \mathcal{V}' | \psi'_0 \rangle \\ &< \langle \psi'_0 | \mathcal{H}_V | \psi'_0 \rangle + \langle \psi'_0 | \mathcal{V} - \mathcal{V}' | \psi'_0 \rangle \equiv E'_0 + \langle \psi'_0 | \mathcal{V} - \mathcal{V}' | \psi'_0 \rangle \\ &< E'_0 + \int d\mathbf{r} [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (4.36)$$

De même,

$$\begin{aligned} E'_0 \equiv \langle \psi'_0 | \mathcal{H}_{V'} | \psi'_0 \rangle &< \langle \psi_0 | \mathcal{H}_{V'} | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{Cb}} + \mathcal{V}' + \mathcal{V} - \mathcal{V} | \psi_0 \rangle \\ &< \langle \psi_0 | \mathcal{H}_V | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \mathcal{V}' - \mathcal{V} | \psi_0 \rangle = E_0 + \langle \psi_0 | \mathcal{V}' - \mathcal{V} | \psi_0 \rangle \\ &< E_0 + \int d\mathbf{r} [V'(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (4.37)$$

En combinant (4.37) et (4.36), nous trouvons

$$E_0 - E'_0 > \int d\mathbf{r} [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) > E_0 - E'_0,$$

ce qui est contradictoire. Donc la relation B est bijective.

Démonstration du théorème 2. — Grâce au lemme, nous avons pour une observable \mathcal{O} quelconque les relations:

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow |\psi_0[\rho]\rangle \rightarrow \langle \psi_0[\rho] | \mathcal{O} | \psi_0[\rho]\rangle = \mathcal{O}[\rho],$$

ce qui montre que toute observable est une fonctionnelle de la densité, i.e., si $\rho(\mathbf{r})$ est donné, nous pouvons en principe calculer \mathcal{O} . Ceci est vrai, en particulier, pour $\mathcal{O} = \mathcal{H}_V$, de sorte que

$$\langle \psi_0[\rho] | \mathcal{H}_V | \psi_0[\rho]\rangle \equiv E_V[\rho]$$

est bien une fonctionnelle de ρ . Considérons un potentiel V_0 fixé et supposons que la densité dans l'état fondamental de \mathcal{H}_{V_0} est ρ_0 . La fonctionnelle $E_{V_0}[\rho]$ fait correspondre à chaque $\rho(\mathbf{r})$ de l'ensemble $\{\rho_V\}$ défini plus haut une certaine énergie E par la relation

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow |\psi_0[\rho]\rangle \rightarrow E = \langle \psi_0[\rho] | \mathcal{H}_{V_0} | \psi_0[\rho]\rangle \equiv E_{V_0}[\rho].$$

Parmi tous les $|\psi_0\rangle$ de $\{|\psi_0\rangle_V\}$, celui qui minimise $\langle \psi_0 | \mathcal{H}_{V_0} | \psi_0 \rangle$ est évidemment l'état fondamental de \mathcal{H}_{V_0} , c'est-à-dire $|\psi_0[\rho_0]\rangle$. Nous avons donc

$$E_{V_0}[\rho_0] = \langle \psi_0[\rho_0] | \mathcal{H}_{V_0} | \psi_0[\rho_0]\rangle < E_{V_0}[\rho] \quad \forall \rho \neq \rho_0.$$

Ainsi, parmi toutes les densités possibles, celle qui correspond à l'état fondamental de \mathcal{H}_{V_0} est celle qui minimise $E_{V_0}[\rho]$. Ceci démontre le théorème 2.

Démonstration du théorème 1. — Pour un V donné, la fonctionnelle énergie peut s'écrire sous la forme:

$$E_V[\rho] = \langle \psi_0[\rho] | \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{Cb}} | \psi_0[\rho]\rangle + \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) = F[\rho] + \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}).$$

Comme l'application B qui lie ρ à $|\psi_0[\rho]\rangle$ ne dépend pas de V (la fonctionnelle est définie en prenant toutes les valeurs possibles de V), on a immédiatement que $F[\rho]$ est une fonctionnelle universelle. Il faut par contre insister sur le fait que F dépend de $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{Cb}}$.

Equations de Kohn et Sham

L'idée de base de Kohn et Sham est de représenter un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(\mathbf{r})$ par un système auxiliaire de N électrons *sans* interactions se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. Pour des électrons sans interaction ($\mathcal{H}_{\text{Cb}} = 0$), tous les raisonnements ci-dessus restent valables et la fonctionnelle $F[\rho]$ se réduit à l'énergie cinétique de N électrons indépendants; nous l'appellerons $T_0[\rho]$. Pour les électrons "fictifs" de Kohn-Sham, la densité est donc obtenue en minimisant la fonctionnelle

$$E_{V_{\text{eff}}}[\rho] = T_0[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}). \quad (4.38)$$

Comme ce sont des électrons indépendants, nous pouvons simplement résoudre l'équation de Schrödinger à une particule:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_\lambda(\mathbf{r}) = \varepsilon_\lambda \psi_\lambda(\mathbf{r}) \quad (4.39)$$

et calculer la densité comme (le facteur 2 vient du spin):

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} |\psi_\lambda(\mathbf{r})|^2. \quad (4.40)$$

Cette densité est normalisée à N et minimise la fonctionnelle (4.38); elle vérifie donc l'équation $\delta \{ E_{V_{\text{eff}}}[\rho] - \mu_{\text{eff}} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \} = 0$, autrement dit

$$\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \mu_{\text{eff}} = 0. \quad (4.41)$$

Nous réécrivons maintenant la fonctionnelle d'énergie des électrons *en interaction* comme

$$\begin{aligned} E_V[\rho] &= T_0[\rho] + \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[\rho] \\ &= T_0[\rho] + \int d\mathbf{r} [V(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}V_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) + E_{\text{xc}}[\rho]. \end{aligned} \quad (4.42)$$

Le potentiel de Hartree est défini comme dans l'approximation de Thomas-Fermi et nous avons explicitement indiqué qu'il dépend de ρ . En (4.42), nous avons simplement extrait de $F[\rho]$ le terme $T_0[\rho]$ ainsi que l'énergie coulombienne classique. Le terme $E_{\text{xc}}[\rho]$, appelé *fonctionnelle d'échange-corrélation*, contient le reste. Afin que la densité $\rho(\mathbf{r})$ des électrons fictifs soit la même que celle des électrons en interaction, nous demandons que ρ minimise aussi la fonctionnelle (4.42), ce qui implique

$$\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \mu = 0. \quad (4.43)$$

Le facteur $\frac{1}{2}$ disparaît, comme dans (4.33), car l'énergie de Hartree est proportionnelle à ρ^2 . En éliminant le terme $\delta T_0[\rho]/\delta \rho(\mathbf{r})$ entre les équations (4.41) et (4.43), nous trouvons le potentiel effectif de Kohn-Sham:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}), \quad V_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (4.44)$$

Nous avons omis la constante sans importance $\mu_{\text{eff}} - \mu$ qui ne fait que déplacer le zéro de l'énergie. Les équations (4.39), (4.40) et (4.44) sont les *équations de Kohn-Sham*. Elles doivent être résolues de façon auto-cohérente car le potentiel V_{eff} qui permet de calculer la densité dépend lui-même de la densité. Avec ces équations, le problème consistant à déterminer la densité (et l'énergie) dans l'état fondamental pour un système de N -particules est remplacé par un ensemble équivalent d'équations auto-cohérentes à une particule. Par rapport à la théorie de Thomas-Fermi, la supériorité des équations de Kohn-Sham vient du fait que $T_0[\rho]$ est une bien meilleure approximation pour l'énergie cinétique que $\int d\mathbf{r} \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r})$. Explicitement, nous avons

$$T_0[\rho] = 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} \langle \psi_\lambda | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} | \psi_\lambda \rangle.$$

D'après (4.39), les $|\psi_\lambda\rangle$, de même que les ε_λ , sont bien des fonctionnelles de ρ (bien qu'assez compliquées) dans le sens qu'ils sont uniquement déterminés par la donnée de $\rho(\mathbf{r})$. En utilisant (4.39), (4.40) et (4.44) nous pouvons réécrire

$$\begin{aligned} T_0[\rho] &= 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} \langle \psi_\lambda | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{eff}} | \psi_\lambda \rangle - 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} \langle \psi_\lambda | V_{\text{eff}} | \psi_\lambda \rangle \\ &= 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} \varepsilon_\lambda - \int d\mathbf{r} [V(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Ainsi, l'énergie de l'état fondamental devient d'après (4.42):

$$E_V[\rho] = 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} \varepsilon_\lambda - \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} V_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}) \right] \rho(\mathbf{r}) + E_{\text{xc}}[\rho]. \quad (4.45)$$

Approximation de la densité locale (LDA)

Dans la forme donnée ci-dessus, les équations de Kohn-Sham ne sont pas directement utilisables car la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{\text{xc}}[\rho]$ n'est pas connue et le potentiel $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ ne peut donc pas être calculé. Rappelons que cette fonctionnelle est définie par

$$E_{\text{xc}}[\rho] = F[\rho] - T_0[\rho] - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} V_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}).$$

Elle contient donc un terme cinétique (la différence entre l'énergie cinétique exacte du système et $T_0[\rho]$) et des termes coulombiens (en particulier le terme d'échange). Pour donner une approximation de $E_{\text{xc}}[\rho]$, l'approche la plus simple est la même que celle utilisée pour l'énergie cinétique dans l'approximation de Thomas-Fermi: nous supposons que la densité d'énergie d'échange-corrélation au point \mathbf{r} est la même que celle d'un gaz d'électrons *homogène* de densité $\rho(\mathbf{r})$, ce qui est en principe valable pour des densités lentement variables dans l'espace. Connaissant la fonction $\varepsilon_{\text{xc}}(n)$ qui donne l'énergie d'échange-corrélation *par particule* pour le gaz homogène de densité n , nous définissons

$$\begin{aligned} E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho] &= \int d\mathbf{r} \varepsilon_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) \\ V_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho](\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{d}{dn} [n \varepsilon_{\text{xc}}(n)]_{n=\rho(\mathbf{r})}. \end{aligned}$$

Le calcul de $\varepsilon_{\text{xc}}(n)$ est lui-même difficile, mais peut être effectué une fois pour toutes par des méthodes numériques et paramétrisé par une fonction analytique de n . Nous pouvons en donner

une première estimation en ne retenant que le terme d'échange calculé en (4.15):

$$\varepsilon_x(n) = -\frac{3^{\frac{4}{3}} e^2}{16\pi^{\frac{4}{3}} \epsilon_0} n^{1/3} \equiv -a n^{1/3},$$

de sorte que $E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -a \int d\mathbf{r} \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})$ et $V_x^{\text{LDA}}[\rho](\mathbf{r}) = -\frac{4}{3} a \rho^{\frac{1}{3}}(\mathbf{r})$.

Dans l'approximation LDA, le potentiel d'échange-corrélation au point \mathbf{r} ne dépend que de la densité au point \mathbf{r} : il est donc local et facile à calculer une fois que $\rho(\mathbf{r})$ est donné (il est même plus facile à calculer que $V_H[\rho](\mathbf{r})$ qui, lui, dépend de la densité dans tout l'espace). Globalement, les équations de Kohn-Sham sont ainsi plus aisées à résoudre que celles de Hartree-Fock dans lesquelles le potentiel d'échange est non-local, et permettent d'aller au delà en incluant aussi un terme de corrélation.

Approximation de la densité de spin locale (LSD)

Jusqu'à présent, nous nous sommes limités à un Hamiltonien indépendant du spin et nous n'avons donc pas considéré la possibilité que $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) \neq \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$, ce qui apparaît notamment en présence d'un champ magnétique \mathbf{H} . Dans ce cas, l'équation de Schrödinger à une particule (4.39) est remplacée par les deux équations ($\sigma = \uparrow, \downarrow$):

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H} + V_{\text{eff},\sigma}(\mathbf{r}) \right] \psi_{\lambda\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\lambda\sigma} \psi_{\lambda\sigma}(\mathbf{r}), \quad (4.46)$$

l'équation (4.40) devient

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\varepsilon_{\lambda\sigma} < \varepsilon_F} |\psi_{\lambda\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad (4.47)$$

et le potentiel effectif (4.44) devient:

$$V_{\text{eff},\sigma}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_H[\rho](\mathbf{r}) + V_{\text{xc},\sigma}[\rho](\mathbf{r}), \quad (4.48)$$

où $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$. Comme dans l'approximation LDA, nous écrivons le potentiel d'échange-corrélation comme

$$V_{\text{xc},\sigma}^{\text{LSD}}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{d}{dn} [n \varepsilon_{\text{xc}}(n)]_{n=\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}.$$

Nous avons maintenant des équations auto-cohérentes couplées à résoudre, car l'équation (4.46) pour $\sigma = \uparrow$ dépend de ρ_{\downarrow} à travers $V_{\text{eff},\uparrow}(\mathbf{r})$ et réciproquement.

Nous donnons encore, à titre indicatif, une paramétrisation de $V_{\text{xc},\sigma}^{\text{LSD}}[\rho](\mathbf{r})$ basée sur des calculs numériques:

$$V_{\text{xc},\sigma}^{\text{LSD}}[\rho](\mathbf{r}) = -\frac{1.222 \text{ Ry}}{r_s} \left[\beta(r_s) \pm \frac{1}{3} \frac{\delta(r_s) \zeta}{1 \pm 0.297 \zeta} \right] \quad (4.49)$$

où r_s caractérise la densité totale au point \mathbf{r} selon $\frac{4}{3} \pi (r_s a_0)^3 = 1/\rho(\mathbf{r})$ (voir p. 66), $\zeta = [\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]/\rho(\mathbf{r})$ décrit la polarisation de spin et le signe + (-) s'applique pour $\sigma = \uparrow$ ($\sigma = \downarrow$). Les fonctions β et δ sont:

$$\begin{aligned} \beta(r_s) &= 1 + 0.0545 r_s \ln \left(1 + \frac{1.14}{r_s} \right) \\ \delta(r_s) &= 1 - 0.035 r_s + \frac{1.36 r_s}{1 + 10 r_s}. \end{aligned}$$

Sur la figure 4.4, nous pouvons voir l'énergie de liaison de la molécule H_2 calculée avec diverses approximations, dont l'approximation LSD. (Il n'y a pas de champ magnétique ici, mais l'approximation LSD est quand-même indispensable: en LDA, lorsque les deux H sont éloignés,

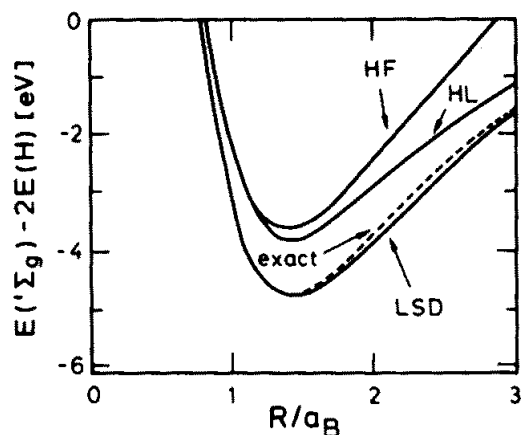


FIG. 4.4 – Energie de liaison de la molécule H_2 en fonction de la distance interatomique R mesurée en rayons de Bohr. Comparaison des approximations Heitler-London (HL), Hartree-Fock (HF), et LSD avec le résultat exact.

on aurait un demi électron up et un demi électron down sur chaque proton pour satisfaire la condition $\rho_{\uparrow} = \rho_{\downarrow}$; la LSD, par contre, permet d'avoir un électron up sur l'un des H et un down sur l'autre, comme il se doit.)

Voici encore les énergies de liaison de quelques molécules diatomiques obtenues dans l'approximation LSD:

Molécule	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂
LSD	3.9	7.2	11.3	7.5	3.3
Expérience	2.9	6.2	9.9	5.2	1.7

REFERENCES POUR LE CHAPITRE 4

- M. P. MARDER, *Condensed Matter Physics* (John Wiley & Sons, New York, 2000).
 R. M. DREIZLER AND E. K. U. GROSS, *Density Functional Theory* (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
 P. FULDE, *Electron Correlation in Molecules and Solids* (Springer-Verlag, Berlin, 1993).
 J. R. SCHRIEFFER, *Theory of Superconductivity* (Benjamin, New York, 1964).

CHAPITRE 5

Systèmes électroniques fortement corrélés: introduction et exemples

On peut définir les systèmes électroniques fortement corrélés comme les systèmes pour lesquels une approximation de champ moyen ne donne pas de bons résultats, même qualitativement.

Les corrélations électroniques jouent un rôle important dans un solide lorsque la répulsion coulombienne U entre deux électrons sur un même atome est grande par rapport aux énergies associées à l'hybridation des orbitales d'atomes voisins, qui donne lieu aux bandes d'énergie de largeur W des électrons de conduction. Pour les systèmes qui possèdent des électrons $4f$ ou $5f$ très localisés, comme les terres rares, on s'attend à ce que U/W soit grand. Des systèmes avec des électrons d peuvent aussi être fortement corrélés. Les fortes corrélations entre électrons permettent de comprendre pourquoi certains alliages qui sont des conducteurs d'après les modèles d'électrons indépendants, comme le CoO ou le La_2CuO_4 , sont en réalité des isolants.

Avant de faire un tour d'horizon des propriétés phénoménologiques de certains systèmes montrant de fortes corrélations, nous allons étudier un exemple simple qui permet de saisir l'essentiel de la physique.

5.1 Exemple introductif: deux électrons, deux orbitales, dont l'une avec une forte répulsion coulombienne

Le système fortement corrélé le plus simple consiste en deux électrons distribués sur deux orbitales notées f et l . L'orbitale f est supposée très localisée par rapport à l'orbitale l qui est plutôt étendue:

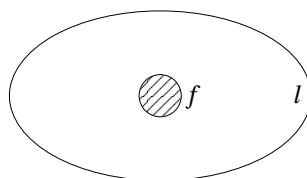


FIG. 5.1 – Système de deux orbitales dont l'une est très localisée (f) et l'autre très étendue (l).

Nous supposons encore que l'énergie de l'orbitale l est plus élevée que celle dans l'orbitale f :

$$\varepsilon_f < \varepsilon_l, \quad \Delta\varepsilon \equiv \varepsilon_l - \varepsilon_f > 0. \quad (5.1)$$

Si les deux électrons se trouvent sur l'orbitale l , l'un avec spin up et l'autre avec spin down, l'énergie coulombienne est petite car les deux électrons peuvent se tenir à bonne distance l'un de l'autre de façon à la minimiser. De même, si l'un des électrons est sur l'orbitale f et le second sur l , la distance moyenne entre les deux est assez grande et nous pouvons négliger l'interaction coulombienne. Par contre, si les deux électrons sont sur l'orbitale f qui est très localisée, il y a une forte répulsion coulombienne U dont il faut tenir compte. L'Hamiltonien du système est

$$\mathcal{H}_U = \mathcal{H}_0 + \mathcal{U} \quad (5.2)$$

où

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\sigma} \varepsilon_f f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_l l_{\sigma}^{\dagger} l_{\sigma} \quad (5.3)$$

correspond à l'énergie cinétique (f_{σ}^{\dagger} et l_{σ}^{\dagger} créent un électron de spin σ dans les orbitales f et l , respectivement) et

$$\mathcal{U} = U n_{f\uparrow} n_{f\downarrow} \quad (5.4)$$

est l'énergie coulombienne associée à la double occupation de l'orbitale f , avec $n_{f\sigma} = f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma}$. Nous supposons $U \gg \Delta\varepsilon$.

Si l'on néglige \mathcal{U} , l'état fondamental est celui où les deux électrons se trouvent sur l'orbitale f , avec une énergie $2\varepsilon_f$ et un spin total nul. C'est donc un état singulet ($S = 0$, pas de dégénérescence de spin). Si nous tenons compte de l'interaction de Coulomb sur l'orbitale f , l'état fondamental est celui formé par un électron sur l'orbitale f et l'autre sur l'orbitale l , car ainsi l'énergie de Coulomb est nulle. L'énergie de cet état est inférieure à celle de l'état où les deux électrons sont sur l'orbitale l en raison de la condition (5.1).

Il y a six états quantiques possibles dans ce système:

Configuration	Etat(s)	Energie	Dégénérescence
2 électrons en f	$f_{\uparrow}^{\dagger} f_{\downarrow}^{\dagger} \emptyset\rangle$	$2\varepsilon_f + U = E_{ff}$	1
2 électrons en l	$l_{\uparrow}^{\dagger} l_{\downarrow}^{\dagger} \emptyset\rangle$	$2\varepsilon_l = E_{ll}$	1
1 électron en f et 1 électron en l	$\begin{cases} f_{\uparrow}^{\dagger} l_{\uparrow}^{\dagger} \emptyset\rangle \\ f_{\uparrow}^{\dagger} l_{\downarrow}^{\dagger} \emptyset\rangle \\ f_{\downarrow}^{\dagger} l_{\uparrow}^{\dagger} \emptyset\rangle \\ f_{\downarrow}^{\dagger} l_{\downarrow}^{\dagger} \emptyset\rangle \end{cases}$	$\varepsilon_f + \varepsilon_l = E_0$	4

L'état fondamental d'énergie E_0 est quatre fois dégénéré. Nous pouvons changer de base dans ce sous-espace et former quatre nouveaux états qui sont états propres du spin total S :

$$\begin{aligned} \text{état singulet } (S = 0) \quad |\psi_{S=0}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(f_{\uparrow}^{\dagger} l_{\downarrow}^{\dagger} - f_{\downarrow}^{\dagger} l_{\uparrow}^{\dagger}) |\emptyset\rangle \\ &|\psi_{S=1}^{S_z=1}\rangle = f_{\uparrow}^{\dagger} l_{\uparrow}^{\dagger} |\emptyset\rangle \\ \text{états triplet } (S = 1) \quad |\psi_{S=1}^{S_z=0}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(f_{\uparrow}^{\dagger} l_{\downarrow}^{\dagger} + f_{\downarrow}^{\dagger} l_{\uparrow}^{\dagger}) |\emptyset\rangle \\ &|\psi_{S=1}^{S_z=-1}\rangle = f_{\downarrow}^{\dagger} l_{\downarrow}^{\dagger} |\emptyset\rangle \end{aligned}$$

Schématiquement, nous avons pour les niveaux d'énergie:

$$\begin{array}{l}
 \text{-----} \quad 2^{\text{ème}} \text{ état excité, } E = E_{ff} = 2\varepsilon_f + U \\
 \\
 \text{-----} \quad 1^{\text{er}} \text{ état excité, } E = E_{ll} = 2\varepsilon_l \\
 \\
 \text{=====} \quad \text{Etat fondamental 4 fois dégénéré, } E = E_0 = \varepsilon_l + \varepsilon_f
 \end{array}$$

Si un champ magnétique H est appliqué au système selon l'axe z , les niveaux d'énergie sont déplacés de $g\mu_B \langle S_z \rangle H$ et la dégénérescence des trois états triplet du niveau fondamental est donc levée. Nous pouvons calculer la susceptibilité magnétique $\chi_s = \partial \langle M_z \rangle / \partial H|_0$ où $\langle M_z \rangle$ est l'aimantation donnée par

$$\langle M_z \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \langle \psi_n | M_z | \psi_n \rangle, \quad Z = \sum_n e^{-\beta E_n}. \quad (5.5)$$

La somme s'étend sur les six états $|\psi_n\rangle$ et E_n est l'énergie de l'état en présence du champ. La valeur moyenne de l'aimantation est nulle pour les états singulets qui ne contribuent donc pas directement à la susceptibilité. Pour les états triplets, l'aimantation vaut $-g\mu_B \langle S_z \rangle$ avec $\langle S_z \rangle = -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$. En introduisant les valeurs de E_n et de $\langle \psi_n | M_z | \psi_n \rangle$ dans (5.5) nous obtenons

$$\begin{aligned}
 \langle M_z \rangle &= \frac{g\mu_B \sinh(\frac{1}{2}g\mu_B\beta H)}{2 + 2 \cosh(\frac{1}{2}g\mu_B\beta H) + e^{-\beta\Delta\varepsilon} + e^{-\beta(U-\Delta\varepsilon)}} \\
 \chi_s &= \frac{C}{T}, \quad C = \frac{(g\mu_B)^2}{8k_B} \quad \text{pour } k_B T \ll \Delta\varepsilon,
 \end{aligned}$$

c'est-à-dire une susceptibilité de Curie.

Nous allons maintenant compléter le modèle en tenant compte du couplage entre les orbitales f et l au moyen d'un *terme de hopping* \mathcal{V} :

$$\mathcal{H}_{U-V} = \mathcal{H}_U + V \sum_{\sigma} (l_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + f_{\sigma}^{\dagger} l_{\sigma}). \quad (5.6)$$

V est l'énergie associée au saut (hopping) d'un électron d'une orbitale à l'autre. Nous supposons que cette énergie est petite par rapport à U . Pour résoudre le problème en présence du terme de hopping, nous exprimons l'Hamiltonien \mathcal{H}_{U-V} dans la base des états propres de \mathcal{H}_U . Le terme de hopping \mathcal{V} ajoute et/ou retranche 1 au nombre d'occupation des orbitales f et l ; ses éléments de matrice entre deux états pour lesquels cette occupation est la même ou diffère par plus de 1 sont donc nuls. De plus, \mathcal{V} conserve le spin total et sa projection S_z . Ainsi, seuls ses éléments de matrice entre deux états de même spin total sont non nuls. En fin de compte, \mathcal{V} ne couple donc que les deux états excités avec l'état fondamental singulet. Ceci nous donne un problème à trois états et nous devons considérer une matrice 3×3 . (En fait, l'espace de Hilbert est de dimension 6, mais \mathcal{V} n'agit que dans un sous-espace de dimension 3 selon l'analyse ci-dessus.) Pour simplifier le problème, nous allons ignorer l'état d'énergie $2\varepsilon_f + U$ et effectuer le calcul dans le sous-espace 2×2 formé de l'état fondamental singulet et du premier état excité. Le calcul exact incluant l'état $2\varepsilon_f + U$ fait apparaître des termes d'ordre V/U que nous négligeons. Le seul élément de matrice qui reste à calculer est:

$$\frac{V}{\sqrt{2}} \langle \emptyset | (l_{\uparrow} f_{\downarrow} - l_{\downarrow} f_{\uparrow}) \sum_{\sigma} (l_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + f_{\sigma}^{\dagger} l_{\sigma}) l_{\uparrow}^{\dagger} l_{\downarrow}^{\dagger} | \emptyset \rangle = \sqrt{2}V.$$

La représentation de l'Hamiltonien dans notre sous-espace 2×2 est donc:

$$\mathcal{H}_{U-V} = \begin{pmatrix} E_0 & \sqrt{2}V \\ \sqrt{2}V & E_{ll} \end{pmatrix}.$$

Les valeurs propres satisfont l'équation $\det(\mathcal{H}_{U-V} - \lambda \mathbb{1}) = 0$, c'est-à-dire

$$(E_0 - \lambda)(E_U - \lambda) - 2V^2 = 0,$$

avec les solutions

$$\begin{aligned} \lambda_{\pm} &= \frac{1}{2} \left[E_0 + E_U \pm \sqrt{(E_0 + E_U)^2 - 4(E_0 E_U - 2V^2)} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[E_0 + E_U \pm \sqrt{(E_0 - E_U)^2 + 8V^2} \right] = \frac{1}{2} \left[\varepsilon_f + 3\varepsilon_l \pm \Delta\varepsilon \sqrt{1 + \frac{8V^2}{\Delta\varepsilon^2}} \right]. \end{aligned}$$

Si $8V^2 \ll \Delta\varepsilon^2$, nous pouvons développer la racine:

$$\Delta\varepsilon \sqrt{1 + \frac{8V^2}{\Delta\varepsilon^2}} \approx \Delta\varepsilon \left(1 + \frac{1}{2} \frac{8V^2}{\Delta\varepsilon^2} \right) = \Delta\varepsilon + \frac{4V^2}{\Delta\varepsilon} = \varepsilon_l - \varepsilon_f + \frac{4V^2}{\Delta\varepsilon}.$$

Nous obtenons finalement pour les valeurs propres:

$$\begin{aligned} \lambda_+ &\approx 2\varepsilon_l + \frac{2V^2}{\Delta\varepsilon} = E_U + \frac{2V^2}{\Delta\varepsilon} \equiv \tilde{E}_U \\ \lambda_- &\approx \varepsilon_f + \varepsilon_l - \frac{2V^2}{\Delta\varepsilon} = E_0 - \frac{2V^2}{\Delta\varepsilon} \equiv \tilde{E}_0. \end{aligned}$$

Pour les vecteurs propres, nous obtenons à l'ordre V^2 après calculs:

$$\begin{aligned} |\psi_-\rangle \equiv |\tilde{\psi}_0\rangle &\approx \left(1 - \frac{V^2}{\Delta\varepsilon^2} \right) |\psi_{S=0}\rangle - \frac{\sqrt{2}V}{\Delta\varepsilon} |\psi_U\rangle \\ |\psi_+\rangle \equiv |\tilde{\psi}_U\rangle &\approx \frac{\sqrt{2}V}{\Delta\varepsilon} |\psi_{S=0}\rangle + \left(1 - \frac{V^2}{\Delta\varepsilon^2} \right) |\psi_U\rangle. \end{aligned}$$

Nous avons alors:

$$\langle \tilde{\psi}_0 | n_{f\uparrow} + n_{f\downarrow} | \tilde{\psi}_0 \rangle = \left(1 - \frac{V^2}{\Delta\varepsilon^2} \right)^2 \quad \text{et} \quad \langle \tilde{\psi}_U | n_{f\uparrow} + n_{f\downarrow} | \tilde{\psi}_U \rangle = \frac{2V^2}{\Delta\varepsilon^2}.$$

Ainsi, non seulement la perturbation change les énergies des états, mais elle les mélange aussi en ajoutant un peu d'état f à $|\psi_U\rangle$ et en le retranchant de $|\psi_{S=0}\rangle$. Schématiquement, nous avons pour les énergies:

$S = 0$	-----	3 ^{ème} état excité, $E \approx 2\varepsilon_f + U$
$S = 0$	-----	2 ^{ème} état excité, $E = E_U + 2V^2/\Delta\varepsilon$
$S = 1$	=====	1 ^{er} état excité 3 fois dégénéré, $E = E_0$
$S = 0$	-----	État fondamental, $E = E_0 - 2V^2/\Delta\varepsilon$

Dans ce système, il y a deux températures caractéristiques T^s et T^c liées à deux types d'excitations: une *excitation de spin* (c'est-à-dire qui modifie le spin total sans changer la distribution de charge) peut apparaître à la température $k_B T^s \equiv \frac{2V^2}{\Delta\varepsilon}$, et une *excitation de charge* (qui modifie la distribution de charge, mais pas le spin) peut apparaître à la température $k_B T^c = \Delta\varepsilon$. La présence de ces deux types d'excitations est une propriété tout-à-fait caractéristique des systèmes de fermions fortement corrélés. À $T = 0$, l'état fondamental est un singulet non magnétique et la susceptibilité magnétique est nulle. Pour $T \gtrsim T^s$, les états singulet et triplets sont également occupés, et la levée de dégénérescence peut être négligée. On retrouve alors une susceptibilité de Curie $\propto 1/T$ comme en l'absence du terme de hopping.

Comparaison avec la théorie Hartree-Fock

Pour traiter le problème en approximation Hartree-Fock, il faut réécrire le terme coulombien (5.4) en faisant l'hypothèse que l'opérateur densité $n_{f\sigma}$ varie peu autour de sa valeur moyenne $\langle n_{f\sigma} \rangle$. Nous avons

$$\begin{aligned} Un_{f\uparrow}n_{f\downarrow} &= U(\langle n_{f\uparrow} \rangle + \underbrace{n_{f\uparrow} - \langle n_{f\uparrow} \rangle}_{\equiv \delta n_{f\uparrow}})(\langle n_{f\downarrow} \rangle + \underbrace{n_{f\downarrow} - \langle n_{f\downarrow} \rangle}_{\equiv \delta n_{f\downarrow}}) \\ &= U(\langle n_{f\uparrow} \rangle \langle n_{f\downarrow} \rangle + \langle n_{f\uparrow} \rangle \delta n_{f\downarrow} + \langle n_{f\downarrow} \rangle \delta n_{f\uparrow} + \delta n_{f\uparrow} \delta n_{f\downarrow}). \end{aligned}$$

Comme $\delta n_{f\sigma}$ est supposé petit, nous pouvons négliger le terme $\delta n_{f\uparrow} \delta n_{f\downarrow}$. En remplaçant $\delta n_{f\sigma}$ par $n_{f\sigma} - \langle n_{f\sigma} \rangle$, nous obtenons alors:

$$\begin{aligned} Un_{f\uparrow}n_{f\downarrow} &\approx U(\langle n_{f\uparrow} \rangle \langle n_{f\downarrow} \rangle + \langle n_{f\uparrow} \rangle n_{f\downarrow} - \langle n_{f\uparrow} \rangle \langle n_{f\downarrow} \rangle + \langle n_{f\downarrow} \rangle n_{f\uparrow} - \langle n_{f\downarrow} \rangle \langle n_{f\uparrow} \rangle) \\ &= U(\langle n_{f\uparrow} \rangle n_{f\downarrow} + \langle n_{f\downarrow} \rangle n_{f\uparrow} - \langle n_{f\downarrow} \rangle \langle n_{f\uparrow} \rangle). \end{aligned}$$

Dans cette expression, les termes $U\langle n_{f\uparrow} \rangle$ et $U\langle n_{f\downarrow} \rangle$ sont les "champs moyens" vus par les deux électrons; ils doivent être calculés de façon autocohérente. Si nous supposons que $\langle n_{f\uparrow} \rangle = \langle n_{f\downarrow} \rangle = \frac{1}{2}$ (ce qui est vrai pour l'état fondamental $|\tilde{\psi}_0\rangle$ calculé plus haut), alors l'énergie de Coulomb est non nulle même s'il n'y a qu'un seul électron dans l'orbitale f , contrairement à ce qui se passe dans la solution exacte.

En l'absence de champ magnétique, nous avons $\langle n_{f\uparrow} \rangle = \langle n_{f\downarrow} \rangle$. Pour simplifier, nous notons $\langle n_{f\uparrow} \rangle = \langle n_{f\downarrow} \rangle \equiv n$, de sorte que $Un_{f\uparrow}n_{f\downarrow} \approx Un(f_{\uparrow}^{\dagger}f_{\uparrow} + f_{\downarrow}^{\dagger}f_{\downarrow}) - Un^2$. Si $V = 0$, nous pouvons écrire l'Hamiltonien (5.6) sous la forme:

$$\mathcal{H} = \sum_{\sigma} (\varepsilon_f + Un)f_{\sigma}^{\dagger}f_{\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_l l_{\sigma}^{\dagger}l_{\sigma} - Un^2,$$

où le dernier terme de l'Hamiltonien est une constante. Les différents états possibles ont donc les énergies suivantes:

Configuration	Etat(s)	n	Energie	Dégénérescence
2 électrons en f	$f_{\uparrow}^{\dagger}f_{\downarrow}^{\dagger} \emptyset\rangle$	1	$E_{ff} = 2\varepsilon_f + U$	1
2 électrons en l	$l_{\uparrow}^{\dagger}l_{\downarrow}^{\dagger} \emptyset\rangle$	0	$E_{ll} = 2\varepsilon_l$	1
1 électron en f et 1 électron en l	$\begin{cases} f_{\uparrow}^{\dagger}l_{\uparrow}^{\dagger} \emptyset\rangle \\ f_{\uparrow}^{\dagger}l_{\downarrow}^{\dagger} \emptyset\rangle \\ f_{\downarrow}^{\dagger}l_{\uparrow}^{\dagger} \emptyset\rangle \\ f_{\downarrow}^{\dagger}l_{\downarrow}^{\dagger} \emptyset\rangle \end{cases}$	1/2	$E_{fl} = \varepsilon_f + \varepsilon_l + U/4$	4

Comme U est grand, c'est l'état $l_{\uparrow}^{\dagger}l_{\downarrow}^{\dagger}|\emptyset\rangle$ qui est l'état fondamental dans l'approximation Hartree-Fock, et nous avons schématiquement:

—————	2 ^{ème} état excité, $E = 2\varepsilon_f + U$
=====	1 ^{er} état excité 4 fois dégénéré, $E = \varepsilon_f + \varepsilon_l + U/4$
—————	Etat fondamental, $E = 2\varepsilon_l$

Nous voyons que l'approximation Hartree-Fock donne un résultat *qualitativement* incorrect, dû au fait que lorsque le nombre d'occupation de l'orbitale f vaut n , alors celle-ci contient $n/2$ électrons up et $n/2$ électron down, ce qui coûte une énergie Un . Qu'en est-il si nous tenons compte du terme de hopping? On peut faire un calcul tout-à-fait analogue à ce qui a été fait précédemment et on trouve pour les valeurs propres, à l'ordre le plus bas en V , en négligeant les termes d'ordre $\Delta\varepsilon/U$:

$$\begin{aligned}\lambda_- &= 2\varepsilon_l - \frac{2V^2}{Un} - Un^2 \\ \lambda_+ &= \varepsilon_f + \varepsilon_l + Un + \frac{2V^2}{Un} - Un^2\end{aligned}$$

où n est à calculer de façon autocohérente. Pour l'état fondamental, on trouve à partir des fonctions d'onde que $n = \left(\frac{V}{U}\right)^{\frac{2}{3}}$, de sorte que $\lambda_- = 2\varepsilon_l - 3V^{\frac{4}{3}}U^{-\frac{1}{3}}$. On voit que pour l'état fondamental, $n \rightarrow 0$ lorsque $U \rightarrow \infty$ et $\lambda_- \rightarrow 2\varepsilon_l$. Pour l'état excité, on trouve $\lambda_+ \rightarrow \infty$ pour $U \rightarrow \infty$.

5.2 Systèmes électroniques fortement corrélés: quelques exemples actuels

Les systèmes électroniques fortement corrélés étudiés aujourd'hui sont souvent (mais pas toujours) des non-liquides de Fermi et sont souvent (mais pas toujours) des systèmes à dimension réduite (1 ou 2 dimensions). Nous allons tenter de survoler rapidement quelques exemples actuels, puis nous en étudierons quelques uns plus à fond. Voici quelques exemples de systèmes fortement corrélés:

- impuretés magnétiques dans un métal (effet Kondo)
- fermions lourds
- système à 1-dimension ou quasi 1d
- gaz d'électrons à 2-dimensions (effet Hall quantique)
- supraconducteurs à haut T_c

5.2.1 Effet Kondo

Pour des métaux conventionnels à une température pas trop élevée ($T \ll \Theta_{\text{Debye}}$), la résistivité a le comportement:

$$\rho = \rho_0 + AT^5 + BT^2.$$

ρ_0 est la résistivité résiduelle à $T = 0$ due aux impuretés, AT^5 est la contribution des phonons et BT^2 est la contribution des électrons qu'on attend pour un liquide de Fermi (en tenant compte de l'interaction de Coulomb). Ce dernier terme est difficile à mesurer dans la plupart des métaux. Graphiquement, nous avons ainsi pour la résistivité en fonction de la température une fonction monotone croissante comme sur la figure 5.2(a).

Toutefois pour certains métaux contenant des impuretés métalliques, on a mesuré une résistivité montrant un minimum à une certaine température T^* [figure 5.2(b)]. Ce comportement est observé lorsque les impuretés sont magnétiques, par exemple des atomes de métaux de transition ou de terres rares. Un exemple bien connu est l'alliage Au-Fe (99%-1%). Ce phénomène est appelé *effet Kondo* car c'est ce physicien japonais qui a au début des années 60 apporté la première explication de ce phénomène.

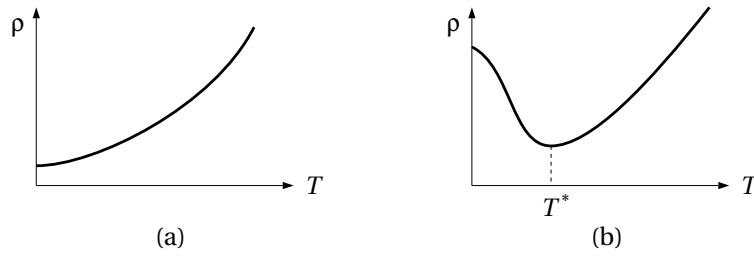


FIG. 5.2 – Résistivité en fonction de la température pour (a) un métal conventionnel et (b) un alliage or-fer (99%-1%).

L'interaction entre le spin de l'impureté et le spin des électrons de conduction du métal est décrite à l'aide de l'Hamiltonien:

$$\mathcal{H}_{sd} = -J\mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

où J est la constante de couplage, \mathbf{S} est le spin de l'impureté et $\boldsymbol{\sigma}$ est la densité de spin des électrons de conduction. Cet Hamiltonien est le plus simple qui tienne compte du couplage entre le spin d'une impureté et celui des électrons de conduction. Il décrit ainsi la diffusion des électrons de conduction par un moment magnétique local dû à l'impureté. Par un calcul perturbatif au second ordre que nous verrons plus loin, Kondo a montré que la résistivité additionnelle due à l'impureté est donnée par:

$$\rho_{\text{Kondo}} = c|J|^2 - c' \ln T$$

avec $c' > 0$. Pour $T \rightarrow 0$, $-c' \ln T$ tend vers l'infini; la théorie de Kondo est donc insuffisante à $T = 0$. Toutefois pour des températures faibles, mais pas trop, le résultat théorique coïncide bien avec les mesures et produit en particulier un minimum de résistivité. Nous allons voir que l'Hamiltonien \mathcal{H}_{U-V} (5.6) peut se réduire à \mathcal{H}_{sd} pour certaines valeurs limites de U et de V . Nous verrons également la théorie de Wilson, basée sur la notion de groupe de renormalisation, qui permet d'analyser l'effet Kondo pour $T \rightarrow 0$.

5.2.2 Fermions lourds

De tels systèmes contiennent généralement des éléments avec des électrons $4f$ ou $5f$ tels que:

Ce	Yb	U	Np
$4f^2$	$4f^{14}$	$5f^3$	$5f^4$

Comme exemples caractéristiques de tels composés, nous avons CeAl_3 , CeCu_2Si_2 , CeRu_2Si_2 , CeCu_6 , YbAl_3 , YbCu_2Si_2 , UBe_{13} , UPt_3 , NpBe_{13} , ... Dans chacun de ces exemples, nous avons toujours une orbitale f très localisée et une orbitale moins localisée s , p ou d , d'où l'utilité du modèle étudié à la section 5.1. Par exemple, dans l'alliage CeAl_3 , le cérium a une orbitale f et l'aluminium a une orbitale p .

Nous parlons de fermions lourds, car la masse effective m^* des électrons est très grande, typiquement $m^*/m = 1000$ où m est la masse réelle de l'électron. Cette masse effective peut être obtenue par des mesures de chaleur spécifique ou de susceptibilité (voir page 75) qui donnent les mêmes résultats. La figure 5.3 montre la chaleur spécifique du CeAl_3 , comparée à celle du LaAl_3 qui n'a pas d'électrons f .

A partir des valeurs mesurées de γ et de la susceptibilité χ_s , nous pouvons former la grandeur $R = (\pi^2 k_B^2 \chi_s) / (3\mu_B^2 \gamma)$ qui vaut 1 pour des électrons libres (voir page 75). Dans les systèmes de fermions lourds, on trouve également $R \approx 1$. De ces expériences de chaleur spécifique et de

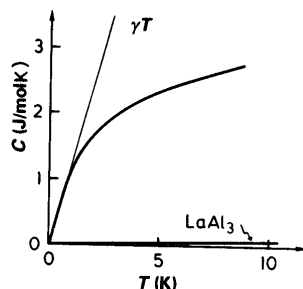


FIG. 5.3 – Chaleur spécifique du $CeAl_3$ (courbe du haut) et du $LaAl_3$. La masse effective du composé est proportionnelle à la pente de la tangente en $T = 0$.

susceptibilité, nous pourrions être tentés de déduire que la densité d'états de l'alliage $CeAl_3$ est de la forme donnée dans la figure 5.4(a): une distribution plus ou moins uniforme avec un pic à l'énergie de Fermi dû aux électrons f . Toutefois, la densité d'états mesurée par photoémission ressemble plutôt à figure 5.4(b). La contradiction n'est qu'apparente: la photoémission mesure

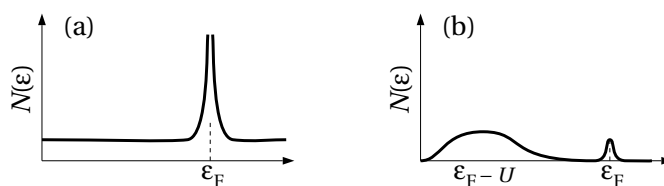


FIG. 5.4 – Densité d'états attendue (a) et mesurée par photoémission (b) pour le $CeAl_3$.

uniquement les excitations de charge, alors que les grandeurs thermodynamiques sont sensibles à toutes les excitations de basse énergie, telles que les excitations de spin ou les phonons. Comme le $CeAl_3$ a deux électrons f , l'extraction de l'un des deux par photoémission abaisse l'énergie du système de $\epsilon_f + U = \epsilon_F + U$ si la bande f se trouve au niveau de Fermi. On observe donc un pic de photoémission à l'énergie U au-dessous du niveau de Fermi. Si l'un des électrons a été extrait d'une orbitale f , celui qui reste se trouve à l'énergie ϵ_F et il peut être extrait à son tour, donnant un pic en ϵ_F (ce pic est cependant faible car la probabilité d'exciter deux électrons d'un même atome est petite).

5.2.3 Systèmes 1d ou quasi 1d

Comme nous le verrons plus loin dans ce cours, on peut démontrer rigoureusement que les systèmes électroniques à une dimension ne sont pas des liquides de Fermi. L'intérêt pour les systèmes fortement corrélés a donné une impulsion très forte à l'étude théorique et expérimentale de systèmes à base dimension. Parmi ceux-ci, on peut citer les nanotubes, que l'on obtient en enroulant des cylindres de graphite. Un plan de graphite est formé d'atomes de carbone en formation hexagonale [figure 5.5(a)]. Si on fait des ballons de ces plans, ballons contenant 60 atomes de carbone, on obtient des "fullerènes" substances repérées en premier dans l'espace (près de géantes rouges) et dont le nom vient de l'architecte R. Buckminster Fuller, célèbre pour ses dômes géodésiques. Si on fait avec ces plans de graphite des tubes, fermés à chaque bout par un dôme, on obtient des nanotubes, systèmes très étudiés à la fois au point de vue théorique et à cause des applications technologiques envisagées [figure 5.5(b)].

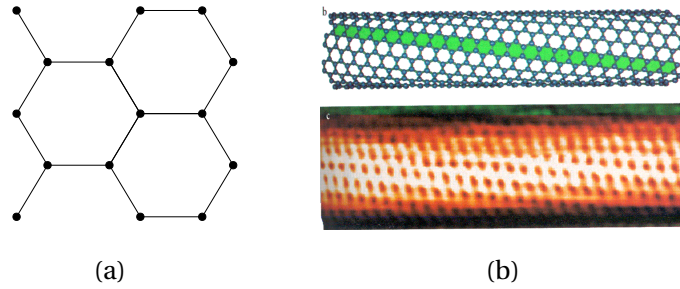


FIG. 5.5 – (a) Structure atomique hexagonale du graphite. (b) Structure atomique d'un nanotube de carbone et image d'un nanotube obtenue par microscope à effet tunnel.

D'autres systèmes 1d ou quasi 1d sont beaucoup étudiés aujourd'hui, notamment les systèmes en échelle (ladder systems) formés de deux ou plusieurs chaînes 1d couplées, certains systèmes organiques (par exemple TTF-TCNQ), ou encore des systèmes artificiels de chaînes d'Au dans les "marches" d'un substrat coupé en biseau, etc. etc.

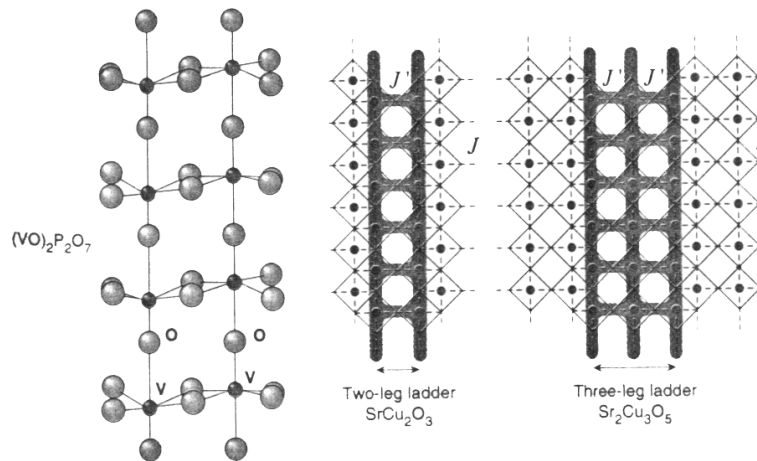


FIG. 5.6 – Exemples de systèmes en échelle.

5.2.4 Effet Hall quantique

L'effet Hall quantique est l'un des problèmes les plus fascinants de la physique du solide des 20 dernières années. On observe, dans des couches électroniques bidimensionnelles se trouvant, par exemple, à l'interface Si/SiO₂, que la conductivité transverse en présence d'un champ magnétique se stabilise (en fonction de B) à des valeurs entières ou fractionnaires de ν selon l'expression

$$\sigma_{xy} = \frac{\nu}{R_H}, \quad \nu = \frac{p}{q},$$

où $R_H = h/e^2 = 25813 \Omega$. Aux mêmes valeurs de B , la résistance longitudinale atteint un minimum très prononcé (figure 5.7). La théorie a montré que ces systèmes sont des systèmes fortement corrélés extrêmement complexes. Nous y reviendrons plus bas.

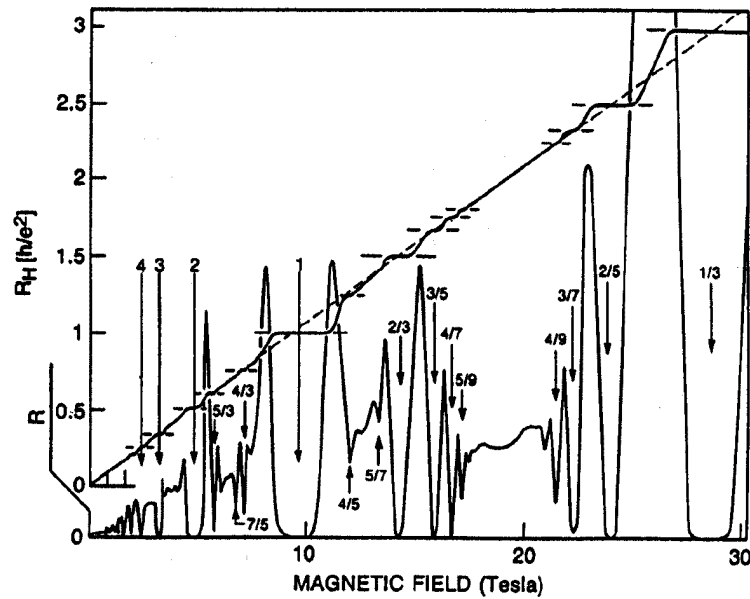


FIG. 5.7 – Conductivité transverse et résistance longitudinale en fonction du champ magnétique pour un gaz d'électrons bidimensionnel.

5.2.5 Supraconducteurs à haute température de transition

Ce sont des supraconducteurs qui sont caractérisés par

- une haute température de transition (de l'ordre de 100 K ou plus, alors que les supraconducteurs traditionnels ont un T_c en général inférieur à 10 K et qui culmine à ~ 23 K);
- la non validité de la théorie de champ moyen (BCS);
- une configuration très anisotrope;
- des propriétés anormales dans l'état "normal" ($T > T_c$), propriétés qui semblent indiquer l'existence d'un non-liquide de Fermi.

Ces systèmes feront l'objet d'un chapitre détaillé plus loin.

CHAPITRE 6

Impuretés magnétiques dans un métal et effet Kondo

Nous allons dans ce chapitre étudier trois questions qui se posaient en physique du solide il y a une quarantaine d'années pour les systèmes métalliques contenant des impuretés:

- pourquoi certaines impuretés sont tantôt magnétiques et tantôt non magnétiques en fonction de l'hôte;
- comment comprendre l'effet Kondo, c'est-à-dire le minimum de résistivité à basse température (Chapitre 5);
- quelle est l'influence des impuretés sur les propriétés (c_V , χ_s , ...) à basse température.

Pour traiter le problème des impuretés, nous allons étudier plusieurs modèles plus ou moins élaborés que nous présentons tout d'abord de manière synthétique, puis que nous étudierons à tour de rôle.

6.1 Survol des modèles

6.1.1 Modèle de diffusion sur une impureté non magnétique

Ce modèle décrit l'effet d'une impureté sans spin (ou d'un défaut quelconque non magnétique) sur les électrons de conduction considérés comme libres. Le potentiel de l'impureté est donné par ses éléments de matrice $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ dans la base des ondes planes. En vertu de (3.26), l'Hamiltonien prend la forme:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}'\sigma}. \quad (6.1)$$

Dans ce cas, nous n'avons pas d'orbitale localisée associée à l'impureté car elle n'intervient que sous la forme d'un potentiel extérieur. Cet Hamiltonien permet de calculer les modifications de la densité d'états induites par le potentiel, lesquelles sont données par la règle de somme de Friedel.

6.1.2 Modèle de Anderson sans interaction de Coulomb

Dans ce modèle, l'impureté porte une orbitale notée d d'énergie ε_d (correspondant à l'orbitale f du modèle à deux orbitales discuté au Chapitre 5). Le couplage entre les électrons de conduction et l'impureté est caractérisé par les éléments de matrice $V_{\mathbf{k}d}$ pris entre l'onde plane $|\mathbf{k}\rangle$ et

l'orbitale $|d\rangle$. Nous arrivons ainsi à l'Hamiltonien:

$$\mathcal{H}_A^{(1)} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} + \varepsilon_d \sum_{\sigma} a_{d\sigma}^\dagger a_{d\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left(V_{\mathbf{k}d} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{d\sigma} + \text{h.c.} \right). \quad (6.2)$$

Dans ce modèle, il n'y a pas d'énergie coulombienne associée à l'occupation de l'orbitale d .

6.1.3 Modèle de Anderson avec interaction de Coulomb

Dans cette version du modèle de Anderson, la répulsion coulombienne entre deux électrons se trouvant sur l'orbitale d est prise en compte de la même manière qu'à la section 5.1:

$$\mathcal{H}_A^{(2)} = \mathcal{H}_A^{(1)} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}. \quad (6.3)$$

6.1.4 Modèle sd

Ce modèle généralise celui introduit à la section 5.2.1. Il décrit le couplage entre des électrons de conduction et un spin localisé. L'Hamiltonien est:

$$\mathcal{H}_{\text{sd}} = - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} J_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \mathcal{S} \cdot \sum_{\sigma\sigma'} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \sigma_{\sigma\sigma'} a_{\mathbf{k}'\sigma'} \quad (6.4)$$

où \mathcal{S} est le spin localisé et σ est le vecteur formé des trois matrices de Pauli $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$. Par exemple, si $J_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \propto \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, la composante z de $\sum_{\sigma\sigma'} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \sigma_{\sigma\sigma'} a_{\mathbf{k}\sigma'}$ vaut

$$\sum_{\sigma\sigma'} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \sigma_{\sigma\sigma'}^z a_{\mathbf{k}\sigma'} = a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} - a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\downarrow} = n_{\mathbf{k}\uparrow} - n_{\mathbf{k}\downarrow}.$$

Ce terme décrit donc la polarisation de spin.

Nous verrons que $\mathcal{H}_A^{(2)}$ se réduit à \mathcal{H}_{sd} pour certaines valeurs de V et U (transformation de Schrieffer-Wolff).

6.2 Diffusion par un potentiel et règle de somme de Friedel

6.2.1 Matrice de diffusion

Pour traiter ce problème, nous utilisons l'Hamiltonien (6.1):

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}'\sigma}. \quad (6.1)$$

Il s'agit d'un Hamiltonien à un corps qui peut se diagonaliser en résolvant une équation de Schrödinger à une particule. Nous pouvons donc en principe trouver des nouveaux opérateurs a_α^\dagger qui sont des combinaisons linéaires des $a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ et qui diagonalisent \mathcal{H} :

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha\sigma} \varepsilon_\alpha a_{\alpha\sigma}^\dagger a_{\alpha\sigma}, \quad a_{\alpha\sigma}^\dagger = \sum_{\mathbf{k}} U_{\alpha\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger.$$

Nous introduisons la fonction de Green par l'équation

$$(\hbar\omega^\pm \mathbb{1} - \mathcal{H}) \mathcal{G}^\pm(\omega) = \mathbb{1} \quad (6.5)$$

qui définit \mathcal{G} comme un opérateur dans l'espace des états à une particule. On peut définir une fonction G avancée, $G_{\alpha\alpha'}^+(\omega)$, et retardée, $G_{\alpha\alpha'}^-(\omega)$ et on trouve (au facteur de convergence $e^{i\omega\delta}$ près):

$$G_{\alpha\alpha'}^\pm(\omega) = \frac{\delta_{\alpha\alpha'}}{\hbar\omega - \varepsilon_\alpha \pm i\delta} = [\hbar\omega^\pm \mathbb{1} - \mathcal{H}]_{\alpha\alpha'}^{-1}, \quad (6.6)$$

où $\omega^\pm = \omega \pm i\delta$ et $[\mathcal{H}]_{\alpha\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'}\varepsilon_\alpha$ est la matrice (diagonale) représentant \mathcal{H} dans la base $|\alpha\rangle$. Nous n'allons considérer que la fonction de Green retardée $\mathbf{G}^+(\omega)$ qui satisfait l'équation:

$$(\hbar\omega^+ \mathbb{1} - \mathcal{H}_0 - \mathcal{V}) \mathbf{G}^+(\omega) = \mathbb{1}, \quad (6.7)$$

avec $[\mathcal{V}]_{\alpha\alpha'} = \langle \alpha | \mathcal{V} | \alpha' \rangle$. Lorsque $\mathcal{V} = 0$, la solution est évidemment la fonction de Green des électrons libres notée $\mathbf{G}_0^+(\omega)$:

$$(\hbar\omega^+ \mathbb{1} - \mathcal{H}_0) \mathbf{G}_0^+(\omega) = \mathbb{1} \quad \text{ou encore} \quad \hbar\omega^+ \mathbb{1} - \mathcal{H}_0 = [\mathbf{G}_0^+(\omega)]^{-1}.$$

Ainsi, l'équation (6.7) peut s'écrire:

$$\begin{aligned} [\mathbf{G}_0^+(\omega)]^{-1} \mathbf{G}^+(\omega) &= \mathbb{1} + \mathcal{V} \mathbf{G}^+(\omega) \\ \mathbf{G}^+(\omega) &= \mathbf{G}_0^+(\omega) + \mathbf{G}_0^+(\omega) \mathcal{V} \mathbf{G}^+(\omega). \end{aligned} \quad (6.8)$$

L'expression (6.8) n'est rien d'autre que l'équation de Dyson (4.22) dans le cas particulier où la self-énergie est simplement égale à \mathcal{V} . Nous pouvons itérer (6.8) en remplaçant $\mathbf{G}^+(\omega)$ dans le membre de droite par $\mathbf{G}_0^+(\omega) + \mathbf{G}_0^+(\omega) \mathcal{V} \mathbf{G}^+(\omega)$, et ainsi de suite:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}^+(\omega) &= \mathbf{G}_0^+(\omega) + \mathbf{G}_0^+(\omega) \mathcal{V} \mathbf{G}_0^+(\omega) + \mathbf{G}_0^+(\omega) \mathcal{V} \mathbf{G}_0^+(\omega) \mathcal{V} \mathbf{G}_0^+(\omega) + \dots \\ &= \mathbf{G}_0^+(\omega) + \mathbf{G}_0^+(\omega) \{ \mathbb{1} + \mathcal{V} \mathbf{G}_0^+(\omega) + [\mathcal{V} \mathbf{G}_0^+(\omega)]^2 + \dots \} \mathcal{V} \mathbf{G}_0^+(\omega) \\ &= \mathbf{G}_0^+(\omega) + \mathbf{G}_0^+(\omega) [\mathbb{1} - \mathcal{V} \mathbf{G}_0^+(\omega)]^{-1} \mathcal{V} \mathbf{G}_0^+(\omega) \\ &\equiv \mathbf{G}_0^+(\omega) + \mathbf{G}_0^+(\omega) \mathbf{T}(\hbar\omega) \mathbf{G}_0^+(\omega). \end{aligned} \quad (6.9)$$

où

$$\boxed{\mathbf{T}(\hbar\omega) \equiv [\mathbb{1} - \mathcal{V} \mathbf{G}_0^+(\omega)]^{-1} \mathcal{V}} \quad (6.10)$$

est la *matrice de diffusion*.

6.2.2 Modification de la densité d'états et "phase shift"

Nous voulons calculer l'effet du potentiel sur la densité d'états $\mathcal{N}_0(\varepsilon)$ du système non perturbé. Pour cela, nous cherchons une expression qui permette de calculer la densité d'états à partir de la matrice de diffusion. En général, la densité d'états à une particule est donnée par l'expression

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = \sum_n \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \quad (6.11)$$

où la somme porte sur tous les états à une particule $|n\rangle$ d'énergie ε_n . D'autre part, nous avons, en utilisant les relations (6.6) et (2.36),

$$\text{Im } G_{\alpha\alpha}^+(\omega) = -\pi\delta(\hbar\omega - \varepsilon_\alpha).$$

Par conséquent,

$$\mathcal{N}(\hbar\omega) = \sum_\alpha \delta(\hbar\omega - \varepsilon_\alpha) = -\frac{1}{\pi} \sum_\alpha \text{Im } G_{\alpha\alpha}^+(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr } \mathbf{G}^+(\omega).$$

La modification $\Delta\mathcal{N} = \mathcal{N} - \mathcal{N}_0$ de la densité d'états est donc

$$\Delta\mathcal{N}(\hbar\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [\text{Tr } \mathbf{G}^+(\omega) - \text{Tr } \mathbf{G}_0^+(\omega)]. \quad (6.12)$$

Afin de relier ce résultat à la matrice de diffusion, nous utilisons la relation

$$G_{\alpha\alpha}^+(\omega) = \frac{1}{\hbar\omega^+ - \varepsilon_\alpha} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial\omega} \ln(\hbar\omega^+ - \varepsilon_\alpha) = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial\omega} \ln \frac{1}{\hbar\omega^+ - \varepsilon_\alpha} = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial\omega} \ln G_{\alpha\alpha}^+(\omega),$$

qui permet de réécrire $\text{Tr } \mathbf{G}^+(\omega)$ comme

$$\text{Tr } \mathbf{G}^+(\omega) = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial\omega} \text{Tr} \ln \mathbf{G}^+(\omega) = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial\omega} \ln \det \mathbf{G}^+(\omega).$$

La dernière égalité résulte de la propriété $\text{Tr} \ln A = \ln \det A$ qui est facile à démontrer dans la base où la matrice A est diagonale. Ensuite, nous calculons (en simplifiant la notation)

$$\begin{aligned} \text{Tr } \mathbf{G} - \text{Tr } \mathbf{G}_0 &= -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial\omega} [\ln \det \mathbf{G} - \ln \det \mathbf{G}_0] = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial\omega} [\ln \det \mathbf{G} + \ln \det \mathbf{G}_0^{-1}] \\ &= -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial\omega} \ln (\det \mathbf{G} \det \mathbf{G}_0^{-1}) = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial\omega} \ln \det \mathbf{G} \mathbf{G}_0^{-1} \end{aligned}$$

où nous avons utilisé successivement les relations $\det A^{-1} = 1/\det A$ et $\det AB = \det A \det B$. En multipliant (6.8) à gauche par \mathbf{V} nous tirons $(\mathbb{1} - \mathbf{V} \mathbf{G}_0) \mathbf{V} \mathbf{G} = \mathbf{V} \mathbf{G}_0$, d'où, avec (6.10), $\mathbf{G} \mathbf{G}_0^{-1} = \mathbf{V}^{-1} (\mathbb{1} - \mathbf{V} \mathbf{G}_0)^{-1} \mathbf{V} = \mathbf{V}^{-1} \mathbf{T}$ et nous avons

$$\text{Tr } \mathbf{G}^+(\omega) - \text{Tr } \mathbf{G}_0^+(\omega) = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial\omega} \ln \det \mathbf{V}^{-1} \mathbf{T}(\hbar\omega) = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial\omega} \ln \det \mathbf{T}(\hbar\omega) \mathbf{V}^{-1}.$$

Nous obtenons ainsi la relation cherchée entre $\Delta\mathcal{N}(\varepsilon)$ et $\mathbf{T}(\varepsilon)$:

$$\Delta\mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\partial}{\partial\varepsilon} \text{Im} \ln \det \mathbf{T}(\varepsilon) \mathbf{V}^{-1} = -\frac{1}{\pi} \frac{\partial}{\partial\varepsilon} \text{Im} \ln \det [\mathbb{1} - \mathbf{V} \mathbf{G}_0^+(\varepsilon/\hbar)]. \quad (6.13)$$

Cette équation ne donne aucune information sur la distribution *spatiale* de la charge déplacée, mais seulement sur la densité d'états totale en présence de l'impureté. En conséquence, il n'est pas nécessaire de connaître les états propres $|\alpha\rangle$ de \mathcal{H} pour calculer $\Delta\mathcal{N}(\varepsilon)$. Nous pouvons le voir directement sur (6.13), puisque le déterminant d'une matrice est indépendant de la base choisie pour la représenter. Nous pouvons donc calculer $\det \mathbf{T}(\varepsilon)$ à partir des éléments de matrice $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ du potentiel dans la base d'ondes planes.

En général, $\det \mathbf{T}(\varepsilon) \mathbf{V}^{-1}$ est un nombre complexe que l'on peut écrire sous la forme $t(\varepsilon) e^{i\eta(\varepsilon)}$. La phase

$$\eta(\varepsilon) = \arg \det \mathbf{T}(\varepsilon) \mathbf{V}^{-1} = \text{Im} \ln \det \mathbf{T}(\varepsilon) \mathbf{V}^{-1} \quad (6.14)$$

est appelée "phase shift". Comme $\mathbf{G}_0^+(\pm\infty) = 0$, nous avons $\mathbf{T}(\pm\infty) \mathbf{V}^{-1} = \mathbb{1}$ d'où $\eta(\pm\infty) = 0$. En introduisant (6.14) dans (6.13), nous obtenons finalement:

$$\boxed{\Delta\mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\partial}{\partial\varepsilon} \eta(\varepsilon)}. \quad (6.15)$$

Cette formule est la *règle de somme de Friedel* sous forme différentielle. En intégrant $\Delta\mathcal{N}(\varepsilon)$ sur les énergies inférieures au niveau de Fermi, nous trouvons le nombre de particules déplacées par le potentiel V :

$$\boxed{\Delta N = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \Delta\mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \eta(\varepsilon_F)}. \quad (6.16)$$

C'est la *règle de somme de Friedel*: la charge totale déplacée par un potentiel est proportionnelle à la valeur du "phase shift" au niveau de Fermi.

Afin de connaître la distribution spatiale de la charge déplacée par le potentiel, on peut également faire un calcul de diffusion plus classique. Dans cette démarche, on calcule explicitement les fonctions d'onde $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ des électrons diffusés par l'impureté à partir des fonctions d'onde $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ du système non perturbé selon la formule¹

$$\begin{aligned}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' G_0^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_{\mathbf{k}}/\hbar) V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \\ G_0^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon/\hbar) &= \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\phi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}') \phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}'} + i\delta}\end{aligned}$$

de sorte que l'on peut écrire

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{k}'} \frac{T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'} + i\delta} \quad \text{avec} \quad T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \int d\mathbf{r}' \phi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}').$$

Pour un potentiel à symétrie sphérique, on peut montrer que $T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ ne dépend que de $k = |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ et de l'angle ϑ entre \mathbf{k} et \mathbf{k}' et peut s'écrire

$$T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \equiv T_k(\vartheta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) t_{\ell}(k) e^{i\eta_{\ell}(k)} P_{\ell}(\cos \vartheta), \quad t_{\ell}(k) = -\frac{2\pi\hbar^2}{mk} \sin \eta_{\ell}(k).$$

On peut alors calculer $\Delta\mathcal{N}(\mathbf{r}) = \sum_{k < k_F} (|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 - |\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2)$ et on trouve à grande distance r :

$$\begin{aligned}\Delta\mathcal{N}(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{2\pi^2 r^3} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \sin \eta_{\ell}(k_F) \cos(2k_F r + \eta_{\ell}(k_F) - \ell\pi) \\ &\propto \frac{\cos(2k_F r + \phi)}{r^3}\end{aligned}$$

Ce sont les *oscillations de Friedel*.

6.2.3 Etat lié virtuel

Dans le cas limite où le potentiel $V(\mathbf{r})$ est donné par un fonction delta, $V(\mathbf{r}) = V_0 \delta(\mathbf{r})$, nous avons simplement $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = V_0$. L'équation (6.8) prend alors la forme:

$$\begin{aligned}G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^+(\omega) &= G_{0,\mathbf{k}\mathbf{k}'}^+(\omega) + \sum_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} G_{0,\mathbf{k}\mathbf{q}_1}^+(\omega) V_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} G_{\mathbf{q}_2 \mathbf{k}'}^+(\omega) \\ &= \frac{\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}{\hbar\omega^+ - \varepsilon_{\mathbf{k}}} + \sum_{\mathbf{q}_1} \frac{\delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}_1}}{\hbar\omega^+ - \varepsilon_{\mathbf{k}}} V_0 \underbrace{\sum_{\mathbf{q}_2} G_{\mathbf{q}_2 \mathbf{k}'}^+(\omega)}_{B(\mathbf{k}', \omega)}.\end{aligned}$$

En sommant à gauche et à droite sur \mathbf{k} , nous obtenons

$$B(\mathbf{k}', \omega) = \frac{1}{\hbar\omega^+ - \varepsilon_{\mathbf{k}'}} + V_0 B(\mathbf{k}', \omega) \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\hbar\omega^+ - \varepsilon_{\mathbf{q}}}.$$

1. Pour établir cette relation, on note que $(\varepsilon_{\mathbf{k}} \mathbb{1} - \mathcal{H}_0)|\phi_{\mathbf{k}}\rangle = 0$ et que $(\varepsilon^+ \mathbb{1} - \mathcal{H}_0)G_0^+(\varepsilon/\hbar) = \mathbb{1}$. Ainsi, les états qui satisfont l'équation $(\varepsilon_{\mathbf{k}} \mathbb{1} - \mathcal{H}_0 - \mathcal{V})|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = 0$ sont donnés par $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = |\phi_{\mathbf{k}}\rangle + G_0^+(\varepsilon_{\mathbf{k}}/\hbar)\mathcal{V}|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$, comme on peut le voir en appliquant $(\varepsilon_{\mathbf{k}}^+ \mathbb{1} - \mathcal{H}_0)$ aux deux membres de cette dernière équation.

La grandeur $-\frac{1}{\pi}\text{Im} \sum_{\mathbf{q}}(\varepsilon^+ - \varepsilon_{\mathbf{q}})^{-1}$ est la densité d'états $\mathcal{N}_0(\varepsilon)$ du système non perturbé. Nous définissons donc

$$\sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\varepsilon^+ - \varepsilon_{\mathbf{q}}} \equiv \Lambda(\varepsilon) - i\pi\mathcal{N}_0(\varepsilon). \quad (6.17)$$

Ainsi nous avons pour $B(\mathbf{k}', \omega)$

$$B(\mathbf{k}', \omega) = \frac{(\hbar\omega^+ - \varepsilon_{\mathbf{k}'})^{-1}}{1 - V_0[\Lambda(\hbar\omega) - i\pi\mathcal{N}_0(\hbar\omega)]} = \frac{G_{0,\mathbf{k}'\mathbf{k}'}^+(\omega)}{1 - V_0[\Lambda(\hbar\omega) - i\pi\mathcal{N}_0(\hbar\omega)]},$$

et la fonction de Green retardée devient

$$G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^+(\omega) = G_{0,\mathbf{k}\mathbf{k}'}^+(\omega) + \frac{G_{0,\mathbf{k}\mathbf{k}}^+(\omega)V_0G_{0,\mathbf{k}'\mathbf{k}'}^+(\omega)}{1 - V_0[\Lambda(\hbar\omega) - i\pi\mathcal{N}_0(\hbar\omega)]}. \quad (6.18)$$

D'après (6.12), la modification de la densité d'états est donnée par la somme des éléments diagonaux selon:

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{N}(\varepsilon) &= -\frac{1}{\pi}\text{Im} \sum_{\mathbf{k}} \left[G_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^+(\varepsilon/\hbar) - G_{0,\mathbf{k}\mathbf{k}}^+(\varepsilon/\hbar) \right] \\ &= -\frac{1}{\pi}\text{Im} \frac{V_0}{1 - V_0[\Lambda(\varepsilon) - i\pi\mathcal{N}_0(\varepsilon)]} \underbrace{\sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{(\varepsilon^+ - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2}}_{-\frac{\partial}{\partial\varepsilon}[\Lambda(\varepsilon) - i\pi\mathcal{N}_0(\varepsilon)]} = \frac{1}{\pi}\text{Im} \frac{V_0[\Lambda'(\varepsilon) - i\pi\mathcal{N}'_0(\varepsilon)]}{1 - V_0[\Lambda(\varepsilon) - i\pi\mathcal{N}_0(\varepsilon)]} \\ &= \frac{V_0^2\mathcal{N}_0(\varepsilon)|\Lambda'(\varepsilon)| - V_0[1 - V_0\Lambda(\varepsilon)]\mathcal{N}'_0(\varepsilon)}{[1 - V_0\Lambda(\varepsilon)]^2 + [\pi V_0\mathcal{N}_0(\varepsilon)]^2}. \end{aligned} \quad (6.19)$$

Nous avons utilisé le fait que $\Lambda'(\varepsilon) < 0$ et remplacé $\Lambda'(\varepsilon)$ par $-|\Lambda'(\varepsilon)|$.² Nous pouvons analyser ce résultat en linéarisant $\Lambda(\varepsilon)$ autour de l'énergie ε_0 définie par la condition $1 - V_0\Lambda(\varepsilon_0) = 0$, de sorte que

$$1 - V_0\Lambda(\varepsilon) \approx -V_0\Lambda'(\varepsilon_0)(\varepsilon - \varepsilon_0), \quad |\Lambda'(\varepsilon)| \approx |\Lambda'(\varepsilon_0)|.$$

D'autre part, nous faisons l'hypothèse que la densité d'états $\mathcal{N}_0(\varepsilon)$ est à peu près constante autour de ε_0 : $\mathcal{N}_0(\varepsilon) \approx \mathcal{N}_0(\varepsilon_0)$, $\mathcal{N}'_0(\varepsilon) \approx 0$. Sous ces conditions, la densité d'états induite (6.19) devient

$$\boxed{\Delta\mathcal{N}(\varepsilon) \approx \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + \Gamma^2}, \quad \Gamma = \frac{\pi\mathcal{N}_0(\varepsilon_0)}{|\Lambda'(\varepsilon_0)|}.} \quad (6.20)$$

Ce résultat ne dépend plus explicitement de V_0 qui n'intervient que dans la définition de ε_0 . Il s'agit d'une Lorentzienne centrée sur l'énergie ε_0 et de largeur Γ . Si $\mathcal{N}_0(\varepsilon_0) = 0$, alors $\Gamma = 0$ et la Lorentzienne devient une fonction delta centrée en ε_0 . Cela se produit par exemple dans les semiconducteurs où un gap dans la densité d'états sépare les états occupés des états inoccupés (figure 6.1(a)). Dans ces systèmes, une impureté peut donc produire un vrai état lié (un électron dans cet état a un temps de vie $\tau = \hbar/\Gamma = \infty$).

Par contre dans un métal, il n'y a généralement pas de gap dans la densité d'états et ne peuvent donc exister que des "états liés virtuels" avec un temps de vie τ fini. Ces états sont dégénérés avec le continuum d'états de conduction et sont parfois appelés "résonances". Si un tel état lié

2. Le même résultat peut être obtenu très facilement par la règle de somme de Friedel: en effet dans le cas $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = V_0$ nous avons $[\mathbb{1} - \mathcal{V}G_0^+(\varepsilon/\hbar)]_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} - V_0G_0^+(\mathbf{k}', \varepsilon/\hbar)$ et donc

$$\det[\mathbb{1} - \mathcal{V}G_0^+(\varepsilon/\hbar)] = 1 - V_0 \sum_{\mathbf{k}'} G_0^+(\mathbf{k}', \varepsilon/\hbar) = 1 - V_0\Lambda(\varepsilon) + i\pi V_0\mathcal{N}_0(\varepsilon).$$

En introduisant cela dans (6.13), on retrouve directement (6.19).

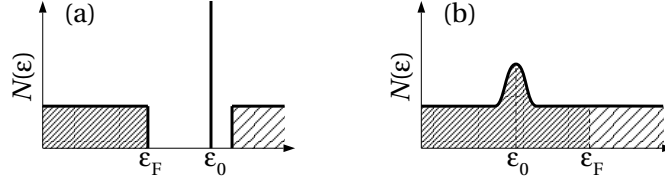


FIG. 6.1 – Densité d'états en présence (a) d'un vrai état lié et (b) d'un état lié virtuel.

virtuel existe et si Γ n'est pas trop grand, alors on pourra observer un pic bien défini en ε_0 dans la densité d'états (figure 6.1(b)).

Comme la chaleur spécifique et la susceptibilité sont proportionnelles à la densité d'états au niveau de Fermi, elles vont être modifiées d'un facteur proportionnel à $\Delta\mathcal{N}(\varepsilon_F)$. Nous voyons que ce facteur ne peut être grand que si ε_0 est proche de ε_F et Γ est petit. Les estimations faites avec des valeurs raisonnables de V_0 et $\mathcal{N}_0(\varepsilon)$ ne donnent que de faibles renormalisations de c_V et χ_s , très loin des valeurs nécessaires pour expliquer les observations dans les systèmes à fermions lourds (voir plus bas).

6.3 Modèle de Anderson sans interaction de Coulomb

Le plus souvent, les atomes d'impuretés présents dans un métal portent des orbitales atomiques dont les énergies sont voisines de celles des électrons de conduction du métal. L'orbitale de l'impureté va donc se mélanger avec celles des électrons de conduction donnant lieu à une redistribution des niveaux d'énergie. Pour traiter ce problème, nous adoptons l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H}_A^{(1)} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} + \varepsilon_d \sum_{\sigma} a_{d\sigma}^\dagger a_{d\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left(V_{\mathbf{k}d} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{d\sigma} + \text{h.c.} \right). \quad (6.2)$$

Contrairement à l'Hamiltonien (6.1), (6.2) ne tient pas compte de la diffusion des électrons de conduction par l'impureté, i.e. $\langle \mathbf{k} | \mathcal{V} | \mathbf{k}' \rangle = 0$, mais seulement du transfert (hopping) d'électrons entre l'orbitale $|d\rangle$ et les états de conduction $|\mathbf{k}\rangle$.

Suivant la valeur de $V_{\mathbf{k}d}$, nous attendons pour la densité d'états les cas limites suivants :

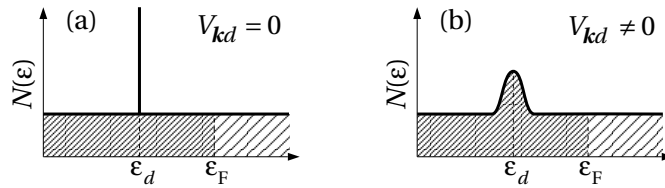


FIG. 6.2 – Densité d'états en présence d'un état localisé (a) non couplé et (b) couplé avec les électrons de conduction.

Lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre l'état $|d\rangle$ et les électrons de conduction, l'état $|d\rangle$ garde une énergie bien définie. Par contre, quand il y a interaction, le pic est élargi. Nous allons vérifier cela en effectuant les calculs. Pour ce faire, nous procédons de la même manière que dans la section précédente et utilisons les équations (6.7) et (6.12). La seule différence par rapport au calcul précédent vient du fait que les matrices représentant \mathcal{H}_0 , \mathcal{V} , G^+ , etc., ont maintenant une ligne et une colonne supplémentaires correspondant au couplage entre l'état $|d\rangle$ de l'impureté

et les électrons de conduction. En composantes, l'équation (6.7) s'écrit

$$\sum_{\ell} G_{i\ell}^+(\omega) [\hbar\omega^+ \delta_{\ell j} - \langle \ell | \mathcal{H}_0 | j \rangle - \langle \ell | \mathcal{V} | j \rangle] = \delta_{ij} \quad (6.21)$$

où $|i\rangle, |j\rangle, |\ell\rangle = |d\rangle$ ou $|\mathbf{k}\rangle$ (nous pouvons négliger le spin car l'Hamiltonien (6.2) est invariant sous l'inversion des spins). Les éléments de matrice sont

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | \mathcal{H}_0 | \mathbf{k}' \rangle &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \varepsilon_{\mathbf{k}}, & \langle d | \mathcal{H}_0 | d \rangle &= \varepsilon_d, & \langle \mathbf{k} | \mathcal{H}_0 | d \rangle &= 0 \\ \langle \mathbf{k} | \mathcal{V} | \mathbf{k}' \rangle &= 0, & \langle d | \mathcal{V} | d \rangle &= 0, & \langle \mathbf{k} | \mathcal{V} | d \rangle &= \langle d | \mathcal{V} | \mathbf{k} \rangle = V_{\mathbf{k}d}. \end{aligned}$$

Si $i = j = d$, (6.21) donne

$$G_{dd}^+(\omega)(\hbar\omega^+ - \varepsilon_d) - \sum_{\mathbf{k}} G_{d\mathbf{k}}^+(\omega) V_{\mathbf{k}d} = 1.$$

Si $i = d$ et $j = \mathbf{k}$, nous trouvons:

$$-V_{\mathbf{k}d} G_{dd}^+(\omega) + G_{d\mathbf{k}}^+(\omega)(\hbar\omega^+ - \varepsilon_{\mathbf{k}}) = 0.$$

Nous avons donc deux équations pour G_{dd}^+ et $G_{d\mathbf{k}}^+$ que nous pouvons aisément résoudre:

$$G_{dd}^+(\omega) = \frac{1}{\hbar\omega^+ - \varepsilon_d - \Sigma_{dd}(\omega)}, \quad \Sigma_{dd}(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\mathbf{k}d}^2}{\hbar\omega^+ - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \quad (6.22)$$

$$G_{d\mathbf{k}}^+(\omega) = \frac{V_{\mathbf{k}d}}{\hbar\omega^+ - \varepsilon_{\mathbf{k}}} G_{dd}^+(\omega). \quad (6.23)$$

L'équation (6.21) avec $i = \mathbf{k}$ et $j = \mathbf{k}'$ donne finalement

$$G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^+(\omega) = \frac{\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}{\hbar\omega^+ - \varepsilon_{\mathbf{k}}} + \frac{V_{\mathbf{k}d}}{\hbar\omega^+ - \varepsilon_{\mathbf{k}}} G_{dd}^+(\omega) \frac{V_{\mathbf{k}'d}}{\hbar\omega^+ - \varepsilon_{\mathbf{k}'}}. \quad (6.24)$$

Connaissant \mathbf{G}^+ , nous pouvons calculer $\Delta\mathcal{N}(\varepsilon)$ avec (6.12):

$$\Delta\mathcal{N}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[G_{dd}^+(\varepsilon/\hbar) + \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^+(\varepsilon/\hbar) - G_{0,dd}^+(\varepsilon/\hbar) - \sum_{\mathbf{k}} G_{0,\mathbf{k}\mathbf{k}}^+(\varepsilon/\hbar) \right].$$

Nous pouvons écrire ce résultat sous une forme qui montre clairement la relation avec la règle de somme de Friedel (6.13), en notant que

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \ln [\varepsilon^+ - \varepsilon_d - \Sigma_{dd}(\varepsilon/\hbar)] &= \frac{1}{\varepsilon^+ - \varepsilon_d - \Sigma_{dd}(\varepsilon/\hbar)} \left[1 + \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\mathbf{k}d}^2}{(\varepsilon^+ - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2} \right] \\ &= G_{dd}^+(\varepsilon/\hbar) + \sum_{\mathbf{k}} \left[G_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^+(\varepsilon/\hbar) - G_{0,\mathbf{k}\mathbf{k}}^+(\varepsilon/\hbar) \right] \\ -\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \ln (\varepsilon^+ - \varepsilon_d) &= -\frac{1}{\varepsilon^+ - \varepsilon_d} = -G_{0,dd}^+(\varepsilon/\hbar), \end{aligned}$$

d'où

$$\Delta\mathcal{N}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \text{Im} \ln \frac{\varepsilon^+ - \varepsilon_d - \Sigma_{dd}(\varepsilon/\hbar)}{\varepsilon^+ - \varepsilon_d} = -\frac{1}{\pi} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \text{Im} \ln \left[1 - \frac{\Sigma_{dd}(\varepsilon/\hbar)}{\varepsilon^+ - \varepsilon_d} \right].$$

Sous l'hypothèse $V_{\mathbf{k}d} \equiv V = \text{cste}$, nous avons $\Sigma_{dd}(\varepsilon/\hbar) = V^2[\Lambda(\varepsilon) - i\pi\mathcal{N}_0(\varepsilon)]$ d'après (6.22) et (6.17). Nous pouvons alors calculer explicitement:

$$\Delta\mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{V^2[1 + V^2|\Lambda'(\varepsilon)|]\mathcal{N}_0(\varepsilon) - V^2[\varepsilon - \varepsilon_d - V^2\Lambda(\varepsilon)]\mathcal{N}'_0(\varepsilon)}{[\varepsilon - \varepsilon_d - V^2\Lambda(\varepsilon)]^2 + [\pi V^2\mathcal{N}_0(\varepsilon)]^2}. \quad (6.25)$$

Si nous introduisons l'énergie $\bar{\varepsilon}_d$ par la condition $\bar{\varepsilon}_d - \varepsilon_d - V^2\Lambda(\bar{\varepsilon}_d) = 0$ puis nous faisons un développement limité autour de $\bar{\varepsilon}_d$ en supposant que $\mathcal{N}_0(\varepsilon) \approx \mathcal{N}_0(\bar{\varepsilon}_d)$, comme à la section précédente, nous obtenons le même résultat que (6.20) mais avec un Γ un peu différent:

$$\Delta\mathcal{N}(\varepsilon) \approx \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\varepsilon - \bar{\varepsilon}_d)^2 + \Gamma^2}, \quad \Gamma = \frac{\pi V^2 \mathcal{N}_0(\bar{\varepsilon}_d)}{1 + V^2 |\Lambda'(\bar{\varepsilon}_d)|}. \quad (6.26)$$

Nous voyons en effet que $\bar{\varepsilon}_d = \varepsilon_d$ et $\Gamma = 0$ si $V = 0$ (figure 6.2(a)). Si $V \neq 0$, alors $\bar{\varepsilon}_d \neq \varepsilon_d$ et $\Gamma > 0$: l'état localisé est donc déplacé en énergie et possède un temps de vie fini. Dans le cas d'une densité d'états qui est constante sur une bande de largeur $2D$,

$$\mathcal{N}_0(\varepsilon) = \begin{cases} \mathcal{N}_0(\varepsilon_F) & \text{si } -D < \varepsilon < D \\ 0 & \text{sinon,} \end{cases}$$

nous pouvons calculer explicitement $\Lambda(\varepsilon)$ en évaluant

$$\Lambda(\varepsilon) = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathcal{N}_0(\varepsilon') d\varepsilon'}{\varepsilon - \varepsilon'} = \mathcal{N}_0(\varepsilon_F) \ln \left| \frac{D + \varepsilon}{D - \varepsilon} \right|.$$

En utilisant ces expressions pour $\Lambda(\varepsilon)$ et $\mathcal{N}_0(\varepsilon)$, nous obtenons avec (6.25) des courbes comme celles de la figure 6.3.

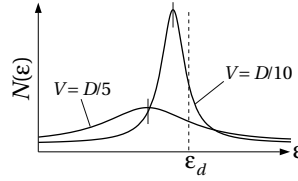


FIG. 6.3 – Densité d'états pour une impureté dans une bande de largeur $2D$ pour deux valeurs de l'interaction $V_{kd} \equiv V$; les barres verticales indiquent $\bar{\varepsilon}_d$.

6.4 Modèle de Anderson avec interaction de Coulomb

6.4.1 Analyse qualitative

Afin de tenir compte de la répulsion coulombienne lorsqu'il y a deux électrons sur l'orbitale d , nous considérons maintenant l'Hamiltonien:

$$\mathcal{H}_A^{(2)} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} + \varepsilon_d \sum_{\sigma} a_{d\sigma}^\dagger a_{d\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left(V_{kd} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{d\sigma} + \text{h.c.} \right) + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}, \quad (6.3)$$

où $n_{d\sigma} = a_{d\sigma}^\dagger a_{d\sigma}$. Si $V_{kd} = 0$, nous pouvons qualitativement distinguer trois cas limites en fonction des paramètres du problème, qui sont les trois énergies caractéristiques ε_F , ε_d et $\varepsilon_d + U$, comme illustré sur la figure 6.4. Dans le cas (a) $\varepsilon_d < \varepsilon_F$ et $\varepsilon_d + U < \varepsilon_F$. Dans l'état fondamental, deux électrons sont sur l'orbitale d , l'un avec l'énergie ε_d et l'autre avec l'énergie $\varepsilon_d + U$. Comme il y a deux électrons sur l'orbitale d avec des spins opposés, l'impureté est non magnétique. Dans le cas (b) $\varepsilon_d < \varepsilon_F$ et $\varepsilon_d + U > \varepsilon_F$. Ici l'état ε_d est occupé par un seul électron et l'impureté porte donc un moment magnétique. Dans le cas (c) les deux états liés à l'impureté sont inoccupés et celle-ci est non magnétique. Nous voyons donc que suivant la situation, il est possible qu'une impureté soit magnétique ou non.

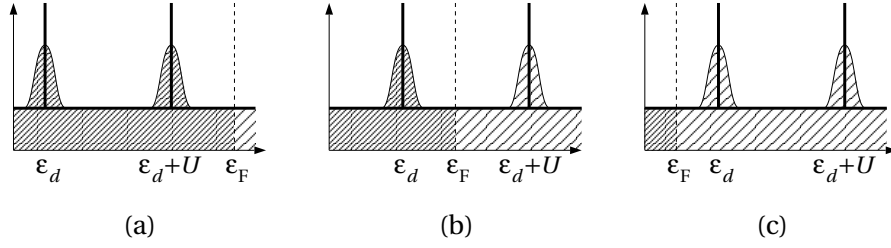


FIG. 6.4 – Etats fondamentaux possibles en l’absence d’interaction: (a) non magnétique avec deux électrons d (b) magnétique avec un électron d (c) non magnétique sans électron d .

Supposons maintenant $V_{kd} \neq 0$. Si V_{kd} n’est pas trop grand, on s’attend à ce que les cas de figure discutés plus haut restent valables, si ce n’est que les niveaux vont être élargis de Γ donné en (6.26). La situation se complique si l’un des niveaux considérés, par exemple le niveau $\varepsilon_d + U$ est proche de l’énergie de Fermi. Dans ce cas, l’impureté va “hésiter” entre un état magnétique et un état non magnétique, les deux états se distinguant en outre par le nombre d’électrons dans l’orbitale d . Nous parlons alors de *valence fluctuante*.

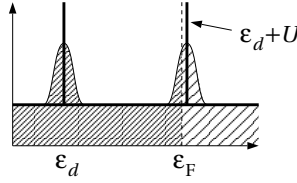


FIG. 6.5 – Modèle de Anderson avec l’état d’énergie $\varepsilon_d + U$ proche du niveau de Fermi.

Les Hamiltoniens de la forme (6.3) sont parmi les plus complexes à traiter en physique du solide. Nous allons voir que sous certaines conditions, cet Hamiltonien est équivalent à l’Hamiltonien \mathcal{H}_{sd} qui est un peu plus simple et est souvent utilisé pour caractériser le cas où l’impureté est magnétique. Dans cette situation, l’impureté porte un moment magnétique que l’on représente par un spin localisé \mathcal{S} . L’interaction de ce spin avec les électrons de conduction peut être décrite par l’Hamiltonien (6.4). En utilisant les opérateurs \mathcal{S}_{\pm} définis en (2.25a) et \mathcal{S}_z , ainsi que les matrices de Pauli, nous pouvons réécrire (6.4) sous la forme

$$\mathcal{H}_{sd} = - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} J_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left[\mathcal{S}_+ a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\uparrow} + \mathcal{S}_- a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\downarrow} + \mathcal{S}_z \left(a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\uparrow} - a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\downarrow} \right) \right]. \quad (6.27)$$

Cet Hamiltonien est invariant sous toutes les rotations dans l’espace du spin \mathcal{S} . Les termes $\mathcal{S}_+ a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\uparrow}$ et $\mathcal{S}_- a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\downarrow}$ conservent le spin total. En effet, \mathcal{S}_+ (\mathcal{S}_-) augmente (diminue) le spin de l’impureté de 1 dans la direction z , alors que $a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\uparrow}$ ($a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\downarrow}$) diminue (augmente) le spin des électrons de 1. Pour comprendre la nature du dernier terme de (6.27), nous supposons que $J_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \equiv J = \text{cste}$. Dans ce cas particulier, nous avons en utilisant (3.36):

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} J \mathcal{S}_z \left(a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\uparrow} - a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\downarrow} \right) &= J \mathcal{S}_z \sum_{\mathbf{q}} \left[\sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow} - \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \right] \\ &= J \mathcal{S}_z \sum_{\mathbf{q}} [\rho_{\uparrow}(\mathbf{q}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{q})] = J \mathcal{S}_z [\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}=0) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}=0)]. \end{aligned}$$

Ainsi, ce dernier terme représente le couplage entre la composante z du spin localisé et la densité de spin des électrons de conduction à la position du spin localisé ($\mathbf{r}=0$). Si $J > 0$, ce

terme favorise une aimantation locale des électrons de conduction dans la direction du spin de l'impureté.³ Par contre, si $J < 0$, l'interaction favorise un anti-alignement.

6.4.2 Transformation de Schrieffer-Wolff

Nous voulons montrer que dans certains cas, l'Hamiltonien de Anderson $\mathcal{H}_A^{(2)}$ peut se réduire à un Hamiltonien \mathcal{H}_{sd} . Dans ce but, nous effectuons une transformation canonique de $\mathcal{H}_A^{(2)}$ de telle sorte que l'Hamiltonien transformé $\tilde{\mathcal{H}}$ soit égal à \mathcal{H}_{sd} plus des termes correctifs qui peuvent être négligés sous certaines conditions. En général, une transformation canonique se fait au moyen d'un opérateur S selon

$$\tilde{\mathcal{H}} = e^S \mathcal{H}_A^{(2)} e^{-S} \quad (6.28)$$

Le terme $\mathcal{V} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left(V_{\mathbf{k}d} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{d\sigma} + \text{h.c.} \right)$ de $\mathcal{H}_A^{(2)}$ ne conserve pas le nombre d'électrons de conduction, alors que \mathcal{H}_{sd} conserve évidemment ce nombre, puisque l'impureté, décrite seulement par un spin, ne porte pas d'orbitale électronique. L'idée est donc de choisir S de façon à ce que $\tilde{\mathcal{H}}$ ne fasse pas intervenir \mathcal{V} au premier ordre. Développons (6.28):

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}} &= \left(\mathbb{1} + S + \frac{1}{2}S^2 + \dots \right) \mathcal{H}_A^{(2)} \left(\mathbb{1} - S + \frac{1}{2}S^2 - \dots \right) \\ &= \mathcal{H}_A^{(2)} + S\mathcal{H}_A^{(2)} - \mathcal{H}_A^{(2)}S - S\mathcal{H}_A^{(2)}S + \dots \\ &= \mathcal{H}_A^{(2')} + \mathcal{V} + [S, \mathcal{H}_A^{(2)}] + \dots \end{aligned}$$

où $\mathcal{H}_A^{(2')} = \mathcal{H}_A^{(2)} - \mathcal{V}$. Pour que \mathcal{V} disparaisse au premier ordre, il faut donc que S satisfasse la condition $\mathcal{V} + [S, \mathcal{H}_A^{(2)}] = 0$. Après un calcul fastidieux, on trouve le résultat suivant pour S :

$$S = \sum_{\mathbf{k}\sigma\alpha} \frac{V_{\mathbf{k}d}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_\alpha} n_{d,-\sigma}^\alpha a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{d\sigma} - \text{h.c.}, \quad \varepsilon_\alpha = \begin{cases} \varepsilon_d + U & \alpha = 1 \\ \varepsilon_d & \alpha = -1 \end{cases}$$

où $n_{d,-\sigma}^\alpha = a_{d,-\sigma}^\dagger a_{d,-\sigma}$. On peut ensuite calculer $\tilde{\mathcal{H}}$ au deuxième ordre en \mathcal{V} , c'est-à-dire les contributions $S\mathcal{H}_A^{(2)}S + \frac{1}{2}S^2\mathcal{H}_A^{(2)} + \frac{1}{2}\mathcal{H}_A^{(2)}S^2$, ce qui produit un certain nombre de termes, dont l'un équivaut à une interaction de Coulomb (entre l'impureté et les électrons de conduction), l'un correspond à un changement du zéro de l'énergie, et l'un a la forme de \mathcal{H}_{sd} avec une constante de couplage

$$J_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \approx \frac{2|V_{\mathbf{k}_F d}|^2 U}{(\varepsilon_d - \varepsilon_F)(\varepsilon_d + U - \varepsilon_F)}. \quad (6.29)$$

3. Nous pouvons mentionner ici l'analogie avec la *résonance magnétique nucléaire* (NMR pour "Nuclear Magnetic Resonance"). Un spin nucléaire \mathbf{I} dans un champ magnétique oscillant $\mathbf{H}(t) = (h \cos \omega t, h \sin \omega t, H_z)$ est décrit par l'Hamiltonien $\mathcal{H}_0 = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}(t) = g\mu_B \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}(t)$ et précesse autour de la direction du champ avec une fréquence de résonance $\omega_0 = g\mu_B H_z$. Pour tenir compte de l'interaction entre le spin \mathbf{I} et les électrons, nous considérons l'Hamiltonien:

$$\mathcal{H} = g\mu_B \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}(t) - A \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r} = 0),$$

où $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r} = 0)$ est le spin des électrons de conduction à la position du noyau et A est une constante de couplage. En approximation champ moyen, nous avons $\boldsymbol{\sigma} \approx \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle$. D'autre part, l'aimantation des électrons de conduction est $\langle \mathbf{M} \rangle = -g\mu_B \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle = \chi_s \mathbf{H}$, d'où nous tirons $\boldsymbol{\sigma} \approx -\chi_s \mathbf{H} / (g\mu_B)$. L'Hamiltonien ci-dessus peut donc être réécrit

$$\mathcal{H} \approx g\mu_B \left(1 + \frac{A\chi_s}{g\mu_B} \right) \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}(t).$$

La fréquence ω_0 est donc déplacée d'un facteur $[1 + A\chi_s / (g\mu_B)]$; ce déplacement de la fréquence de résonance est appelé "Knight shift" et sa mesure permet d'obtenir la susceptibilité χ_s près du noyau. Le même genre d'analyse peut se faire pour la résonance paramagnétique des impuretés (EPR: "Electronic Paramagnetic Resonance").

Dans le cas où l'impureté est magnétique [cas (b) de la figure (6.4)], nous avons $\varepsilon_d < \varepsilon_F$ et $\varepsilon_d + U > \varepsilon_F$ et donc $J_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} < 0$; ceci est important pour comprendre l'effet Kondo. En outre, le calcul n'est valable que dans la limite où $k_B T \ll (\varepsilon_d + U - \varepsilon_F)$ et $k_B T \ll \varepsilon_F - \varepsilon_d$, c'est-à-dire que l'occupation de l'état d'énergie $\varepsilon_d + U$ peut être considérée comme nulle et l'état ε_d est entièrement occupé.

Beaucoup de systèmes électroniques fortement corrélés peuvent être décrits à partir des Hamiltoniens \mathcal{H}_{sd} et $\mathcal{H}_A^{(2)}$ ou d'Hamiltoniens analogues. Il est possible de tenir compte de certains autres effets en ajoutant des termes supplémentaires. Notons en particulier dans ce contexte l'Hamiltonien de Hubbard, qui s'applique à des électrons corrélés sur un réseau. L'Hamiltonien de Hubbard est:

$$\mathcal{H}_{\text{Hubbard}} = \sum_{\langle ij \rangle \sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (6.30)$$

où $a_{i\sigma}^\dagger$ et $a_{i\sigma}$ crée et annihile respectivement un électron de spin σ au site i et $n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}$ comme d'habitude. La notation $\langle ij \rangle$ signifie que la somme ne porte que sur les proches voisins.

La première somme est le *terme de hopping* correspondant à l'énergie cinétique; il décrit le passage d'un électron d'un site i à un site j . Le deuxième terme fait que l'occupation du même site par deux électrons coûte une énergie U . Si nous ne considérons que le premier terme, l'Hamiltonien de Hubbard est celui d'une théorie de bande. Le deuxième terme rend le problème infiniment plus compliqué.

6.5 Calcul du minimum de résistivité par Kondo

La résistivité ρ_i due aux impuretés peut être reliée au temps de vie caractéristique τ_i des quasiparticules par la formule de Drude $1/\rho_i = ne^2 \tau_i / m$. Pour calculer τ_i , on utilise l'*équation de Boltzman* qui décrit la variation de la distribution $f_{\mathbf{k}}$ des quasiparticules par rapport à la distribution d'équilibre $f_{\mathbf{k}}^0$ en présence d'impuretés:

$$\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \approx -\frac{f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0}{\tau_{\mathbf{k}}} \propto \int d\mathbf{k}' [W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'}^0 (1 - f_{\mathbf{k}}^0) - W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}}^0 (1 - f_{\mathbf{k}'}^0)] \quad (6.31)$$

$W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ est la probabilité de transition depuis l'état \mathbf{k} jusqu'à l'état \mathbf{k}' . Ainsi, le premier terme dans les crochets est le taux de transition depuis l'état occupé \mathbf{k}' (facteur $f_{\mathbf{k}'}^0$) jusqu'à l'état inoccupé \mathbf{k} (facteur $1 - f_{\mathbf{k}}^0$); il augmente l'occupation de l'état \mathbf{k} et porte donc un signe $+$. A l'inverse, le second terme de (6.31) diminue l'occupation de l'état \mathbf{k} par transition vers des états \mathbf{k}' et porte un signe $-$. Le temps de vie τ_i est celui des quasiparticules à la surface de Fermi. Si $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$, alors l'expression de la résistivité se réduit à:

$$\rho_i \propto \frac{1}{\tau_i} \propto \int d\mathbf{k}' W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{f_{\mathbf{k}}^0 - f_{\mathbf{k}'}^0}{f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0} \quad (6.32)$$

avec $|\mathbf{k}| = k_F$. La probabilité de diffusion $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ est reliée à la matrice de diffusion \mathbf{T} définie en (6.10) par:

$$W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\varepsilon_{\mathbf{k}})|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) \quad (6.33)$$

avec $T_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \equiv \langle \mathbf{k} | \mathbf{T} | \mathbf{k}' \rangle$. En notant que (6.10) peut être réécrit sous la forme $\mathbf{T} = \mathcal{V} + \mathcal{V} \mathbf{G}_0^+ \mathbf{T} = \mathcal{V} + \mathcal{V} \mathbf{G}_0^+ \mathcal{V} + \dots$, nous retrouvons, au premier ordre en \mathcal{V} , la règle d'or de Fermi, $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})$.

Dans notre problème, le terme perturbatif \mathcal{V} correspond à l'interaction entre l'impureté et les électrons de conduction, que nous allons décrire au moyen de l'Hamiltonien \mathcal{H}_{sd} . Cette

perturbation induit des transitions entre des états initiaux $|i\rangle$ et finaux $|f\rangle$ qui sont tous des états propres de \mathcal{H}_0 , l'Hamiltonien du système en l'absence de couplage entre l'impureté et les électrons. Les vecteurs $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont donc des déterminants de Slater décrivant les électrons de conduction, multipliés par les états de spin de l'impureté. La probabilité de diffusion de l'état $|i\rangle$ d'énergie E_i à l'état $|f\rangle$, W_{if} , est donnée d'après (6.33) par l'élément de matrice de $\mathbf{T}(E_i)$ entre les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$, que l'on peut développer en puissances de $\mathcal{V} \equiv \mathcal{H}_{sd}$ selon:

$$\begin{aligned} T_{if}(E_i) &= \mathcal{V}_{if} + [\mathcal{V}G_0^+(E_i)\mathcal{V}]_{if} + \dots = [\mathcal{H}_{sd}]_{if} + [\mathcal{H}_{sd}G_0^+(E_i)\mathcal{H}_{sd}]_{if} + \dots \\ &= \langle i|\mathcal{H}_{sd}|f\rangle + \sum_{\alpha\beta} \langle i|\mathcal{H}_{sd}|\alpha\rangle \frac{\delta_{\alpha\beta}}{E_i - E_\alpha + i\delta} \langle \beta|\mathcal{H}_{sd}|f\rangle + \dots \end{aligned}$$

Ce développement est appelé *série de Born* pour \mathbf{T} . La probabilité de transition est ensuite donnée par l'expression

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{if}(E_i)|^2 \delta(E_i - E_f),$$

et la résistivité ρ_i se déduit finalement après sommation sur tous les états finaux, comme dans (6.32), et en prenant la moyenne thermique sur les états initiaux, car l'état initial du spin de l'impureté n'est pas connu.

Traditionnellement, dans le calcul de la résistivité due aux impuretés, les développements se faisaient à l'ordre le plus bas en \mathcal{V} . Dans notre cas, cela revient à ne conserver que le premier terme dans le développement de $T_{if}(E_i)$. Un calcul complet montre alors que la résistivité due aux impuretés ne dépend pas de la température et prend la forme (si $J_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \equiv J = \text{cste}$):

$$\rho_i \propto |J|^2 |S(S+1)|$$

où S est le spin de l'impureté. La résistivité augmente avec S en raison du nombre croissant de processus possibles de diffusion dans lesquels le spin de l'impureté est modifié. Kondo a calculé la contribution du deuxième ordre dans le développement de $T_{if}(E_i)$ et montré qu'elle donne lieu à un terme divergent dans la résistivité. Ce calcul fait apparaître un grand nombre de termes d'ordre J^2 , par exemple le terme

$$J^2 \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}'_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}'_2 \alpha} \langle \mathbf{k} \uparrow | \mathcal{S}_- a_{\mathbf{k}_1 \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'_1 \downarrow} | \alpha \rangle \frac{1}{E_i - E_\alpha + i\delta} \langle \alpha | \mathcal{S}_+ a_{\mathbf{k}_2 \downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'_2 \uparrow} | \mathbf{k}' \uparrow \rangle$$

où l'état initial $|i\rangle$ noté $|\mathbf{k} \uparrow\rangle$ est un déterminant avec un électron ($\mathbf{k} \uparrow$) présent et l'état final noté $|\mathbf{k}' \uparrow\rangle$ est le même déterminant avec l'électron ($\mathbf{k} \uparrow$) remplacé par un électron ($\mathbf{k}' \uparrow$): $|\mathbf{k}' \uparrow\rangle = a_{\mathbf{k}' \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k} \uparrow} |\mathbf{k} \uparrow\rangle$. On peut facilement se convaincre que les éléments de matrice ci-dessus ne peuvent être non nuls que si $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}$, $\mathbf{k}'_1 = \mathbf{k}_2$, $\mathbf{k}'_2 = \mathbf{k}'$, et $|\alpha\rangle = a_{\mathbf{k}_2 \downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k} \uparrow} |\mathbf{k} \uparrow\rangle$ avec $E_\alpha = E_i - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}_2}$. En introduisant ces contraintes, nous obtenons

$$J^2 \langle \mathcal{S}_- \mathcal{S}_+ \rangle \sum_{\mathbf{k}_2} \frac{1 - f_{\mathbf{k}_2}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}_2} + i\delta}. \quad (6.34)$$

À l'ordre J^2 , un autre terme donne une contribution très semblable:

$$J^2 \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}'_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}'_2 \alpha} \langle \mathbf{k} \uparrow | \mathcal{S}_+ a_{\mathbf{k}_2 \downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'_2 \uparrow} | \alpha \rangle \frac{1}{E_i - E_\alpha + i\delta} \langle \alpha | \mathcal{S}_- a_{\mathbf{k}_1 \uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'_1 \downarrow} | \mathbf{k}' \uparrow \rangle$$

qui donne après analyse

$$J^2 \langle \mathcal{S}_+ \mathcal{S}_- \rangle \sum_{\mathbf{k}_2} \frac{f_{\mathbf{k}_2}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}_2} + i\delta}. \quad (6.35)$$

La somme de (6.34) et (6.35) s'écrit

$$J^2 \langle \mathcal{S}_- \mathcal{S}_+ \rangle \sum_{\mathbf{k}_2} \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}_2} + i\delta} + J^2 \langle [\mathcal{S}_+, \mathcal{S}_-] \rangle \sum_{\mathbf{k}_2} \frac{f_{\mathbf{k}_2}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}_2} + i\delta}.$$

Le premier terme est indépendant de la température (et vaut $J^2 \langle \mathcal{S}_- \mathcal{S}_+ \rangle [\Lambda(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - i\pi \mathcal{N}_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})]$ d'après (6.17)), mais le deuxième dépend de T à cause du facteur $f_{\mathbf{k}_2}$ et diverge logarithmiquement pour $T \rightarrow 0$ lorsque $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_F$. On voit bien que le terme divergent dépend explicitement du fait que \mathcal{S}_+ et \mathcal{S}_- ne commutent pas; ceci n'est vrai que si le spin possède une dynamique. Le calcul complet incluant tous les termes donne en fin de compte

$$\boxed{\rho_i = \text{cste} + J^3 \ln \frac{k_B T}{D}} \quad (6.36)$$

où D est la largeur de bande. Le J^3 vient du fait que ρ_i dépend de $|T_{if}|^2 = |\mathcal{O}(J) + \mathcal{O}(J^2) + \dots|^2$. Pour expliquer le minimum de la résistivité en fonction de T , il faut clairement que J soit négatif.

L'existence d'un terme divergent en théorie de perturbation pour un problème aussi inoffensif qu'une impureté dans un métal est évidemment inacceptable, et le calcul de Kondo a généré une intense activité théorique à partir de 1965. Mais il a fallu une dizaine d'années pour qu'une solution satisfaisante soit apportée par K. Wilson, en utilisant les méthodes du groupe de renormalisation. Cette solution nous donne l'occasion d'étudier les méthodes du groupe de renormalisation, qui jouent aujourd'hui un rôle très important en problème à N -corps.

6.6 Groupe de renormalisation en mécanique statistique

La théorie du groupe de renormalisation est appliquée avec des principes légèrement différents en théorie des champs, en mécanique statistique pour démontrer les transitions de phase et en problème à N -corps pour déterminer la nature de l'état fondamental. Dans chaque cas, une opération du groupe de renormalisation consiste à supprimer certains degrés de liberté tout en modifiant les variables de manière à ce que certaines grandeurs physiques demeurent inchangées.

Nous allons d'abord discuter les idées du groupe de renormalisation en mécanique statistique. Considérons tout d'abord un exemple: des simulations numériques d'un modèle d'Ising à deux dimensions.

6.6.1 Exemple: le modèle d'Ising à deux dimensions

Dans ce modèle, on considère un réseau régulier dans le plan et sur chaque site de ce réseau se trouve un spin classique pouvant prendre deux positions, up ou down, $s = \pm 1$. L'Hamiltonien réduit décrivant le système est le suivant:

$$\bar{\mathcal{H}} = \frac{\mathcal{H}}{k_B T} = -K \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - L \sum_i s_i \quad (6.37)$$

où $\langle ij \rangle$ indique que la somme ne porte que sur les proches voisins et $K = J/k_B T > 0$. Le premier terme favorise un alignement des spins dans une direction, ce qui diminue l'énergie; le deuxième terme représente le couplage avec un champ magnétique H ($L = H/k_B T$). A température et champ magnétique nuls, l'état fondamental est ferromagnétique avec tous les spins alignés. Lorsque T augmente, l'entropie favorise le désordre et l'ordre ferromagnétique parfait disparaît. Le modèle d'Ising à 2-dimensions peut être résolu exactement. Le système subit une transition



FIG. 6.6 – Renormalisation du modèle d’Ising à 2-dimensions pour $T > T_c$.

de phase continue (sans chaleur latente) à $T = T_c$. Au-dessus de T_c , l’aimantation spontanée (pour $L = 0$) est nulle, alors que pour $T < T_c$, il existe une aimantation spontanée finie M .

Les figures 6.6 et 6.7 montrent des “instantanés” d’un système d’Ising à température finie, obtenus par simulation numérique. Chaque image montre l’une des multiples configurations possibles à une température donnée. Chaque petit carré représente un spin d’Ising (blanc=up, noir=down). À $T > T_c$ (figure 6.6(a)), on observe que les voisins d’un spin up ont tendance à être up aussi, mais que cette tendance disparaît au delà d’une distance typique ξ que l’on appelle *longueur de corrélation*. À $T = T_c$ par contre (figure 6.7(a)), il existe des corrélations à toutes les distances.

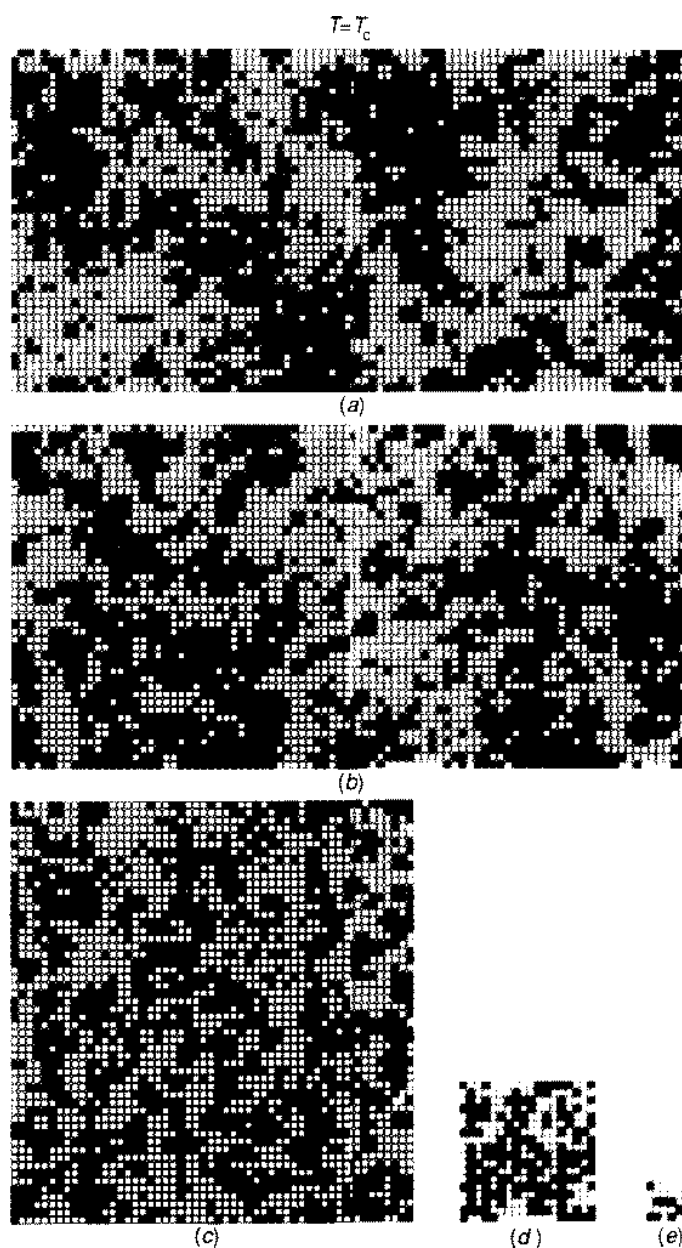


FIG. 6.7 – Renormalisation du modèle d'Ising à 2-dimensions pour $T = T_c$.

On peut faire apparaître plus clairement ce fait en “renormalisant” le système en plusieurs étapes. A chaque étape, on remplace neuf spins (un carré 3×3) par un seul spin dont l'orientation est choisie par le principe démocratique. Les étapes successives de renormalisation font disparaître les corrélations qui portent sur des distances de ~ 3 , ~ 9 , ~ 27 , ... sites. Pour $T > T_c$ (figure 6.6(b-e)), le système apparaît comme complètement non corrélé après un certain nombre d'étapes et semble migrer visuellement vers un système complètement désordonné où $\xi = 0$, dont nous verrons qu'il correspond à $T = \infty$. Pour $T = T_c$, par contre, il existe des corrélations à toutes les distances et les étapes successives (figure 6.7(b-e)) ne changent rien à l'aspect général du système: la renormalisation laisse le système invariant et l'on dit qu'il est *invariant d'échelle*.

Toute l'idée du groupe de renormalisation en mécanique statistique est inspirée par cette constatation: un système possède des corrélations à toutes les échelles de distance lorsqu'il se trouve à la température critique qui sépare une phase ordonnée d'une phase désordonnée. On va donc rechercher les températures pour lesquelles le système est invariant par suppression de degrés de liberté, et identifier ces températures avec des transitions de phase.

6.6.2 Définition du groupe de renormalisation

Une opération du groupe de renormalisation revient donc à supprimer un certain nombre de degrés de liberté du système physique tout en exigeant que les propriétés du nouveau système ainsi défini soient identiques à celles du système initial. Ainsi, on passe d'un Hamiltonien réduit $\bar{\mathcal{H}}_N = \mathcal{H}/k_B T$ avec N degrés de liberté à un nouvel Hamiltonien réduit $\bar{\mathcal{H}}_{N'}$ avec N' degrés de liberté:

$$\bar{\mathcal{H}}_N \rightarrow \bar{\mathcal{H}}_{N'} \equiv \mathcal{R}\bar{\mathcal{H}}_N \quad (6.38)$$

où $N' < N$ et \mathcal{R} symbolise la transformation du groupe de renormalisation. On définit le *facteur d'échelle* b par

$$\frac{N}{N'} = b^d, \quad b > 1 \quad (6.39)$$

où d est la dimensionnalité du système. Comme les propriétés thermodynamiques ne doivent pas changer sous l'effet de la transformation \mathcal{R} , les fonctions de partition des systèmes avec N et N' degrés de liberté doivent coïncider:

$$Z_{N'}(\bar{\mathcal{H}}_{N'}) = Z_N(\bar{\mathcal{H}}_N). \quad (6.40)$$

Supposons par exemple que dans un modèle d'Ising à 2-dimensions on supprime un site sur deux:

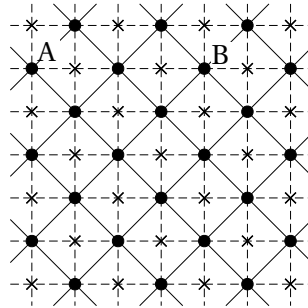


FIG. 6.8 – Renormalisation d'un réseau carré par un facteur d'échelle de $b = \sqrt{2}$.

Nous avons $N/N' = 2$, c'est-à-dire $b = \sqrt{2}$. On voit sur cet exemple que la distance entre les points A et B est modifiée de

$$\frac{r_{AB}}{a} = 4 \rightarrow \frac{r'_{AB}}{a'} = 2\sqrt{2} = \frac{4}{\sqrt{2}} = \frac{r_{AB}}{a} \frac{1}{b}.$$

Cette règle est générale. Lors d'une réduction d'un facteur d'échelle b , les distances (mesurées en unité du paramètre de maille) sont renormalisées de

$$r \rightarrow r' = \frac{r}{b}. \quad (6.41)$$

Par conséquent, les vecteurs d'onde deviennent $q \rightarrow q' = qb$. Ceci est vrai en particulier pour la longueur de corrélation ξ :

$$\xi' = \frac{\xi}{b}. \quad (6.42)$$

Comme nous l'avons dit, le but de la technique est d'identifier les points fixes de la transformation \mathcal{R} pour lesquels

$$\bar{\mathcal{H}}' = \mathcal{R}\bar{\mathcal{H}} = \bar{\mathcal{H}} \equiv \bar{\mathcal{H}}^*.$$

Pour un point fixe, nous avons donc $\xi' = \xi/b = \xi^* = \xi^*/b$, ce qui implique que $\xi^* = \infty$ — la signature d'une transition de phase — ou que $\xi^* = 0$ — ce qui correspond à $T = \infty$. Dans l'espace des Hamiltoniens $\bar{\mathcal{H}}$, nous avons un point fixe en $\bar{\mathcal{H}}^*$. Lorsque $T \neq T_c$, l'opération de renormalisation nous éloigne en principe de $\bar{\mathcal{H}}^*$ le long d'une certaine trajectoire dans l'espace des paramètres de $\bar{\mathcal{H}}$ (Fig. 6.9).

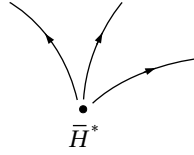


FIG. 6.9 – Trajectoires dans l'espace des paramètres de $\bar{\mathcal{H}}$ pour $T \neq T_c$ et point fixe pour $T = T_c$.

Nous affinerons cette image plus loin. Pour fixer les idées, nous allons maintenant étudier un modèle que nous pouvons traiter exactement par la méthode dite de la “matrice de transfert”. Ensuite, nous le résoudrons en utilisant explicitement la méthode du groupe de renormalisation.

6.6.3 Le modèle d'Ising à une dimension

A une dimension, le modèle d'Ising (6.37) pour une chaîne de N sites s'écrit

$$\bar{\mathcal{H}} = -K \sum_{i=0}^{N-1} s_i s_{i+1} - L \sum_{i=0}^{N-1} s_i - NC \quad (6.43)$$

avec $s_i = \pm 1$, $K = J/k_B T$ et $L = H/k_B T$. Le terme constant $-NC$ a été ajouté parce qu'il apparaît automatiquement sous l'opération de renormalisation. Pour l'instant, on peut simplement se dire que $C = 0$. Nous adoptons des conditions aux bords périodiques, $s_N = s_0$, ce qui revient à refermer la chaîne sur elle-même:

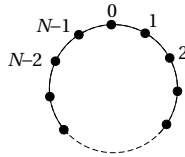


FIG. 6.10 – Modèle d'Ising à 1-dimension avec conditions aux bords périodiques.

Nous pouvons alors réécrire l'Hamiltonien de manière plus symétrique:

$$\bar{\mathcal{H}} = -K \sum_{i=0}^{N-1} s_i s_{i+1} - \frac{L}{2} \sum_{i=0}^{N-1} (s_i + s_{i+1}) - NC. \quad (6.44)$$

Solution par la matrice de transfert

Nous voulons calculer explicitement la fonction de partition $Z = \text{Tre}^{-\bar{\mathcal{H}}}$ (dans la limite thermodynamique $N \rightarrow \infty$), à partir de laquelle toutes les propriétés thermodynamiques peuvent

être déduites:

$$\begin{aligned}
Z_N &= \sum_{\{s\}} \exp \left\{ K \sum_i s_i s_{i+1} + \frac{L}{2} \sum_i (s_i + s_{i+1}) + NC \right\} \\
&= e^{NC} \sum_{\{s\}} e^{K s_0 s_1 + \frac{L}{2}(s_0 + s_1)} \times \dots \times e^{K s_{N-1} s_0 + \frac{L}{2}(s_{N-1} + s_0)} \\
&= e^{NC} \sum_{\{s\}} P_{s_0 s_1} P_{s_1 s_2} \dots P_{s_{N-1} s_0}.
\end{aligned} \tag{6.45}$$

La somme porte sur toutes les configurations de spin: $s_0 = \pm 1, s_1 = \pm 1$, etc. Nous pouvons réécrire la somme sous la forme

$$\begin{aligned}
\sum_{s_0, \dots, s_{N-1}} P_{s_0 s_1} P_{s_1 s_2} \dots P_{s_{N-1} s_0} &= \sum_{s_0, s_2, \dots, s_{N-1}} [\mathbf{P}^2]_{s_0 s_2} P_{s_2 s_3} \dots P_{s_{N-1} s_0} \\
&= \sum_{s_0, s_3, \dots, s_{N-1}} [\mathbf{P}^3]_{s_0 s_3} P_{s_3 s_4} \dots P_{s_{N-1} s_0} = \dots \\
&= \sum_{s_0, s_{N-1}} [\mathbf{P}^{N-1}]_{s_0 s_{N-1}} P_{s_{N-1} s_0} = \sum_{s_0} [\mathbf{P}^N]_{s_0 s_0} = \text{Tr} \mathbf{P}^N.
\end{aligned}$$

La matrice $[\mathbf{P}]_{s s'} = \exp\{K s s' + \frac{L}{2}(s + s')\}$ est appelée *matrice de transfert* et son expression sous forme matricielle est clairement

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} e^{K+L} & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{K-L} \end{pmatrix}. \tag{6.46}$$

Nous avons donc obtenu le résultat simple $Z_N = e^{NC} \text{Tr} \mathbf{P}^N$. Les valeurs propres λ de \mathbf{P} sont les solutions de l'équation $(e^{K+L} - \lambda)(e^{K-L} - \lambda) - e^{-2K} = 0$, c'est-à-dire

$$\begin{aligned}
\lambda_{\pm} &= e^K \cosh L \pm \sqrt{e^{2K} \cosh^2 L - 2 \sinh 2K} \\
&= e^K \left[\cosh L \pm e^{-2K} \sqrt{1 + (e^{2K} \sinh L)^2} \right],
\end{aligned} \tag{6.47}$$

et permettent de calculer $\text{Tr} \mathbf{P}^N = \lambda_+^N + \lambda_-^N = \lambda_+^N [1 + (\lambda_-/\lambda_+)^N]$. Comme $\lambda_+ > \lambda_-$, le rapport $(\lambda_-/\lambda_+)^N$ tend vers zéro lorsque N tend vers l'infini. Nous obtenons donc dans la limite $N \rightarrow \infty$:

$$\boxed{Z_N = e^{NC} \lambda_+^N}. \tag{6.48}$$

Ainsi, à la limite thermodynamique, la fonction de partition ne dépend que de la plus grande valeur propre de \mathbf{P} . Ce résultat est général et s'applique à tous les systèmes pour lesquels une matrice de transfert peut être définie.

L'énergie libre par particule est simplement $f = (-k_B T \ln Z)/N$ et nous avons donc pour $\bar{f} = f/k_B T$:

$$\bar{f} = -\frac{1}{N} \ln Z = -C - \ln \lambda_+ = -C - K - \ln \left(\cosh L + e^{-2K} \sqrt{1 + (e^{2K} \sinh L)^2} \right). \tag{6.49}$$

Considérons la limite où le champ magnétique H tend vers zéro ($L \rightarrow 0, \sinh L \approx L, \cosh L \approx 1$):

$$\bar{f} \approx \bar{f}_0 - \ln \left[1 + e^{-2K} \sqrt{1 + (e^{2K} L)^2} \right],$$

où \bar{f}_0 ne dépend pas du champ magnétique. Si T tend également vers zéro ($K \rightarrow \infty$), alors le deuxième terme dans le logarithme est très petit et on obtient, avec $\ln(1+x) = x + \mathcal{O}(x^2)$:

$$\boxed{\bar{f} \approx \bar{f}_0 - e^{-2K} \sqrt{1 + (e^{2K} L)^2} \quad (K \rightarrow \infty, L \rightarrow 0)}. \tag{6.50}$$

La susceptibilité en champ nul χ se calcule directement à partir de \bar{f} :

$$\chi = - \left. \frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \right|_{H=0} = - \frac{N}{k_B T} \left. \frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial L^2} \right|_{L=0} \approx N \frac{e^{2K}}{k_B T}. \quad (6.51)$$

Pour $T \rightarrow 0$, la divergence est très rapide, même exponentielle à cause du terme $e^{2K} = e^{2J/k_B T}$. Nous voulons également estimer la longueur de corrélation ξ . Pour cela, nous calculons la fonction de corrélation des spins

$$\Gamma_n = \langle\langle s_0 s_n \rangle\rangle - \langle\langle s_0 \rangle\rangle \langle\langle s_n \rangle\rangle = \frac{1}{Z} \left[\text{Tr} \left(e^{-\bar{\mathcal{H}}} s_0 s_n \right) - \text{Tr} \left(e^{-\bar{\mathcal{H}}} s_0 \right) \text{Tr} \left(e^{-\bar{\mathcal{H}}} s_n \right) \right],$$

qui donne essentiellement la probabilité d'avoir deux spin up (down) à une distance n l'un de l'autre. A grande distance, $\Gamma_n \sim e^{-n/\xi}$ et donc

$$e^{-n/\xi} = \lim_{n \rightarrow \infty} \Gamma_n, \quad \xi^{-1} = - \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \ln \Gamma_n. \quad (6.52)$$

La fonction de partition Z a déjà été calculée plus haut; calculons maintenant $\langle\langle s_0 s_n \rangle\rangle$:

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left(e^{-\bar{\mathcal{H}}} s_0 s_n \right) &= \sum_{\{s\}} \exp \left\{ K \sum_i s_i s_{i+1} + \frac{L}{2} \sum_i (s_i + s_{i+1}) + NC \right\} s_0 s_n \\ &= e^{NC} \sum_{\{s\}} s_0 P_{s_0 s_1} \cdots P_{s_{n-1} s_n} s_n P_{s_n s_{n+1}} \cdots P_{s_{N-1} s_0} \\ &= e^{NC} \sum_{s_0 s_n} s_0 [\mathbf{P}^n]_{s_0 s_n} s_n [\mathbf{P}^{N-n}]_{s_n s_0} \\ &= e^{NC} \sum_{s s'} \sum_{s_0 s_n} [\mathbf{S}_0]_{s s_0} [\mathbf{P}^n]_{s_0 s_n} [\mathbf{S}_n]_{s_n s'} [\mathbf{P}^{N-n}]_{s' s} \\ &= e^{NC} \sum_s [\mathbf{S}_0 \mathbf{P}^n \mathbf{S}_n \mathbf{P}^{N-n}]_{ss} = e^{NC} \text{Tr} \left(\mathbf{S}_0 \mathbf{P}^n \mathbf{S}_n \mathbf{P}^{N-n} \right). \end{aligned}$$

Nous avons introduit les matrices $[\mathbf{S}_n]_{ss'} = s_n \delta_{ss'}$. Dans la base des vecteurs propres $|v_\alpha\rangle$ de \mathbf{P} nous avons ($\alpha = \pm$)

$$\mathbf{P} = \sum_\alpha |v_\alpha\rangle \lambda_\alpha \langle v_\alpha|, \quad \mathbf{S}_n = \sum_{\alpha\beta} |v_\alpha\rangle \langle v_\alpha| \mathbf{S}_n |v_\beta\rangle \langle v_\beta|.$$

Nous trouvons alors $\text{Tr} \left(e^{-\bar{\mathcal{H}}} s_0 s_n \right) = e^{NC} \sum_{\alpha\beta} \lambda_\alpha^n \lambda_\beta^{N-n} \langle v_\alpha | \mathbf{S}_0 | v_\beta \rangle \langle v_\beta | \mathbf{S}_n | v_\alpha \rangle$ et donc

$$\begin{aligned} \langle\langle s_0 s_n \rangle\rangle &= \frac{\sum_{\alpha\beta} \lambda_\alpha^n \lambda_\beta^{N-n} \langle v_\alpha | \mathbf{S}_0 | v_\beta \rangle \langle v_\beta | \mathbf{S}_n | v_\alpha \rangle}{\sum_\alpha \lambda_\alpha^N} \\ &= \frac{\sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_+} \right)^n \left(\frac{\lambda_\beta}{\lambda_+} \right)^{N-n} \langle v_\alpha | \mathbf{S}_0 | v_\beta \rangle \langle v_\beta | \mathbf{S}_n | v_\alpha \rangle}{\sum_\alpha \left(\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_+} \right)^N} \\ &\stackrel{N \rightarrow \infty}{=} \langle v_+ | \mathbf{S}_0 | v_+ \rangle \langle v_+ | \mathbf{S}_n | v_+ \rangle + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^n \langle v_- | \mathbf{S}_0 | v_+ \rangle \langle v_+ | \mathbf{S}_n | v_- \rangle. \end{aligned}$$

Par un calcul tout-à-fait analogue, nous obtenons

$$\langle\langle s_0 \rangle\rangle = \frac{\text{Tr} \left(\mathbf{S}_0 \mathbf{P}^N \right)}{\text{Tr} \mathbf{P}^N}, \quad \langle\langle s_n \rangle\rangle = \frac{\text{Tr} \left(\mathbf{P}^n \mathbf{S}_n \mathbf{P}^{N-n} \right)}{\text{Tr} \mathbf{P}^N} = \frac{\text{Tr} \left(\mathbf{S}_n \mathbf{P}^N \right)}{\text{Tr} \mathbf{P}^N},$$

c'est-à-dire

$$\langle\langle s_0 \rangle\rangle = \frac{\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}^N \langle v_{\alpha} | \mathbf{S}_0 | v_{\alpha} \rangle}{\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}^N} \stackrel{N \rightarrow \infty}{\equiv} \langle v_{+} | \mathbf{S}_0 | v_{+} \rangle \quad \text{et} \quad \langle\langle s_n \rangle\rangle = \langle v_{+} | \mathbf{S}_n | v_{+} \rangle.$$

Γ_n est donc simplement donné par $\Gamma_n = (\lambda_{-}/\lambda_{+})^n \langle v_{-} | \mathbf{S}_0 | v_{+} \rangle \langle v_{+} | \mathbf{S}_n | v_{-} \rangle$, et en utilisant (6.52) nous trouvons finalement

$$\boxed{\xi^{-1} = -\ln \left(\frac{\lambda_{-}}{\lambda_{+}} \right)}. \quad (6.53)$$

Ce résultat s'applique à tous les systèmes pour lesquels on peut définir une matrice de transfert: la longueur de corrélation ne dépend que du rapport entre les deux plus grandes valeurs propres de cette matrice. Dans le cas du modèle d'Ising traité ici, la matrice de transfert est de dimension 2 et toutes ses valeurs propres interviennent. Cependant, on peut imaginer des modèles plus compliqués, par exemple un modèle d'Ising 1D où les spins peuvent prendre trois valeurs, $s_i = -1, 0, 1$. Dans ce cas, la matrice de transfert est de dimension 3.

En l'absence de champ magnétique ($L = 0$), les valeurs propres (6.47) sont $\lambda_{\pm} = e^K \pm e^{-K}$, $\lambda_{-}/\lambda_{+} = \tanh K$ et donc

$$\xi = -\frac{1}{\ln \tanh K} \quad (L = 0). \quad (6.54)$$

Solution par la méthode du groupe de renormalisation

Nous allons maintenant explorer ce que donne la méthode du groupe de renormalisation. Le système de départ avec N sites est décrit par la fonction de partition:

$$Z_N = Z_N(K, L, C) = e^{NC} \text{Tr} \mathbf{P}^N = \text{Tr}(e^C \mathbf{P})^N.$$

L'opération de renormalisation consiste à remplacer b spins par un seul. En accord avec (6.39), le nombre de sites après transformation est $N' = N/b$. Il s'agit maintenant d'imposer la condition (6.40) qui définit $\bar{\mathcal{H}}_{N'}$. Dans la plupart des modèles, $\bar{\mathcal{H}}_{N'}$ n'a pas la même forme mathématique que $\bar{\mathcal{H}}_N$ et dépend d'un plus grand nombre de paramètres. Dans la mesure du possible, on essaie donc de trouver un $\bar{\mathcal{H}}_{N'}$ qui ait la même forme que $\bar{\mathcal{H}}_N$, à l'exception de termes qui sont négligeables près du point critique. Dans le cas du modèle d'Ising 1D, ces termes additionnels n'apparaissent pas (grâce au $-NC$ introduit dans (6.43)). Pour le prouver, nous supposons que $Z_{N'}$ a effectivement la même forme que Z_N :

$$Z_{N'}(K', L', C') = \text{Tr}(e^{C'} \mathbf{P}')^{N'} = Z_N(K, L, C) = \text{Tr}(e^C \mathbf{P})^N,$$

et nous montrons que cette équation permet de calculer explicitement K' , L' et C' en fonction de K , L , C et b . Nous avons

$$\text{Tr}(e^{C'} \mathbf{P}')^{N'} = \text{Tr}(e^C \mathbf{P})^N = \text{Tr}(e^C \mathbf{P})^{bN'} = \text{Tr}(e^{bC} \mathbf{P}^b)^{N'}.$$

Par conséquent, l'opération de renormalisation peut être conduite exactement si

$$e^{C'} \mathbf{P}'(K', L') = e^{bC} [\mathbf{P}(K, L)]^b, \quad (6.55)$$

où $\mathbf{P}'(K', L')$ a la même forme mathématique que $\mathbf{P}(K, L)$, donnée en (6.46).

Nous commençons par discuter le cas $L = 0$ (pas de champ magnétique). Il est facile de montrer par récurrence que dans ce cas,

$$[\mathbf{P}^b]_{ss'} = 2^{b-1} \cosh^b K (1 + ss' \tanh^b K) \quad (L = 0).$$

La condition (6.55) peut alors être écrite

$$e^{C'} \cosh K'(1 + ss' \tanh K') = e^{bC} 2^{b-1} \cosh^b K(1 + ss' \tanh^b K),$$

et elle admet clairement la solution

$$e^{C'} \cosh K' = e^{bC} 2^{b-1} \cosh^b K, \quad \tanh K' = \tanh^b K.$$

Nous avons vu que si $L = 0$ (équation (6.54)), la longueur de corrélation est donnée par $\xi = -(\ln \tanh K)^{-1}$. Donc la longueur de corrélation renormalisée est

$$\xi' = -\frac{1}{\ln \tanh K'} = -\frac{1}{\ln \tanh^b K} = -\frac{1}{b \ln \tanh K} = \frac{\xi}{b}$$

en accord avec (6.42). La relation $\tanh K' = \tanh^b K$ permet d'étudier le flux de K : comme $\tanh K < 1$, $\tanh^b K < \tanh K$ et donc $K' < K$. Ainsi, pour toute valeur finie de K , l'opération de renormalisation diminue K , ce qui revient à augmenter la température ($K = J/k_B T$). En itérant l'opération \mathcal{R} , nous avons $K \rightarrow 0$, c'est-à-dire $T \rightarrow \infty$. Schématiquement, nous avons pour le flux de K le comportement de la figure 6.11.

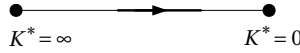


FIG. 6.11 – Flux de K du point fixe ferromagnétique au point fixe paramagnétique.

Les points fixes K^* de \mathcal{R} sont donc $K^* = 0$ et $K^* = \infty$:

$$\begin{aligned} K^* &= 0 \quad (T = \infty, \xi = 0), \quad \text{paramagnétique} \\ K^* &= \infty \quad (T = 0, \xi = \infty), \quad \text{ferromagnétique.} \end{aligned}$$

Le premier correspond à une solution paramagnétique (si $K = L = 0$, l'Hamiltonien (6.43) ne dépend pas des spins et toutes les configurations de spin sont dégénérées) et le second à une solution ferromagnétique (si $K = \infty$, l'état fondamental a tous ses spins alignés et les premiers états excités ont une énergie infinie). Nous pouvons donc dire qu'en champ nul, le modèle d'Ising à une dimension possède une transition de phase vers l'état ferromagnétique à $T = 0$ et une autre vers l'état paramagnétique à $T = \infty$.

Si $L \neq 0$, il n'est pas aisé de calculer \mathbf{P}^b pour un b quelconque. Cependant, les résultats ne doivent pas dépendre du choix de b et nous prenons donc $b = 2$. En calculant explicitement $[\mathbf{P}(K, L)]^2$ avec (6.46), nous trouvons alors pour (6.55) l'équation matricielle

$$e^{C'} \begin{pmatrix} e^{K'+L'} & e^{-K'} \\ e^{-K'} & e^{K'-L'} \end{pmatrix} = 2e^{2C} \begin{pmatrix} e^L \cosh(2K+L) & \cosh L \\ \cosh L & e^{-L} \cosh(2K-L) \end{pmatrix}, \quad (6.56)$$

qui nous donne trois équations indépendantes pour K' , L' et C' . Les deux équations provenant des termes hors-diagonale peuvent s'écrire

$$e^{C'} = 2e^{2C} e^{K'} \cosh L. \quad (6.57)$$

En substituant (6.57) dans (6.56), nous trouvons facilement la solution:

$$\begin{aligned} e^{4K'} &= \frac{\cosh(2K+L) \cosh(2K-L)}{\cosh^2 L} = 1 + \frac{e^{4K} + e^{-4K} - 2}{e^{2L} + e^{-2L} + 2} \\ e^{2L'} &= e^{2L} \frac{\cosh(2K+L)}{\cosh(2K-L)} = \frac{e^{-4K} + e^{2L}}{e^{-4K} + e^{-2L}} \\ e^{4C'} &= 2^4 e^{8C} \cosh(2K+L) \cosh(2K-L) \cosh^2 L \\ &= e^{8C} e^{4K} e^{4L} (e^{-4K} + e^{-2L})(1 + e^{-4K} e^{-2L})(1 + e^{-2L})^2. \end{aligned} \quad (6.58)$$

Nous voyons que C' est différent de zéro, même si $C = 0$: comme déjà mentionné, la renormalisation fait apparaître le terme $-NC$ dans l'Hamiltonien. Pour analyser le flux de \mathcal{R} dans l'espace des paramètres K , L , et C de l'Hamiltonien, nous introduisons les nouvelles variables

$$x = e^{-4K}, \quad y = e^{-2L}, \quad z = e^{-4C}, \quad (6.59)$$

qui permettent d'exprimer l'équation (6.58) sous la forme

$$x' = \frac{x(1+y)^2}{(x+y)(1+xy)}, \quad y' = \frac{y(x+y)}{1+xy}, \quad z' = \frac{xy^2z^2}{(x+y)(1+xy)(1+y)^2}. \quad (6.60)$$

Les équations de récursion pour x et y ne dépendent pas de z . C'est une propriété générale du groupe de renormalisation: la variable z décrit juste un changement du zéro de l'énergie et un tel changement ne peut pas affecter les transitions de phase (points fixes). Pour discuter ces points fixes, nous pouvons donc ignorer z . Nous voyons immédiatement sur (6.60) qu'il existe un point fixe en $(x^*, y^*) = (0, 1)$, un point fixe en $(x^*, y^*) = (0, 0)$ et une ligne de points fixes $(x^*, y^*) = (1, y)$ avec $0 \leq y \leq 1$. Le flux dans le plan (x, y) est représenté sur la figure 6.12.

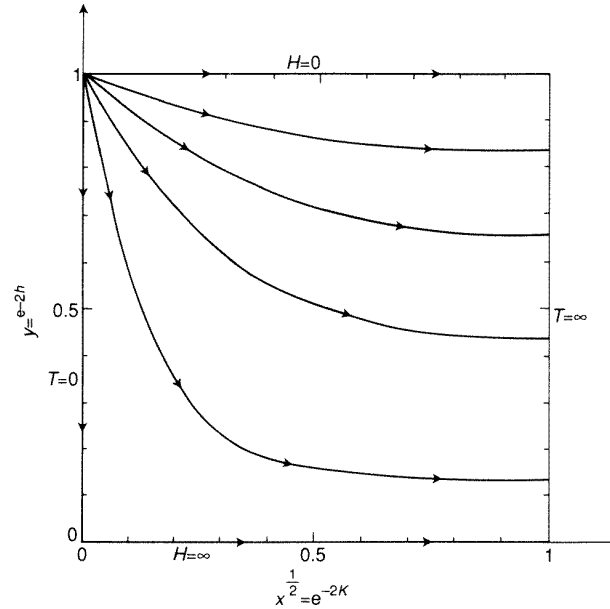


FIG. 6.12 – Points fixes et flux dans la plan (x, y) pour le modèle d'Ising à 1-dimension.

Le point fixe $(x^*, y^*) = (0, 1)$ — c'est-à-dire $(K, L) = (\infty, 0)$ ou encore $(T, H) = (0, 0)$ — correspond à l'état ferromagnétique avec tous les spins soit up soit down. Le point fixe $(x^*, y^*) = (0, 0)$ — $(K, L) = (\infty, \infty)$, $(T, H) = (0, \infty)$ — correspond aussi à un état ferromagnétique, mais avec tous les spins dans la direction du champ. Finalement, les points fixes $(1, y)$ — $(K, L) = (0, [0, \infty])$, $(T, H) = (\infty, [0, \infty])$ — sont des états paramagnétiques.

Nous allons nous intéresser à l'énergie libre du système proche du point fixe ferromagnétique $(x^*, y^*) = (0, 1)$. Nous pouvons linéariser l'équation (6.60) près du point critique en introduisant les accroissements

$$\delta x = x - x^* = x, \quad \delta y = y - y^* = y - 1.$$

Au premier ordre en δx et δy , l'équation (6.60) se réduit alors à

$$\delta x' = 4\delta x, \quad \delta y' = 2\delta y.$$

Ce résultat a été obtenu pour $b = 2$. Par un calcul plus général, nous aurions trouvé

$$\delta x' = b^2 \delta x, \quad \delta y' = b \delta y. \quad (6.61)$$

L'énergie libre réduite est donnée par (6.49), soit

$$\bar{f}(K, L, C) = -\frac{1}{N} \ln Z_N(K, L, C) = -\frac{1}{bN'} \ln Z_{N'}(K', L', C') = \frac{1}{b} \bar{f}(K', L', C'). \quad (6.62)$$

Dans cette équation, il est important de noter que $\bar{f}(K', L', C')$ est la même fonction mathématique que $\bar{f}(K, L, C)$, avec simplement les variables non primées remplacées par les variables primées. Ceci résulte bien sûr du fait que l'opération \mathcal{R} ne change pas la forme de Z_N pour le modèle d'Ising 1D. Près de la température de transition, comme nous l'avons vu, la partie singulière de l'énergie libre (c'est-à-dire celle qui définit la température de transition en fonction de K et L) ne dépend pas de la variable C , et c'est donc une fonction de δx et δy seulement, que nous appellerons \bar{f}_s :

$$\bar{f}_s(\delta x, \delta y) = b^{-1} \bar{f}_s(\delta x', \delta y') = b^{-1} \bar{f}_s(b^2 \delta x, b \delta y), \quad (6.63)$$

où nous avons utilisé les équations linéarisées du flux, (6.61). Cette relation n'est en principe valable que si b est entier, par la définition même de l'opération \mathcal{R} , qui consiste à remplacer b spins par un seul. Nous faisons cependant l'hypothèse qu'elle peut être continuée analytiquement à tous les b réels. Comme b est à présent quelconque, nous pouvons le choisir de façon à simplifier l'équation (6.63) le plus possible. Par exemple, si nous prenons $b = 1/\sqrt{\delta x}$, l'équation devient

$$\bar{f}_s(\delta x, \delta y) = \sqrt{\delta x} \bar{f}_s(1, \delta y/\sqrt{\delta x}). \quad (6.64)$$

Pour exprimer (6.64) en terme des variables originales de l'Hamiltonien, nous devons calculer explicitement δx et δy . Comme $L = L' = 0$ au point fixe considéré, nous pouvons développer y :

$$y = e^{-2L} \approx 1 - 2L = y^* - 2L \implies \delta y = -2L.$$

x ne peut pas être développé car $K = \infty$ au point fixe, mais nous savons que $\delta x = x = e^{-4K}$. Ainsi, près de la température critique ($T = 0$), nous avons:

$$\boxed{\bar{f}_s(K, L) = e^{-2K} \bar{f}_s(1, -2e^{2K}L) \equiv e^{-2K} g(e^{2K}L)}, \quad (6.65)$$

où g est une fonction pour l'instant inconnue. (En fait, cette fonction ne peut pas être déterminée par la méthode du groupe de renormalisation, mais nous verrons qu'il n'est pas nécessaire de connaître g pour tirer des informations très intéressantes sur les transitions de phase; c'est là tout l'intérêt de la méthode). En comparant l'équation (6.65) avec le résultat (6.50), nous voyons que la prédiction du groupe de renormalisation est correcte et que la forme exacte de g est $g(u) = -\sqrt{1+u^2}$.

Calculons la susceptibilité en champ nul:

$$\chi = -\frac{N}{k_B T} \left. \frac{\partial^2 \bar{f}_s}{\partial L^2} \right|_{L=0} = -\frac{N}{k_B T} e^{-2K} \left. \frac{\partial^2 g(e^{2K}L)}{\partial L^2} \right|_{L=0} = -N g''(0) \frac{e^{2K}}{k_B T}, \quad (6.66)$$

où g'' est la deuxième dérivée de g . A nouveau, la forme de la susceptibilité (6.66) est en accord avec le résultat exact (6.51). Ceci montre la puissance de la méthode du groupe de renormalisation: nous avons trouvé la bonne dépendance en température de la susceptibilité près du point critique sans avoir recours à un calcul exact.

6.6.4 Transitions de phase continues et exposants critiques

On distingue deux types de transitions de phase: les transitions de phase du premier ordre, pour lesquelles la première dérivée du potentiel thermodynamique approprié est discontinue, et les transitions de phase continues, pour lesquelles ce sont des dérivées d'ordre supérieur qui montrent des discontinuités ou des singularités. Le modèle conceptuel de base pour les transitions de phase continues est la transition paramagnétique-ferromagnétique, à une certaine température critique T_c . Au dessous de T_c on observe l'apparition d'un paramètre d'ordre, l'aimantation spontanée qui s'annule à T_c , et en s'approchant de T_c un certain nombre de quantités divergent, notamment la susceptibilité. Ces comportements sont caractérisés par des *exposants critiques*.

Soit t l'écart relatif à la température critique T_c :

$$t \equiv \frac{T - T_c}{T_c}. \quad (6.67)$$

L'exposant critique λ associé à une fonction $F(t)$ est défini par la relation

$$F(t) \sim |t|^\lambda$$

qui est valable dans la limite $t \rightarrow 0$. Pour un système magnétique, nous définissons par exemple les exposants suivants:

Chaleur spécifique en champ nul	$c_H \sim t ^{-\alpha}$	
Aimantation en champ nul ($t < 0$)	$M \sim (-t)^\beta$	(6.68)
Susceptibilité isotherme en champ nul	$\chi \sim t ^{-\gamma}$	
Aimantation à $T = T_c$ ($t = 0$)	$M \sim H ^{\frac{1}{\beta}} \text{sign}(H)$	

A partir d'une théorie de champ moyen, il est possible de calculer les exposants critiques, mais les résultats obtenus ne concordent en général pas avec les mesures. La méthode du groupe de renormalisation a permis de résoudre certaines questions qui demeuraient ouvertes avant son introduction en mécanique statistique, notamment:

- l'existence de *classes d'universalité*: il existe des classes de modèles qui sont microscopiquement différents mais possèdent les mêmes exposants critiques; dans une même classe, le comportement des différents systèmes près des transitions de phase ne dépend donc pas des particularités microscopiques des modèles, mais uniquement de quelques paramètres généraux communs à toute la classe;
- certains exposants critiques sont les mêmes pour $T < T_c$ et pour $T > T_c$.
- à partir des lois de la thermodynamique, on peut déduire des relations générales entre les exposants critiques, qui prennent la forme d'inégalités. Par exemple $\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2$; l'expérience, cependant (ainsi que certains modèles solubles exactement) montre que ces inégalités sont en fait des égalités.

6.6.5 Calcul général par la méthode du groupe de renormalisation

Soit $\mathcal{H}_N = \mathcal{H}_N(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_l)$ un Hamiltonien, avec N le nombre de degrés de liberté et l le nombre de paramètres décrivant le système à étudier. Le calcul par la méthode du groupe de renormalisation procède essentiellement de la manière suivante: on réduit le nombre de degrés de liberté du système en imposant la condition que le nouveau système s'écrit à l'aide d'un nouvel Hamiltonien dépendant d'un nouveau set de paramètres. Le nouvel Hamiltonien est défini par la condition (6.40).

Les nouveaux paramètres de l'Hamiltonien, regroupés dans le vecteur $\boldsymbol{\mu}'$, sont reliés aux anciens par la transformation du groupe de renormalisation:

$$\boldsymbol{\mu}' = \mathcal{R}\boldsymbol{\mu}. \quad (6.69)$$

Il est important de noter ici que si la définition d'un nouvel Hamiltonien par l'équation (6.38) est toujours possible, il n'est en général pas vrai que le nouvel Hamiltonien a la même forme que l'ancien. En général la transformation \mathcal{R} va générer un nombre croissant de termes dans l'Hamiltonien, et donc un nombre croissant de paramètres. Il faut donc introduire en principe un vecteur $\boldsymbol{\mu}$ dépendant d'un nombre infini de composantes. En pratique on limite en fait le nombre de ces composantes.

Ce vecteur est donc un élément d'un espace vectoriel de dimension infinie. Le nouvel Hamiltonien généré par le groupe de renormalisation correspond à un nouveau vecteur $\boldsymbol{\mu}'$. On peut donc représenter les opérations du groupe de renormalisation par une transformation dans l'espace des $\boldsymbol{\mu}$. Au point fixe (transition de phase), nous avons la relation:

$$\boldsymbol{\mu}^* = \mathcal{R}\boldsymbol{\mu}^*,$$

et nous pouvons linéariser \mathcal{R} autour de $\boldsymbol{\mu}^*$: les variations

$$\delta\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu} - \boldsymbol{\mu}^*, \quad \text{et} \quad \delta\boldsymbol{\mu}' = \boldsymbol{\mu}' - \boldsymbol{\mu}^*$$

sont alors reliées par une transformation linéaire,

$$\delta\boldsymbol{\mu}' = \mathcal{A}\delta\boldsymbol{\mu}, \quad (6.70)$$

où la matrice \mathcal{A} est évaluée au point $\boldsymbol{\mu}^*$ et dépend du facteur d'échelle b (comparer avec la relation (6.61)).

Soit $(\lambda_i, \mathbf{v}_i)$ les valeurs et vecteurs propres de \mathcal{A} . Les λ_i sont des fonctions de b , tout comme \mathcal{A} . Comme deux transformations consécutives avec facteurs d'échelle b_1 et b_2 sont équivalentes à une transformation avec facteur d'échelle $b_1 b_2$, nous devons avoir:

$$\lambda_i(b_1)\lambda_i(b_2) = \lambda_i(b_1 b_2). \quad (6.71)$$

Pour satisfaire cette condition, les valeurs propres doivent être de la forme:

$$\lambda_i = b^{y_i} \quad (6.72)$$

où y_i est indépendant de b . Nous verrons que les y_i sont des exposants critiques et qu'ils permettent de calculer α , β , etc.

Nous pouvons exprimer $\delta\boldsymbol{\mu}$ et $\delta\boldsymbol{\mu}'$ dans la base des \mathbf{v}_i :

$$\delta\boldsymbol{\mu} = \sum_i g_i \mathbf{v}_i, \quad \delta\boldsymbol{\mu}' = \sum_i g'_i \mathbf{v}_i$$

de sorte que la relation (6.70) devient

$$g'_i = \lambda_i g_i = b^{y_i} g_i. \quad (6.73)$$

Les nouvelles variables g_i et g'_i , appelées "linear scaling fields", caractérisent l'Hamiltonien près du point critique — comme les δx , $\delta x'$, δy et $\delta y'$ dans (6.61) — et les b^{y_i} représentent l'opération de renormalisation — comme les facteurs b^2 et b dans (6.61).

L'énergie libre réduite par particule est donnée par

$$\bar{f} = -\frac{1}{N} \ln Z_N(\boldsymbol{\mu}) = -\frac{1}{N} \ln Z_{N'}(\boldsymbol{\mu}') = -\frac{1}{b^d N'} \ln Z_{N'}(\boldsymbol{\mu}')$$

en utilisant (6.39) et (6.40). En supposant que $Z_N(\boldsymbol{\mu})$ et $Z_{N'}(\boldsymbol{\mu}')$ ont la même forme mathématique (ceci est nécessaire pour que l'approche soit utilisable, mais n'est vrai en général qu'approximativement) nous avons donc une relation de la forme $\bar{f}(\boldsymbol{\mu}) = b^{-d}\bar{f}(\boldsymbol{\mu}')$. Près du point critique, nous pouvons travailler en terme des variables g_i et $g'_i = b^{y_i}g_i$ et la partie singulière de l'énergie libre vérifie donc la relation

$$\boxed{\bar{f}_s(g_1, g_2, \dots) = b^{-d}\bar{f}_s(b^{y_1}g_1, b^{y_2}g_2, \dots)} \quad (6.74)$$

Ceci revient à dire que les systèmes initial et renormalisé sont décrits par une même fonction; seuls les arguments de cette fonction changent.

Considérons la transformation $g'_i = b^{y_i}g_i$. Si $y_i > 0$, alors $g'_i > g_i$ car $b > 1$. Dans ce cas, l'opération de renormalisation est telle que $\boldsymbol{\mu}'$ s'éloigne de $\boldsymbol{\mu}$ dans la direction \mathbf{v}_i . Les variables g_i pour lesquelles $y_i > 0$ sont appelées *variables relevantes* ("relevant variables"). Elle décrivent, à l'ordre linéaire, de quelle façon le flux de \mathcal{R} éloigne $\boldsymbol{\mu}$ du point fixe. A l'inverse, si $y_i < 0$, $g'_i < g_i$ et ces variables se nomment *variables irrelevantes*. Dans le cas limite où $y_i = 0$, on a $g'_i = g_i$ et g_i est appelée une *variable marginale*. La stabilité d'un point fixe va ainsi dépendre du nombre de valeurs propres "relevantes" ou "irrelevantes" qui lui sont associées.

Nous pouvons encore introduire la notion de *surface critique* dans l'espace des $\boldsymbol{\mu}$, qui est le lieu des points tels que $\mathcal{R}\boldsymbol{\mu}$ tend vers $\boldsymbol{\mu}^*$. Sur cette surface, nous avons $\xi = \infty$. En effet, $\xi' = \xi/b < \xi$, et donc ξ diminue lors de la renormalisation pour arriver à $\xi^* = \infty$ au point fixe. La figure 6.13 illustre la notion de surface critique et de variable relevante et irrelevante. La variable g_1 est supposée relevante et les variables g_2 et g_3 irrelevantes (elles convergent toujours vers la valeur zéro). Les trajectoires indiquées par des lignes continues se trouvent sur la surface critique et convergent vers le point fixe. Celles en pointillés sont proches de la surface critique et vont initialement dans la direction du point fixe, à cause des variables irrelevantes, mais elles sont finalement détournées en raison de la variable relevante g_1 .

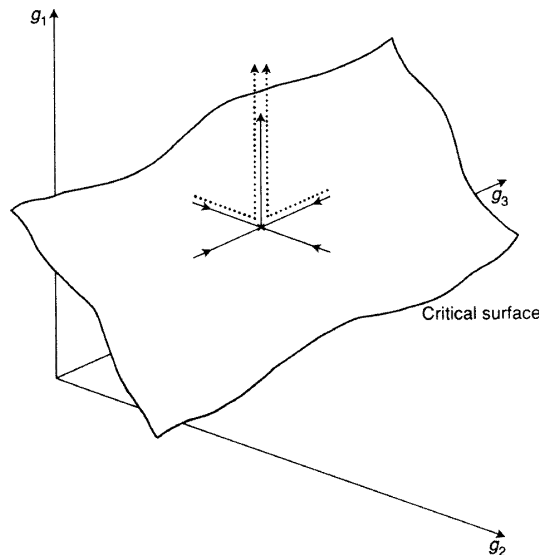


FIG. 6.13 – Surface critique et point fixe avec une variable relevante g_1 et deux variables irrelevantes g_2 et g_3 .

6.6.6 Exemple: systèmes magnétiques

Pour beaucoup de systèmes magnétiques, les deux variables relevantes sont $g_1 \equiv t = (T - T_c)/T_c$ et $g_2 \equiv h = H/k_B T$. Nous avons alors d'après (6.74), en négligeant les variables irrelevantes qui tendent vers zéro près du point fixe:

$$\bar{f}_s(t, h) = b^{-d} \bar{f}_s(b^{y_1} t, b^{y_2} h) \equiv b^{-d} g(b^{y_1} t, b^{y_2} h), \quad (6.75)$$

où $g(u, v)$ est une fonction inconnue de deux variables. La chaleur spécifique en champ nul est donnée par

$$c_H = -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_{H=0} \sim \left. \frac{\partial^2 \bar{f}_s}{\partial t^2} \right|_{h=0} = b^{-d} b^{2y_1} g_{uu}(b^{y_1} t, 0) \quad (6.76)$$

où g_{uu} indique la deuxième dérivée de g par rapport à sa première variable u . Comme dans le modèle d'Ising à 1-dimension, nous supposons que cette relation peut être prolongée analytiquement pour tous les b réels; nous pouvons donc choisir b de telle sorte que $b^{y_1} |t| = 1$, ou encore $b = |t|^{-\frac{1}{y_1}}$. N'importe quel autre choix de b est évidemment possible (pour autant que $b > 1$), mais c'est celui-ci qui donne le résultat le plus simple car il fait apparaître explicitement la dépendance en t de c_H . Comme $b^{y_1} t = t/|t| = \text{sign}(t)$, nous avons

$$c_H \sim |t|^{\frac{d}{y_1} - 2} \underbrace{g_{uu}(\pm 1, 0)}_{=\text{cste}}.$$

En comparant avec (6.68), nous trouvons donc pour l'exposant critique α :

$$\alpha = 2 - d/y_1. \quad (6.77)$$

Il est facile ici de voir que l'exposant critique est le même au-dessus et au-dessous de T_c ; seul les préfacteurs diffèrent: $g_{uu}(1, 0)$ pour $T > T_c$ et $g_{uu}(-1, 0)$ pour $T < T_c$. L'aimantation en champ nul est:

$$M = - \left. \frac{\partial F}{\partial H} \right|_{H=0} \sim \left. \frac{\partial \bar{f}_s}{\partial h} \right|_{h=0} = b^{-d} b^{y_2} g_v(b^{y_1} t, 0)$$

avec g_v la première dérivée de g par rapport à v et $T < T_c$ donc $t < 0$. Avec le même choix de b que précédemment, $b = |t|^{-\frac{1}{y_1}} = (-t)^{-\frac{1}{y_1}}$, nous obtenons

$$M \sim (-t)^{\frac{d}{y_1} - \frac{y_2}{y_1}},$$

d'où l'exposant critique β :

$$\beta = d/y_1 - y_2/y_1. \quad (6.78)$$

Pour la susceptibilité isotherme en champ nul, nous avons:

$$\chi = - \left. \frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \right|_{H=0} \sim \left. \frac{\partial^2 \bar{f}_s}{\partial h^2} \right|_{h=0} = b^{-d} b^{2y_2} g_{vv}(b^{y_1} t, 0) \propto |t|^{\frac{d}{y_1} - 2\frac{y_2}{y_1}}$$

avec toujours le même choix de b , ce qui donne l'exposant γ :

$$\gamma = 2y_2/y_1 - d/y_1. \quad (6.79)$$

Nous avons finalement pour l'aimantation à T_c :

$$M = - \left. \frac{\partial F}{\partial H} \right|_{T=T_c} \sim \left. \frac{\partial \bar{f}_s}{\partial h} \right|_{t=0} = b^{-d} b^{y_2} g_v(0, b^{y_2} h).$$

Ici, il est avantageux de choisir $b = |h|^{-\frac{1}{y_2}}$, ce qui donne $M \sim |h|^{\frac{d}{y_2} - 1}$ et pour l'exposant critique δ :

$$\delta = y_2/(d - y_2). \quad (6.80)$$

En combinant les équations (6.77–6.80), nous obtenons les relations suivantes entre les exposants critiques:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (6.81a)$$

$$\beta(\delta - 1) = \gamma \quad (6.81b)$$

Nous avons calculé plus haut l'aimantation en champ nul. Pour un champ fini, l'aimantation est donnée par

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} \sim \frac{\partial \bar{f}_s}{\partial h} = b^{-d} b^{y_2} g_v(b^{y_1} t, b^{y_2} h).$$

Avec le choix particulier $b = |t|^{-\frac{1}{y_1}}$, nous trouvons alors

$$M \sim |t|^{\frac{d}{y_1} - \frac{y_2}{y_1}} g_v(\pm 1, |t|^{-\frac{y_2}{y_1}} h),$$

où le signe + correspond à $T > T_c$ et le signe – à $T < T_c$. Nous avons d'autre part $d/y_1 - y_2/y_1 = \beta$ et $y_2/y_1 = \beta\delta$, ce qui donne

$$M \sim |t|^\beta g_v(\pm 1, h|t|^{-\beta\delta}). \quad (6.82)$$

Dans l'équation (6.82), les deux fonctions $g_v(1, x)$ et $g_v(-1, x)$ sont inconnues, mais déterminées par les paramètres du problème. En particulier, elles ne dépendent pas de la température. En d'autres termes, si l'on mesure M en fonction de H à différentes températures et que l'on représente $M/|t|^\beta$ en fonction de $h|t|^{-\beta\delta}$ sur un graphique, on doit trouver que toutes les mesures tombent sur deux courbes, l'une si $T > T_c$ et l'autre si $T < T_c$. Ce résultat important porte le nom de *loi d'échelle* et est illustré sur la figure 6.14.

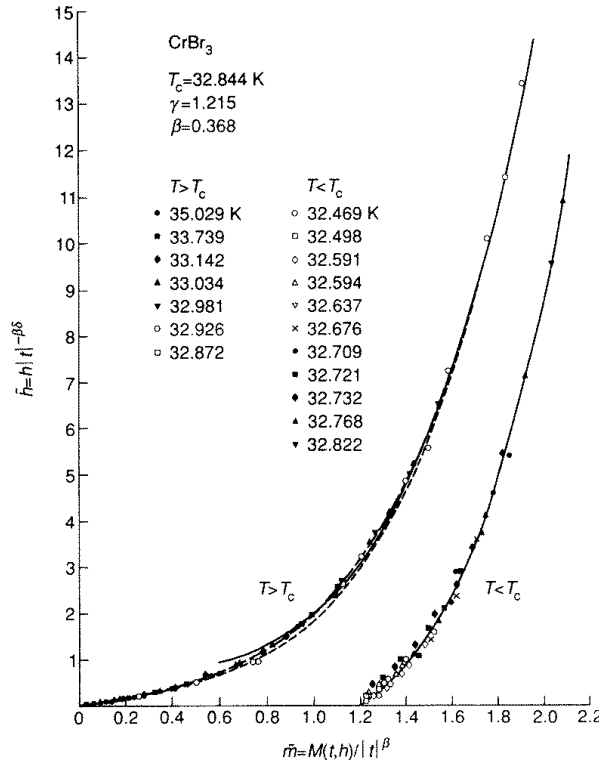


FIG. 6.14 – Loi d'échelle de l'aimantation pour $T > T_c$ et $T < T_c$.

Montrons encore comment la thermodynamique mène à des inégalités plutôt qu'à des égalités telles que (6.81). A partir des relations thermodynamiques, nous avons:

$$\chi(c_H - c_M) = T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2.$$

Comme $c_M \geq 0$, il vient

$$c_H \geq \frac{T}{\chi} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2.$$

Dans la limite $t \rightarrow 0^-$ ($|t| = -t$), en utilisant les définitions (6.68), cela peut se réécrire

$$(-t)^{-\alpha} \geq (-t)^{\gamma+2(\beta-1)},$$

ce qui n'est possible que si $\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2$.

6.7 Le groupe de renormalisation et le problème à N -corps

6.7.1 "Poor man's scaling"

Cette méthode se révèle utile conceptuellement pour traiter le problème de Kondo, mais elle n'a pas permis de le résoudre pour $T < T^*$. Nous décrivons ici le "poor man's scaling" de façon générale. Nous considérons un système décrit par un Hamiltonien \mathcal{H}_0 et une fonction (matrice) de Green retardée $\mathbf{G}_0^+(\omega) = (\hbar\omega + \mathbf{1} - \mathcal{H}_0)^{-1}$ comme dans la section 6.2.1. Le spectre des états à une particule de \mathcal{H}_0 est supposé former une bande de largeur $2D$ avec ε_F en son milieu (figure 6.15(a)).

Si la physique du problème est dominée par les états qui sont proches de ε_F nous pouvons renormaliser en éliminant les états proches de $\pm D$, c'est-à-dire éliminer les degrés de liberté correspondant à des énergies élevées.⁴

Les états propres de \mathcal{H}_0 sont des déterminants de Slater que l'on peut classer en deux catégories: les états "avec", dans lesquels interviennent des états à 1-particule dont l'énergie est proche de $\pm D$, et les états "sans". Soit P l'opérateur qui projette un état à N -particules sur le sous-espace des déterminants "sans". Nous avons schématiquement la situation de la figure 6.15(b).

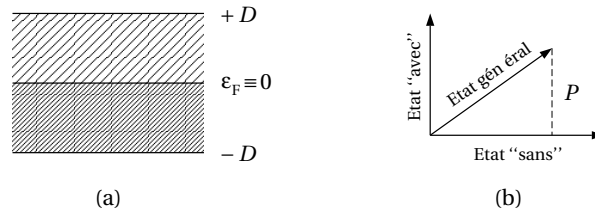


FIG. 6.15 – (a) Bande d'énergie de largeur $2D$ centrée en ε_F . (b) Projection d'un état sur le sous-espace "sans" au moyen de l'opérateur P .

L'Hamiltonien d'interaction est représenté par la matrice de diffusion \mathbf{T} définie en (6.10). Nous voulons dériver une équation pour la restriction $\mathbf{T}' = \mathbf{P}\mathbf{T}\mathbf{P}$ de \mathbf{T} au sous-espace "sans", qui

4. C'est cette condition qui n'est pas vérifiée dans le problème de Kondo. En effet, la théorie de perturbation donne un terme de la forme $\ln(k_B T/D)$ qui diverge si $D \gg k_B T$. Ainsi, la contribution des états proches de $\pm D$ est importante et ne peut être négligée.

prenne la même forme que (6.10), à savoir

$$\mathbf{T}' = \mathbf{V}' + \mathbf{V}'\mathbf{G}_0\mathbf{T}'. \quad (6.83)$$

A partir de (6.10), nous avons

$$\begin{aligned} \mathbf{V}\mathbf{T}^{-1} &= \mathbb{1} - \mathbf{V}\mathbf{G}_0 = \mathbb{1} - \mathbf{V}(\mathbb{1} - P)\mathbf{G}_0 - \mathbf{V}P\mathbf{G}_0 \\ \mathbf{T}^{-1} &= \underbrace{\mathbf{V}^{-1} - (\mathbb{1} - P)\mathbf{G}_0 - P\mathbf{G}_0}_{\mathbf{V}_{\text{eff}}^{-1}}. \end{aligned} \quad (6.84)$$

En multipliant à gauche par \mathbf{V}_{eff} et à droite par \mathbf{T} il vient

$$\begin{aligned} \mathbf{T} &= \mathbf{V}_{\text{eff}} + \mathbf{V}_{\text{eff}}P\mathbf{G}_0\mathbf{T} \\ \mathbf{T}' &= P\mathbf{V}_{\text{eff}}P + P\mathbf{V}_{\text{eff}}P\mathbf{G}_0\mathbf{T}P = P\mathbf{V}_{\text{eff}}P + P\mathbf{V}_{\text{eff}}P\mathbf{G}_0P\mathbf{T}P \\ &\equiv \mathbf{V}' + \mathbf{V}'\mathbf{G}_0\mathbf{T}', \end{aligned}$$

où nous avons utilisé le fait que $P^2 = P$ (P est un projecteur) et $P\mathbf{G}_0 = \mathbf{G}_0P$ car P commute avec \mathcal{H}_0 .⁵ De (6.84) nous voyons que

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_{\text{eff}} &= \mathbf{V} + \mathbf{V}(\mathbb{1} - P)\mathbf{G}_0\mathbf{V}_{\text{eff}} \\ &= \mathbf{V} + \mathbf{V}(\mathbb{1} - P)\mathbf{G}_0\mathbf{V} + \mathbf{V}(\mathbb{1} - P)\mathbf{G}_0\mathbf{V}(\mathbb{1} - P)\mathbf{G}_0\mathbf{V} + \dots \\ &= [\mathbb{1} - \mathbf{V}(\mathbb{1} - P)\mathbf{G}_0]^{-1}\mathbf{V}, \end{aligned} \quad (6.85)$$

et $\mathbf{V}' = P\mathbf{V}_{\text{eff}}P$ est la restriction de \mathbf{V}_{eff} au sous espace “sans”. Ainsi, nous avons redéfini l'équation de diffusion avec un nombre de degrés de liberté plus petit, car la dimension de la matrice \mathbf{T}' est inférieure à celle de la matrice \mathbf{T} .

Les applications actuelles des méthodes du groupe de renormalisation dans le problème à N -corps utilisent une méthode semblable, non pas pour la matrice de diffusion \mathbf{T} mais pour l'Hamiltonien lui-même. La méthode est schématiquement la suivante:

- on part d'un Hamiltonien pour le système à N électrons;
- on élimine les degrés de liberté (ou états) loin de la surface de Fermi en exigeant la constance de la fonction de partition;
- on définit ainsi un nouvel Hamiltonien.

On a donc, comme en mécanique statistique, un *flux* de l'Hamiltonien. Ce flux va souvent vers un point fixe, qui caractérise les propriétés à basse température.

La théorie de Landau du liquide de Fermi apparaît ainsi comme l'un des points fixes possibles d'un système à N -électrons, atteint dans certaines conditions.

La solution de Wilson au problème de Kondo est un bon exemple de cette philosophie: paramétrisé de façon idoine, le problème de Kondo peut être renormalisé à un point fixe $J = -\infty$, qui est exactement soluble.

6.8 La solution de Wilson au problème de Kondo

Le problème de Kondo consiste à étudier une impureté magnétique dans un gaz d'électrons dilués. Sous certaines conditions expérimentales (bonnes impuretés dans la bonne matrice), les mesures de résistivité et de susceptibilité magnétique donnent des résultats comme ceux de la figure 6.16.

⁵ On peut le voir facilement dans la base des états propres de \mathcal{H}_0 , qui sont soit dans l'espace “avec”, dans ce cas $P\psi_a = 0$, soit dans l'espace “sans”, auquel cas $P\psi_s = \psi_s$. On a donc $(\mathcal{H}_0P - P\mathcal{H}_0)\psi_a = 0 - P\varepsilon_a\psi_a = -\varepsilon_aP\psi_a = 0$ et $(\mathcal{H}_0P - P\mathcal{H}_0)\psi_s = \mathcal{H}_0\psi_s - P\varepsilon_s\psi_s = \varepsilon_s\psi_s - \varepsilon_sP\psi_s = 0$.

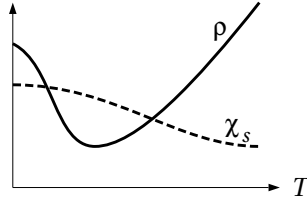


FIG. 6.16 – Mesures de résistivité et de susceptibilité magnétique dans un système Kondo.

Qualitativement, nous pouvons dire que l'impureté forme un état singulet avec un électron de conduction et alors l'impureté qui est magnétique au départ devient non magnétique. Ainsi la susceptibilité χ_s ne diverge pas pour $T \rightarrow 0$. Pour traiter ce problème, nous partons de l'Hamiltonien:

$$\mathcal{H}_{sd} = -J\mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r} = 0)$$

où la constante de couplage $J < 0$ (antiferromagnétisme), \mathbf{S} est le spin de l'impureté et $\boldsymbol{\sigma}$ est le spin total des électrons de conduction. Cet Hamiltonien ne couple le spin \mathbf{S} qu'avec les électrons situés près de l'impureté. Le problème possède une symétrie sphérique, de sorte que si l'on effectue un développement en harmoniques sphériques, seule l'harmonique $\ell = 0$ subsiste dans le problème. On a donc une seule variable à considérer: la valeur du nombre quantique k qui décrit le comportement radial des états. On peut donc représenter le problème de Kondo comme un problème unidimensionnel.

L'idée de Wilson est de séparer la bande de conduction (de largeur $2D$) en intervalles tels que chaque intervalle donne une contribution identique au terme divergent de la théorie de Kondo, c'est-à-dire à l'intégrale $\int_{k_B T}^D d\varepsilon/\varepsilon \propto \ln(k_B T/D)$. Cette condition est réalisée si l'on divise la bande de façon logarithmique, comme indiqué sur la figure 6.17(a), en définissant les états k d'un intervalle n par

$$D\Lambda^{-(n+1)} < |\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F| < D\Lambda^{-n}, \quad \Lambda > 1.$$

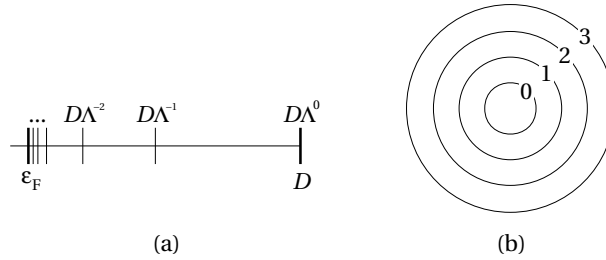


FIG. 6.17 – (a) Division logarithmique de la bande de conduction. (b) Fonctions de base localisées dans des couches sphériques successives.

A partir des états de l'intervalle n , on construit une fonction φ_n de symétrie s ($\ell = 0$) centrée sur l'impureté. Cette fonction se trouve être localisée dans une couche sphérique dont le rayon est proportionnel à $\Lambda^{\frac{n}{2}}$ (figure 6.17(b)). Soit $f_{n\sigma}^\dagger$ l'opérateur de création pour l'état $(n\sigma)$. On peut montrer que l'Hamiltonien s'écrit:

$$\mathcal{H} = -J\mathbf{S} \cdot \sum_{\sigma\sigma'} f_{0\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} f_{0\sigma} + D' \sum_{n\sigma} \Lambda^{-\frac{n}{2}} (f_{n\sigma}^\dagger f_{n+1\sigma} + \text{h.c.}),$$

où $D' = D(1 + \Lambda^{-1})/2$ et $\boldsymbol{\sigma}$ est le vecteur des matrices de Pauli. Grâce à cette construction, le spin \mathbf{S} de l'impureté est directement couplé à une orbitale localisée ($f_{0\sigma}^\dagger$) qui est elle-même

couplée à une orbitale localisée plus étendue ($f_{1\sigma}^\dagger$) et ainsi de suite: l'Hamiltonien ressemble formellement à celui d'une chaîne linéaire avec des couplages entre les proches voisins. Les états qui interagissent le plus avec l'impureté correspondent aux petites valeurs de n et sont donc construits à partir d'électrons de conduction qui couvrent la quasi totalité de la bande (voir figure 6.17(a)). Les états proches du niveau de Fermi sont pris en compte par les grandes valeurs de n .

Cet Hamiltonien introduit une certaine invariance d'échelle, puisque les couches d'extension croissante donnent une même contribution au problème. Ainsi, il est possible d'utiliser une procédure de renormalisation. Celle-ci est définie par la suite d'Hamiltoniens

$$\bar{\mathcal{H}}_M = -\tilde{J}\mathcal{S} \cdot \sum_{\sigma\sigma'} f_{0\sigma}^\dagger \sigma_{\sigma\sigma'} f_{0\sigma} + \Lambda^{(M-1)/2} \sum_{n=0,\sigma}^{M-1} \Lambda^{-\frac{n}{2}} (f_{n\sigma}^\dagger f_{n+1\sigma} + \text{h.c.}), \quad (6.86)$$

avec $\tilde{J} = J\Lambda^{(M-1)/2}/D'$, de telle sorte que $\mathcal{H} = \lim_{M \rightarrow \infty} (\Lambda^{-(M-1)/2} D' \bar{\mathcal{H}}_M)$. Nous avons la relation de récurrence

$$\bar{\mathcal{H}}_{M+1} - \bar{\mathcal{H}}_M = \Lambda^{-\frac{1}{2}} \sum_{\sigma} (f_{M\sigma}^\dagger f_{M+1\sigma} + \text{h.c.}),$$

ce qui montre que l'intensité du couplage entre l'Hamiltonien $\bar{\mathcal{H}}_M$ et l'état $M+1$ ne dépend pas de M et est de l'ordre de $\Lambda^{-\frac{1}{2}}$.

La dimension de $\bar{\mathcal{H}}_M$ est $2 \times 4^{M+1}$; en effet, chaque orbitale φ_n peut être occupée de 4 façons différentes par 0, 1 ou 2 électrons et $\bar{\mathcal{H}}_M$ est construit à partir de $M+1$ orbitales; le facteur 2 tient compte des deux états possibles du spin \mathcal{S} (pour un spin $\frac{1}{2}$). Ainsi, en passant de $\bar{\mathcal{H}}_M$ à $\bar{\mathcal{H}}_{M+1}$, la taille du problème est multipliée par 4 et diverge très vite. L'idée est d'évacuer à chaque étape du calcul les états à N -particules d'énergie élevée et de concentrer l'effort de calcul sur les état de basse énergie. Ainsi, en commençant avec un $\bar{\mathcal{H}}_M$ de dimension 4000, que l'on peut diagonaliser numériquement, on obtient 4000 vecteurs propres dont on ne conserve que les 1000 correspondant au plus petites valeurs propres. On a donc 1000 fonctions de base, auxquelles on rajoute l'orbitale $M+1$, ce qui redonne un Hamiltonien de dimension 4000: la procédure peut ainsi être itérée. Au cours de l'itération, on observe que les énergies d'excitation les plus basses convergent vers une valeur constante à mesure que M augmente.

Pour $J=0$, le problème est trivial: on a N électrons couplés par une interaction à 1-corps et on trouve facilement les énergies d'excitation du système qui sont différentes selon que N est pair ou impair:

Energies d'excitation du système pour $J=0$					
ε'_n	=	1.297	2.827	...	N pair
ε'_n	=	0.6555	1.976	...	N impair

Pour $J=-\infty$, il y a un couplage infiniment fort entre le spin localisé et l'orbitale f_0 et ce couplage produit un état singulet entre \mathcal{S} et l'orbitale f_0 . Les couplages entre les états f_n et l'état f_0 produisent des perturbations de l'ordre $\Lambda^{-\frac{1}{2}}/J$, qui tendent vers zéro lorsque $|J| \rightarrow \infty$. Ainsi, pour $J=-\infty$, l'orbitale f_0 est découplée des autres orbitales et on a un problème à $N-1$ électrons couplés par une interaction à 1-corps, qui peut être résolu exactement. On peut ainsi déterminer les énergies d'excitation du système qui sont différentes selon que N est pair ou impair. On trouve les mêmes résultats que pour $J=0$, sauf que les états sont inversés entre N pair et N impair.

$$\begin{aligned} \varepsilon'_n(N \text{ pair}, J=0) &= \varepsilon'_n(N \text{ impair}, J=-\infty) \\ \varepsilon'_n(N \text{ impair}, J=0) &= \varepsilon'_n(N \text{ pair}, J=-\infty), \end{aligned}$$

ce qui est évident, puisque le cas $J = -\infty$ implique le “gel” de l’un des électrons dans l’état singulet.

Wilson a ensuite calculé ε'_n pour un J fini ($J < 0$) en fonction du nombre d’itérations M et il a trouvé que, pour M suffisamment grand, $\varepsilon'_n(J) \rightarrow \varepsilon'_n(J = -\infty)$, ce qui doit être interprété en disant que l’état fondamental (et les premiers états excités) de $\mathcal{H}(J)$ tend vers l’état fondamental (et les premiers états excités) de $\mathcal{H}(J = -\infty)$.

Explicitement, Wilson trouve pour $\Lambda = 2$, $J = -0.009$ et N pair, en fonction de M ,

M	20	22	108	120	130	180
ε_1	0.0314	0.0321	0.313	0.363	0.6541	0.6555

Le premier état excité tend ainsi vers la valeur de 0.6555 citée plus haut. On dit que l’Hamiltonien suit une trajectoire dans l’espace des paramètres (J, Λ) , et converge vers un point fixe correspondant à l’état $J = -\infty$.

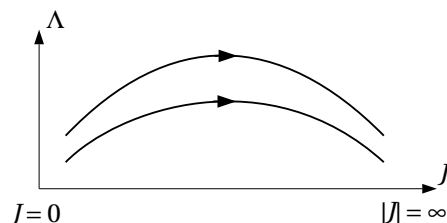


FIG. 6.18 – Flux de l’Hamiltonien dans le problème de Kondo. Il y a deux points fixes, le point $J = 0$ (instable) et le point $J = -\infty$.

REFERENCES POUR LE CHAPITRE 6

- J. M. YEOMANS, *Statistical Mechanics of Phase Transitions* (Clarendon Press, Oxford, 1992).
 A. C. HEWSON, *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge University Press, 1993).
 K. G. WILSON, *Rev. Mod. Phys.* **47**, 773 (1975).

CHAPITRE 7

Les méthodes numériques en problème à N -corps

L'extrême complexité et difficulté des systèmes fortement corrélés ont amené les chercheurs à s'intéresser de près aux méthodes numériques.

7.1 Méthode Monte-Carlo en mécanique statistique classique

7.1.1 Calcul d'intégrales multidimensionnelles

Comme nous l'avons déjà vu au Chapitre 1, la moyenne thermodynamique d'une observable classique est donnée par la formule (1.1):

$$\langle A \rangle = \int d\mathbf{p}d\mathbf{q} p(\mathbf{p}, \mathbf{q}) A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \quad \text{avec} \quad p(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}}{\int d\mathbf{p}d\mathbf{q} e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}}. \quad (7.1)$$

Analytiquement, il est le plus souvent impossible d'effectuer ce calcul. Il faut alors utiliser des méthodes numériques: mais comme le nombre N de particules est de l'ordre de 10^{24} , les calculs deviennent impossibles. En effet, pour calculer numériquement, il est nécessaire de passer par une *discrétisation* des intégrales:

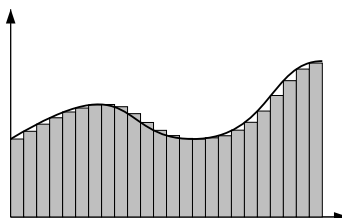


FIG. 7.1 – *Discrétisation pour l'évaluation numérique d'une intégrale.*

En prenant 10 points dans l'intervalle de définition de chaque variable, pour $N = 10^{24}$, nous avons $10^{10^{24}}$ points, ce qui dépasse de beaucoup toutes les capacités des ordinateurs actuels. De plus, lorsque N est grand, presque tous les points se situent sur la surface de l'espace des états. Pour voir cela, calculons le rapport R entre le nombre de points à l'intérieur et le nombre total

de points lorsque l'on prend n points pour chaque variable. A 1-dimension, nous avons:

$$R_{1D} = \frac{n-2}{n} = 1 - \frac{2}{n}.$$

A 2-dimensions,

$$R_{2D} = \frac{n^2 - 4(n-2) - 4}{n^2} = \left(1 - \frac{2}{n}\right)^2.$$

A d -dimensions, il est possible de démontrer que nous avons:

$$R_{dD} = \left(1 - \frac{2}{n}\right)^d.$$

Clairement, si $d \rightarrow \infty$, R tend vers zéro. Déjà pour $d = 10$ et $n = 10$ nous n'avons que 10% des points qui sont à l'intérieur.

Pour contourner ce problème, il existe une autre méthode d'intégration, la *méthode Monte-Carlo*, qui consiste à prendre des points au hasard. Considérons quelques exemples obtenus par ces deux méthodes.

$$I_1 = \int_0^1 dx e^{-x^2} = 0.746824 \dots$$

Pour la méthode traditionnelle, nous écrivons:

$$x^{(n)} = \frac{n}{M}, \quad n = 0, \dots, M-1, \quad I_1 \approx \frac{1}{M} \sum_{n=0}^{M-1} e^{-(x^{(n)})^2}.$$

M est le nombre de points de discrétisation. Numériquement on obtient les valeurs suivantes:

M	4	10	10^5
I_1	0.8220	0.7778	0.746827

Par la méthode Monte-Carlo, nous avons:

$$I_1 \approx \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M e^{-(x^{(n)})^2}$$

où les M points $x^{(n)}$ sont choisis au hasard entre 0 et 1. On trouve par exemple les résultats suivants:

M	4	10	10^5
I_1	0.7530	0.7542	0.746919

Ainsi, pour cette intégrale simple, la méthode Monte-Carlo est moins efficace que la méthode traditionnelle, sauf si le nombre de points de discrétisation est très petit.

$$I_{10} = \int_0^1 dx_1 \cdots dx_{10} e^{-\sum_i x_i^2} = (I_1)^{10} = 0.0539739 \dots$$

Par la méthode traditionnelle, nous ne pouvons pas comme auparavant prendre 10^5 points de discrétisation par variable, car il faudrait alors $(10^5)^{10} = 10^{50}$ points, ce qu'aucun ordinateur

ne permet. Supposons que nous sommes limités à $10^6 \approx 4^{10}$ opérations. Nous pouvons donc prendre $M = 4$ points dans chaque direction. Nous obtenons alors

$$I_{10} \approx 0.8220^{10} = 0.1408.$$

Le résultat est presque 3 fois supérieur au résultat correct. Cela vient de la puissance 10 qui amplifie l'erreur de 10% contenue dans la valeur 0.8220. Ce résultat est faux parce que nous avons $(1 - 2/4)^{10} \approx 0.1\%$ des points qui se trouvent à l'intérieur du domaine. Par la méthode Monte-Carlo, on obtient par exemple pour $M = 4$ avec des $x_i^{(n_i)}$ choisis aléatoirement:

$$I_{10} \approx \frac{1}{4^{10}} \sum_{n_1, \dots, n_{10}=1}^4 e^{-\sum_i (x_i^{(n_i)})^2} = 0.053942.$$

Ainsi pour cette intégrale, la méthode Monte-Carlo est bien meilleure que la discrétisation traditionnelle.

$$\int_0^1 dx \frac{\Delta}{(x - \frac{1}{2})^2 + \Delta^2} \approx \pi \quad (\Delta = 10^{-3})$$

Il s'agit ici d'une Lorentzienne très piquée (de largeur 2×10^{-3}) autour de $x = 0.5$. Pour avoir une bonne représentation discrétisée de la courbe, il faut donc que la distance entre les points de la grille soit plus petite que 10^{-3} ; il faut donc plus de 1000 points. Pour $M = 10^4$, la discrétisation donne un très bon résultat (en réalité précis à 10^{-12} , car l'erreur commise pour $x < 0.5$ est compensée par celle commise pour $x > 0.5$). Le résultat de la méthode Monte-Carlo, par contre, même pour $M = 10^6$, comporte une erreur typique de 0.5%.

$$\int_0^1 dx_1 \cdots dx_{10} \prod_i \frac{\Delta}{(x_i - \frac{1}{2})^2 + \Delta^2} \approx \pi^{10} \quad (\Delta = 10^{-3})$$

La méthode traditionnelle est ici inapplicable, car il faudrait au minimum $1000^{10} = 10^{30}$ points pour avoir une bonne résolution du pic. La méthode Monte-Carlo donne avec $M = 4^{10}$ un résultat typiquement de 10^{-3} – 10^{-4} : il y a en gros un facteur 10^8 – 10^9 de différence avec le résultat exact. Cela est dû au fait que les points significatifs de la fonction à intégrer (ceux où elle diffère appréciablement de zéro) sont tous resserrés près du pic de la Lorentzienne. Comme dans la méthode Monte-Carlo on prend les points totalement au hasard avec même probabilité, la zone intéressante n'est pas mieux représentée que les autres, qui dominent.

Ce fait est assez problématique, car en mécanique statistique nous sommes amenés à calculer des intégrales dont l'intégrand possède un maximum extrêmement pointu.

7.1.2 Exemple: fonction de partition

La fonction de partition est définie en mécanique statistique classique par:

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int dpdq e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})} = \int dE \Omega(E) e^{-\beta E}$$

avec $\Omega(E)$ la dégénérescence de l'état thermodynamique d'énergie E . Dans l'ensemble micro-canonique (E fixé), l'entropie est reliée au nombre d'états $\Omega(E)$ par $S(E) = k_B \ln \Omega(E)$. Nous

avons donc $\Omega(E) = \exp[S(E)/k_B] = \exp[\beta TS(E)]$ et pour la fonction de partition:

$$Z = \int dE e^{-\beta[E - TS(E)]}.$$

L'intégrand est maximal lorsque $\partial[E - TS(E)]/\partial E = 0$, c'est-à-dire lorsque $\partial S/\partial E = 1/T$. Cette relation définit un extrémum E_0 , autour duquel nous pouvons développer l'intégrand:

$$-\beta[E - TS(E)] = -\beta[E_0 - TS(E_0)] + \frac{\beta T}{2} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right|_{E_0} (E - E_0)^2 + \dots$$

La deuxième dérivée de l'entropie peut se calculer à partir de la relation

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{1}{T},$$

d'où $(\partial^2 S/\partial E^2)_V = -1/T^2(\partial T/\partial E)_V$, et avec $(\partial E/\partial T)_V = c_V$:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_V = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{c_V}.$$

La fonction de partition peut alors être réécrite sous la forme:

$$Z \approx e^{-\beta[E_0 - TS(E_0)]} \int dE e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{E - E_0}{\delta E} \right)^2}$$

où $\delta E = (k_B c_V)^{\frac{1}{2}} T$. L'intégrand a la forme d'une Gaussienne très étroite. En effet, c_V est une grandeur extensive, donc $c_V \propto N$, de même que E_0 . Par rapport à l'énergie caractéristique E_0 du système, la largeur δE de la Gaussienne vaut $\delta E/E_0 \propto \sqrt{N}/N = 1/\sqrt{N} \sim 10^{-12}$ pour un système typique contenant de l'ordre de 10^{24} particules...

En mécanique statistique, nous sommes donc confrontés à des intégrales dont l'intégrand est significatif uniquement dans une petite région de l'espace de phase. La méthode Monte-Carlo donnera de très mauvais résultats, car l'étendue de cette région est négligeable par rapport au volume total d'intégration. Pour résoudre ce problème, nous allons modifier la méthode Monte-Carlo afin de concentrer les points dans la portion de l'espace de phase où l'intégrand est significatif.

7.1.3 Algorithme de Metropolis

Considérons par exemple un modèle d'Ising de N spins à 1-dimension et soit x une configuration quelconque: $x = (\uparrow \uparrow \downarrow \uparrow \dots)$. Le nombre de telles configurations est 2^N . A partir d'une configuration initiale x_0 , nous pouvons construire une trajectoire $x_0 \rightarrow x_1 \rightarrow x_2 \rightarrow \dots$ dans l'espace de phase en renversant chaque fois un spin choisi au hasard. Après suffisamment d'étapes, toutes les configurations possibles auront été visitées et notre trajectoire aura donc parcouru la totalité de l'espace de phase. Nous pouvons donc en principe obtenir la moyenne des observables en calculant leur valeur dans chaque configuration et en la pondérant par le facteur de Boltzman approprié. Dans la pratique, il n'est pas possible de parcourir toutes les configurations lorsque N est grand, mais seulement un petit nombre d'entre elles. Comme presque toutes des configurations sont peu probables du point de vue thermodynamique, il est important de pouvoir sélectionner en priorité lors de notre promenade aléatoire les x_n les plus probables (avec les énergies les plus basses) qui donnent la contribution dominante à la moyenne. La démarche ci-dessus ne permet pas de le faire, puisque tous les x_n ont la même chance d'être sélectionnés. Il faut introduire une contrainte qui guide la trajectoire vers les "zones probables".

A l'équilibre thermodynamique, la probabilité que le système soit dans l'état x est $p_{\text{éq}}(x) = e^{-\beta E(x)} / \sum_x e^{-\beta E(x)}$. Soit $W(x \rightarrow x')$ la probabilité de transition de l'état x à l'état x' et $W(x' \rightarrow x)$ la probabilité de transition inverse. L'équilibre ne peut être réalisé que si le nombre de transitions de x à x' , $p_{\text{éq}}(x)W(x \rightarrow x')$, égale le nombre de transitions de x' à x , $p_{\text{éq}}(x')W(x' \rightarrow x)$. En d'autres termes

$$\boxed{\frac{W(x \rightarrow x')}{W(x' \rightarrow x)} = e^{-\beta[E(x') - E(x)]} = e^{-\beta\delta E}.} \quad (7.2)$$

Cette loi porte le nom de "detailed-balance law" et elle caractérise l'équilibre *thermodynamique*.

Lors de la marche aléatoire dans l'espace de phase, nous voulons que la trajectoire parcourue ressemble à cette *dynamique* de l'équilibre et donc que les taux de transition $w(x \rightarrow x')$ et $w(x' \rightarrow x)$ résultant du choix aléatoire vérifient la loi (7.2). Cette condition est garantie si nous imposons la contrainte suivante: la configuration x_{n+1} construite aléatoirement à partir de x_n est retenue avec une probabilité

$$p = \begin{cases} \alpha e^{-\beta\delta E} & \text{si } \delta E \geq 0 \\ \alpha & \text{si } \delta E < 0 \end{cases} \quad (7.3)$$

avec $\delta E = E(x_{n+1}) - E(x_n)$ et $0 < \alpha \leq 1$. C'est *l'algorithme de Metropolis*. Explicitement, si $\delta E \geq 0$ (l'énergie de x_{n+1} est plus grande que celle de x_n), on tire un nombre aléatoire a entre 0 et 1; si $a < \alpha e^{-\beta\delta E}$, la configuration x_{n+1} est retenue, autrement elle est abandonnée et un nouvel x_{n+1} est généré. Si $\delta E < 0$, x_{n+1} est retenue si $a < \alpha$ et rejetée si $a > \alpha$. Comme $\alpha > \alpha e^{-\beta\delta E}$, nous voyons que les configurations de basse énergie seront plus facilement retenues. Pour se convaincre que l'algorithme de Metropolis vérifie la loi (7.2), il suffit de constater que les probabilités $w(x \rightarrow x')$ et $w(x' \rightarrow x)$ sont respectivement $\alpha e^{-\beta\delta E}$ et α si $\delta E = [E(x') - E(x)] \geq 0$ et respectivement α et $\alpha e^{\beta\delta E}$ si $\delta E < 0$.

Il est possible de démontrer que lorsque la règle (7.2) est satisfaite, la marche aléatoire (contrainte) permet d'obtenir la valeur moyenne des observables selon

$$\langle A \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N A(x_n) \quad (7.4)$$

avec $A(x_n)$ la valeur de l'observable dans l'état x_n . Cette relation est l'analogie du principe ergodique, selon lequel la moyenne thermodynamique d'une observable est égale à sa moyenne temporelle: $\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(x_t) dt$. Evidemment, la séquence des x_n retenus par l'algorithme ne correspond pas à l'évolution réelle x_t du système, bien que la partie de l'espace de phase couverte par les deux trajectoires soit la même si N et T sont suffisamment grands.

7.2 Méthode Monte-Carlo en mécanique quantique

7.2.1 Calcul d'une moyenne quantique

Pour représenter l'état fondamental d'un système quantique, nous introduisons une fonction d'onde variationnelle $\Psi_\eta(\mathbf{x})$ qui dépend d'un certain nombre de paramètres optimisables symbolisés par η et de toutes les variables du système regroupées dans le vecteur \mathbf{x} . L'énergie de

cet état peut s'écrire:

$$\begin{aligned} E_\eta &= \frac{\langle \Psi_\eta | \mathcal{H} | \Psi_\eta \rangle}{\langle \Psi_\eta | \Psi_\eta \rangle} = \frac{\int d\mathbf{x} \Psi_\eta^*(\mathbf{x}) \mathcal{H} \Psi_\eta(\mathbf{x})}{\int d\mathbf{x} \Psi_\eta^*(\mathbf{x}) \Psi_\eta(\mathbf{x})} = \frac{\int d\mathbf{x} |\Psi_\eta(\mathbf{x})|^2 \frac{\mathcal{H} \Psi_\eta(\mathbf{x})}{\Psi_\eta(\mathbf{x})}}{\int d\mathbf{x} |\Psi_\eta(\mathbf{x})|^2} \\ &= \int d\mathbf{x} p_\eta(\mathbf{x}) \frac{\mathcal{H} \Psi_\eta(\mathbf{x})}{\Psi_\eta(\mathbf{x})} \quad \text{avec} \quad p_\eta(\mathbf{x}) = \frac{|\Psi_\eta(\mathbf{x})|^2}{\int d\mathbf{x} |\Psi_\eta(\mathbf{x})|^2}. \end{aligned}$$

L'intégrale sur \mathbf{x} porte sur toutes les valeurs possibles de toutes les variables (quantiques) du problème et est manifestement multidimensionnelle... Nous voyons que cette expression est analogue à l'équation (7.1) qui donne une moyenne statistique classique, à la différence que la probabilité de la configuration \mathbf{x} n'est pas $\propto e^{-\beta E_n(\mathbf{x})}$ mais $\propto |\Psi_\eta(\mathbf{x})|^2$. Pour effectuer cette intégrale, nous pouvons donc utiliser l'algorithme de Metropolis, à condition de modifier le critère de sélection des configurations \mathbf{x} de telle manière que

$$\frac{w(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}')}{w(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x})} = \frac{p_\eta(\mathbf{x}')}{p_\eta(\mathbf{x})} = \frac{|\Psi_\eta(\mathbf{x}')|^2}{|\Psi_\eta(\mathbf{x})|^2}.$$

Cette condition est remplie si nous remplaçons (7.3) par

$$p = \begin{cases} \alpha \delta & \text{si } \delta \leq 1 \\ \alpha & \text{si } \delta > 1 \end{cases} \quad \text{avec} \quad \delta = \frac{|\Psi_\eta(\mathbf{x}')|^2}{|\Psi_\eta(\mathbf{x})|^2}. \quad (7.5)$$

7.2.2 Recherche de l'état fondamental par la méthode de projection

L'état fondamental $|0\rangle$ d'un système peut en principe être calculé à partir de n'importe quel autre état $|\psi_T\rangle$ qui ne lui est pas orthogonal selon l'expression:

$$\boxed{|0\rangle \propto \lim_{\tau \rightarrow \infty} e^{-\tau \mathcal{H}} |\psi_T\rangle \quad \text{si} \quad \langle 0 | \psi_T \rangle \neq 0} \quad (7.6)$$

(le "T" de $|\psi_T\rangle$ signifie "trial"). En effet, si $|n\rangle$ sont les états propres de \mathcal{H} , on a

$$e^{-\tau \mathcal{H}} |\psi_T\rangle = \sum_n e^{-\tau E_n} |n\rangle \langle n | \psi_T \rangle = e^{-\tau E_0} |0\rangle \langle 0 | \psi_T \rangle + \sum_{n>0} e^{-\tau E_n} |n\rangle \langle n | \psi_T \rangle.$$

Comme $E_0 < E_1 < \dots$, tous les termes $e^{-\tau E_n}$ sont négligeables devant $e^{-\tau E_0}$ lorsque $\tau \rightarrow \infty$.
Donc

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} e^{-\tau \mathcal{H}} |\psi_T\rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} e^{-\tau E_0} |0\rangle \langle 0 | \psi_T \rangle \propto |0\rangle.$$

Pour appliquer cette méthode au calcul de $|0\rangle$, nous devons évaluer $e^{-\tau \mathcal{H}}$. Nous pouvons écrire, avec $M \gg \tau$

$$e^{-\tau \mathcal{H}} = \left(e^{-\frac{\tau}{M} \mathcal{H}} \right)^M \approx (\mathbb{1} - \epsilon \mathcal{H})^M, \quad \epsilon = \frac{\tau}{M} \ll 1. \quad (7.7)$$

Nous pouvons donc en principe appliquer de façon répétée l'opérateur $(\mathbb{1} - \epsilon \mathcal{H})$ sur la fonction d'onde d'essai $|\psi_T\rangle$ afin de calculer $|0\rangle$. Le problème qui se pose cependant est le suivant: si la fonction d'essai $|\psi_T\rangle$ est un déterminant de Slater, ce n'est en général pas le cas de $(\mathbb{1} - \epsilon \mathcal{H}) |\psi_T\rangle$ et encore moins de $(\mathbb{1} - \epsilon \mathcal{H})(\mathbb{1} - \epsilon \mathcal{H}) |\psi_T\rangle$, qui seront des sommes de déterminants: il devient alors impossible de représenter ces vecteurs numériquement, car le nombre de déterminants à prendre en compte est très grand, comme nous l'avons déjà mentionné (p. 60).

Il existe une solution à cette difficulté qui nécessite d'introduire quelques notions supplémentaires, sous la forme de deux théorèmes.

Formule de Trotter et transformation de Hubbard-Stratonovich

Théorème Soit $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$ l'Hamiltonien décrivant un système physique. Nous avons alors:

$$\boxed{e^{-\epsilon(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}')} = e^{-\epsilon\mathcal{H}_0} e^{-\epsilon\mathcal{H}'} + \mathcal{O}(\epsilon^2).} \quad (7.8)$$

Cette formule est appelée *formule de Trotter*.

Démonstration. — La formule de Trotter découle directement de la relation

$$e^{A+B} = e^A e^B - \frac{1}{2}[A, B] + \text{commutateurs d'ordres supérieurs,}$$

avec $A \equiv -\epsilon\mathcal{H}_0$ et $B \equiv -\epsilon\mathcal{H}'$. Pour établir cette relation, nous calculons explicitement:

$$\begin{aligned} e^{A+B} &= \mathbb{1} + (A+B) + \frac{1}{2}(A+B)^2 + \dots \\ &= \mathbb{1} + A + B + \frac{1}{2}(A^2 + B^2 + AB + BA) + \dots \\ e^A e^B &= (\mathbb{1} + A + \frac{1}{2}A^2 + \dots)(\mathbb{1} + B + \frac{1}{2}B^2 + \dots) \\ &= \mathbb{1} + A + B + \frac{1}{2}(A^2 + B^2) + AB + \dots \\ e^{A+B} - e^A e^B &= \frac{1}{2}(AB + BA) - AB + \dots = \frac{1}{2}(BA - AB) = -\frac{1}{2}[A, B] + \dots \end{aligned}$$

Théorème Pour tout opérateur A , nous avons:

$$\boxed{e^{-\epsilon A^2} = \int dx e^{-\pi x^2 \pm 2i\sqrt{\epsilon\pi} x A} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx e^{-\frac{1}{2}x^2 \pm i\sqrt{2\epsilon} x A}.} \quad (7.9)$$

Cette formule est appelée *transformation de Hubbard-Stratonovich*.

Démonstration. — En multipliant à gauche par $e^{\epsilon A^2}$, nous pouvons réécrire l'intégrand de (7.9) sous la forme d'un carré parfait:

$$\mathbb{1} = \int dx e^{-(\sqrt{\pi}x \mp i\sqrt{\epsilon}A)^2}.$$

On peut facilement démontrer cette relation en travaillant dans la base des vecteurs propres de A : $A|n\rangle = a_n|n\rangle$. En effet, dans cette base, on a

$$\int dx e^{-(\sqrt{\pi}x \mp i\sqrt{\epsilon}A)^2} = \sum_n |n\rangle \underbrace{\int dx e^{-(\sqrt{\pi}x \mp i\sqrt{\epsilon}a_n)^2}}_{=1} \langle n| = \sum_n |n\rangle \langle n| = \mathbb{1}.$$

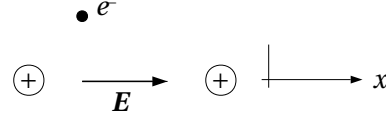
Le dernier membre de l'égalité (7.9) résulte du changement de variable $x \rightarrow \sqrt{2\pi}x$.

Equivalence entre systèmes classiques et quantiques: la molécule H_2^+

Considérons une molécule d'Hydrogène ionisée (c'est-à-dire avec un seul électron) plongée dans un champ électrique constant \mathbf{E} . L'Hamiltonien d'un tel système est

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \mathbf{m} \cdot \mathbf{E} = \mathcal{H}_0 - m_x E$$

où \mathbf{m} est le moment dipolaire de la distribution de charge électronique. Nous supposons qu'il n'y a que deux états possibles pour l'électron: l'un où l'électron orbite autour de l'atome

FIG. 7.2 – Molécule d'Hydrogène ionisée H_2^+ en présence d'un champ électrique.

de gauche, noté $| - 1 \rangle$ et l'autre où il orbite autour de l'atome de droite, noté $| + 1 \rangle$. Les éléments de matrice de \mathcal{H}_0 dans cette base sont, avec $u = \pm 1$, $\langle u | \mathcal{H}_0 | u \rangle = 0$ (zéro de l'énergie) et $\langle u | \mathcal{H}_0 | -u \rangle = -\Delta$ ("terme de hopping" d'une orbitale à l'autre). Ceux de $m_x = \int d\mathbf{r} x n(\mathbf{r})$ sont $\langle u | m_x | u \rangle = u\mu$ et $\langle u | m_x | -u \rangle = 0$ en supposant que les deux orbitales ne se recouvrent pas. Dans la base choisie, l'Hamiltonien s'exprime donc

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} -\mu E & -\Delta \\ -\Delta & \mu E \end{pmatrix}.$$

Ce problème étant très simple, nous pourrions fort bien le résoudre en diagonalisant directement \mathcal{H} . Au lieu de cela, nous allons utiliser la formule de Trotter pour calculer la fonction de partition, afin d'illustrer le principe général suivant:

Un système quantique à d -dimensions est toujours l'équivalent d'un système classique à $d+1$ -dimensions.

(7.10)

L'extension de la $(d+1)$ ^{ème} dimension est cependant généralement finie. Ce principe est très intéressant, car il montre que les méthodes développées pour traiter des systèmes classiques peuvent être utilisées pour des systèmes quantiques en changeant la dimensionnalité du problème.

La fonction de partition pour la molécule H_2^+ est, en utilisant la formule de Trotter:

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}} = \text{Tr} (e^{-\epsilon \mathcal{H}})^M = \text{Tr} [e^{-\epsilon \mathcal{H}_0} e^{\epsilon m_x E} + \mathcal{O}(\epsilon^2)]^M \quad \text{avec} \quad \epsilon = \frac{\beta}{M}.$$

Comme $m_x E$ est diagonal avec éléments de matrice $\mp \mu E = u\mu E$ nous avons $\langle u | e^{\epsilon m_x E} | u' \rangle = \delta_{uu'} e^{u\epsilon \mu E}$. D'autre part, si $\epsilon \rightarrow 0$, $e^{-\epsilon \mathcal{H}_0} \approx (\mathbb{1} - \epsilon \mathcal{H}_0)$ et $\langle u | (\mathbb{1} - \epsilon \mathcal{H}_0) | u' \rangle = \delta_{uu'} + (1 - \delta_{uu'}) \epsilon \Delta$. Nous pouvons réécrire cela sous la forme plus commode $\langle u | e^{-\epsilon \mathcal{H}_0} | u' \rangle = \sqrt{\epsilon \Delta} e^{-uu' \ln \sqrt{\epsilon \Delta}} + \mathcal{O}(\epsilon^2)$, d'où

$$\begin{aligned} \langle u | e^{-\epsilon \mathcal{H}_0} e^{\epsilon m_x E} | u' \rangle &= \sum_{u''} \sqrt{\epsilon \Delta} e^{-uu'' \ln \sqrt{\epsilon \Delta}} \delta_{u''u'} e^{u'\epsilon \mu E} + \mathcal{O}(\epsilon^2) \\ &= \sqrt{\epsilon \Delta} e^{-uu' \ln \sqrt{\epsilon \Delta} + u'\epsilon \mu E} + \mathcal{O}(\epsilon^2). \end{aligned}$$

En négligeant les termes d'ordre ϵ^2 , la fonction de partition devient donc

$$\begin{aligned} Z &= (\epsilon \Delta)^{\frac{M}{2}} \sum_{u_1, \dots, u_M} e^{-u_1 u_2 \ln \sqrt{\epsilon \Delta} + u_2 \epsilon \mu E} \times \dots \times e^{-u_M u_1 \ln \sqrt{\epsilon \Delta} + u_1 \epsilon \mu E} \\ &= (\epsilon \Delta)^{\frac{M}{2}} \sum_{u_1, \dots, u_M} \exp \left\{ - \sum_{i=1}^M (u_i u_{i+1} \ln \sqrt{\epsilon \Delta} - u_{i+1} \epsilon \mu E) \right\} \quad \text{avec} \quad u_{M+1} \equiv u_1 \\ &= (\epsilon \Delta)^{\frac{M}{2}} \sum_{\{u\}} \exp \left\{ K \sum_i u_i u_{i+1} + L \sum_i u_i \right\} \quad \text{où} \quad K = - \ln \sqrt{\epsilon \Delta}, \quad L = \epsilon \mu E. \end{aligned}$$

Nous trouvons la même expression que pour le modèle d'Ising à 1-dimension, équation (6.45), avec cependant une extension finie. Pour la molécule H_2^+ , qui est un système quantique de dimension 0, l'analogie classique est le modèle d'Ising à 1-dimension.

Système de N électrons avec un nombre fini d'états à une particule

Nous considérons un système électronique dans un espace de Hilbert fini, construit à partir de M états à une particule auxquels correspondent les opérateurs $a_1^\dagger, \dots, a_M^\dagger$ ($M > N$). Un déterminant de Slater dans cet espace peut toujours s'écrire

$$|\phi\rangle = c_1^\dagger \cdots c_N^\dagger |\emptyset\rangle$$

où les états à 1-particule c_i^\dagger sont des combinaisons linéaires des a_i^\dagger selon

$$c_i^\dagger = \sum_{j=1}^M \phi_{ji} a_j^\dagger.$$

ϕ_{ji} est une matrice de dimension $M \times N$ qui caractérise entièrement le déterminant $|\phi\rangle$, d'où l'usage du même symbole. Nous établissons ainsi une correspondance biunivoque entre l'ensemble des déterminants et un ensemble de matrices, ce qui nous permettra de travailler tantôt dans un ensemble tantôt dans l'autre. En particulier, on peut démontrer la relation

$$\langle \phi | \phi' \rangle = \det(\phi^\dagger \phi'), \quad (7.11)$$

où ϕ^\dagger dénote la matrice hermitienne conjuguée de ϕ . Comme ϕ est de dimension $M \times N$, ϕ^\dagger est de dimension $N \times M$ et $\phi^\dagger \phi'$ est une matrice carrée de dimension $N \times N$.

Soit un Hamiltonien général de la forme

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' = \sum_{ij}^M K_{ij} a_i^\dagger a_j + \sum_{ijkl}^M V_{ijkl} a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k. \quad (7.12)$$

Notre but est de calculer l'état fondamental à l'aide des formules (7.6) et (7.8) et d'une fonction d'essai $|\psi_T\rangle$ qui est un déterminant de Slater:

$$|0\rangle \propto \lim_{n \rightarrow \infty} (e^{-\epsilon \mathcal{H}})^n |\psi_T\rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} (e^{-\epsilon \mathcal{H}_0} e^{-\epsilon \mathcal{H}'})^n |\psi_T\rangle \quad (\epsilon \ll 1). \quad (7.13)$$

Comme l'énergie cinétique est un opérateur à un corps, elle transforme un déterminant en un autre déterminant. En effet, on peut montrer que

$$e^{-\epsilon \mathcal{H}_0} |\phi\rangle = |\phi'\rangle, \quad \text{où la matrice } \phi' = e^{-\epsilon K} \phi, \quad (7.14)$$

K étant la matrice $M \times M$ des coefficients K_{ij} de l'Hamiltonien. Il est donc facile de calculer $(e^{-\epsilon \mathcal{H}_0})^n |\psi_T\rangle$ puisqu'à chaque itération n , le nouvel état est encore un déterminant qui peut être représenté par une matrice $M \times N$. L'opérateur $e^{-\epsilon \mathcal{H}'}$, en revanche, n'a pas cette propriété: en général $e^{-\epsilon \mathcal{H}'} |\phi\rangle$ est une somme infinie de déterminants, $e^{-\epsilon \mathcal{H}'} |\phi\rangle = \sum_{\phi'} c(\phi') |\phi'\rangle$. Pour contourner ce problème, nous allons utiliser la transformation de Hubbard-Stratonovich et exprimer $e^{-\epsilon \mathcal{H}'}$ comme une intégrale sur des opérateurs à un corps.

En réorganisant la somme sur $ijkl$ dans l'équation (7.12), il est possible de réécrire \mathcal{H}' comme une somme de carrés d'opérateurs à un corps:

$$\mathcal{H}' = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^2 \quad \text{où} \quad \rho_{\alpha} = \sum_{ij}^M R_{ij}^{(\alpha)} a_i^\dagger a_j.$$

$R^{(\alpha)}$ est une matrice qui représente l'opérateur à un corps ρ_{α} , de même que la matrice K représente \mathcal{H}_0 . En utilisant la formule de Trotter et la transformation de Hubbard-Stratonovich,

nous avons

$$\begin{aligned} e^{-\epsilon\mathcal{H}} &= e^{-\epsilon\sum_{\alpha}\rho_{\alpha}^2} \approx \prod_{\alpha} e^{-\epsilon\rho_{\alpha}^2} = \prod_{\alpha} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx_{\alpha} e^{-\frac{1}{2}x_{\alpha}^2 + i\sqrt{2\epsilon}x_{\alpha}\rho_{\alpha}} \\ &= \int \prod_{\alpha} dx_{\alpha} \frac{e^{-\frac{1}{2}x_{\alpha}^2}}{\sqrt{2\pi}} e^{-\sum_{ij} M_{ij}(x_{\alpha})a_i^{\dagger}a_j} \quad \text{avec} \quad M_{ij}(x_{\alpha}) = -i\sqrt{2\epsilon}x_{\alpha}R_{ij}^{(\alpha)}. \end{aligned}$$

$e^{-\epsilon\mathcal{H}}$ s'exprime donc comme une intégrale multidimensionnelle sur des opérateurs à un corps qui chacun transforment un déterminant en un nouveau déterminant. En terme des matrices qui représentent les déterminants, nous avons la relation analogue à (7.14):

$$e^{-\sum_{ij} M_{ij}(x_{\alpha})a_i^{\dagger}a_j}|\phi\rangle = |\phi'\rangle \quad \text{où la matrice} \quad \phi' = e^{-M(x_{\alpha})}\phi.$$

En introduisant le vecteur $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_{\alpha}, \dots)$ et la fonction

$$P(\mathbf{x}) = \prod_{\alpha} \frac{e^{-\frac{1}{2}x_{\alpha}^2}}{\sqrt{2\pi}},$$

nous pouvons écrire:

$$e^{-\epsilon\mathcal{H}} = \int d\mathbf{x} P(\mathbf{x}) e^{-\epsilon\mathcal{H}_0} \prod_{\alpha} e^{-\sum_{ij} M_{ij}(x_{\alpha})a_i^{\dagger}a_j},$$

de sorte que $e^{-\epsilon\mathcal{H}}|\phi\rangle = |\phi'\rangle$ avec les matrices ϕ et ϕ' reliées par

$$\phi' = \int d\mathbf{x} P(\mathbf{x}) B(\mathbf{x}) \phi, \quad B(\mathbf{x}) = e^{-\epsilon K} \prod_{\alpha} e^{-M(x_{\alpha})}. \quad (7.15)$$

Par rapport à la situation de départ, nous avons obtenu une manière de calculer $e^{-\epsilon\mathcal{H}}|\psi_{\text{T}}\rangle$ qui ne disperse pas de façon incontrôlée dans tout l'espace de Hilbert, mais considère successivement ($\int d\mathbf{x}$) des déterminants bien définis représentés par les matrices $B(\mathbf{x})\phi$.

7.2.3 Calcul des valeurs moyennes

Supposons maintenant que \bar{n} est suffisamment grand pour que $(e^{-\epsilon\mathcal{H}})^{\bar{n}}|\psi_{\text{T}}\rangle = |0\rangle$ en accord avec (7.13). Pour calculer la valeur moyenne d'une observable \mathcal{A} dans l'état fondamental, $\langle\mathcal{A}\rangle = \langle 0|\mathcal{A}|0\rangle/\langle 0|0\rangle$, nous commençons par évaluer $\langle 0|0\rangle$:

$$\begin{aligned} \langle 0|0\rangle &= \langle\psi_{\text{T}}|(e^{-\epsilon\mathcal{H}})^{2\bar{n}}|\psi_{\text{T}}\rangle \\ &= \int d\mathbf{x}^{(1)} \dots d\mathbf{x}^{(2\bar{n})} P(\mathbf{x}^{(1)}) \dots P(\mathbf{x}^{(2\bar{n})}) \langle\psi_{\text{T}}| \left[\prod_{\ell=1}^{2\bar{n}} e^{-\epsilon\mathcal{H}_0} \prod_{\alpha} e^{-\sum_{ij} M_{ij}(x_{\alpha}^{(\ell)})a_i^{\dagger}a_j} \right] |\psi_{\text{T}}\rangle \\ &= \int d\mathbf{x}^{(1)} \dots d\mathbf{x}^{(2\bar{n})} P(\mathbf{x}^{(1)}) \dots P(\mathbf{x}^{(2\bar{n})}) \det \left\{ \psi_{\text{T}}^{\dagger} \left[\prod_{\ell=1}^{2\bar{n}} B(\mathbf{x}^{(\ell)}) \right] \psi_{\text{T}} \right\} \end{aligned}$$

en vertu de (7.11), où ψ_{T} est bien sûr la matrice représentant le déterminant $|\psi_{\text{T}}\rangle$. Comme $P(\mathbf{x})$ est défini positif et joue le rôle d'une probabilité, l'intégrale ci-dessus est du même type que l'intégrale (7.1) et peut donc se calculer par l'algorithme de Métropolis.

Le calcul de $\langle 0|\mathcal{A}|0\rangle$ procède de manière analogue, en représentant l'opérateur \mathcal{A} par sa matrice, $\mathcal{A} = \sum_{ij} A_{ij}a_i^{\dagger}a_j$, et on trouve

$$\langle 0|\mathcal{A}|0\rangle = \int d\mathbf{x}^{(1)} \dots d\mathbf{x}^{(2\bar{n})} P(\mathbf{x}^{(1)}) \dots P(\mathbf{x}^{(2\bar{n})}) \det \left\{ \psi_{\text{T}}^{\dagger} \left[\prod_{\ell=1}^{2\bar{n}} B(\mathbf{x}^{(\ell)}) \right] \mathcal{A} \psi_{\text{T}} \right\}$$

que l'on peut également calculer avec l'algorithme de Metropolis.

La méthode Monte-carlo permet aussi de calculer des moyennes thermodynamiques à température finie. Par exemple, la fonction de partition peut s'exprimer

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}} = \sum_n \langle \phi_n | e^{-\beta \mathcal{H}} | \phi_n \rangle = \sum_n \langle \phi_n | \left(e^{-\frac{\beta}{\bar{n}} \mathcal{H}} \right)^{\bar{n}} | \phi_n \rangle,$$

où la somme porte sur les déterminants de Slater $|\phi_n\rangle$ qui forment la base de l'espace de Hilbert. Cette expression a la même forme que celle qui donne $\langle 0|0\rangle$ et peut donc se calculer de la même manière, en remplaçant simplement ψ_T par ϕ_n et ϵ par β/\bar{n} dans la définition de $B(\mathbf{x})$:

$$Z = \sum_n \int d\mathbf{x}^{(1)} \dots d\mathbf{x}^{(\bar{n})} P(\mathbf{x}^{(1)}) \dots P(\mathbf{x}^{(\bar{n})}) \det \left\{ \phi_n^\dagger \left[\prod_{\ell=1}^{\bar{n}} B(\mathbf{x}^{(\ell)}) \right] \phi_n \right\}.$$

7.3 Méthode de Lanczos pour l'état fondamental

La méthode de Lanczos est une procédure au terme de laquelle on dispose d'un ensemble de vecteurs $|\psi_n\rangle$ orthogonaux et tels que dans la représentation $\{|\psi_n\rangle\}$ l'Hamiltonien est réel et tridiagonal, autrement dit

$$\langle \psi_n | \psi_{n'} \rangle = 0 \quad \text{si } n \neq n' \quad (7.16a)$$

$$\langle \psi_n | \mathcal{H} | \psi_{n'} \rangle = 0 \quad \text{si } |n - n'| > 1 \quad (7.16b)$$

$$\langle \psi_n | \mathcal{H} | \psi_{n-1} \rangle = \langle \psi_n | \psi_n \rangle \equiv b_n. \quad (7.16c)$$

Matriciellement, \mathcal{H} prend donc la forme

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} a_0 & b_1 & 0 & \dots & 0 \\ b_1 & a_1 & b_2 & & \\ 0 & b_2 & a_2 & \ddots & \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \\ 0 & & & & \end{pmatrix}. \quad (7.17)$$

L'algorithme débute avec un vecteur quelconque $|\psi_0\rangle$ que nous supposons non orthogonal à l'état fondamental $|0\rangle$: $\langle 0|\psi_0\rangle \neq 0$. A partir de $|\psi_0\rangle$, nous calculons un nouveau vecteur $|\psi_1\rangle$ selon

$$|\psi_1\rangle = \mathcal{H}|\psi_0\rangle - \frac{\langle \psi_0 | \mathcal{H} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} |\psi_0\rangle. \quad (7.18)$$

Nous vérifions facilement à partir de (7.18) que $\langle \psi_0 | \psi_1 \rangle = 0$ et que $b_1 = \langle \psi_1 | \mathcal{H} | \psi_0 \rangle = \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | \psi_1 \rangle &= \langle \psi_0 | \mathcal{H} | \psi_0 \rangle - \frac{\langle \psi_0 | \mathcal{H} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = 0 \\ \langle \psi_1 | \mathcal{H} | \psi_0 \rangle &= \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle + \frac{\langle \psi_0 | \mathcal{H} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} \langle \psi_1 | \psi_0 \rangle = \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle. \end{aligned}$$

L'algorithme se poursuit pour $n \geq 1$ selon

$$\boxed{|\psi_{n+1}\rangle = \mathcal{H}|\psi_n\rangle - \frac{\langle \psi_n | \mathcal{H} | \psi_n \rangle}{\langle \psi_n | \psi_n \rangle} |\psi_n\rangle - \frac{\langle \psi_n | \psi_n \rangle}{\langle \psi_{n-1} | \psi_{n-1} \rangle} |\psi_{n-1}\rangle.} \quad (7.19)$$

Vérifions d'abord que $|\psi_2\rangle$ est orthogonal à $|\psi_0\rangle$ et $|\psi_1\rangle$:

$$\begin{aligned}\langle\psi_0|\psi_2\rangle &= \langle\psi_0|\mathcal{H}|\psi_1\rangle - \frac{\langle\psi_1|\mathcal{H}|\psi_1\rangle}{\langle\psi_1|\psi_1\rangle} \langle\psi_0|\psi_1\rangle - \frac{\langle\psi_1|\psi_1\rangle}{\langle\psi_0|\psi_0\rangle} \langle\psi_0|\psi_0\rangle \\ &= \langle\psi_0|\mathcal{H}|\psi_1\rangle - \langle\psi_1|\psi_1\rangle = 0 \\ \langle\psi_1|\psi_2\rangle &= \langle\psi_1|\mathcal{H}|\psi_1\rangle - \frac{\langle\psi_1|\mathcal{H}|\psi_1\rangle}{\langle\psi_1|\psi_1\rangle} \langle\psi_1|\psi_1\rangle - \frac{\langle\psi_1|\psi_1\rangle}{\langle\psi_0|\psi_0\rangle} \langle\psi_1|\psi_0\rangle \\ &= \langle\psi_1|\mathcal{H}|\psi_1\rangle - \langle\psi_1|\mathcal{H}|\psi_1\rangle = 0.\end{aligned}$$

Nous devons ensuite montrer que $\langle\psi_2|\mathcal{H}|\psi_0\rangle = 0$ et que $b_2 = \langle\psi_2|\mathcal{H}|\psi_1\rangle = \langle\psi_2|\psi_2\rangle$; en utilisant (7.18) puis (7.19)

$$\begin{aligned}\langle\psi_2|\mathcal{H}|\psi_0\rangle &= \langle\psi_2|\psi_1\rangle + \frac{\langle\psi_0|\mathcal{H}|\psi_0\rangle}{\langle\psi_0|\psi_0\rangle} \langle\psi_2|\psi_0\rangle = 0 \\ \langle\psi_2|\mathcal{H}|\psi_1\rangle &= \langle\psi_2|\psi_2\rangle + \frac{\langle\psi_1|\mathcal{H}|\psi_1\rangle}{\langle\psi_1|\psi_1\rangle} \langle\psi_2|\psi_1\rangle + \frac{\langle\psi_1|\psi_1\rangle}{\langle\psi_0|\psi_0\rangle} \langle\psi_2|\psi_0\rangle = \langle\psi_2|\psi_2\rangle.\end{aligned}$$

Nous avons donc montré que les conditions (7.16) sont vérifiées pour $n \leq 1$. Nous allons maintenant montrer que si elles sont vérifiées pour $\ell \leq n$, alors elles le sont aussi pour $n+1$, ce qui prouve les relations (7.16) pour tout n par récurrence. Calculons $\langle\psi_\ell|\psi_{n+1}\rangle$ pour $\ell \leq n$: avec (7.19), nous trouvons

$$\langle\psi_\ell|\psi_{n+1}\rangle = \langle\psi_\ell|\mathcal{H}|\psi_n\rangle - \frac{\langle\psi_n|\mathcal{H}|\psi_n\rangle}{\langle\psi_n|\psi_n\rangle} \langle\psi_\ell|\psi_n\rangle - \frac{\langle\psi_n|\psi_n\rangle}{\langle\psi_{n-1}|\psi_{n-1}\rangle} \langle\psi_\ell|\psi_{n-1}\rangle.$$

Comme (7.16) est supposé valide pour $\ell \leq n$, nous avons $\langle\psi_\ell|\psi_n\rangle = \delta_{\ell n} \langle\psi_n|\psi_n\rangle$ et $\langle\psi_\ell|\psi_{n-1}\rangle = \delta_{\ell, n-1} \langle\psi_{n-1}|\psi_{n-1}\rangle$. Il vient donc

$$\langle\psi_\ell|\psi_{n+1}\rangle = \langle\psi_\ell|\mathcal{H}|\psi_n\rangle - \delta_{\ell n} \langle\psi_n|\mathcal{H}|\psi_n\rangle - \delta_{\ell, n-1} \langle\psi_n|\psi_n\rangle.$$

Si $\ell < n-1$, nous avons clairement $\langle\psi_\ell|\psi_{n+1}\rangle = \langle\psi_\ell|\mathcal{H}|\psi_n\rangle = 0$ car (7.16) est supposé vrai pour $\ell \leq n$. Si $\ell = n-1$, nous trouvons pour la même raison $\langle\psi_\ell|\psi_{n+1}\rangle = \langle\psi_{n-1}|\mathcal{H}|\psi_n\rangle - \langle\psi_n|\psi_n\rangle = 0$. Finalement, si $\ell = n$, $\langle\psi_\ell|\psi_{n+1}\rangle = \langle\psi_n|\mathcal{H}|\psi_n\rangle - \langle\psi_n|\mathcal{H}|\psi_n\rangle = 0$. Nous avons donc montré que le vecteur $|\psi_{n+1}\rangle$ défini par (7.19) est orthogonal à tous les précédents. Calculons à présent $\langle\psi_{n+1}|\mathcal{H}|\psi_\ell\rangle$ pour $\ell \leq n$. Nous avons pour $|\psi_{\ell+1}\rangle$:

$$|\psi_{\ell+1}\rangle = \mathcal{H}|\psi_\ell\rangle - \frac{\langle\psi_\ell|\mathcal{H}|\psi_\ell\rangle}{\langle\psi_\ell|\psi_\ell\rangle} |\psi_\ell\rangle - \frac{\langle\psi_\ell|\psi_\ell\rangle}{\langle\psi_{\ell-1}|\psi_{\ell-1}\rangle} |\psi_{\ell-1}\rangle,$$

et donc

$$\begin{aligned}\langle\psi_{n+1}|\mathcal{H}|\psi_\ell\rangle &= \langle\psi_{n+1}|\psi_{\ell+1}\rangle + \frac{\langle\psi_\ell|\mathcal{H}|\psi_\ell\rangle}{\langle\psi_\ell|\psi_\ell\rangle} \langle\psi_{n+1}|\psi_\ell\rangle + \frac{\langle\psi_\ell|\psi_\ell\rangle}{\langle\psi_{\ell-1}|\psi_{\ell-1}\rangle} \langle\psi_{n+1}|\psi_{\ell-1}\rangle \\ &= \langle\psi_{n+1}|\psi_{\ell+1}\rangle = \delta_{\ell n} \langle\psi_{n+1}|\psi_{n+1}\rangle,\end{aligned}$$

ce qui achève la démonstration.

Itérons l'algorithme de Lanczos jusqu'à $n = M$. Nous trouvons alors une matrice $M \times M$ tridiagonale qui représente \mathcal{H} dans une partie finie de l'espace de Hilbert. Une telle matrice est assez facile à diagonaliser numériquement en utilisant des routines optimisées pour cette tâche. Après diagonalisation, nous trouvons l'état fondamental (de dimension M) $|\psi_0^{(1)}\rangle$, d'énergie $E_0^{(1)}$, de la matrice $M \times M$. Nous pouvons alors prolonger $|\psi_0^{(1)}\rangle$ de manière quelconque hors du sous-espace $M \times M$ et recommencer l'algorithme de Lanczos avec $|\psi_0^{(1)}\rangle$ comme état initial. On obtient alors un $|\psi_0^{(2)}\rangle$ et un $E_0^{(2)} < E_0^{(1)}$. En procédant ainsi un grand nombre de fois, il est

possible de montrer que l'on converge vers l'état fondamental. Par contre, la dernière matrice obtenue ne donne pas les états excités. Pour les trouver, il faut calculer des états de base de l'espace de Hilbert orthogonaux à $|0\rangle$ et recommencer la procédure dans le nouvel espace de Hilbert qui compte une dimension de moins. Lorsqu'il y a convergence, nous avons trouvé le premier état excité.

Ce calcul semble assez simple. Malheureusement, il se heurte au problème déjà souvent rencontré, à savoir la taille de l'espace de Hilbert qu'il faut pour représenter l'état $|0\rangle$. Pour illustrer cela, considérons le modèle de Hubbard à 2-dimensions sur un réseau fini $N \times N$. L'Hamiltonien de Hubbard, que nous avons déjà mentionné [équation (6.30)], s'écrit

$$\mathcal{H}_{\text{Hubbard}} = \sum_{\langle ij \rangle \sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

Sur chaque site, il y a 4 états possibles: inoccupé, occupé par un électron avec spin up, occupé par un électron avec spin down et occupé par deux électrons. Pour un réseau de N^2 sites, il y a donc 4^{N^2} états. Si $N = 10$, nous avons besoin de $4^{100} \approx 10^{60}$ coefficients pour décrire un état du système. Dans un ordinateur, il y a une limite entre 10^7 et 10^8 coefficients. L'algorithme de Lanczos, qui semble à première vue une méthode absolue pour trouver l'état fondamental, rencontre les mêmes limitations fondamentales que les autres méthodes: la grandeur immense de l'espace de Hilbert considéré.

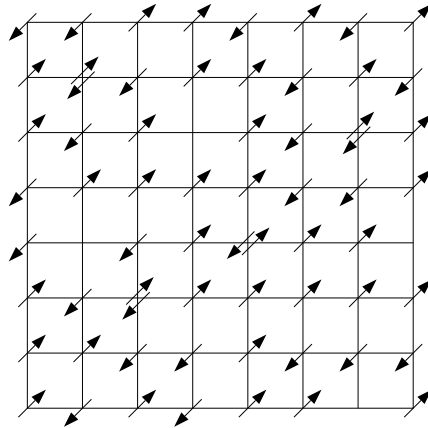


FIG. 7.3 – *Modèle de Hubbard à 2-dimensions.*

CHAPITRE 8

Effet Hall quantique

Un des exemples les plus célèbres de système fortement corrélé est l'effet Hall quantique fractionnaire, déjà décrit dans le Chapitre 5 (p. 95).

8.1 Effet Hall classique

L'effet Hall usuel se manifeste lorsqu'on fait passer un courant $\mathbf{j} = (j_x, 0, 0)$ à travers un métal plongé dans un champ magnétique $\mathbf{B} = (0, 0, B)$: les charges sont déviées par le champ \mathbf{B} vers les bords de l'échantillon et donnent lieu à un champ électrique transverse E_y qui contrebalance l'effet de \mathbf{B} . A l'équilibre, nous avons

$$eE_y = e(\mathbf{v} \wedge \mathbf{B})_y = e \left(\frac{\mathbf{j}}{ne} \wedge \mathbf{B} \right)_y = \frac{1}{n} j_x B$$

où e est la charge des porteurs et n leur densité. Le *coefficient de Hall* R est donné par

$$R \equiv \frac{E_y}{j_x B} = \frac{1}{ne},$$

et sa mesure permet de déterminer le signe de la charge des porteurs (électrons ou trous).

8.2 Rappel: les niveaux de Landau

Dans un champ magnétique uniforme $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, les niveaux électroniques dans un cube de côté L sont caractérisés par trois nombres quantiques k_z , k_y et ν définis de la manière suivante: $k_z = n \frac{2\pi}{L}$ décrit la propagation libre le long de l'axe z ; $k_y = m \frac{2\pi}{L}$ est lié à la composante x du centre de gravité \mathbf{x}_0 de l'orbite électronique selon

$$x_0 = -\frac{\hbar k_y}{m\omega_c}, \quad \omega_c = \frac{eB}{m}$$

avec ω_c la fréquence cyclotronique; ν est un entier qui indice les niveaux de Landau:

$$\varepsilon(k_z, k_y, \nu) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + (\nu + \frac{1}{2})\hbar\omega_c. \quad (8.1)$$

Le fait que x_0 doit se trouver entre 0 et L entraîne que le nombre de k_y différents est limité. La dégénérescence N_0 d'un niveau avec ν et k_z fixés est ainsi donnée par le nombre de valeurs possibles de k_y et vaut

$$N_0 = \frac{\Phi}{\Phi_0}, \quad \Phi_0 = \frac{h}{e} \quad (8.2)$$

où Φ est le flux total du champ magnétique à travers l'échantillon et Φ_0 est le *quantum de flux*. On observe qu'on peut aussi écrire pour un système 2D (voir plus bas), avec $n = N/S$ et $\Phi = BS$

$$\sigma_{xy} \equiv \frac{j_x}{E_y} = \frac{en}{B} = \frac{e^2 N}{h S B} = \frac{e^2 N}{h \Phi} = \frac{e^2 N}{h N_0} \equiv \frac{e^2}{h} \bar{\nu} \quad (8.3)$$

avec $\bar{\nu}$ le nombre de particules divisé par le nombre de quanta de flux et $e^2/h = 1/R_H$ le *quantum de conductance*. Lorsque les électrons occupent complètement un certain nombre de niveaux de Landau, $\bar{\nu}$ est entier et $\bar{\nu} = \nu + 1$.

Lorsque le champ magnétique augmente, ω_c et N_0 augmentent. Pour un k_z déterminé (par exemple $k_z = 0$), les niveaux de Landau sont de plus en plus espacés, et chacun peut être occupé par un nombre de plus en plus grand d'électrons.

Comme expliqué dans le Chapitre 5, l'effet Hall quantique entier apparaît dans des systèmes 2D, qui se trouvent à des interfaces entre deux semiconducteurs, par exemple Si/SiO₂. Dans un système 2D, $k_z = 0$ et les niveaux d'énergie sont

$$\varepsilon(k_y, \nu) = (\nu + \frac{1}{2})\hbar\omega_c.$$

On peut se représenter ces niveaux par des cercles concentriques séparés de $\hbar\omega_c$; chaque cercle est occupé par N_0 électrons et le niveau de Fermi sépare les cercles occupés des cercles inoccupés.

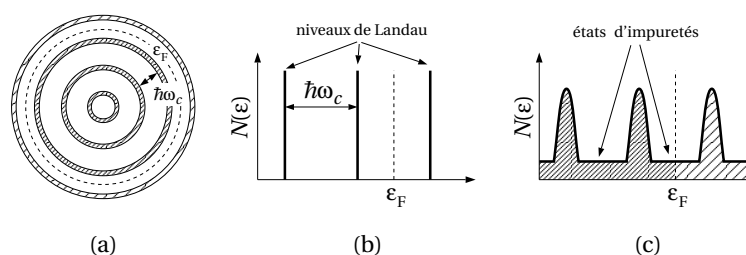


FIG. 8.1 – (a) Représentation schématisée des niveaux de Landau à deux dimensions. (b) Densité d'états dans le cas idéal et (c) en présence d'impuretés.

Lorsque le champ B augmente, le niveau occupé le plus haut se vide graduellement, parce que N_0 augmente et les niveaux inférieurs peuvent donc accommoder plus d'électrons.

8.3 Effet Hall quantique entier

La première observation de l'effet Hall quantique entier a été faite par Klitzing *et al.* en 1980. Sur la figure 8.2, on voit les potentiels transverse et longitudinal mesurés en fonction de B . V_y est relié à E_y qui vaut $E_y = j_x(h/e^2)\frac{1}{\bar{\nu}}$ d'après (8.3). En fonction de B , on observe des plateaux correspondant à des valeurs entières de $\bar{\nu}$, alors que d'après la théorie classique, E_y est simplement proportionnel à B .

L'explication de cet effet a été donnée assez rapidement, et invoque la présence d'états électroniques liés à des impuretés. La densité d'états se présente comme sur la figure 8.1(b,c). Lorsque le champ B augmente, l'un des niveaux devient complètement vide; ensuite, sur une certaine plage de B , ce sont les états liés aux impuretés et non les niveaux de Landau qui se vident progressivement, d'où les plateaux dans E_y (ou σ_{xy}). En effet, de façon purement qualitative, on peut dire que les propriétés de conduction ne dépendent pas des électrons liés aux impuretés, mais uniquement de ceux situés sur les niveaux de Landau: aussi longtemps que

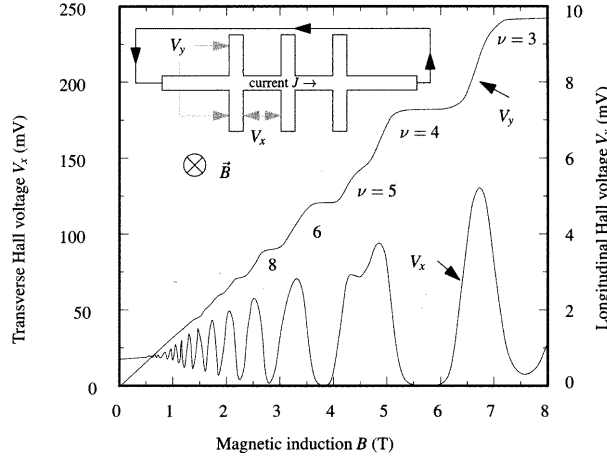


FIG. 8.2 – Mesure des champs électriques transverse et longitudinal en fonction du champ magnétique (dans cette figure la coordonnée x est appelée transverse, contrairement au texte).

le nombre d'électrons dans les niveaux de Landau reste constant, ces propriétés changent donc peu.

Il existe un argument un peu plus quantitatif dû à Streda (1982). Considérons un contour \mathcal{C} qui entoure entièrement le système 2D. Si B change, le flux Φ à l'intérieur du contour va changer aussi et on a

$$\oint_{\mathcal{C}} \mathbf{E} \cdot d\ell = -\frac{\partial \Phi}{\partial t}.$$

Le courant j_{\perp} normal au contour est donné par $j_{\perp} = \sigma_{xy} E_{\parallel}$, où E_{\parallel} est la composante de \mathbf{E} parallèle au contour en un point donné. On a alors

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \oint_{\mathcal{C}} E_{\parallel} d\ell = \frac{1}{\sigma_{xy}} \oint_{\mathcal{C}} j_{\perp} d\ell = \frac{1}{\sigma_{xy}} \left(-\frac{\partial Q}{\partial t} \right)$$

avec Q la charge totale dans le système. On en tire

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \sigma_{xy} \frac{\partial \Phi}{\partial t}, \quad \sigma_{xy} = \frac{\partial Q}{\partial \Phi}.$$

D'autre part, si ν niveaux de Landau sont occupés, alors la charge totale dans ces niveaux est $Q = e\nu N_0 = e\nu\Phi/\Phi_0$, de sorte que $\partial Q/\partial \Phi = e\nu/\Phi_0$ et

$$\sigma_{xy} = \frac{e\nu}{\Phi_0} = \nu \frac{e^2}{h} = \frac{\nu}{R_H}. \quad (8.4)$$

Reste à comprendre pourquoi ces arguments, qui sont valables pour des électrons libres puisqu'ils utilisent notamment le concept de niveaux de Landau et le nombre d'électrons qu'il contiennent, restent valables pour des électrons en interaction.

La raison pour laquelle la résistance parallèle au courant $\rho_{xx} \approx 0$ lorsque σ_{xy} est sur un plateau est plus compliquée, et difficile à expliquer en termes simples. On dit parfois que l'état fondamental est un état cohérent avec gap, analogue à un état supraconducteur. Pour expliquer $\rho_{xx} \approx 0$, il faut cependant tenir compte des états de bord ("edge states", voir p. 153). Bien que petite, la résistance ρ_{xx} est néanmoins finie: expérimentalement, un courant dans un anneau persiste environ 10^3 secondes dans les meilleurs cas.

8.4 Effet Hall quantique fractionnaire

L'explication de l'effet Hall quantique entier dépend de manière cruciale de l'existence de désordre ou d'impuretés. Il était donc naturel de tenter de mesurer cet effet dans des cristaux de plus en plus purs. Tsui *et al.* en 1982 produirent des échantillons de GaAs/AlGaAs pour lesquels le libre parcours moyen des électrons était beaucoup plus élevé que dans les échantillons de Klitzing. Le résultat ne fut pas une disparition des plateaux, mais au contraire l'apparition de nouveaux plateaux, à des valeurs fractionnaires de ν , $\nu = p/q$, où q est impair.

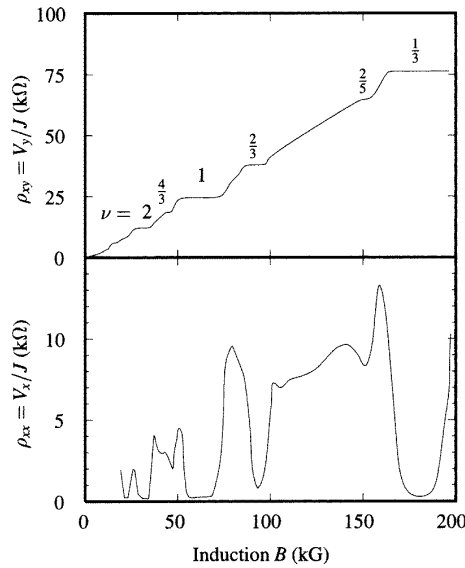


FIG. 8.3 – Effet Hall quantique fractionnaire dans des hétérojonctions GaAs/AlGaAs.

Puisque $\nu = 1$ dans (8.4) correspond au premier niveau de Landau complètement occupé, un ν fractionnaire correspond intuitivement à une occupation partielle de ce premier niveau. En fait, si un seul niveau est occupé, on peut définir ν comme le taux d'occupation :

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{\text{nombre d'électrons}}{\text{nombre d'états}} = \frac{\text{nombre d'électrons}}{\Phi/\Phi_0} \\ &= \frac{\text{nombre d'électrons}}{\text{nombre de quanta de flux dans l'échantillon}}. \end{aligned} \quad (8.5)$$

Si le niveau le plus bas est entièrement occupé, $\nu = 1$ et donc le nombre d'électrons est égal au nombre de quanta de flux qui traverse le système.

Il s'est avéré que dans la solution de ce problème, l'interaction de Coulomb entre les électrons joue un rôle essentiel et que l'on a un système fortement corrélé, dont l'état fondamental et les états excités sont totalement différents de ceux des électrons libres. La solution a été apportée par Laughlin, qui a littéralement deviné la forme de la fonction d'onde de l'état fondamental.

8.4.1 La fonction d'onde de Laughlin

En considérant l'équation (8.5), on voit que pour tous les $\nu < 1$, on a affaire à une occupation partielle du niveau de Landau le plus bas. En fait, Laughlin a tout d'abord considéré le cas $\nu = \frac{1}{3}$. Il faut aussi voir que pour les champs B très élevés considérés ici, l'interaction de Coulomb est petite par rapport à l'interaction magnétique. En effet, dans un système bidimensionnel, la

distance typique entre deux électrons est $r_0 = 1/\sqrt{n} = \sqrt{\hbar/eB}$, en supposant $N = N_0 = \Phi/\Phi_0$. Ainsi, le rapport entre les énergies coulombienne et magnétique est

$$\frac{e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon r_0)}{\hbar\omega_c} = \frac{e^2\sqrt{eB}m^*}{4\pi\epsilon_0\epsilon\sqrt{\hbar}eB} = \frac{1}{\epsilon} \frac{m^*}{m} \frac{m}{2\epsilon_0} \left(\frac{e}{\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{B}} = \frac{1}{\epsilon} \frac{m^*}{m} \frac{193}{\sqrt{B/\text{Tesla}}}.$$

Pour le GaAs, $\epsilon = 12.5$, $m^*/m = 0.067$, et on obtient un rapport de l'ordre de $1/\sqrt{B}$ (B en Tesla, 1 T=10 kG), qui montre que l'énergie magnétique domine pour des champs supérieurs à quelques Tesla. Ceci implique que l'interaction de Coulomb n'a pas pour effet de faire intervenir des états provenant de niveaux de Landau supérieurs. Tout se joue dans un seul niveau de Landau.

Considérons tout d'abord des électrons libres. Dans la jauge symétrique, $\mathbf{A} = \frac{B}{2}(y, -x, 0)$, l'équation de Schrödinger s'écrit

$$\frac{1}{2m} \left[\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - e \frac{B}{2} y \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} + e \frac{B}{2} x \right)^2 \right] \psi = \varepsilon \psi.$$

Définissons la longueur magnétique

$$\ell_B = \sqrt{\frac{2\hbar}{eB}} \quad (8.6)$$

et les nouvelles variables $\tilde{x} = x/\ell_B$, $\tilde{y} = y/\ell_B$. L'équation de Schrödinger devient

$$\frac{\hbar\omega_c}{4} \left[\left(-i \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} - \tilde{y} \right)^2 + \left(-i \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} + \tilde{x} \right)^2 \right] \psi = \varepsilon \psi.$$

Si nous définissons encore

$$z = \tilde{x} + i\tilde{y}, \quad \bar{z} = \tilde{x} - i\tilde{y} \quad \text{et} \quad \psi(z, \bar{z}) = e^{-\frac{1}{2}|z|^2} \phi(z, \bar{z}),$$

alors nous trouvons l'équation suivante pour ϕ :

$$\hbar\omega_c \left(\frac{\partial \phi}{\partial \bar{z}} \bar{z} - \frac{\partial^2 \phi}{\partial z \partial \bar{z}} + \frac{1}{2} \phi \right) = \varepsilon \phi.$$

En supposant que $\phi(z, \bar{z}) \equiv f(z)$, où $f(z)$ est une fonction analytique quelconque de z , nous obtenons une classe de fonctions qui vérifient l'équation de Schrödinger avec l'énergie $\varepsilon = \frac{1}{2}\hbar\omega_c$, car $\partial \phi / \partial \bar{z} = 0$, et qui correspondent donc au premier niveau de Landau. Nous allons donc considérer des fonctions à une particule de la forme

$$\psi_m(z, \bar{z}) = f_m(z) e^{-\frac{1}{2}|z|^2},$$

où les $f_m(z)$ sont linéairement indépendantes. Pour construire une fonction d'onde à N particules à partir de ces fonctions propres, il suffit de considérer une fonction de N variables

$$\Psi = F(z_0, \dots, z_{N-1}) e^{-\frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N-1} |z_i|^2}$$

telle que F soit antisymétrique et construite à partir des fonctions $f_m(z)$. Si nous choisissons par exemple $f_m(z) = \sqrt{N_m} z^m$, nous obtenons des états

$$\psi_m(z, \bar{z}) = \sqrt{N_m} z^m e^{-\frac{1}{2}|z|^2}$$

qui ont une allure d'anneau, avec un maximum de $|\psi_m|$ pour $d/d|z|(m \ln |z| - \frac{1}{2}|z|^2) = 0$, c'est-à-dire $|z| = \sqrt{m}$. En terme des unités initiales, le maximum se trouve en

$$r_m = \sqrt{m} \ell_B.$$

La fonction d'onde est très piquée autour de r_m , surtout si m est grand, et l'anneau de l'état m enclôt une surface

$$\pi r_m^2 = \pi m \ell_B^2 = m \frac{2\pi\hbar}{eB} = m \frac{\Phi_0}{B}.$$

Si nous construisons le déterminant à partir des N fonctions

$$z^0, z^1, z^2, \dots, z^{N-1},$$

nous voyons que la plus étendue de ces fonctions recouvre la surface totale du système si $N = N_0 = \Phi/\Phi_0$:

$$\pi r_{N-1}^2 = (N-1) \frac{\Phi_0}{B} = (N-1) \frac{\Phi_0}{\Phi} S = \frac{N-1}{N} S \approx S.$$

On peut alors écrire pour ψ le déterminant:

$$\Psi = \begin{vmatrix} 1 & 1 & \cdots & 1 \\ z_0 & z_1 & \cdots & z_{N-1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ z_0^{N-1} & z_1^{N-1} & \cdots & z_{N-1}^{N-1} \end{vmatrix} e^{-\frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N-1} |z_i|^2},$$

et on peut montrer que cette fonction peut également s'écrire

$$\Psi = \prod_{i < j}^{N-1} (z_i - z_j) e^{-\frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N-1} |z_i|^2}, \quad (8.7)$$

ce qui peut être démontré de la manière suivante: un déterminant ne change pas de valeur si on remplace une colonne par la soustraction de cette colonne par une autre. Soustrayons par exemple la colonne 2 de la colonne 1. Tous les éléments de la colonne 1 peuvent alors s'écrire $z_0^m - z_1^m = (z_0 - z_1)P(z_0, z_1)$ où P est un polynôme. Ceci montre que $(z_0 - z_1)$ peut être factorisé du déterminant et il en va de même pour tous les $(z_i - z_j)$ avec $i \neq j$. Il s'en suit que (8.7) est correct, puisqu'il a la bonne factorisation et le bon degré.

La propriété fondamentale de la fonction (8.7) est qu'elle est "incompressible". On ne peut pas polariser un déterminant fait avec toutes les fonctions d'onde possibles. C'est l'équivalent d'une bande pleine (isolant) ou plutôt d'un supraconducteur. Cette fonction reflète aussi manifestement le principe de Pauli, puisqu'elle est nulle pour $z_i = z_j$ pour tout $i \neq j$.

Lorsque le premier niveau de Landau n'est que partiellement occupé ($N < N_0$), il faut en principe considérer un très grand nombre de déterminants différents que l'on peut former avec N fonctions à choisir parmi les N_0 de la base, ce qui fait $N_0!/[N!(N_0-N)!]$; le problème devient impraticable. L'idée géniale de Laughlin a été d'essayer la fonction

$$\Psi = \prod_{i < j}^{N-1} (z_i - z_j)^3 e^{-\frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N-1} |z_i|^2}. \quad (8.8)$$

On peut voir tout de suite que cette fonction correspond à un facteur de remplissage de $\frac{1}{3}$ du premier niveau de Landau. En effet, le maximum de la fonction "à une particule" la plus étendue obtenue en posant tous les z_i sauf un à zéro se trouve à $|z| = \sqrt{3N}$ ou $r = \sqrt{3N} \ell_B$ et cette fonction recouvre donc une surface $\pi r^2 = 3(N/N_0)S$. Comme cette surface doit être égale à S , on voit que

$$\nu = \frac{N}{N_0} = \frac{1}{3}.$$

On peut montrer en outre que cette fonction est aussi "incompressible". On voit par ailleurs qu'elle obéit à une version renforcée du principe de Pauli: les électrons s'évitent d'avantage —

avec un facteur $(z_i - z_j)^3$ — que si seul le principe de Pauli était à l'œuvre: cette propriété imite les corrélations et réduit les effets coulombiens.

La découverte de Laughlin aurait pu s'arrêter là. En fait, il s'est avéré que son travail a ouvert un champ extrêmement riche de découvertes à la fois expérimentales et théoriques. En fait, il a contribué au développement des connaissances sur un nouvel état de la matière.

8.4.2 Effet Aharonov-Bohm

En 1959, Aharonov et Bohm ont prédit un effet paradoxal: la connaissance du champ \mathbf{B} dans l'espace où se trouvent des électrons libres ne suffit pas à déterminer leurs propriétés; il faut en fait connaître \mathbf{A} et il se peut que les propriétés électroniques soient modifiées si $\mathbf{A} \neq 0$, même si $\mathbf{B} = 0$.

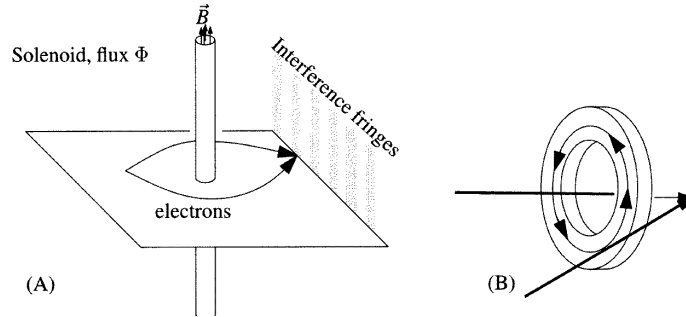


FIG. 8.4 – Effet Aharonov-Bohm.

Aharonov et Bohm ont examiné une situation dans laquelle des électrons libres se meuvent dans une région de l'espace occupée le long de l'axe z au point $x = y = 0$ par un solénoïde impénétrable dans lequel se trouve un champ \mathbf{B} uniforme (figure 8.4). Dans ce cas, $\mathbf{B} = 0$ dans tout l'espace occupé par les électrons. Par contre, on a $\mathbf{A} \neq 0$ car

$$\int_{\mathcal{F}} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \int_{\mathcal{S}} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{s} = \Phi$$

pour tout contour fermé \mathcal{F} renfermant une surface \mathcal{S} . Ceci implique que par exemple (à une transformation de jauge près) $A_\varphi = \Phi/2\pi r$, $A_r = A_z = 0$. Les électrons en présence de ce tube de flux obéissent à l'équation de Schrödinger:

$$\frac{1}{2m} [-i\hbar\nabla - e\mathbf{A}(\mathbf{r})]^2 \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}),$$

qui a pour solution

$$\psi(\mathbf{r}) \sim \exp \left\{ i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \frac{ie}{\hbar} \int^{\mathbf{r}} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} \right\}.$$

Ceci veut dire qu'un électron faisant un tour complet autour du tube de flux acquiert une phase

$$\frac{e}{\hbar} \int_{\mathcal{F}} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = 2\pi \frac{e}{\hbar} \Phi = 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}$$

et peut donc interférer avec lui-même, sauf si $\Phi = n\Phi_0$ avec n entier.¹

1. En fait, le vrai "quantum de flux" correspondant au plus petit flux fini qu'il est possible de réaliser n'est pas h/e mais $h/2e$ et correspond donc à $\Phi_0/2$. Il peut donc exister un flux $\Phi = n\Phi_0$ avec n demi entier.

Cet effet a effectivement été testé expérimentalement. Il n'est pas possible de fabriquer un solénoïde infiniment long, mais l'expérience a été faite avec un petit aimant de forme toroïdale dans lequel on règle le courant pour que $\Phi = \frac{n}{2}\Phi_0$ (figure 8.4). Si $n = 0$, il n'y a pas d'interférence (figure 8.5(A)); si $n = 1$, il y a une interférence de π et les électrons qui passent à l'intérieur de l'aimant sont déphasés d'une demi longueur d'onde par rapport à ceux qui passent à l'extérieur (figure 8.5(B)).

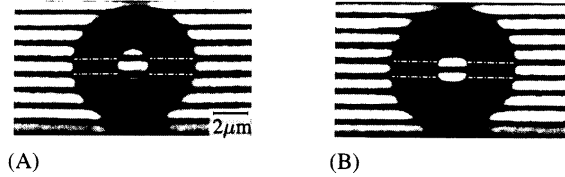


FIG. 8.5 – Vérification expérimentale de l'effet Aharonov-Bohm.

L'effet Aharonov-Bohm met en évidence le fait que le comportement des électrons dépend de la topologie de l'espace dans lequel ils se meuvent. Un espace d'où l'axe z est exclu n'a pas la même topologie qu'un espace normal: on ne peut pas contracter n'importe quelle courbe fermée en un seul point.

8.4.3 Charges fractionnaires

La géométrie de l'effet Aharonov-Bohm a été utilisée par Laughlin pour montrer que les excitations d'un système à effet Hall quantique fractionnaire ont une charge fractionnaire. Le raisonnement est le suivant. On imagine un solénoïde qui traverse perpendiculairement le gaz d'électrons bidimensionnel et on augmente le flux de 0 jusqu'à Φ_0 . Pour cette valeur de Φ_0 , le déphasage pour une électron qui tourne autour du solénoïde est de 2π , et donc le système se trouve dans un état propre. Cet état propre ne peut pas être l'état fondamental, car l'instauration du flux chasse de la charge hors du système; c'est donc un état excité. On a pour la charge q_0 dans cet état, en suivant le même raisonnement qu'à la page 147,

$$\frac{\partial Q}{\partial \Phi} = \frac{e\bar{\nu}}{\Phi_0} \implies q_0 = \bar{\nu}e$$

où $\bar{\nu} = \frac{1}{3}, \frac{1}{5}, \dots$. Le fait que les états excités soient caractérisés par une charge fractionnaire a été vérifié expérimentalement par Saminadayar *et al.* en 1997, en mesurant le bruit de grenaille ("shot noise") que l'on observe dans tout transport de courant. Le bruit de grenaille est proportionnel à la charge qui transporte le courant et les mesures ont mis en évidence une charge $q_0 = e/3$.

8.4.4 Ordre topologique

La forme très particulière de l'état fondamental dans les systèmes à effet Hall quantique et la nature remarquable des excitations ont amené les physiciens à concevoir des théories très élégantes qui suggèrent fortement que l'on a affaire à un nouvel état de la matière, un état liquide quantique caractérisé par un ordre topologique.

L'ordre topologique est défini initialement sur la base d'un raisonnement semblable à l'effet Aharonov-Bohm. Deux particules quantiques peuvent être caractérisées par leurs positions $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\}$. Si on élimine le point $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ pour tenir compte du principe de Pauli, on obtient

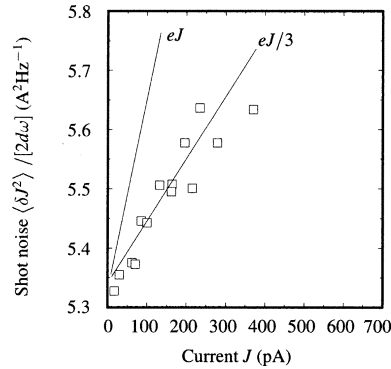


FIG. 8.6 – Bruit de grenaille dans un gaz d'électrons 2D pour un champ magnétique correspondant au plateau $\nu = \frac{1}{3}$.

un espace qui n'est pas simplement connexe. On peut définir les espaces \mathcal{V}_+ (position du centre de masse) et \mathcal{V}_- (position relative),

$$\mathcal{V}_+ = \{\mathbf{r}_+ = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)\}, \quad \mathcal{V}_- = \{\mathbf{r}_- = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\}.$$

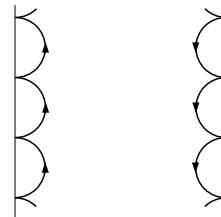
L'espace \mathcal{V}_- n'est pas simplement connexe: dans l'espace \mathcal{V}_- , si l'on va du point r_- au point $-r_-$ (échange des deux particules), la fonction d'onde d'une paire de bosons ne change pas, mais celle d'une paire de fermions change de signe. La phase ϑ de la fonction d'onde $|\psi|e^{i\vartheta}$ change donc de la manière suivante:

$$\vartheta = 2\pi \quad (\text{bosons}), \quad \vartheta = \pi \quad (\text{fermions}).$$

Dans les systèmes à effet Hall quantique fractionnaire, sur le plateau $\nu = \frac{1}{3}$, la fonction d'onde change de $\vartheta = \frac{1}{3}\pi$. Ceci montre que la fonction d'onde obéit à une statistique anormale et décrit des particules qui ne sont ni des bosons ni des fermions, et portent par ailleurs une charge fractionnaire. On appelle ces particules des *anyons*. La notion d'ordre topologique et d'anyon joue un rôle important dans l'explication de l'effet Hall quantique fractionnaire.

8.4.5 Etats de bord (“edge states”)

Les orbites de bord sont toujours importantes lorsqu'on analyse les états électroniques dans un champ \mathbf{B} . Dans le cadre de l'effet Hall quantique, ces états constituent un liquide de Luttinger et sont importants pour expliquer la propriété $\rho_{xx} \approx 0$ et pour déterminer l'ordre topologique.



REFERENCES POUR LE CHAPITRE 8

- M. P. MARDER, *Condensed Matter Physics* (John Wiley & Sons, New York, 2000).
 S. M. GIRVIN, *The Quantum Hall Effect*, <http://arXiv.org/abs/cond-mat/9907002>.
 X. G. WEN, *Quantum Field Theory for Many-Body Systems* (Non publié, peut être demandé à B. Giovannini).

CHAPITRE 9

Supraconducteurs à haute température critique

9.1 Introduction: structure et diagramme de phase

Avant 1987, la température critique maximale atteinte par un supraconducteur était d'environ 23 K. Dès 1987, de nouveaux supraconducteurs ont été découverts avec pour certains une température critique de plus de 150 K sous pression. Ces supraconducteurs sont appelés supraconducteurs HTS pour "High Temperature Superconductors". Les propriétés des premiers supraconducteurs cités sont bien expliquées par la théorie BCS, qui limite par ailleurs la température critique à une température de l'ordre de 30 K. Cette limitation a tout de suite fait comprendre que les supraconducteurs à haute température critique sont de nature différente que les supraconducteurs BCS.

Les HTS ont tous une caractéristique structurale très particulière: ils sont constitués de plans de CuO_2 séparés par des couches intermédiaires, dont la composition chimique peut varier, et par là modifier le nombre d'électrons se trouvant dans les couches CuO_2 . Voyons cela sur un premier exemple: le $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Pour $x = 0$ (dopage nul), ce composé est fait de doubles plans de LaO alternant avec des plans de CuO_2 . On peut substituer ensuite graduellement du Sr pour du La, et l'on a alors des doubles plans de $(\text{La}/\text{Sr})\text{O}$ alternant avec des plans de CuO_2 (figure 9.1(a))

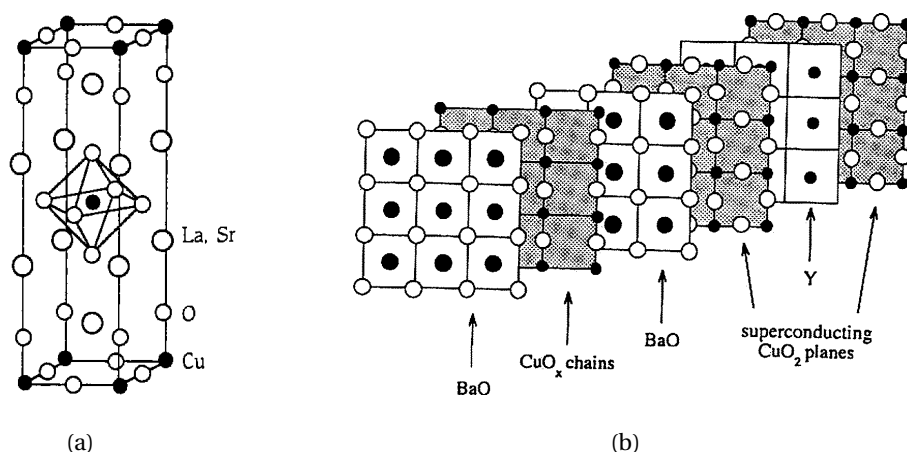


FIG. 9.1 – Structure atomique des composés (a) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ et (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

L'exemple de la figure 9.1(b) est le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, composé d'une succession de 6 plans: (1)

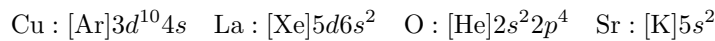
plan de BaO, (2) plan de chaînes de CuO_x , (3) plan de BaO, (4) plan de CuO_2 , (5) plan de Y, (6) plan de CuO_2 .

Le tableau suivant montre les structures de 4 des composés les plus étudiés, avec la température de transition maximale (obtenue par un choix optimal de x)

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$
La/Sr cuprate	YBCO-123	Bi-2212	Tl-2223
$T_c = 38 \text{ K}$	$T_c = 93 \text{ K}$	$T_c = 94 \text{ K}$	$T_c = 125 \text{ K}$
			CuO_2
	CuO_2	CuO_2	Ca
CuO_2	Y	Ca	CuO_2
	CuO_2	CuO_2	Ca
			CuO_2
(La/Sr)O	BaO	SrO	BaO
(La/Sr)O	CuO_x	$\text{BiO}_{1+\frac{x}{2}}$	$\text{TlO}_{1+\frac{x}{2}}$
	BaO	$\text{BiO}_{1+\frac{x}{2}}$	$\text{TlO}_{1+\frac{x}{2}}$
		SrO	BaO

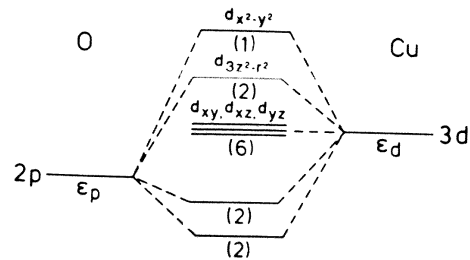
Dans beaucoup de cas, les oxygènes des plans CuO_2 sont proches de ions d'oxygène des plans voisins (ce qu'on appelle les oxygènes *apicaux*), formant des espèces de pyramides d'oxygène (voir figure 9.1). Cependant, la distance typique d'un cuivre du plan CuO_2 vers un oxygène du même plan est nettement plus courte ($\sim 1.9 \text{ \AA}$ dans le $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) que vers les oxygènes apicaux ($\sim 2.4 \text{ \AA}$).

Nous verrons que pour $T > T_c$, la conductivité de ces matériaux est très anisotrope: la conductivité σ_{ab} dans le plan est beaucoup plus grande que celle perpendiculaire au plan, σ_c , et tout donne à penser que σ_{ab} se situe principalement dans les plans de CuO_2 , et que ce sont dans ces plans que se jouent principalement les phénomènes de la supraconductivité (bien que, en dessous de T_c , le système soit un supraconducteur 3D). Pour comprendre en détail le mécanisme de conduction dans les plans CuO_2 , et comment il est modifié par le dopage, considérons l'exemple du $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Nous avons pour les différents atomes de ce composé les structures électroniques suivantes:



Dans le cristal non dopé ($x = 0$) l'oxygène complète sa couche $2p$ et se met dans la configuration O^{2-} , le La perd ses électrons $5d$ et $6s$ et se met dans la configuration La^{3+} . Le cuivre doit, pour conserver la neutralité, se mettre dans la configuration Cu^{2+} , c'est-à-dire perdre son électron $4s$ et un électron $3d$.

Dans le plan CuO_2 , une image naïve dirait ainsi qu'il y a une bande s et une bande p provenant de l'O, toutes deux remplies, et une bande d provenant du Cu, presque complètement remplie. Un calcul un peu plus réaliste doit se faire en hybridant les couches p de l'O et les couches d du Cu, en tenant compte de la symétrie du cristal. Ce calcul donne une série de bandes avec des symétries correspondant à la symétrie carrée du système. Toutes ces bandes sont remplies, sauf la bande $d_{x^2-y^2}$, qui pourrait contenir deux électrons par site CuO_2 mais n'en contient en fait qu'un.



9.2 Propriétés anormales des HTS. Introduction expérimentale et théorique

Les HTS (ou cuprates) ont un certain nombre de propriétés “anormales” qui les distinguent nettement des supraconducteurs traditionnels (que nous appellerons supraconducteurs BCS). Ces propriétés anormales, qui apparaissent soit au-dessous, soit au-dessus de T_c font penser, pour des raisons que nous énumérons plus bas, qu’il s’agit de systèmes fortement corrélés. Ceci a amené le développement d’un certain nombre de points de vue théoriques, qui parfois se recouvrent, mais dont aucun ne s’est encore imposé. Nous allons maintenant faire une revue de certaines de ces propriétés anormales et de certains points de vue théoriques, que nous citons ici, pêle-mêle.

Propriétés anormales des HTS (liste non exhaustive)

- A) La symétrie d du paramètre d’ordre
- B) L’existence de “stripes” dans certains composés
- C) La mauvaise définition des quasi-particules pour $T > T_c$
- D) L’existence d’une résonance magnétique pour $T < T_c$
- E) L’existence d’un pseudogap pour $T_c < T < T^*$ dans certains composés
- F) Le comportement anormal de la résistivité et de la constante de Hall pour $T > T_c$

Points de vue théoriques principaux

- A) Théories basées sur le fait qu’on a un non-liquide de Fermi; liquide de Luttinger; séparation spin-charge; théories de jauge
- B) Fluctuations de phase dans l’état pseudogap; paires préformées; transition BCS–BEC; comportement Kosterlitz-Thouless
- C) Théories basées sur la présence de fluctuations magnétiques et/ou la proximité de la transition antiferromagnétique (théorie de Pines, théorie SO(5))
- D) Théories basées sur la proximité supposée d’une transition de phase quantique
- E) Simulations numériques

9.2.1 Quelques propriétés anormales des HTS

Lorsque l’on parle de propriétés “anormales”, c’est pour distinguer ces supraconducteurs des supraconducteurs BCS. Il est bon ici de situer les propriétés principales de ces derniers:

- pour $T > T_c$, ce sont des métaux bien décrits par la théorie des liquides de Fermi: des quasi-particules bien définies, aucun signe d’instabilité dans les fluctuations;
- pour $T < T_c$, ces supraconducteurs sont bien décrits par la théorie BCS qui est une théorie de champ moyen.

Les propriétés principales auxquelles nous ferons référence plus bas sont:

- (1) L’existence d’un gap dans le spectre des excitations élémentaires, qui se traduit expérimentalement dans la caractéristique $I-V$ d’une jonction Normal/Isolant/Supraconducteur. Ce qui se passe dans une telle jonction est représenté au mieux dans une figure comportant les densités d’états du métal normal et du supraconducteur en regard l’une de l’autre (figure 9.4(a)). Pour qu’un courant circule, il faut (à $T = 0$) que $\mu_n - \mu_{sc} = eV \geq \Delta$. Ceci apparaît dans la caractéristique $I-V$ (figure 9.4(b)). L’existence d’un gap apparaît

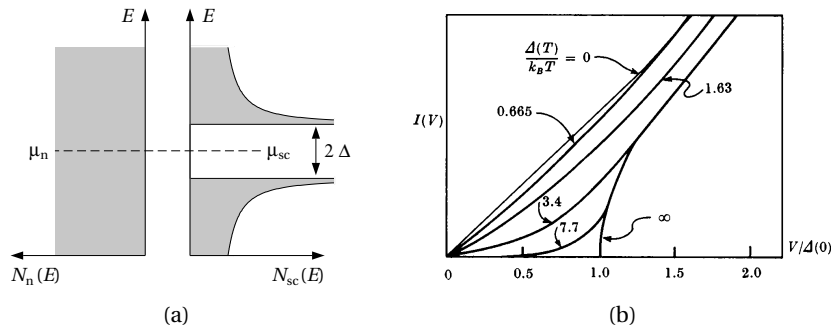


FIG. 9.4 – (a) Densités d'états dans une jonction Normal/Isolant/Supraconducteur. (b) Caractéristiques I - V à différentes températures [Schrieffer 1964].

également dans la susceptibilité de spin des électrons (mesurée par exemple par le Knight shift de la résonance nucléaire), dans la largeur de raie $1/T_1$ de la résonance nucléaire qui obéit dans l'état normal à la relation $1/TT_1 = \text{cste}$ et qui va rapidement vers zéro pour $T < T_c$, et dans d'autres expériences analogues.

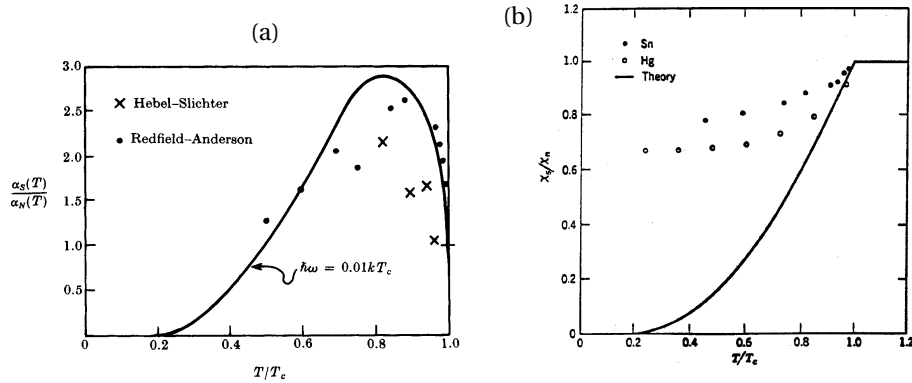


FIG. 9.5 – Rapport entre (a) les taux de relaxation des spin nucléaires et (b) les susceptibilités de spin dans l'état supraconducteur et dans l'état normal [Schrieffer 1964].

- (2) Le gap supraconducteur est de symétrie s , c'est-à-dire que si on développe $\Delta_{\mathbf{k}}$ en ondes partielles, c'est l'onde partielle s ($\ell = 0$) qui apparaît à la température T_c . Cette propriété n'est pas une conséquence de la théorie BCS. D'autres symétries sont possibles, et sont observées en particulier dans l' ^3He .

A) La symétrie du paramètre d'ordre

Dans les HTS, la symétrie du paramètre d'ordre est d , ou plutôt $d_{x^2-y^2}$ qui est l'une des symétries de type d admises dans un réseau carré:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \Delta_0 (\cos k_x - \cos k_y) \approx -\frac{1}{4} \Delta_0 (k_x^2 - k_y^2).$$

Le terme $(\cos k_x - \cos k_y)$ peut être soit positif soit négatif et même nul, donc le paramètre d'ordre va pouvoir changer de signe. Les excitations de basse énergie du supraconducteur correspondent aux vecteurs d'onde \mathbf{k} où $\Delta_{\mathbf{k}}$ s'annule (quasi-particules "nodales", voir figures 9.6 et 9.7). La surface de Fermi des cuprates est essentiellement une structure 2-dimensionnelle. Si

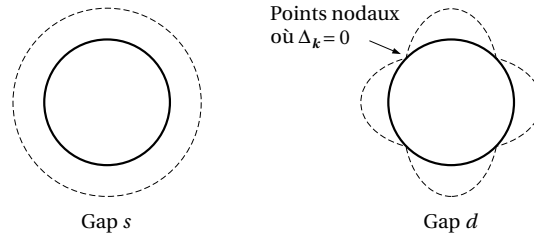


FIG. 9.6 – Symétries s ou d du gap. La surface de Fermi, supposée circulaire, est représentée en gras.

pour la clarté du propos, on la représente par un cercle, on peut superposer à ce cercle un gap de symétrie s ou d . Cette symétrie a été prédite, sur la base de théories de type magnétique avant d'être observée. Expérimentalement, cette propriété a été confirmée notamment par effet Josephson, mesures ARPES ("Angle resolved photoemission spectroscopy") et tunneling STM.

Effet Josephson Une jonction Josephson est composée de deux supraconducteurs séparés l'un de l'autre par une mince barrière isolante (figure 9.7(a)). Pour des supraconducteurs de symétrie s , Josephson a démontré qu'à tension nulle, il circule un courant supraconducteur, c'est-à-dire un courant de paires de Cooper, qui dépend de la différence de phase entre les deux supraconducteurs. Ce courant est donné par la formule:

$$J = J_0 \sin \Delta\varphi$$

où $\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$ est la différence entre les phases (du paramètre d'ordre $\Delta_i = |\Delta_i|e^{i\varphi_i}$) entre les deux supraconducteurs. Josephson a également démontré que le flux magnétique à travers une boucle supraconductrice fermée par une jonction Josephson (figure 9.7(b)) est quantifié: $\Phi = n\Phi_0$ où $\Phi_0 = h/2e$ est le quantum de flux (voir note au bas de la page 151).

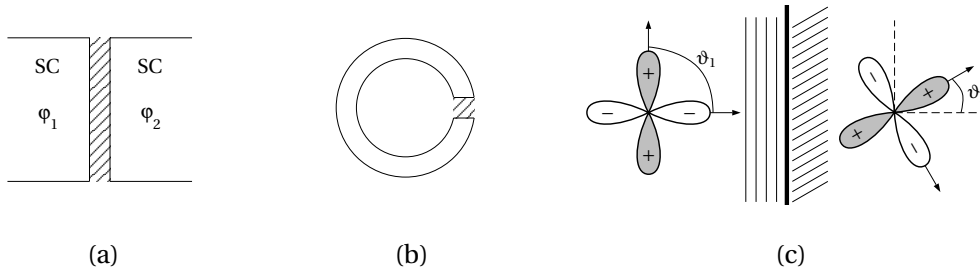


FIG. 9.7 – (a) Jonction Josephson: une mince barrière isolante sépare deux supraconducteurs caractérisés par des phases différentes. (b) Boucle supraconductrice fermée par une jonction Josephson. (c) Orientations cristallographiques dans une jonction Josephson entre deux supraconducteurs de type d .

Dans un supraconducteur de symétrie $d_{x^2-y^2}$, les lobes \pm de Δ s'orientent selon les directions cristallographiques (figure 9.7(c)). Si dans une jonction entre deux cristaux on appelle ϑ_1 et ϑ_2 les angles entre la perpendiculaire à la jonction et l'axe x (pour que les ϑ_i soient bien définis, il est important d'avoir des monocristaux), alors le courant supraconducteur à travers la jonction est:

$$J = J_0 \cos 2\vartheta_1 \cos 2\vartheta_2 \sin \Delta\varphi.$$

Suivant les relations entre les angles ϑ_1 et ϑ_2 , le signe du courant peut changer. Par exemple,

nous avons:

$$\begin{aligned} \vartheta_1 = \vartheta_2 = \frac{\pi}{2} &\rightarrow J = J_0 \sin \Delta\varphi \\ \vartheta_1 = \frac{\pi}{2}, \quad \vartheta_2 = \frac{\pi}{4} &\rightarrow J = 0 \\ \vartheta_1 = \frac{\pi}{2}, \quad \vartheta_2 = 0 &\rightarrow J = -J_0 \sin \Delta\varphi. \end{aligned}$$

Dans le cas où $J = -J_0 \sin \Delta\varphi$, la jonction est appelée *jonction π* . Pour un supraconducteur de symétrie $d_{x^2-y^2}$ formant une boucle fermée, et si les jonctions dans la boucle sont des jonctions π , le flux est quantifié, mais avec valeurs $(n + \frac{1}{2}) \Phi_0$. Donc la valeur de base du flux est $\frac{1}{2} \Phi_0$.

Considérons une couche mince supraconductrice avec trois grains dont les orientations sont telles que sur la figure 9.8(a). Sous l'effet d'un champ magnétique, des vortex traversent le supraconducteur et portent un quantum de flux; cependant la valeur de ce quantum dépend de l'endroit où se trouve le vortex. S'il est à l'intérieur de l'un des cristaux, le vortex porte un flux Φ_0 (figure 9.8(b), courbes A-A' et B-B'). Il en va de même si le vortex se trouve à l'intersection de deux grains¹ (courbes C-C', D-D', E-E' et F-F'). S'il se trouve à l'intersection des trois grains, par contre, le flux doit être $\frac{1}{2} \Phi_0$ car l'ensemble des trois grains forme une jonction π . Les mesures de flux de la figure 9.8(b) confirment ces prédictions (notez que le flux a été multiplié par deux pour les courbes G-G' et H-H').

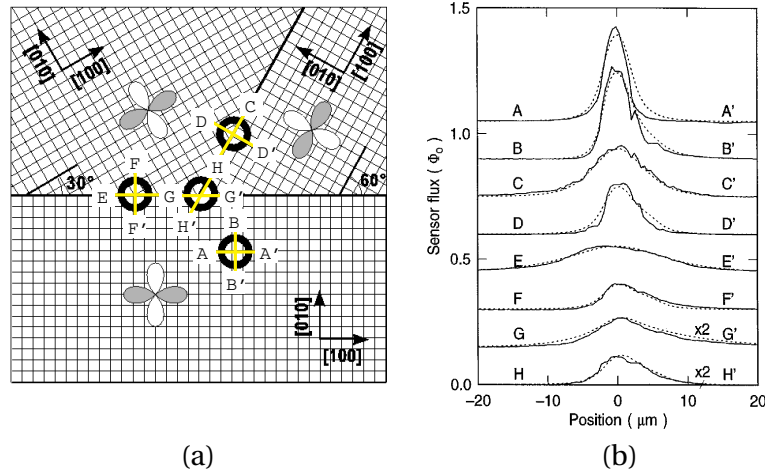


FIG. 9.8 – (a) Couche mince supraconductrice avec trois grains et trois jonctions [adapté de Tsuei 2000]. (b) Mesures du flux magnétique à travers les vortex indiqués sur (a); les courbes sont déplacées verticalement pour faciliter la lecture [Kirtley 1996].

ARPES Une expérience d'ARPES consiste à illuminer la surface d'un système avec des photons monochromatiques et à mesurer le nombre d'électrons émis dans une certaine direction et avec une certaine énergie. Il s'agit en fait d'une version raffinée de l'effet photoélectrique. L'appareil de mesure évalue l'énergie (la vitesse) des électrons en analysant leur trajectoire dans un champ magnétique. On peut montrer que l'intensité I (le nombre d'électrons) dans la direction \mathbf{k} et pour l'énergie $\hbar\omega$ est donnée par

$$I(\mathbf{k}, \omega) = C |M(\mathbf{k}_{\parallel})|^2 A(\mathbf{k}_{\parallel}, \omega) f(\omega) \quad (9.1)$$

1. Il faut remarquer que dans ces cas de figure la distribution radiale du flux peut être moins piquée que dans le cas A-A' et B-B'; le flux total obtenu en intégrant les courbes est cependant toujours Φ_0 .

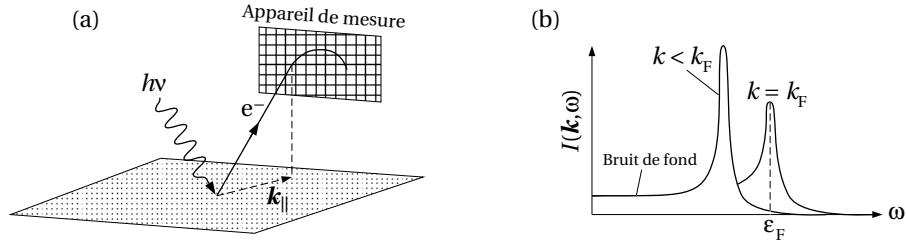


FIG. 9.9 – (a) Mesures par la méthode de photoémission résolue en angle. (b) Spectres ARPES pour un gaz d'électrons libres.

où \mathbf{k}_{\parallel} est la composante du vecteur d'onde de l'électron dans le plan de la surface, C est une constante, $M(\mathbf{k})$ est un élément de matrice, $A(\mathbf{k}, \omega)$ est la fonction de densité spectrale et $f(\omega)$ la fonction de Fermi. Si la dépendance en \mathbf{k} de l'élément de matrice est faible, on a simplement

$$I(\mathbf{k}, \omega) \propto A(\mathbf{k}_{\parallel}, \omega) f(\omega).$$

La mesure ARPES permet ainsi d'accéder directement à la fonction spectrale du système (et donc à la fonction de Green) dans le plan parallèle à la surface. Pour des matériaux quasi bidimensionnels comme les HTS, toute l'information importante se trouve dans ce plan.

Rappelons que pour des électrons libres on a (formule (3.59))

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \delta(\hbar\omega - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\text{F}})).$$

On va donc mesurer dans ce cas un pic très bien défini pour toutes les valeurs de \mathbf{k} telles que $\varepsilon_{\mathbf{k}} \leq \varepsilon_{\text{F}}$ (figure 9.9(b)). Pour un supraconducteur BCS, on a

$$A(\mathbf{k}, \omega) \propto u_{\mathbf{k}}^2 \delta(\hbar\omega - E_{\mathbf{k}}) + v_{\mathbf{k}}^2 \delta(\hbar\omega + E_{\mathbf{k}}),$$

avec

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\text{F}})^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2}, \quad u_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\text{F}}}{E_{\mathbf{k}}} \right), \quad v_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\text{F}}}{E_{\mathbf{k}}} \right).$$

Pour $k = k_{\text{F}}$, $A(\mathbf{k}, \omega)$ possède deux pics de part et d'autre de l'énergie de Fermi en $\hbar\omega = \pm|\Delta|$ (figure 9.10(a)). A basse température, la fonction $f(\omega)$ dans (9.1) supprime le pic à $+|\Delta|$. En mesurant la position du pic en fonction de \mathbf{k} pour $|\mathbf{k}| = k_{\text{F}}$, on peut ainsi déterminer $|\Delta_{\mathbf{k}}|$ sur la surface de Fermi.

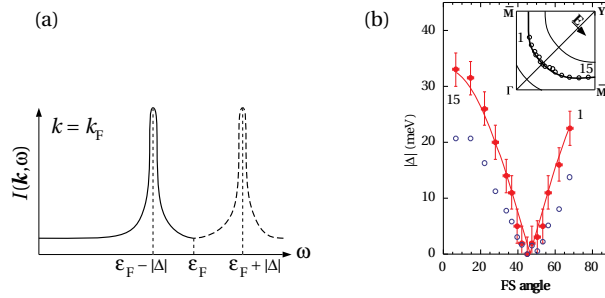


FIG. 9.10 – (a) Spectres ARPES pour un supraconducteur BCS. (b) Surface de Fermi et valeur absolue du gap mesurés par APRES pour le composé Bi-2212 [Randeria 1997].

Pour les HTS, les mesures ARPES ont permis de confirmer directement que le gap possède une symétrie d telle que représentée dans la figure 9.6: lorsque \mathbf{k} parcourt la surface de Fermi, $\Delta_{\mathbf{k}}$ s'annule pour des angles de 45° , 135° (figure 9.10(b)). Il faut noter que I ne permet pas de déterminer le signe de $\Delta_{\mathbf{k}}$, et donc de confirmer ou infirmer le changement de signe aux nœuds.

Microscopie à effet tunnel Le STM (“Scanning Tunneling Microscope”) permet de mesurer les caractéristiques $I-V$ localement sur la surface d’un échantillon et de déterminer la conductance dI/dV . On peut montrer que la conductance est approximativement proportionnelle à la densité d’états $\mathcal{N}(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}, \varepsilon)$. Pour un supraconducteur BCS, les caractéristiques $I-V$ délivrées par le STM ont idéalement l’allure donnée dans la figure 9.11. A basse température, la courbe dI/dV traduit l’existence du gap: pour un supraconducteur s , aucun courant de tunnel ne peut circuler et dI/dV est nul pour $|eV| < \Delta$; dans un supraconducteur d , par contre, l’existence de régions sur la surface de Fermi où le gap s’annule fait que le courant peut circuler quelle que soit la tension et la courbe dI/dV a une forme en V. Ceci a été mesuré couramment, notamment à Genève (figure 9.11(c)).

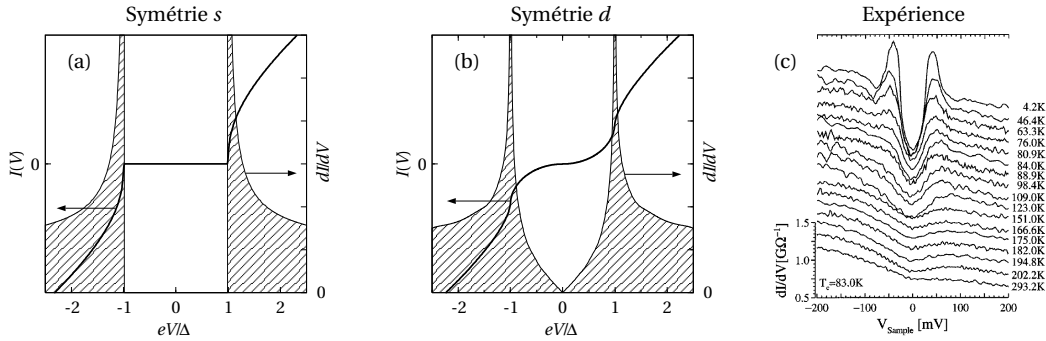


FIG. 9.11 – Courbes $I(V)$ et dI/dV idéales à $T = 0$ pour un supraconducteur BCS de symétrie s (a) et $d_{x^2-y^2}$ (b). (c) Mesures expérimentales de dI/dV au-dessus et au-dessous de T_c dans le composé Bi-2212 [Renner 1998].

B) L’existence de “stripes” (rayures) dans certains composés

D’après certains calculs, lorsque l’on dope un antiferroaimant de Mott, les trous ne se répartissent pas uniformément dans le système, mais s’organisent en lignes chargées parallèles:

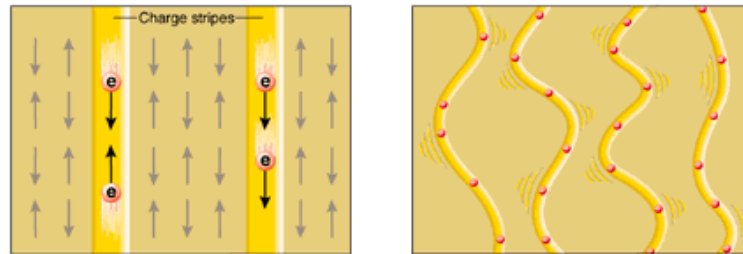


FIG. 9.12 – Formation de “stripes” statiques ou fluctuantes dans un antiferroaimant dopé [Zaanen 1999].

Ce phénomène apparaît dans plusieurs systèmes non supraconducteurs, notamment dans certains nikelates, où il est détecté par diffraction de neutrons. Dans les cuprates, les stripes

n'apparaissent de façon non ambiguë que dans le $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, et un parfait ordre de stripes semble dans ce matériau défavoriser la supraconductivité. De nombreux chercheurs pensent qu'il peut exister des stripes fluctuants, qui pourraient même contribuer à une interaction effective entre électrons.

C) La mauvaise définition des quasi-particules pour $T > T_c$

On a vu que des mesures ARPES permettent de mesurer $A(\mathbf{k}, \omega)$ en fonction de \mathbf{k} et ω . Pour des électrons libres, et pour des liquides de Fermi près de k_F , on doit observer des pics bien définis. En fait, comme le montre la figure suivante, la fonction $A(\mathbf{k}, \omega)$ pour un certain \mathbf{k} fixé ($k < k_F$) montre un pic relativement bien défini pour $T < T_c$, mais ce pic disparaît presque complètement pour $T > T_c$.

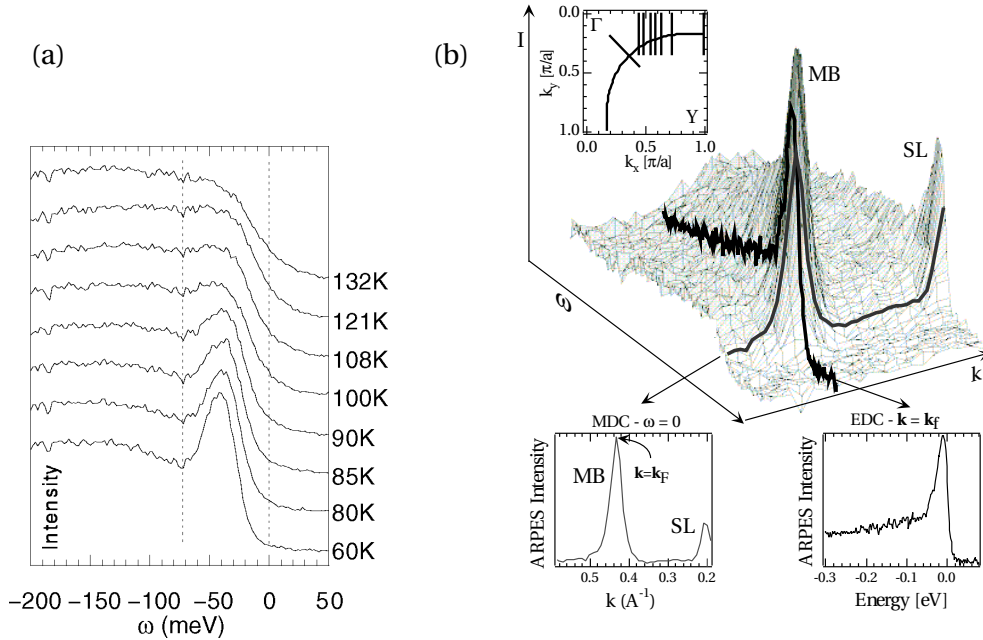


FIG. 9.13 – (a) Spectres ARPES à différentes températures [Norman 2001]. (b) Fonction spectrale $A(\mathbf{k}, \omega)$ montrant la différence entre les spectres à \mathbf{k} fixé (EDC) et à ω fixé (MDC) [Kaminski 2001].

On voit bien sur cette figure que pour $T = 60$ K, le pic est assez bien défini, mais il a disparu pour $T = 132$ K. Cette observation a convaincu les chercheurs que pour $T > T_c$, ces systèmes ne sont pas des liquides de Fermi.

Il est intéressant de noter que parfois la fonction $A(\mathbf{k}, \omega)$ pour \mathbf{k} fixé et ω variable (EDC, “energy distribution curve”) est mal définie, alors que $A(\mathbf{k}, \omega)$ pour ω fixé et \mathbf{k} variable (MDC, “momentum distribution curve”) peut être beaucoup mieux définie.

D) Résonance magnétique

La diffusion “spin-flip” de neutrons polarisés révèle une résonance mystérieuse à $\omega_r \sim 40$ meV en dessous de T_c , qui disparaît pratiquement pour $T > T_c$.

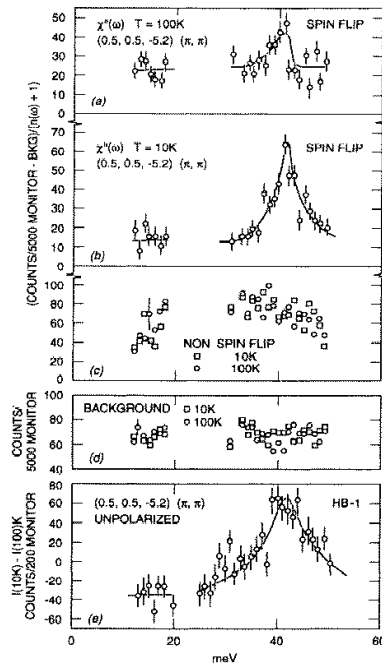


FIG. 9.14 – Résonance à 40 meV au-dessous de T_c dans la diffusion de neutron [Mook 1993].

E) Existence d'un pseudogap pour $T_c < T < T^*$ dans les composés sous-dopés

Le gap dans un supraconducteur BCS apparaît à T_c dans un grand nombre de mesures (susceptibilité de spin, tunneling, ARPES, etc...). Dans les HTS sous-dopés (c'est-à-dire avec un dopage inférieur à celui qui donne le plus grand T_c) un gap dans la densité d'états apparaît déjà pour $T > T_c$, et subsiste jusqu'à $T \approx T^*$. On observe ainsi un diagramme de phase du type

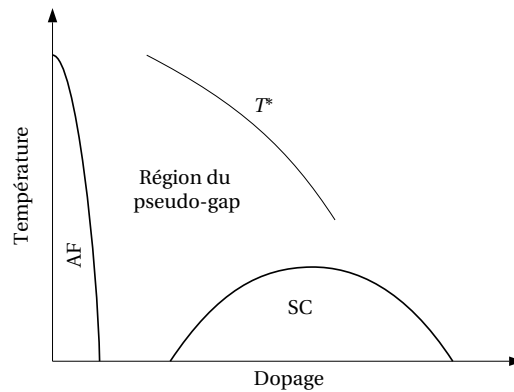


FIG. 9.15 – Diagramme de phase schématique des HTS.

Nous allons discuter les différentes méthodes de mesure du gap et du pseudogap, en notant à chaque fois que les évidences pour l'apparition d'un gap, qui se manifestent à T_c pour les supraconducteurs BCS, se manifestent à T^* pour les HTS. Nous allons voir à tour de rôle les expériences de tunnelling, de NMR, et d'ARPES.

Tunnelling Sur la figure 9.11(c), on observe qu'un "gap" apparaît à $T \sim 200$ K alors que $T_c = 83$ K. On voit également qu'il est difficile de donner un valeur précise à T^* : il s'agit en fait d'une transition graduelle vers l'apparition d'un gap.

Susceptibilité et relaxation de Korringa en NMR La susceptibilité (mesurée par le Knight shift) et la relaxation en résonance magnétique nucléaire montrent la formation d'un pseudogap à $T^* > T_c$.

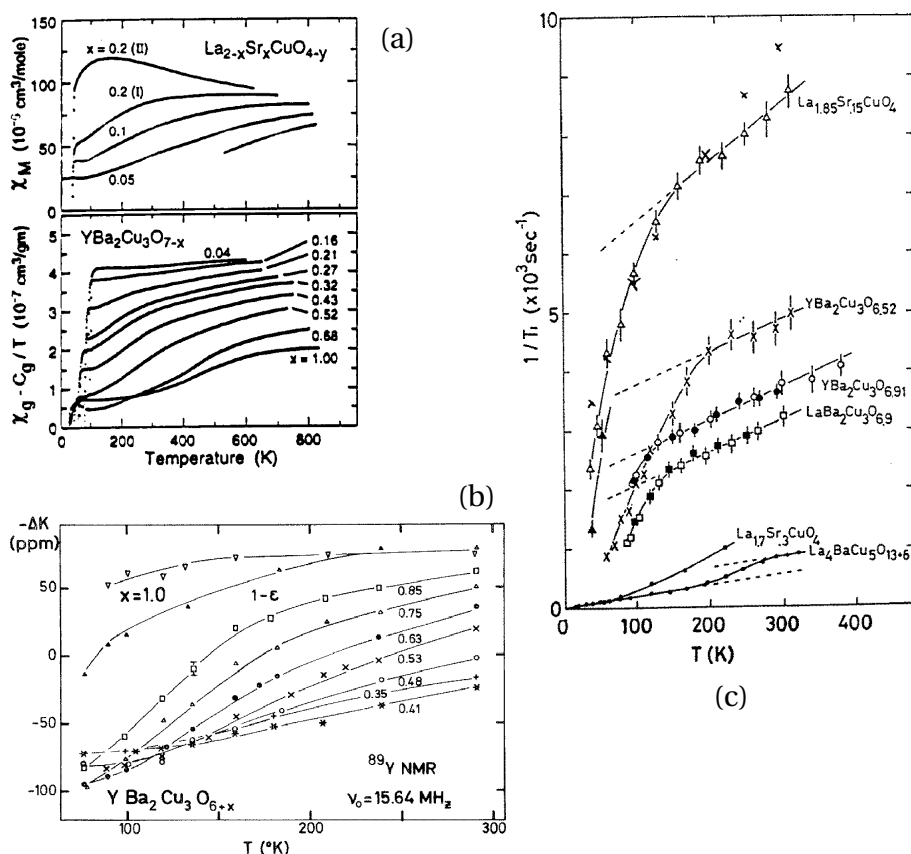


FIG. 9.16 – (a) Susceptibilité magnétique (b) Knight shift et (c) taux de relaxation des spin nucléaires en fonction de la température dans des composés HTS. Dans les trois cas, on observe un changement de comportement au-dessous d'une température de l'ordre de 200 K.

ARPES Nous avons vu que pour $k = k_F$, la fonction spectrale BCS possède un pic pour $\omega = -|\Delta|$. Pour $T < T_c$, on s'attend dans la mesure ARPES à observer le comportement de la figure 9.17(a). C'est bien ce qui est mesuré à basse température dans les HTS (figure 9.17(b)). A mesure que T augmente, si $\Delta(T)$ diminue comme dans la théorie BCS, le pic devrait se déplacer vers E_F et finalement atteindre E_F à $T = T_c$. Au lieu de cela, on observe que l'intensité du pic diminue lorsque T augmente mais que sa position ne change pas (voir aussi la figure 9.13(a)). Le gap (pseudogap) dans la fonction spectrale persiste donc au-dessus de T_c . Si l'on examine les spectres ARPES en fonction de l'angle autour de la surface de Fermi, on trouve que le pseudogap reste plus ou moins constant en fonction de T selon les angles 0 et $\frac{\pi}{2}$, mais que les points nodaux en $\frac{\pi}{4}$ se transforment en arcs qui grandissent avec T .

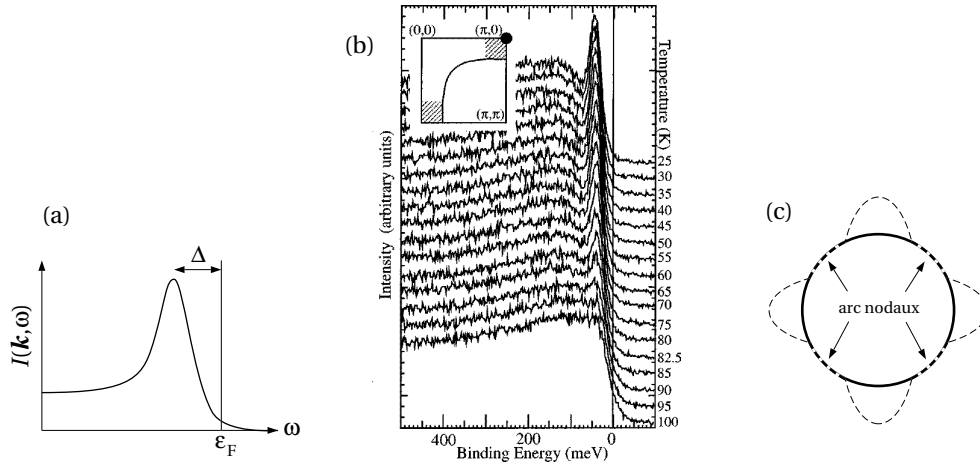


FIG. 9.17 – (a) Spectre ARPES théorique dans un supraconducteur pour $T < T_c$. (b) Spectres ARPES mesurés au-dessous et au-dessus de T_c [Loeser 1997]. (c) Développement des points nodaux en arcs pour $T_c < T < T^*$.

9.2.2 Points de vue théoriques principaux

Les propriétés anormales des HTS ont suscité une grande activité théorique, qui se rattache partiellement à l'étude des systèmes électroniques fortement corrélés. Il n'y a pas aujourd'hui de consensus sur ce que devrait être une théorie satisfaisante des HTS, ni moins encore de théorie de ce genre. Il n'est pas sûr qu'une théorie de ce type existera un jour. Mais il existe un certain nombre de points de vue théoriques, ou d'écoles, ou d'éclairages, qui chacun peut prétendre à expliquer certains phénomènes, mais jamais tous.

Un certain nombre de points généraux semblent cependant acceptés par la majorité (mais pas la totalité) des experts.

- La supraconductivité n'est pas explicable (par une théorie de type BCS) sur la base d'une interaction attractive due aux phonons. Il existe d'une part un certain nombre d'arguments théoriques qui limitent la température critique due aux phonons à 20–30 K (quoique la découverte récente du supraconducteur MgB_2 ($T_c \approx 35\text{K}$) est venue ébranler un peu cette conviction). D'autre part, la théorie BCS suppose que la théorie des liquides de Fermi est valable pour $T > T_c$, ce qui ne semble pas être le cas pour les HTS, sauf dans la région très surdopée.
- La proximité de l'état isolant antiferromagnétique de Mott dans le diagramme de phase fait penser qu'on a affaire à un système fortement corrélé, pour lequel une théorie de champ moyen de type BCS ne devrait pas pouvoir être justifiée. Les recherches s'orientent donc en général vers des théories qui s'écartent d'une manière ou d'une autre des théories de champ moyen, c'est-à-dire vers des théories de systèmes électroniques fortement corrélés. Nous allons en voir les exemples principaux, sans ordre particulier.
- La proximité de l'état antiferromagnétique dans le diagramme de phase a pour conséquence qu'il existe, du moins dans certaines régions, des phénomènes de nature magnétique (la résonance de spin, des fluctuations magnétiques, éventuellement une coexistence de l'antiferromagnétisme avec la supraconductivité, éventuellement des "stripes", etc) qui font penser qu'une théorie définitive des HTS inclura, sous une forme ou une autre, des phénomènes magnétiques plus ou moins évanescents.

A) Théories basées sur le fait qu'on a un non-liquide de Fermi; liquide de Luttinger; séparation spin-charge; RVB

Rappel sur les liquides de Fermi On se souvient qu'un liquide de Fermi est un système de fermions en interaction qui possède des excitations élémentaires dont les caractéristiques sont proches des excitations élémentaires d'un gaz d'électrons libres. De cette propriété on peut démontrer qu'il existe une surface de Fermi, définie par une discontinuité de $n_{\mathbf{k}} = \langle a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} \rangle$ à $T = 0$. Les deux propriétés ne sont pas équivalentes. L'existence d'une discontinuité de $n_{\mathbf{k}}$ n'implique pas qu'il s'agit d'un liquide de Fermi.

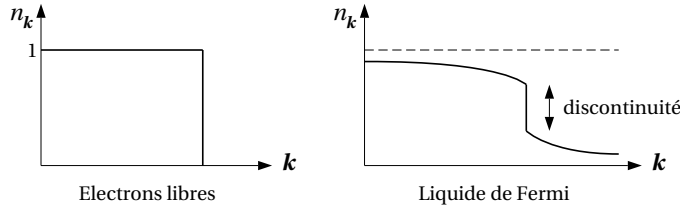


FIG. 9.18 – Discontinuité de $n_{\mathbf{k}}$ à $T = 0$ dans un liquide de Fermi.

Les propriétés d'un liquide de Fermi sont liées aux propriétés de la fonction de Green à 1-particule, $G_{\mathbf{k}}(t) = -\frac{i}{\hbar} \langle 0|T\{a_{\mathbf{k}}(t)a_{\mathbf{k}}^\dagger(0)\}|0\rangle$. On a vu que $G_{\mathbf{k}}(\omega)$ obéit à l'équation de Dyson:

$$G_{\mathbf{k}}(\omega) = \frac{1}{\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma_{\mathbf{k}}(\omega) + i\delta_{\mathbf{k}}}.$$

L'équation $\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma_{\mathbf{k}}(\omega) = 0$, qui définit les pôles de $G_{\mathbf{k}}(\omega)$ pour un \mathbf{k} donné, peut avoir une, plusieurs, ou même une infinité de solutions. Si cette équation a une solution unique pour $\mathbf{k} \rightarrow k_{\text{F}}$, $\hbar\omega \rightarrow \varepsilon_{\text{F}}$, et si $\text{Im} \Sigma_{\mathbf{k}}(\omega) \rightarrow 0$ dans la même limite, alors on a des excitations à une particule bien définies et donc un liquide de Fermi. Dans ce cas on peut écrire, pour la position $E_{\mathbf{k}}$ du pôle (en négligeant $\text{Im} \Sigma$)

$$E_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \text{Re} \Sigma_{\mathbf{k}}(E_{\mathbf{k}}) = 0.$$

En développant près de $E_{\mathbf{k}}$ on a

$$\begin{aligned} \hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \text{Re} \Sigma_{\mathbf{k}}(\omega) &\approx (\hbar\omega - E_{\mathbf{k}}) + \underbrace{E_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \text{Re} \Sigma_{\mathbf{k}}(E_{\mathbf{k}})}_{=0} - (\hbar\omega - E_{\mathbf{k}}) \left[\frac{\partial}{\partial \omega} \text{Re} \Sigma_{\mathbf{k}}(\omega) \right]_{E_{\mathbf{k}}} \\ &= (\hbar\omega - E_{\mathbf{k}}) \left\{ 1 - \left[\frac{\partial}{\partial \omega} \text{Re} \Sigma_{\mathbf{k}}(\omega) \right]_{E_{\mathbf{k}}} \right\} \end{aligned}$$

et donc

$$G_{\mathbf{k}}(\omega) \approx \frac{z_{\mathbf{k}}}{\hbar\omega - E_{\mathbf{k}} + i\delta_{\mathbf{k}}}, \quad z_{\mathbf{k}} = \left\{ 1 - \left[\frac{\partial}{\partial \omega} \text{Re} \Sigma_{\mathbf{k}}(\omega) \right]_{E_{\mathbf{k}}} \right\}^{-1}.$$

On peut montrer que le résidu $z_{\mathbf{k}} \leq 1$ et on voit facilement que $z_{\mathbf{k}}$ est la valeur de la discontinuité à $k = k_{\text{F}}$. La théorie des liquides de Fermi n'est valable que pour les excitations qui sont proches de la surface de Fermi (donc à basse température). Si les interactions dans le système sont attractives (comme celles qui donnent lieu à la supraconductivité) ou si elles sont trop fortes, la théorie ne s'applique pas. Notons encore que l'existence d'excitations sous forme de quasi-particules n'exclue pas l'existence d'autres excitations élémentaires du système, qui peuvent être par exemple des modes collectifs comme des oscillations de plasma. De manière générale,

toutes les excitations élémentaires se manifestent comme des pôles dans l'une des fonctions de corrélation.

Connaissant la fonction de Green d'un système, nous pouvons donc conclure que celui-ci n'est pas un liquide de Fermi si par exemple il y a plusieurs pôles de $G_{\mathbf{k}}(\omega)$ pour un \mathbf{k} donné, ou si $\text{Im}\Sigma_{\mathbf{k}}(\omega)$ ne tend pas vers zéro pour $k = k_F$ et $\hbar\omega \rightarrow \varepsilon_F$, ou encore si $z_{\mathbf{k}} = 0$. Dans certains cas, le résidu prend la forme $z_{\mathbf{k}} \sim -1/\ln|\varepsilon_{\mathbf{k}}|$ pour $\varepsilon_{\mathbf{k}} \rightarrow \varepsilon_F$. On appelle de tels systèmes des liquides de Fermi *marginaux*.

Dans les systèmes coulombiens de dimension $d > 1$, il se peut que le flux du groupe de renormalisation (qui élimine les états éloignés de la surface de Fermi) aboutisse à un point fixe correspondant à un liquide de Fermi. Dans ce cas, la théorie du liquide de Fermi peut être considérée comme le premier terme d'un développement en série près du point fixe en puissances des petits paramètres:

$$\frac{k_B T}{\varepsilon_F}, \quad \frac{\hbar\omega}{\varepsilon_F}, \quad \frac{v_F q}{\varepsilon_F}, \quad \frac{\hbar}{\tau\varepsilon_F}, \quad \dots \ll 1.$$

Les corrections interviennent par couplage des quasi-particules avec leurs modes collectifs. On peut montrer que

$$\text{corrections} \sim \left[\max \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}, \frac{\hbar\omega}{\varepsilon_F}, \frac{v_F q}{\varepsilon_F}, \frac{\hbar}{\tau\varepsilon_F} \right) \right]^d.$$

Si $d > 2$, les corrections sont en général petites; si $d = 2$, par contre, il se peut qu'elles soient importantes et invalident la théorie du liquide de Fermi. Pour $d = 1$, enfin, le liquide de Fermi n'est jamais un point fixe stable.

Le paradigme du liquide de Luttinger — A une dimension, il existe un modèle particulier pour un système électronique (modèle de Tomonaga-Luttinger) qui peut être résolu exactement, et qui a les propriétés suivantes:

- il n'y a pas d'excitations élémentaires de type quasi-particules: $G_{\mathbf{k}}(\omega)$ possède une infinité de pôles pour un \mathbf{k} donné;
- il y a deux types d'excitations élémentaires: des excitations de type ondes de densité de spin et des excitations de type ondes de densité de charge (sans spin).

Alors que dans un liquide de Fermi, une quasi-particule porte charge et spin, dans un liquide de Luttinger on a séparation spin-charge. On peut donner une démonstration intuitive de la séparation spin-charge en considérant l'évolution temporelle d'un déficit de charge dans un

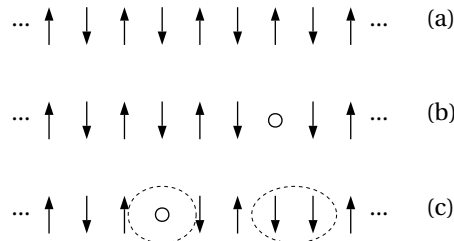


FIG. 9.19 – (a) *Etat fondamental*. (b) *Introduction d'un déficit de charge sur un site donné au temps $t = 0$* . (c) *Evolution si le déficit de charge se déplace vers la gauche. On voit apparaître une excitation de charge en un point et une excitation de spin (défaut d'alignement de deux spins voisins) en un autre point*.

système à 1-dimension qui contient exactement un électron par site (figure 9.19). On peut montrer que l'état fondamental d'un tel système est un antiferroaimant de Mott (les électrons sont localisés sur les sites, et l'orientation de leurs spins est ordonnée antiferromagnétiquement). Les résultats principaux du modèle de Tomonaga-Luttinger sont valables dans tous les systèmes à 1d qui n'ont pas de gap.

Hypothèse de Anderson On a séparation spin-charge dans les cuprates: spinons et holons sont les excitations élémentaires du système. Cette hypothèse a nourri de nombreux développements théoriques, basés la plupart du temps sur la technique du “slave-boson” (boson esclave) qui consiste à écrire l'opérateur de création d'un électron comme le produit d'un opérateur à caractère fermionique f^\dagger (le “spinon”) et d'un opérateur à caractère bosonique b (le “holon”):

$$c_{i\sigma}^\dagger = f_{i\sigma}^\dagger b_i.$$

Le problème de la séparation spin-charge est lié au problème plus général de la fractionalisation: l'électron peut se séparer en plusieurs entités. Ce fait se rencontre dans différents systèmes, notamment l'effet Hall quantique [Kivelson 2001].

B) Fluctuations de phase dans l'état pseudogap; paires préformées; transition BCS–BE; comportement Kosterlitz-Thouless

Dans un supraconducteur BCS, on peut dire qu'il se passe deux modifications à la transition de phase: les électrons se combinent en paires de Cooper, et ces paires acquièrent une cohérence de phase qui s'étend à tout le système. Il n'est pas conceptuellement évident que ces deux modifications doivent nécessairement se faire à la même température. Dans un supraconducteur BCS, il y a un énorme recouvrement des paires, mais on peut imaginer que si la fonction d'onde d'une paire est très localisée, et que la densité électronique est faible, on pourrait avoir un régime de paires préformées à $T > T_c$, et que ces paires subiraient une transition de phase cohérente à $T = T_c$. Si chacune de ces paires peut être caractérisée par une phase ϑ_i , alors au-dessus de T_c on aurait des phases désordonnées dans le système, et T_c serait caractérisé par une mise en ordre cohérent des phases de toutes les paires. Ce genre d'idées a donné lieu aux développements décrits ci-dessous.

Transition BCS–BE Un gaz de Bose formé d'atomes (par exemple d' ^4He) peut être considéré comme un gaz de “paires préformées”. En effet chaque noyau d' ^4He est formé de 4 fermions et se comporte, aux énergies et distances pertinentes ici, comme un boson. On peut donc penser qu'en variant certains paramètres, on peut aller de façon continue d'une limite BCS (fort recouvrement des paires) à une limite Bose-Einstein (recouvrement nul des paires):

$$\text{BCS} \quad : \quad k_F \xi_0 \gg 1, \quad \text{BE} \quad : \quad k_F \xi_0 \ll 1.$$

Cette idée a été explorée par deux modèles.

1. Modèle BCS avec un potentiel V non limité, ni en grandeur, ni limité à une “pelure” de la surface de Fermi. Ce problème a surtout été étudié par la méthode des intégrales fonctionnelles.
2. Modèle de Hubbard attractif (c'est-à-dire équ. (6.30) avec un U négatif), surtout étudié par des méthodes numériques.

Les calculs faits pour le modèle de Hubbard attractif montrent que l'on obtient une température de transition supraconductrice qui évolue en fonction de U comme dans le modèle BCS ($T_c \sim e^{-t/|U|}$) pour des couplages faibles. Pour des couplages plus importants, on voit se développer

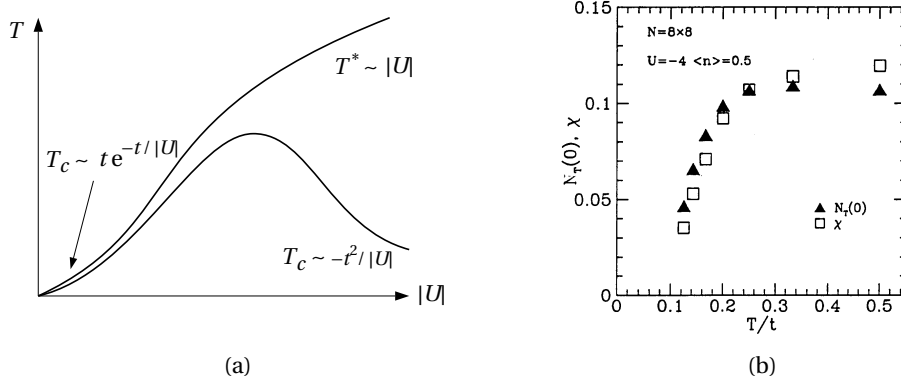


FIG. 9.20 – (a) Température de la transition supraconductrice et (b) densité d'états au niveau de Fermi et susceptibilité de spin dans le modèle de Hubbard attractif [Engelbrecht 1997].

une température de pseudogap T^* et T_c diminuer de nouveau (figure 9.20(a)). Le pseudogap apparaît comme une diminution de la densité d'états à la surface de Fermi (figure 9.20(b)) apparaissant à $T > T_c$. La figure montre la densité d'états (triangles noirs) et la susceptibilité de spin (carrés blancs) en fonction de la température dans un cas où $T_c/t \approx 0.1$ et $T^*/t \approx 0.5$.

Est-ce qu'on a vraiment un régime de paires préformées dans les HTS? Dans un sens strict (paires bien définies, séparées spatialement) on peut montrer que les paramètres physiques du système des HTS sont incompatibles avec cette possibilité. Mais on peut se trouver dans un système intermédiaire ($k_F \xi_0 \approx 1$), c'est-à-dire un régime de recouvrement faible des paires. Dans ce cas le régime du pseudogap serait caractérisé par une supraconductivité "locale", et de fortes fluctuations des phases. Ces idées ont été exploitées de manière semi-quantitative par Emery et Kivelson. Mais il faut d'abord faire un petit détour par le modèle XY et la transition de Kosterlitz-Thouless.

Le modèle XY à 2-dimensions et la transition de Kosterlitz-Thouless Le modèle XY décrit des spins classiques sur un réseau bidimensionnel. Comme dans le modèle d'Ising, ces spins interagissent avec leurs plus proches voisins. La différence avec le modèle d'Ising vient du fait que les spins sont parallèles et non pas perpendiculaires au plan. L'Hamiltonien s'écrit:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \{S_x^i S_x^j + S_y^i S_y^j\} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}^i \cdot \mathbf{S}^j = -J \sum_{\langle ij \rangle} \cos(\vartheta_i - \vartheta_j)$$

où ϑ_i est l'angle formé par \mathbf{S}^i et un axe donné dans le plan.

A $T = 0$ tous les spins sont alignés. On peut définir alors un paramètre d'ordre $\langle \mathbf{S} \rangle = s(\cos \alpha, \sin \alpha)$ où α est la direction des spins. A basse température, lorsque les angles ϑ_i diffèrent peu de α , on peut développer \mathcal{H} selon

$$\mathcal{H} \approx \varrho_s \sum_{\langle ij \rangle} (\vartheta_i - \vartheta_j)^2 \approx \varrho_s \int dx (\nabla \vartheta(\mathbf{x}))^2,$$

où ϱ_s caractérise la stabilité de l'ordre des spins et est appelé *spin-wave stiffness*, *helicity modulus*, ou encore *rigidity*.

Le modèle XY présente une transition de phase particulière, la *transition de Kosterlitz-Thouless* avec une température de transition T_{KT} . Ce qui change à T_{KT} , c'est la forme de la fonction de

corrélation des spins:

$$\langle \mathbf{S}^i \cdot \mathbf{S}^j \rangle \sim \begin{cases} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-\eta} & T < T_{KT} \\ e^{-|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|/\xi} & T > T_{KT}. \end{cases}$$

Il faut noter la différence par rapport à un ferromagnant où le paramètre d'ordre (l'aimantation) apparaît à une température finie T_C , la température de Curie. Au-dessous de T_C les spins sont parfaitement ordonnés, de sorte que la fonction de corrélation a la forme

$$\langle \mathbf{S}^i \cdot \mathbf{S}^j \rangle = \begin{cases} 1 & T < T_C \text{ et } |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \text{ quelconque} \\ e^{-|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|/\xi} & T > T_C. \end{cases}$$

Dans le modèle XY , l'ordre à longue portée est absent jusqu'à $T = 0$, mais les corrélations des spins sont qualitativement différentes au-dessous et au-dessus de T_{KT} .

Il existe deux types d'excitations dans le modèle XY , qui sont représentées sur la figure 9.21: les *ondes de spin* et les *excitations de vortex*. On peut montrer que les vortex sont toujours excités par paires vortex-antivortex: en effet, un seul vortex modifie tout le système, ce qui coûte beaucoup d'énergie, alors qu'une paire vortex-antivortex crée une perturbation locale. Pour $T < T_{KT}$, les paires sont liées et pour $T > T_{KT}$ elles se dissocient. Ce modèle permet une jolie application du groupe de renormalisation [Chaikin 1995].

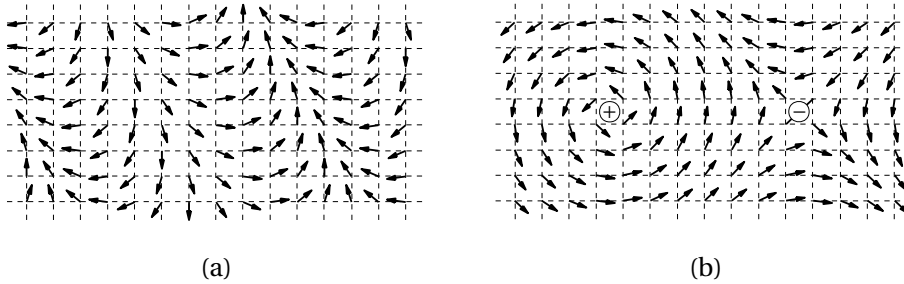


FIG. 9.21 – (a) Onde de spin. (b) Paire vortex anti-vortex.

Or, dans un supraconducteur au-dessous de T_c , on a un paramètre d'ordre complexe $\Delta(\mathbf{x}) = |\Delta(\mathbf{x})|e^{i\vartheta(\mathbf{x})}$. Si l'amplitude est constante, alors $\Delta(\mathbf{x}) = |\Delta|e^{i\vartheta(\mathbf{x})}$. Dans ce cas, on peut montrer à partir de la fonctionnelle de Ginzburg-Landau (étudiée dans un autre cours) que l'énergie du système s'écrit, si on néglige les fluctuations quantiques:

$$\mathcal{H} \approx n_s \int d^d x (\nabla \vartheta(\mathbf{x}))^2,$$

où n_s est la densité superfluide. On peut donc caractériser l'état du pseudogap par cet Hamiltonien, qui décrit la dynamique du système par des fluctuations des phases, avec une densité superfluide locale, et l'absence d'ordre à longue portée pour $\vartheta(\mathbf{x})$.

L'analogie entre ce modèle et le modèle XY montre que ce dernier pourrait être un bon modèle simplifié pour les HTS dans l'état pseudogap, en notant que pour $T > T_c$, ce sont des systèmes essentiellement $2d$ (les plans CuO_2).

Analyse de Emery-Kivelson Il faut maintenant tenter de voir de plus près dans quelles conditions un système $2d$ peut avoir un régime de "supraconductivité locale + fluctuations de phase". Dans ce but, Emery et Kivelson ont fait l'analyse suivante. Il existe deux températures caractéristiques du système: T_{KT} , la température (théorique) de la transition Kosterlitz-Thouless

et T_c , la température de la transition supraconductrice observée expérimentalement. On peut montrer que $T_{KT} \sim n_s$; plus exactement,

$$T_{KT} \sim \frac{\hbar^2 n_s(0)a}{4m} = \frac{(\hbar c)^2 a}{16\pi e^2 \lambda^2(0)},$$

où $n_s(0)$ est la densité superfluide à $T = 0$, a est une longueur caractéristique du système, de l'ordre de la distance interatomique, et $\lambda(0)$ est la profondeur de pénétration à $T = 0$. Si $T_{KT} \gg T_c$, le système est très "rigide" du point de vue des phases. Dès qu'une supraconductivité locale se forme, le système devient supraconducteur à longue distance: on a affaire à un supraconducteur BCS. Si $T_{KT} \lesssim T_c$, le système est peu rigide; un régime de fluctuations de phase est possible.

Le tableau suivant montre le rapport T_{KT}/T_c (noté T_θ^{\max}/T_c) pour différents systèmes.

Material	l (Å)	λ (Å)	T_c (K)	V_0 (K)	T_θ^{\max}/T_c	Ref.
Pb	830	390	7	6×10^5	2×10^5	17
Nb ₃ Sn	60	640	18	2×10^4	2×10^3	18
UBe ₁₃	140	11,000	0.9	10^2	3×10^2	19, 20
LaMO ₆ S ₈	200	7,000	5	4×10^2	2×10^2	12, 21
B _{0.8} K _{0.4} BiO ₃	40	3,000	20	5×10^2	50	12
K ₃ C ₆₀	30	4,800	19	10^2	17	22, 23
(BEDT) ₂ Cu(NCS) ₂	15.2	8,000	8	15	1.7	24
Nd _{2-x} Ce _x Cu ₂ O _{4+s}	6.0	1,000	21	4×10^2	16	25
Tl ₂ Ba ₂ CuO _{6+s}	11.6	2,000	80	2×10^2	2	26, 27
	11.6	1,800	55	2×10^2	3.6	26, 27
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	7.5	1,850	84	140	1.5	28, 29
Bi ₂ Pb _x Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	5.9	1,850	105	110	0.9	28
	8.9	1,850	105	160	1.4	28
La _{2-x} Sr _x CuO _{4+s}	6.6	3,700	28	30	1	30
	6.6	2,200	38	85	2	30
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-s}	5.9	1,600	92	145	1.4	31
YBa ₂ Cu ₄ O ₈	6.8	2,600	80	65	0.7	31

The values of l and λ are listed together with V_0 and T_θ^{\max} calculated from equation (2); the top part of the table gives three-dimensional materials for which l represents ξ , and the bottom part gives quasi-two-dimensional materials for which l represents d . The two entries for Tl₂Ba₂CuO_{6+s} and (La_{2-x}Sr_xCuO_{4+s}) refer to two different values of δ and x respectively. The two entries for Bi₂Pb_xSr₂Ca₂Cu₃O₁₀ assume that the superfluid resides in all three CuO₂ planes ($d = 5.9$ Å), or the outer two planes only ($d = 8.9$ Å). The second assumption is more consistent with the systematics of T_c versus n_s .

On voit que ce rapport est très élevé pour les supraconducteurs traditionnels, mais de l'ordre de 1 pour les HTS [Emery 1995].

C) Théories basées sur la présence de fluctuations magnétiques et/ou la proximité de l'état antiferromagnétique

Théorie de Pines-Scalapino-Moriya Scalapino-Pines d'un côté, Moriya de l'autre, ont développé une théorie de type BCS, dans laquelle l'interaction attractive est causée par les fluctuations de spin, plutôt que les phonons. Nous avons vu que l'interaction attractive introduite phénoménologiquement dans la théorie BCS peut se justifier microscopiquement en tenant compte de l'écrantage par les électrons et les phonons, ce qui donne lieu à une interaction effective

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{q}) = \frac{V(\mathbf{q})}{1 + V(\mathbf{q})\pi(\mathbf{q}) - \Omega_{\text{P}}^2/\omega^2 + i\delta}$$

où $\pi(\mathbf{q})$, la polarisabilité, vaut $k_{\text{TF}}^2/4\pi e^2$ dans l'approximation de Thomas-Fermi.

On peut dériver de manière semblable une interaction effective due à la présence de fluctuations de spin:

$$V_{\text{eff}}(T) = \frac{\sum_{\mathbf{q}} \bar{g}^2(\mathbf{q})\chi(\mathbf{q}, \omega \rightarrow 0)}{\sum_{\mathbf{q}} \chi(\mathbf{q}, \omega \rightarrow 0)}$$

où

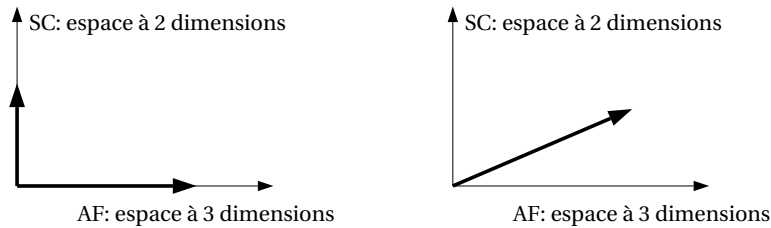
$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi \mathbf{Q}}{1 + \xi^2(\mathbf{q} - \mathbf{Q})^2 - i\omega/\omega_{\text{SF}}}$$

et $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$, ξ est la longueur de corrélation antiferromagnétique, ω_{SF} la fréquence typique des paramagnons et $\bar{g}^2(\mathbf{q})$ est la forme de l'interaction entre électrons et fluctuations de spin. Les succès principaux de cette théorie ont été la *prédiction* de la symétrie d du gap et d'un T_c élevé. On considère souvent que ce type de théories devrait être valable au delà du dopage optimum, dans une région où la théorie des liquides de Fermi est peut-être valable pour $T > T_c$ [Chubukov 2002].

Théorie SO(5) de Zhang Ce type de théorie tente de pousser jusqu'au bout la logique de la presque coexistence entre antiferromagnétisme et supraconductivité. Un antiferromagnétique (ou un ferroaimant) de Heisenberg dans l'état ordonné a une *symétrie brisée*: alors que l'Hamiltonien de Heisenberg est symétrique sous rotation de l'espace, l'état fondamental favorise une orientation particulière dans l'espace. Dans le langage de la théorie des groupes, on dit que l'Hamiltonien est symétrique par rapport au groupe de rotation SO(3) (groupe de rotation dans l'espace à 3 dimensions). Lorsqu'il y a brisure de symétrie dans l'état fondamental, on observe des excitations élémentaires qui sont les ondes de déformation du paramètre d'ordre (dans ce cas, ondes de spin). On appelle ces excitations élémentaires *modes de Goldstone*, et leur nombre est $N - 1$ pour une symétrie SO(N) (donc 2 dans notre cas).

Un supraconducteur a une symétrie brisée dans l'espace de dimension 2 des phases (du paramètre d'ordre). En mettant ensemble ces deux espaces, on obtient un espace à 5 dimensions, et on peut avoir dans cet espace un paramètre d'ordre orienté partiellement dans la direction supraconductrice et partiellement dans la direction antiferromagnétique.

Ainsi, pour un supraconducteur seul, on a un paramètre d'ordre à deux dimensions Δ . Pour un AF seul on a un paramètre d'ordre à trois dimensions (un vecteur à trois dimensions). Si on représente schématiquement la situation, on a un paramètre d'ordre soit égal à zéro, soit fini selon l'axe SC, soit fini selon l'axe AF.



Dans la théorie de Zhang, on introduit un vecteur dans l'espace à 5 dimensions, ce qui veut dire qu'on peut avoir aussi en principe la situation présentée dans la partie droite de la figure. Les principales conséquences de la théorie SO(5) sont que le nombre de modes de Goldstone est supérieur à celui qu'on aurait dans une théorie usuelle SC ou AF et que l'on peut traiter de façon unifiée les deux types de transition. Cette théorie est un peu passée de mode aujourd'hui, mais elle est intéressante du point de vue conceptuel [Zhang 1997].

D) Théories basées sur la présence éventuelle d'une transition de phase quantique à l'intérieur de la région supraconductrice du diagramme de phase

Lorsque l'Hamiltonien d'un système dépend explicitement d'un paramètre g que l'on peut faire varier, il peut arriver que l'état fondamental change de façon abrupte en un point g_c . On parle de *transition de phase quantique* en un point g_c si, en ce point, l'énergie de l'état fondamental $E(g)$ est une fonction irrégulière (non analytique) de g . $E(g_c)$ est un point de non-analyticité.

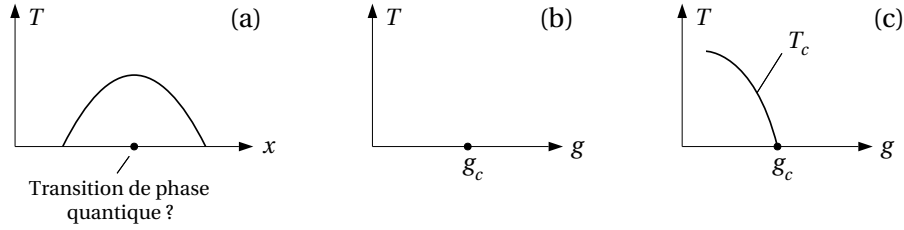


FIG. 9.22 – (a) Transition de phase quantique (à $T = 0$) dans la région supraconductrice du diagramme de phase. Le point critique peut être (a) isolé ou (b) à l’extrémité d’une ligne de transition.

Le point g_c peut être isolé dans l’espace de phase, ou bien être le point d’attache à $T = 0$ d’une ligne de transitions de phase classiques.

Soulignons qu’à tout $T \neq 0$, une transition de phase est *classique*. En effet, près de T_c , les fluctuations importantes pour la transition sont de plus en plus lentes et à longue portée. Suffisamment près de T_c , la fréquence typique d’une fluctuation satisfait toujours $\hbar\omega \ll k_B T$ et donc ces fluctuations peuvent être analysées classiquement (en négligeant les effets quantiques sur leur dynamique).

Un exemple pédagogique simple pour une transition de phase quantique est donné par le modèle d’Ising quantique à $1d$. Nous reproduisons ici simplement un paragraphe du livre de Sachdev [Sachdev 1999].

1.4.1 Quantum Ising Model

We begin by writing down the Hamiltonian of the quantum Ising model. It is

$$H_I = -Jg \sum_i \hat{\sigma}_i^x - J \sum_{\langle ij \rangle} \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_j^z. \quad (1.5)$$

As in the general notation introduced above, $J > 0$ is an exchange constant, which sets the microscopic energy scale, and $g > 0$ is a dimensionless coupling, which will be used to tune H_I across a quantum phase transition. The quantum degrees of freedom are represented by operators $\hat{\sigma}_i^{z,x}$, which reside on the sites, i , of a hypercubic lattice in d dimensions; the sum $\langle ij \rangle$ is over pairs of nearest neighbor sites i, j . The $\hat{\sigma}_i^{x,z}$ are the familiar Pauli matrices; the matrices on different sites i act on different spin states, and so matrices with $i \neq j$ commute with each other. In the basis where the $\hat{\sigma}_i^z$ are diagonal, these matrices have the well-known form

$$\hat{\sigma}^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad \hat{\sigma}^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{\sigma}^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

on each site i . We will denote the eigenvalues of $\hat{\sigma}_i^z$ simply by σ_i^z , and so σ_i^z takes the values ± 1 . We identify the two states with eigenvalues $\sigma_i^z = +1, -1$ as the two possible orientations of an “Ising spin,” which can be oriented up or down in $|\uparrow\rangle_i, |\downarrow\rangle_i$. Consequently at $g = 0$, when H_I involves only the $\hat{\sigma}_i^z$, H_I will be diagonal in the basis of eigenvalues of $\hat{\sigma}_i^z$, and it reduces simply to the familiar classical Ising model. However, the $\hat{\sigma}_i^x$ are off-diagonal

in the basis of these states, and therefore they induce quantum-mechanical tunneling events that flip the orientation of the Ising spin on a site. The physical significance of the two terms in H_I should be clear in the context of our earlier discussion in Section 1.3 for LiHoF₄. The term proportional to J is the magnetic interaction between the spins, which prefers their global ferromagnetic alignment; the actual interaction in LiHoF₄ has a long-range dipolar nature, but we have simplified this here to a nearest neighbor interaction. The term proportional to Jg is the external transverse magnetic field, which disrupts the magnetic order.

Let us make these qualitative considerations somewhat more precise. The ground state of H_I can depend only upon the value of the dimensionless coupling g , and so it pays to consider the two opposing limits $g \gg 1$ and $g \ll 1$.

First consider $g \gg 1$. In this case the first term in (1.5) dominates, and, to leading order in $1/g$, the ground state is simply

$$|0\rangle = \prod_i |\rightarrow\rangle_i, \quad (1.7)$$

where

$$\begin{aligned} |\rightarrow\rangle_i &= (|\uparrow\rangle_i + |\downarrow\rangle_i)/\sqrt{2}, \\ |\leftarrow\rangle_i &= (|\uparrow\rangle_i - |\downarrow\rangle_i)/\sqrt{2} \end{aligned} \quad (1.8)$$

are the two eigenstates of $\hat{\sigma}_i^x$ with eigenvalues ± 1 . The values of σ_i^z on different sites are totally uncorrelated in the state (1.7), and so $\langle 0|\hat{\sigma}_i^z\hat{\sigma}_j^z|0\rangle = \delta_{ij}$. Perturbative corrections in $1/g$ will build in correlations in σ^z that increase in range at each order in $1/g$; for g large enough these correlations are expected to remain short-ranged, and we expect in general that

$$\langle 0|\hat{\sigma}_i^z\hat{\sigma}_j^z|0\rangle \sim e^{-|x_i-x_j|/\xi} \quad (1.9)$$

for large $|x_i - x_j|$, where x_i is the spatial coordinate of site i , $|0\rangle$ is the exact ground state for large g , and ξ is the ‘‘correlation length’’ introduced above (1.2).

Next we consider the opposing limit $g \ll 1$. We will find that the nature of the ground state is qualitatively different from the large- g limit above, and we shall use this to argue that there must be a quantum phase transition between the two limiting cases at a critical $g = g_c$ of order unity. For $g \ll 1$, the second term in (1.5) coupling neighboring sites dominates; at $g = 0$ the spins are either all up or all down (in eigenstates of σ^z):

$$|\uparrow\rangle = \prod_i |\uparrow\rangle_i \quad \text{or} \quad |\downarrow\rangle = \prod_i |\downarrow\rangle_i. \quad (1.10)$$

Turning on a small g will mix in a small fraction of spins of the opposite orientation, but in an infinite system the degeneracy will survive at any finite order in a perturbation theory in g . This is because there is an exact global Z_2 symmetry transformation (generated by the unitary operator $\prod_i \sigma_i^x$), which maps the two ground states into each other, under which H_I remains invariant:

$$\hat{\sigma}_i^z \rightarrow -\hat{\sigma}_i^z, \quad \hat{\sigma}_i^x \rightarrow \hat{\sigma}_i^x, \quad (1.11)$$

and there is no tunneling matrix element between the majority up and down spin sectors of the infinite system at any finite order in g . The mathematically alert reader will note that establishing the degeneracy to all orders in g , is not the same thing as establishing its existence for any small nonzero g , but more sophisticated considerations show that this is indeed the case. A thermodynamic system will always choose one or the other of the states as its ground states (which may be preferred by some infinitesimal external perturbation), and this is commonly referred to as a “spontaneous breaking” of the Z_2 symmetry. As in the large- g limit, we can characterize the ground states by the behavior of correlations of $\hat{\sigma}_i^z$; the nature of the states (1.10) and the small- g perturbation theory suggest that

$$\lim_{|x_i - x_j| \rightarrow \infty} \langle 0 | \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_j^z | 0 \rangle = N_0^2, \quad (1.12)$$

where $|0\rangle$ is either of the ground states obtained from $|\uparrow\rangle$ or $|\downarrow\rangle$ by perturbation theory in g , and $N_0 \neq 0$ is the “spontaneous magnetization” of the ground state. This identification is made clearer by the simpler statement

$$\langle 0 | \hat{\sigma}_i^z | 0 \rangle = \pm N_0, \quad (1.13)$$

which also follows from the perturbation theory in g . We have $N_0 = 1$ for $g = 0$, but quantum fluctuations at small g reduce N_0 to a smaller, but nonzero, value.

Now we make the simple observation that it is not possible for states that obey (1.9) and (1.12) to transform into each other analytically as a function of g . There must be a critical value $g = g_c$ at which the large $|x_i - x_j|$ limit of the two-point correlator changes from (1.9) to (1.12) – this is the position of the quantum phase transition, which shall be the focus of intensive study in this book. Our arguments so far do not exclude the possibility that there could be more than one critical point, but this is known not to happen for H_I , and we will assume here that there is only one critical point at $g = g_c$. For $g > g_c$ the ground state is, as noted earlier, a *quantum paramagnet*, and (1.9) is obeyed. We will find that as g approaches g_c from above, the correlation length, ξ , diverges as in (1.2). Precisely at $g = g_c$, neither (1.9) nor (1.12) is obeyed, and we find instead a power-law dependence on $|x_i - x_j|$ at large distances. The result (1.12) holds for all $g < g_c$, when the ground state is *magnetically ordered*. The spontaneous magnetization of the ground state, N_0 , vanishes as a power law as g approaches g_c from below.

Finally, we make a comment about the excited states of H_I . In a finite lattice, there is necessarily a nonzero energy separating the ground state and the first excited state. However, this energy spacing can either remain finite or approach zero in the infinite lattice limit, the two cases being identified as having a gapped or gapless energy spectrum respectively. We will find that there is an energy gap Δ that is nonzero for all $g \neq g_c$, but that it vanishes upon approaching g_c as in (1.1), producing a gapless spectrum at $g = g_c$.

Dans les HTS, certains chercheurs pensent, à cause de certaines propriétés anormales près du dopage optimal ($\rho \propto T$ par exemple) qu’une transition de phase quantique se cache sous la phase supraconductrice (fig 9.23(a)). En effet, dans le voisinage d’un point critique quantique, on peut établir qu’il existe une zone “anormale” au-dessus du point critique. Dans le cas d’école cité

plus haut (le modèle d'Ising quantique à 1-d) on peut établir le diagramme de la figure 9.23(b).

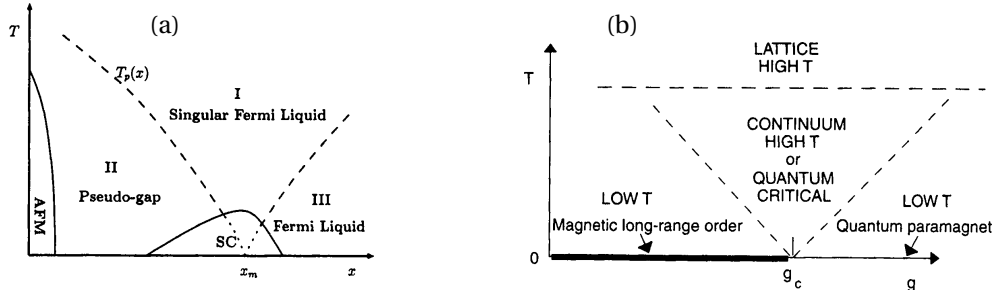


FIG. 9.23 – (a) Transition de phase quantique dans la région supraconductrice du diagramme de phase des HTS. La présence du point critique affecte les propriétés à température finie. (b) Cas du modèle d'Ising quantique à 1d.

E) Méthodes numériques

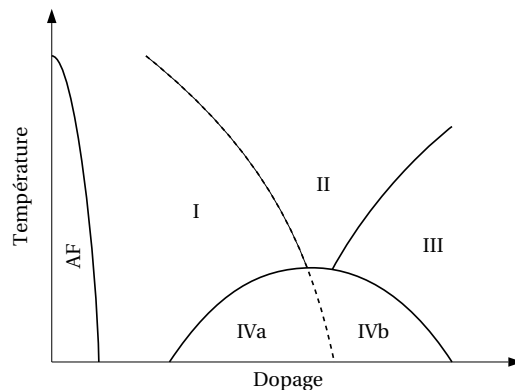
Un effort énorme a été développé pour calculer numériquement les propriétés d'Hamiltoniens de Hubbard ou t - J sur des réseaux de plus en plus grands (mais quand même toujours petits, comprenant de l'ordre de 30 sites) pour essayer de répondre à des questions fondamentales telles que

- le modèle de Hubbard à $2d$ possède-t-il une phase supraconductrice (analogue à la phase KT)?
- le modèle t - J à $2d$ possède-t-il une phase supraconductrice?

9.3 Conclusions et remarques finales

Dans ce chapitre nous avons complètement laissé de côté des aspects très importants de ces systèmes, notamment des propriétés en champ magnétique, qui voient apparaître des phases de vortex extrêmement complexes.

On peut peut-être faire un essai de synthèse des problèmes actuels en partant du diagramme de phase en champ nul et en rappelant certaines questions pendantes dans les différentes parties de ce diagramme.



Zone I: Zone du pseudogap

- La zone du pseudogap correspond-elle à une espèce de phase liée à la supraconductivité (par exemple des paires préformées) ou est-elle quelque chose de totalement différent (par exemple une phase d'onde de densité de charge)?
- La zone du pseudogap est-elle homogène ou est-elle à diviser en plusieurs sous-zones de caractères différents?

Zone II: Zone du dopage optimal

- Les propriétés anormales (notamment $\rho(T) \propto T$) peuvent-elles être expliquées par la présence d'une transition de phase quantique cachée, ou par la présence de fluctuations de spin?

Zone III: Zone du liquide de Fermi

- La théorie des fluctuations de spin de Pines et collaborateurs est-elle adéquate dans cette région?

Zone IV: Zone supraconductrice

- Existe-il de façon générale des propriétés homogènes dans toute cette zone, ou faut-il la subdiviser?
- Quels sont les matériaux dans lesquels on observe des stripes? des fluctuations de spin statiques dans l'état de vortex? des déviations des caractéristiques standard lorsque la supraconductivité est supprimée par un champ magnétique?
- Y a-t-il une ligne de transition entre deux zones (IVa et IVb) caractérisée (peut-être) par une symétrie légèrement différente du paramètre d'ordre?

REFERENCES POUR LE CHAPITRE 9

- [Chaikin 1995] P. M. CHAIKIN AND T. C. LUBENSKY, *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995), p. 542.
- [Chubukov 2002] A. V. CHUBUKOV, D. PINES, AND J. SCHMALIAN, *A Spin Fluctuation Model for D-wave Superconductivity*, <http://arXiv.org/abs/cond-mat/0201140>.
- [Emery 1995] V. J. EMERY AND S. A. KIVELSON, *Importance of Phase Fluctuations in Superconductors with Small Superfluid Density*, *Nature* **374**, 434 (1995).
- [Engelbrecht 1997] J. R. ENGELBRECHT, M. RANDEIRA, AND C. A. R. SÁDE MELO, *BCS to Bose crossover: Broken-symmetry state*, *Phys. Rev. B* **55**, 15153 (1997).

- [Kaminski 2001] A. KAMINSKI, M. RANDEIRA, J. C. CAMPUZANO, M. R. NORMAN, H. FRETWELL, J. MESOT, T. SATO, T. TAKAHASHI, AND K. KADOWAKI, *Renormalization of Spectral Line Shape and Dispersion below T_c in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$* , *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1070 (2001).
- [Kirtley 1996] J. R. KIRTLEY, C. C. TSUEI, M. RUPP, J. Z. SUN, L. S. YU-JAHNES, A. GUPTA, M. B. KETCHEN, K. A. MOLER, AND M. BHUSHAN, *Direct Imaging of Integer and Half-Integer Josephson Vortices in High- T_c Grain Boundaries*, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1336 (1996).
- [Kivelson 2001] S. A. KIVELSON, *Electron Fractionalization*, <http://arXiv.org/abs/cond-mat/0106126>.
- [Loeser 1997] A. G. LOESER, Z.-X. SHEN, M. C. SCHABEL, C. KIM, M. ZHANG, AND A. KAPITULNIK, *Temperature and doping dependence of the Bi-Sr-Ca-Cu-O electronic structure and fluctuation effects*, *Phys. Rev. B* **56**, 14185 (1997).
- [Mook 1993] H. A. MOOK, M. YETHIRAJ, G. AEPPLI, T. E. MASON, AND T. ARMSTRONG, *Polarized neutron determination of the magnetic excitations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$* , *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3490 (1993).
- [Norman 2001] M. R. NORMAN, A. KAMINSKI, J. MESOT, AND J. C. CAMPUZANO, *Temperature evolution of the spectral peak in high-temperature superconductors*, *Phys. Rev. B* **63**, 140508 (2001).
- [Randeria 1997] M. RANDEIRA AND J.-C. CAMPUZANO, *High T_c Superconductors: New Insights from Angle-Resolved Photoemission*, <http://arXiv.org/abs/cond-mat/9709107>.
- [Renner 1998] CH. RENNER, B. REVAZ, K. KADOWAKI, I. MAGGIO-APRILE, AND Ø. FISCHER, *Pseudogap Precursor of the Superconducting Gap in Under- and Overdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$* , *Phys. Rev. Lett.* **80**, 149 (1998).
- [Sachdev 1999] S. SACHDEV, *Quantum Phase Transitions* (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
- [Schrieffer 1964] J. R. SCHRIEFFER, *Theory of Superconductivity* (Benjamin, New York, 1964).
- [Tsuei 2000] C.C. TSUEI AND J.R. KIRTLEY, *d -wave pairing symmetry in cuprate superconductors*, <http://arXiv.org/abs/cond-mat/0004185>.
- [Zaanen 1999] J. ZAAZEN, *Self-Organized One Dimensionality*, *Science* **286**, 251 (1999).
- [Zhang 1997] S. C. ZHANG, *A Unified Theory Based on $SO(5)$ Symmetry of Superconductivity and Antiferromagnetism*, *Science* **275**, 1089 (1997).