



ÉCOLE POLYTECHNIQUE  
FÉDÉRALE DE LAUSANNE

## Physique du Solide III et IV

F. Mila

Cours de 4<sup>ème</sup> année  
Année 2007-2008



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	Objectifs du cours . . . . .	1
1.2	Electrons indépendants dans un potentiel périodique . . . . .	2
1.2.1	Théorème de Bloch . . . . .	2
1.2.2	Théorie des bandes . . . . .	5
1.3	Les isolants de Mott . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Magnétisme des isolants de Mott</b>	<b>11</b>
2.1	Introduction . . . . .	11
2.2	Calcul élémentaire à deux sites . . . . .	12
2.3	Hamiltonien effectif . . . . .	14
2.4	Modèle de Heisenberg - Considérations générales . . . . .	17
2.5	Cas ferromagnétique . . . . .	18
2.5.1	Etat fondamental . . . . .	18
2.5.2	Etats exacts de basse énergie : . . . . .	19
2.5.3	Transformation de Holstein-Primakoff . . . . .	23
2.5.4	Cas antiferromagnétique . . . . .	27
2.5.5	Etat fondamental . . . . .	27
2.6	Systèmes frustrés . . . . .	36
2.6.1	Recherche de l'état fondamental classique . . . . .	36
2.6.2	Ondes de spin dans un système hélicoïdal : . . . . .	40
2.6.3	Complément : Modèle $J_1 - J_2$ . . . . .	46
2.7	Annexe du chapitre 2 : Algèbre de spin . . . . .	51
<b>3</b>	<b>Les interactions électrons-électrons</b>	<b>53</b>
3.1	Modèle du jellium . . . . .	53
3.2	L'approximation de Hartree-Fock . . . . .	54
3.3	Développement au second ordre : . . . . .	63

3.4	Ecrantage . . . . .	66
3.4.1	Discussion de quelques conséquences physiques . . . . .	75
3.4.2	Lien avec le modèle de Drude de la constante diélectrique . . . . .	76
3.4.3	Plasmons . . . . .	77
3.5	Effet de réseau : instabilité . . . . .	79
<b>4</b>	<b>Interaction électrons-phonons</b>	<b>82</b>
4.1	Introduction . . . . .	82
4.2	Phonons - Rappels . . . . .	82
4.3	Interaction électron-phonon : . . . . .	86
4.4	La résistivité due aux phonons . . . . .	89
4.4.1	Linéarisation . . . . .	91
4.4.2	Phonons acoustiques et processus normaux . . . . .	94
4.4.3	L'approximation du temps de relaxation . . . . .	95
4.4.4	Haute température . . . . .	96
4.4.5	Basse température . . . . .	97
4.4.6	Remarques . . . . .	98
4.5	L'interaction effective électron-électron : . . . . .	99
<b>5</b>	<b>Supraconductivité</b>	<b>105</b>
5.1	Introduction . . . . .	105
5.2	La méthode de l'équation du mouvement . . . . .	106
5.3	Interprétation des résultats : . . . . .	114
5.4	Températures finies : . . . . .	121
5.5	Electrodynamique des supraconducteurs I : . . . . .	123
5.6	Electrodynamique II : L'équation de Pippard . . . . .	130
5.7	Le modèle de Landau-Ginsburg : . . . . .	138
5.8	La quantification du flux : . . . . .	146
5.9	Effet Josephson : . . . . .	148
<b>A</b>	<b>Seconde quantification</b>	<b>152</b>
A.1	Introduction . . . . .	152
A.2	Bosons . . . . .	153
A.2.1	Espace de Fock . . . . .	153
A.2.2	Oscillateur harmonique . . . . .	154
A.2.3	Lien entre bosons et oscillateurs harmoniques . . . . .	156
A.3	Fermions . . . . .	159

A.4	Opérateur champ . . . . .	161
A.5	Application : électrons en interaction . . . . .	162
A.5.1	Fonctions propres de référence . . . . .	163
A.5.2	Opérateurs . . . . .	164
A.5.3	Hamiltonien en seconde quantification . . . . .	165
<b>B</b>	<b>Théorie de la réponse linéaire</b>	<b>168</b>
B.1	Introduction . . . . .	168
B.2	Les représentations de la mécanique quantique . . . . .	168
B.2.1	$H$ indépendant du temps . . . . .	169
B.2.2	$H$ dépendant du temps . . . . .	172
B.3	Réponse à une perturbation . . . . .	174
B.4	Fonction diélectrique . . . . .	178



# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1 Objectifs du cours

La physique des solides est l'étude des propriétés des corps condensés dans leur phase solide, c'est-à-dire dans la phase où la position relative des noyaux est fixée en moyenne. Cette définition exclut les liquides mais comprend des corps amorphes comme les verres, ou des objets partiellement ordonnés comme les cristaux liquides. Par propriétés on entend la façon dont les solides se comportent en présence d'une stimulation extérieure qui peut être une action mécanique, une impulsion de chaleur ou un champ électromagnétique au sens large (champ électrique, champ magnétique, onde électromagnétique). Ce sujet est extraordinairement vaste, et il est indispensable de faire des choix. L'objectif de ce cours est double :

1. Développer des outils et des concepts modernes qui permettent d'aborder les problèmes d'actualité en recherche fondamentale et appliquée en physique des solides (seconde quantification, fonctions de Green, diagrammes de Feynman, transformations canoniques, . . .)
2. Les utiliser pour étudier un certain nombre de problèmes sélectionnés pour leur intérêt intrinsèque (magnétisme, supraconductivité, . . .).

Le premier point n'est pas la seule façon de procéder. En effet, pratiquement tous les phénomènes découverts dans les solides peuvent, une fois qu'ils ont été parfaitement compris, être décrits par des méthodes élémentaires agrémentées des ingrédients appropriés. Il est donc tout à fait possible de faire un cours de physique des solides avancé sans recourir à ces techniques sophistiquées. Ceci dit, ces outils sont d'utilisation courante pour ne pas dire systématique dans la littérature scientifique contemporaine. Par ailleurs, ils sont indispensables pour se convaincre de la validité des descriptions plus simples des phénomènes. C'est ce qui justifie le choix de les développer de façon détaillée pour qu'ils puissent être utilisés dans d'autres contextes. La contrepartie, c'est que certains sujets ne pourront pas être abordés.

## 1.2 Electrons indépendants dans un potentiel périodique

### 1.2.1 Théorème de Bloch

#### Première formulation

Un grand nombre de mystères ont été élucidés en physique du solide en représentant le gaz d'électrons comme un gaz de fermions sans interactions évoluant dans un potentiel périodique. Le théorème fondamental de ce point de vue est le *théorème de Bloch* : on cherche les solutions de l'équation de Schrödinger

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r})$$

où  $U(\mathbf{r})$  est un potentiel périodique ( $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$  si  $\mathbf{R} = \sum_j n_j \mathbf{a}_j$  avec  $\mathbf{a}_j$  3 vecteurs linéairement indépendants).

Théorème de Bloch : les solutions sont de la forme

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

où  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  est une fonction qui a la même périodicité que  $U(\mathbf{r})$ .

Démonstration : voir cours de 3<sup>ème</sup> année et exercices.

#### Seconde formulation

Pour cela introduisons l'opérateur de translation  $T_{\mathbf{R}}$  défini par

$$T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (1.1)$$

Mais si  $\mathbf{R} = \sum_j n_j \mathbf{a}_j$ , cet opérateur commute avec  $H$ . En effet,

$$T_a \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}(x) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}(x + a)$$

et

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} T_a \psi(x) &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x + a) = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{\partial \psi}{\partial x}(x + a) \underbrace{\frac{d}{dx}(x + a)}_{=1} \right] \\ &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}(x + a) \underbrace{\frac{d}{dx}(x + a)}_{=1} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow T_{\mathbf{a}} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 T_{\mathbf{a}} \psi(\mathbf{r})$$



Ceci est vrai quel que soit  $\mathbf{a}$ , donc en particulier pour les translations du réseau. Ainsi,  $T_{\mathbf{R}}$  commute avec  $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ .

Par ailleurs,

$$\begin{aligned} T_{\mathbf{R}}U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) &= U(\mathbf{r} + \mathbf{R})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \\ &= U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Donc  $T_{\mathbf{R}}$  commute avec  $H$ . Mais si des opérateurs commutent, on peut les diagonaliser dans une base commune. Cherchons donc les fonctions propres de  $T_{\mathbf{a}_j}$ . Elles doivent satisfaire :

$$T_{\mathbf{a}_j}\psi(\mathbf{r}) = \lambda_j\psi(\mathbf{r})$$

Avec les conditions aux limites de Born-Von Karman :

$$\psi(\mathbf{r} + N_j\mathbf{a}_j) = \psi(\mathbf{r})$$

pour un système ayant  $N = N_1N_2N_3$  mailles élémentaires, on doit avoir :

$$T_{\mathbf{a}_j}^{N_j}\psi(\mathbf{r}) \equiv \psi(\mathbf{r} + N_j\mathbf{a}_j) = \psi(\mathbf{r})$$

$$\text{Mais } T_{\mathbf{a}_j}^{N_j}\psi(\mathbf{r}) = \lambda_j^{N_j}\psi(\mathbf{r}) \Rightarrow \lambda_j^{N_j} = 1 \Rightarrow \lambda_j = e^{i\frac{2\pi}{N_j}m_j}$$

$$\text{Finalement, } T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = e^{\sum_j i\frac{2\pi}{N_j}m_j n_j} \psi(\mathbf{r})$$

L'expression  $\frac{2i\pi}{N_j}m_j n_j$  peut se mettre sous la forme  $i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}$  avec  $\mathbf{k} = \sum_j \frac{m_j}{N_j}\mathbf{a}_j^*$  où les vecteurs  $\mathbf{a}_j^*$  sont définis par :

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}$$

Ils définissent le *réseau réciproque*.

Ceci nous amène à la deuxième formulation du *théorème de Bloch* :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

dont on montre aisément qu'elle est équivalente à la première.

### Equivalence des deux formulations

Les deux formulations du théorème de Bloch sont bien équivalentes :

1. Supposons que  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , où  $u_{\mathbf{k}}$  a la périodicité du réseau. On a :

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

2. Réciproquement, supposons que :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

et définissons la fonction  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  par :

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

On a :

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r} + \mathbf{R})} \underbrace{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})}_{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \\ &= u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

$\Rightarrow u_{\mathbf{k}}$  est bien périodique.

### Zones de Brillouin

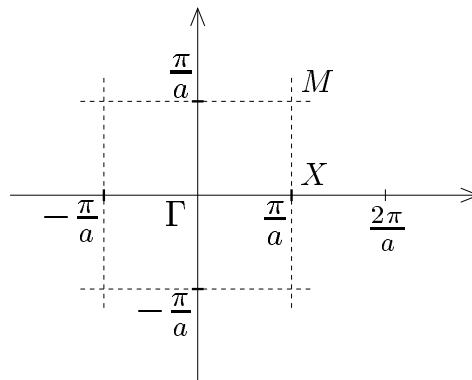
Soit  $\mathbf{G} = \sum_j m_j \mathbf{a}_j^*$  un vecteur du réseau réciproque.

$$\mathbf{G}\cdot\mathbf{R} = \sum_j 2\pi m_j n_j \Rightarrow e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1 \Rightarrow e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{R}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

Il en découle que deux vecteurs d'ondes  $\mathbf{k}$  conduisent à la même solution s'ils ne diffèrent que par un vecteur du réseau réciproque. On peut donc se limiter à une maille élémentaire du réseau réciproque, par exemple à la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin.

Exemple : réseau carré de pas  $a$ .

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{y}} \Rightarrow \mathbf{a}_1^* = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{a}_2^* = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{y}}$$



### 1.2.2 Théorie des bandes

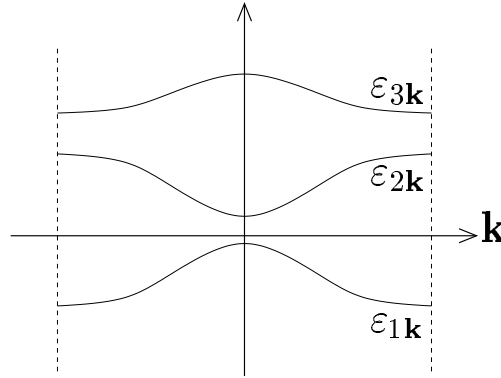
Si on cherche les solutions de l'équation de Schrödinger sous la forme  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , la fonction  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  doit satisfaire une autre équation différentielle que nous pouvons simplement déterminer :

$$\nabla (e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})) = i\mathbf{k}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$\begin{aligned} \nabla^2 (e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})) &= -\mathbf{k}^2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + i\mathbf{k}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\cdot\nabla u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + i\mathbf{k}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\cdot\nabla u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla^2 u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}(-\mathbf{k}^2 + 2i\mathbf{k}\cdot\nabla + \nabla^2)u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}(-\mathbf{k}^2 + 2i\mathbf{k}\cdot\nabla + \nabla^2) + U(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

En général cette équation a une infinité de solutions que l'on repère par un nombre quantique supplémentaire  $n$  appelé indice de bandes. Les fonctions  $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$  constituent la *structure de bandes*.



Dans la théorie des bandes, on suppose que les électrons n'interagissent pas entre eux. Les états propres à  $N$  électrons sont alors obtenus en plaçant un électron dans chaque état quantique. A ce stade, il faut prendre en compte le spin  $\frac{1}{2}$  des électrons. Chaque état quantique est repéré par son énergie  $\varepsilon_{n\mathbf{k}\sigma}$ ,  $\sigma = \uparrow$  ou  $\downarrow$ . En l'absence de champ magnétique, et si le système a un centre d'inversion,  $\varepsilon_{n\mathbf{k}\uparrow} = \varepsilon_{n\mathbf{k}\downarrow}$ .

De façon générale, il existe des énergies ne correspondant à  $\varepsilon_{n\mathbf{k}\sigma}$  pour aucune valeur de  $(n\mathbf{k}\sigma)$ . Ces énergies forment des intervalles appelés *bandes interdites*.

Remarque : l'existence de bandes interdites n'est une réalité que pour les solides infinis. En présence d'une surface, il y a d'autres solutions dont l'énergie tombe dans les bandes interdites. Il s'agit de solutions telles que :

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = z\psi(\mathbf{r})$$

où  $z$  est un nombre complexe de module différent de 1. De telles solutions sont *a priori* possibles puisque l'opérateur de translation peut évidemment avoir des valeurs

propres de module  $\neq 1$ . De telles solutions ne sont pas acceptables dans le volume car leur norme diverge exponentiellement avec la taille du système, mais elles sont acceptables en présence d'une surface si la fonction *décroît* lorsqu'on s'éloigne de la surface. De tels états s'appellent des *états de surface*. Ils ont été observés et jouent un rôle important dans les propriétés électroniques des surfaces (catalyse, ...). Les conditions de Born-Von Karman, qui imposent  $|z| = 1$ , ne permettent pas de décrire ces états de surface.

L'état fondamental d'un système volumique est obtenu en remplissant les niveaux d'énergie en partant du plus bas. Deux cas de figure peuvent se présenter :

1. Toutes les bandes sont soit complètement pleines, soit complètement vides. Le premier état excité est séparé du fondamental par l'énergie  $\Delta$  qui sépare la dernière bande occupée de la première bande vide. Du coup il est impossible de mettre les électrons en mouvement en appliquant une tension arbitrairement petite  $\Rightarrow$  le système est *isolant*. Comme il y a  $2N$  états par bande, ceci n'est possible que si le nombre d'électrons par maille élémentaire est un entier *pair*.
2. Une ou plusieurs bandes sont partiellement remplies. L'énergie du dernier état occupé s'appelle l'*énergie de Fermi* et est notée  $\varepsilon_F$ . Dans ce cas, la séparation entre le dernier état occupé et le premier état vide tend vers 0 quand  $N \rightarrow \infty$ . Le système peut répondre à des excitations infinitésimales. De tels systèmes sont dits *métalliques* (ou conducteurs).

Cette classification est sans doute le plus grand succès de la théorie des bandes. Avant cette théorie, l'existence de métaux et d'isolants était un grand mystère. De très nombreuses conséquences de cette théorie ont été vérifiées. Par exemple, cette théorie prévoit l'existence d'un ensemble de vecteurs d'onde particulier appelé *surface de Fermi* défini par l'équation :

$$\varepsilon_{n\mathbf{k}\sigma} = \varepsilon_F$$

La topologie de cette surface a des conséquences tout à fait remarquables. En particulier, elle peut conduire à une conduction par trous, et donc à un coefficient de Hall positif, un résultat tout à fait incompréhensible dans le cadre de la théorie de Drude ou de Sommerfeld. Elle a également des conséquences directes sur les oscillations de de Haas-Van Alphen (oscillations de l'aimantation des métaux en fonction du champ magnétique) ou de Chubnikov-de Haas (oscillations de la magnétorésistance en fonction du champ).

Par ailleurs, la densité d'états au niveau de Fermi peut être très éloignée de sa valeur dans le cadre de la théorie de Sommerfeld. Elle est en effet donnée par :

$$g_n(\varepsilon_F) = \int_{S_n(\varepsilon_F)} \frac{dS}{4\pi^3} \frac{1}{|\nabla \varepsilon_n(\mathbf{k})|}$$

où l'intégrale est prise sur la surface de Fermi. La densité d'état peut avoir des singularités si le gradient s'annule, voire des divergences en dimension 2 ou 1. Cette densité d'états intervient directement dans des quantités comme la chaleur spécifique :

$$c_v = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(\varepsilon_F)$$

ou la susceptibilité de Pauli :

$$\chi = \mu_B^2 g(\varepsilon_F)$$

Enfin, la théorie du transport, dite *théorie semi-classique*, qui en découle permet d'expliquer de nombreuses propriétés.

Pourtant, il n'est pas possible d'en rester à cette approche d'électrons indépendants pour deux raisons d'ordres très différents :

1. Problème de principe : l'interaction coulombienne entre électrons n'est pas négligeable. Elle n'est même pas petite :

$$V(\mathbf{q}) = \frac{4\pi e^2}{\mathbf{q}^2} \text{ diverge pour } q \rightarrow 0$$

Comment se fait-il que l'approximation des électrons indépendants, qui consiste à remplacer cette interaction par un potentiel moyen effectif, marche si bien dans un grand nombre de cas ? Pour répondre à cette question, et pour comprendre les limites de validité de cette théorie, il est indispensable de travailler avec des fonctions d'ondes à plusieurs particules. La seule représentation vraiment pratique se fait dans le cadre de la seconde quantification (voir annexe A).

2. Les échecs de la théorie des bandes : malgré les efforts considérables de l'époque, dont ceux de Bloch lui-même, il a été impossible d'expliquer la supraconductivité à partir de la théorie des bandes. On sait désormais qu'il s'agit d'un état décrit par une fonction d'onde radicalement différente des fonctions propres de la théorie des bandes (voir chapitre 5 sur la supraconductivité). C'est un échec tout relatif dans la mesure où la supraconductivité s'explique comme une instabilité à partir d'un état qui lui est bien décrit par la théorie des bandes. Mais il y a un échec beaucoup plus radical : certains composés ayant un nombre *impair* d'électrons par maille élémentaire sont des isolants. Ceci est rigoureusement impossible dans le cadre de la théorie des bandes. Ce problème fait l'objet de la section suivante.

## 1.3 Les isolants de Mott

En 1937, donc quelques années à peine après l'apparition de la théorie des bandes (Bloch 1929, Peierls 1929, Wilson 1931), de Boer et Verwey remarquèrent que

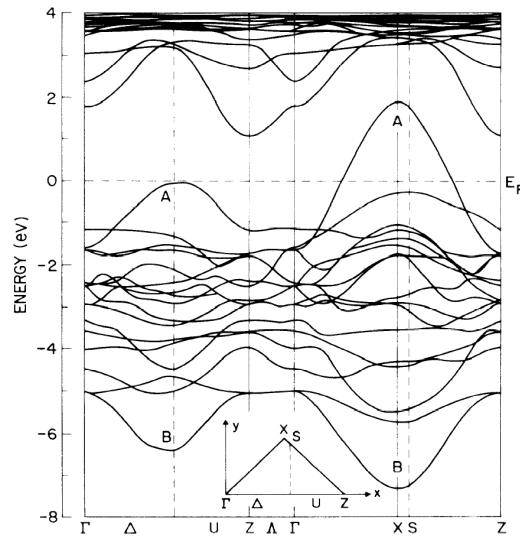
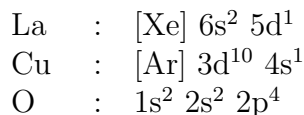


FIG. 1.1 – LAPW energy bands for  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  along symmetry lines in the bct Brillouin zone. L.F. Mattheiss, Phys. Rev. Lett. **58**, 1028 (1987).

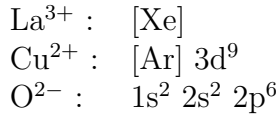
$\text{NiO}$ , qui est isolant avec un gap de  $4\text{ eV}$  environ, devrait être un métal d'après la théorie des bandes. Pendant la discussion qui suivit l'exposé, Peierls dit qu'à son avis c'était un effet des corrélations. Ce n'est que plusieurs années plus tard que Mott parvint à formuler cette explication de façon précise. Depuis, de très nombreux contre-exemples ont été trouvés, le plus célèbre étant  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  : dopé avec du Sr ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ) ce composé devient supraconducteur à  $40\text{ K}$ , ce qui a valu le prix Nobel 1987 à Bednorz et Müller.

La structure de bande de ce composé a été calculée par Mattheiss en 1987 (voir figure 1.1). Comme il y a un nombre impair d'électrons par maille élémentaire, une bande au moins doit être partiellement remplie. C'est effectivement le cas : une bande est demi-remplie.

Pour comprendre cette structure de bandes, le plus simple est de considérer le solide comme une collection d'atomes. Chaque atome a des orbitales plus ou moins remplies.



La position relative des orbitales externes des atomes décide du remplissage dans le solide. Il se trouve que les orbitales 2p de l'oxygène sont plus basses que les orbitales externes de Cu et La. Du coup, les configurations électroniques dans le solide sont les suivantes :



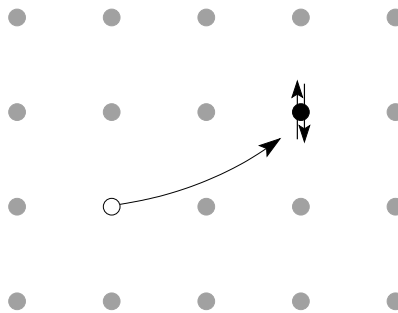
Au total,  $\text{La}_2^{3+}\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$  est neutre !

Par ailleurs, les intégrales de transfert entre certaines orbitales 3d du cuivre et 2p de l'oxygène sont importantes ( $\simeq 1 \text{ eV}$ ), et la séparation entre les niveaux atomiques n'est pas trop grande ( $\simeq 2 \text{ eV}$ ). Du coup, l'hybridation entre ces orbitales est significative, et le niveau de Fermi tombe dans une région en énergie où il y a 17 bandes : 5 venant des niveaux 3d du cuivre, et 12 ( $4 \times 3$ ) venant des niveaux 2p des quatre oxygènes de la maille élémentaire. Cette façon de voir la structure de bandes correspond à la méthode des *liaisons fortes*.

Cette approche est toujours possible, et elle décrit très bien la structure de bandes de nombreux métaux. Pourquoi échoue-t-elle à décrire correctement le fondamental de nombreux composés comme  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ? L'argument central dû à Mott consiste à étudier les excitations électroniques d'un solide composé d'atomes d'hydrogènes en fonction de la distance entre les atomes.

Pour simplifier, essayons de construire un solide imaginaire formant un réseau carré à partir d'atomes d'hydrogène. La maille élémentaire comprend un atome d'hydrogène, et il y a un électron par maille élémentaire. D'après la théorie des bandes, le système doit donc être un métal. Pourtant, si on appelle  $a$  la distance entre les atomes d'hydrogène, le système ne peut pas être métallique lorsque  $a$  est grand. Essayons en effet de faire passer du courant. Il faut prendre un électron et l'amener très loin. Pour que le système soit métallique, il faut pouvoir faire cela avec un apport d'énergie infinitésimal. Essayons d'évaluer l'énergie qu'il faut fournir au système pour faire cela.

Si  $a$  est très grand, on a au départ essentiellement 1 électron par site. Lorsqu'on envoie un électron très loin, on crée un trou et un site doublement occupé :



L'énergie potentielle de cet état est à peu près donnée par :

$$E(H^-) + E(H^+) - 2E(H)$$

Du fait de la répulsion coulombienne entre les 2 électrons de  $H^-$ , cette quantité est strictement positive. On l'appelle en général  $U$ .

Par contre, le système peut gagner de l'énergie cinétique : le trou peut se délocaliser, et le site doublement occupé aussi. Si on appelle  $W$  la largeur de bande correspondant à la délocalisation d'un électron sur le réseau, le trou va se mettre en bas de la bande et gagner  $\frac{W}{2}$ , et le site doublement occupé va faire de même. Ceci suppose que la délocalisation du trou et celle du site doublement occupé se fassent de la même façon. Ce n'est pas vrai en toute rigueur, mais l'ordre de grandeur est le même. Cette largeur de bande peut être estimée par un calcul de liaisons fortes. L'intégrale de transfert dominante est entre premiers voisins. Si on l'appelle  $-t$ , la relation de dispersion s'écrit :

$$E(\mathbf{k}) = -2t(\cos k_x + \cos k_y)$$

La largeur de bande  $W = 8t$ .

Finalement, l'énergie d'une configuration avec un trou et un site doublement occupé est égale à :

$$\Delta_c = U - W$$

Dans cette expression,  $U$  est essentiellement indépendant du paramètre de réseau  $a$  puisque c'est une quantité atomique. Par contre,  $W$  dépend fortement de  $a$ . Lorsque  $a$  est grand par rapport au rayon de Bohr  $a_0$ , le recouvrement dans le calcul de l'intégrale de transfert fait intervenir la queue exponentielle des fonctions d'onde, et  $t \propto e^{-\frac{a}{a_0}}$  est exponentiellement petit. Dans cette limite,  $\Delta_c \simeq U$  est un nombre positif et grand  $\Rightarrow$  le système est un *isolant*. De tels isolants s'appellent des *isolants de Mott*.  $\Delta_c$  s'appelle le *gap de charge*.

Lorsque  $a$  diminue,  $t$  augmente, et il doit y avoir une valeur de l'ordre de  $a_0$  pour laquelle  $U = W$ . En-dessous de cette valeur, le calcul de  $\Delta_c$  n'est plus valable. Le gap ne peut être négatif ! L'argument de Mott prévoit donc l'existence d'une transition métal-isolant lorsque  $a$  augmente.

Cette transition peut en principe être observée en appliquant de la pression sur un isolant de Mott pour réduire  $a$  et augmenter  $t$ . Historiquement une transition de ce type a été observée pour la première fois dans  $V_2O_3$  au début des années 70. Il y a d'autres ingrédients qui rendent la transition plus compliquée dans ce composé, mais la validité de l'argument est désormais généralement admise.

Il y a une différence fondamentale entre un isolant de Mott et un isolant de bandes. En effet, s'il faut payer une énergie  $\Delta_c$  pour faire une excitation de charge dans un isolant de Mott, il n'est pas nécessaire de payer cette énergie pour faire une excitation de spin : on peut retourner le spin d'un électron sans créer un site doublement occupé. La description du magnétisme des isolants de Mott fera l'objet de la partie 2. Pour décrire cette physique de façon précise dans un cadre général incluant à la fois les fluctuations de charge et de spin, il faut posséder les outils nécessaires à la description de systèmes d'électrons en interaction. Le formalisme le plus adapté, la seconde quantification, est présenté dans la partie A.



# Chapitre 2

## Magnétisme des isolants de Mott

### 2.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les isolants de Mott se distinguent radicalement des isolants de bandes parce qu'ils possèdent des excitations magnétiques de basse énergie. En effet, l'état isolant correspond à une configuration où chaque atome porte un nombre impair d'électrons, disons 1 pour simplifier, et le spin de cet électron peut être  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ . Dans la limite purement atomique où les atomes sont infiniment loin, le spectre d'excitations est très simple. Le fondamental correspond à toutes les configurations où on a 1 électron par site. Il est donc  $2^N$  fois dégénéré, et son énergie est égale à  $N\epsilon_0$ , où  $\epsilon_0$ , l'énergie d'un électron sur un site, peut être pris comme référence d'énergie ( $\epsilon = 0$ ).

Le premier état excité correspond à une configuration où on a 1 site vide et 1 site doublement occupé. Sa dégénérescence est  $N(N-1)2^{N-2}$ , et son énergie  $U$ . Et ainsi de suite ...

$$\begin{aligned} E &= 2U && \dots \\ E &= U && N(N-1)2^{N-2} \\ E &= 0 && 2^N. \end{aligned}$$

Si l'on rapproche les atomes les uns des autres, le premier effet sera de lever la dégénérescence dans le sous espace  $E = 0$ . Le modèle minimal qui permet de décrire cette physique s'appelle le *modèle de Hubbard*. Il est défini par l'Hamiltonien

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}.$$

Le premier terme est un terme de saut entre premiers voisins. C'est ce terme qui domine les processus de transfert de charge lorsqu'on rapproche les atomes de l'infini.

Le second terme mesure le nombre de sites doublement occupés.

Pour déterminer l'**Hamiltonien effectif** qui décrit la levée de dégénérescence dans la bande du bas, il faut donc faire une théorie de perturbations dégénérées par rapport au terme d'énergie cinétique

$$\mathcal{H}_0 = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} + \text{h.c.}).$$

## 2.2 Calcul élémentaire à deux sites

Pour comprendre l'effet du terme de saut, il est utile de commencer par un calcul à deux sites, repérés par les indices 1 et 2. Il y a quatre états quantiques pour une particule, repérés par les opérateurs créations  $c_{1\uparrow}^+$ ,  $c_{1\downarrow}^+$ ,  $c_{2\uparrow}^+$  et  $c_{2\downarrow}^+$ . Construisons les états à deux particules dans l'espace de Fock  $|n_{1\uparrow}, n_{1\downarrow}, n_{2\uparrow}, n_{2\downarrow}\rangle$ . Il y en a 6, donnés par :

$$\begin{aligned} |1\rangle &\equiv |1, 0, 1, 0\rangle = c_{1\uparrow}^+ c_{2\uparrow}^+ |0\rangle \\ |2\rangle &\equiv |0, 1, 0, 1\rangle = c_{1\downarrow}^+ c_{2\downarrow}^+ |0\rangle \\ |3\rangle &\equiv |1, 0, 0, 1\rangle = c_{1\uparrow}^+ c_{2\downarrow}^+ |0\rangle \\ |4\rangle &\equiv |0, 1, 1, 0\rangle = c_{1\downarrow}^+ c_{2\uparrow}^+ |0\rangle \\ |5\rangle &\equiv |1, 1, 0, 0\rangle = c_{1\uparrow}^+ c_{1\downarrow}^+ |0\rangle \\ |6\rangle &\equiv |0, 0, 1, 1\rangle = c_{2\uparrow}^+ c_{2\downarrow}^+ |0\rangle \end{aligned} \tag{2.1}$$

Par application de l'Hamiltonien complet à deux sites, il vient :

$$\begin{aligned} H|1\rangle &= 0 \\ H|2\rangle &= 0 \\ H|3\rangle &= -t(|5\rangle + |6\rangle) \\ H|4\rangle &= t(|5\rangle + |6\rangle) \\ H|5\rangle &= U|5\rangle - t(|3\rangle - |4\rangle) \\ H|6\rangle &= U|6\rangle - t(|3\rangle - |4\rangle) \end{aligned} \tag{2.2}$$

Ces résultats sont évidents d'après la forme de l'Hamiltonien, avec simplement une subtilité de signe liée au fait que les opérateurs fermioniques anticommulent.

Considérons par exemple l'effet du terme  $c_{2\downarrow}^+ c_{1\downarrow}$  sur l'état  $|4\rangle$ . Il vient :

$$\begin{aligned}
 c_{2\downarrow}^+ c_{1\downarrow} |4\rangle &= c_{2\downarrow}^+ c_{1\downarrow} c_{1\downarrow}^+ c_{2\uparrow}^+ |0\rangle \\
 &= c_{2\downarrow}^+ (1 - c_{1\downarrow}^+ c_{1\downarrow}) c_{2\uparrow}^+ |0\rangle \\
 &= c_{2\downarrow}^+ c_{2\uparrow}^+ |0\rangle \\
 &= -c_{2\uparrow}^+ c_{2\downarrow}^+ |0\rangle \\
 &= -|6\rangle
 \end{aligned}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned}
 H \left( \frac{|3\rangle + |4\rangle}{\sqrt{2}} \right) &= 0 \\
 H \left( \frac{|3\rangle - |4\rangle}{\sqrt{2}} \right) &= -2t \left( \frac{|5\rangle + |6\rangle}{\sqrt{2}} \right) \\
 H \left( \frac{|5\rangle + |6\rangle}{\sqrt{2}} \right) &= -2t \left( \frac{|3\rangle - |4\rangle}{\sqrt{2}} \right) + U \left( \frac{|5\rangle + |6\rangle}{\sqrt{2}} \right) \\
 H \left( \frac{|5\rangle - |6\rangle}{\sqrt{2}} \right) &= U \left( \frac{|5\rangle - |6\rangle}{\sqrt{2}} \right)
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

Les états  $\left( \frac{|3\rangle - |4\rangle}{\sqrt{2}} \right)$  et  $\left( \frac{|5\rangle + |6\rangle}{\sqrt{2}} \right)$  conduisent à l'équation caractéristique

$$E(E - U) - 4t^2 = 0$$

dont les solutions sont

$$E_{\pm} = \frac{U \pm \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2}.$$

Au deuxième ordre en  $t$ , ces énergies sont données par

$$E_- = -\frac{4t^2}{U}, \quad E_+ = U + \frac{4t^2}{U}$$

Le fondamental est donc un état non dégénéré d'énergie  $-\frac{4t^2}{U}$ , le premier état excité est à l'énergie 0, et il est 3 fois dégénéré. Les autres états excités sont à des énergies de l'ordre de  $U$ , plus précisément  $U$  et  $U + \frac{4t^2}{U}$ . Il y a bien quatre états dont l'énergie serait nulle si le terme de saut  $t$  était nul, ce qui correspond aux quatre états avec un seul électron par site. Le terme de saut lève la dégénérescence en organisant le spectre en un singulet d'énergie  $-\frac{4t^2}{U}$  et un triplet d'énergie nulle. C'est exactement ce qu'on obtiendrait pour deux spins 1/2 couplés par l'Hamiltonien :

$$H = \frac{4t^2}{U} (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - \frac{1}{4}) \tag{2.4}$$

Nous allons maintenant démontrer que c'est bien la forme de l'Hamiltonien effectif au second ordre.

## 2.3 Hamiltonien effectif

Il existe deux méthodes pour établir de façon rigoureuse la forme de l'Hamiltonien effectif au second ordre : la méthode des transformations canoniques, et la théorie des perturbations dégénérées. Nous utiliserons la méthode des transformations canoniques plus loin dans ce cours. Dans le cas présent, on peut s'en sortir en appliquant directement la théorie des perturbations dégénérées.

Au premier ordre en  $\mathcal{H}_0$ , la théorie des perturbations dégénérées prédit que l'Hamiltonien effectif est donné par

$$\langle m|\mathcal{H}_{eff}|n \rangle = \langle m|\mathcal{H}_0|n \rangle$$

où  $|m \rangle$  et  $|n \rangle$  sont des kets du sous-espace fondamental. Mais comme nous sommes au demi-remplissage,  $|m \rangle$  et  $|n \rangle$  doivent avoir un et un seul électron par site.  $\mathcal{H}_0$ , qui fait sauter un électron d'un site à un autre, crée nécessairement un site vide et un site doublement occupé. Ses éléments de matrice dans le sous-espace fondamental sont donc nuls, et il faut pousser la théorie de perturbation à l'ordre suivant.

Au deuxième ordre, les éléments de matrice sont donnés par

$$\langle m|\mathcal{H}_{eff}|n \rangle = \sum'_{|k\rangle} \frac{\langle m|\mathcal{H}_0|k \rangle \langle k|\mathcal{H}_0|n \rangle}{E_0 - E_k}$$

où la somme  $\sum'_{|k\rangle}$  est restreinte aux états qui **ne** sont **pas** dans le sous-espace fondamental.

Comme  $\mathcal{H}_0$  crée un site doublement occupé,  $E_k = U$ , ce qui implique

$$\langle m|\mathcal{H}_{eff}|n \rangle = -\frac{1}{U} \sum'_{|k\rangle} \langle m|\mathcal{H}_0|k \rangle \langle k|\mathcal{H}_0|n \rangle$$

L'opérateur  $\sum'_{|k\rangle} |k \rangle \langle k|$  est l'identité dans le sous-espace des états ayant un site doublement occupé. Il est commode de le remplacer par une autre représentation de l'identité dans ce sous-espace, à savoir  $\sum_j n_{j,\sigma} n_{j,-\sigma}$ , d'où :

$$\mathcal{H}_{eff} = \mathcal{H}_0 \frac{\sum_j n_{j,\sigma} n_{j,-\sigma}}{-U} \mathcal{H}_0$$

Considérons le  $j$ -ième terme de cette somme. Seuls les termes du type

$$\sum_{i(j),\sigma} c_{j,\sigma}^+ c_{i,\sigma}$$

vont contribuer, où  $i(j)$  signifie qu'on somme sur les voisins de  $j$ . Le terme de  $\mathcal{H}_{eff}$  correspondant s'écrit

$$-\frac{t^2}{U} \sum_{i(j)\sigma'\sigma''} c_{i,\sigma'}^+ c_{j,\sigma'} n_{j,\sigma} n_{j,-\sigma} c_{j,\sigma''}^+ c_{i,\sigma''}$$

Il y a quatre cas à considérer :

$$\boxed{\sigma' = \sigma'' = \sigma}$$

$$c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} n_{j,\sigma} n_{j,-\sigma} c_{j,\sigma}^+ c_{i,\sigma} = n_{i,\sigma} n_{j,-\sigma} c_{j,\sigma} n_{j,\sigma} c_{j,\sigma}^+$$

Or

$$c_{j,\sigma} n_{j,\sigma} c_{j,\sigma}^+ = (1 - n_{j,\sigma})$$

car

$$c n = c c^+ c = (1 - c^+ c) c = c \implies c c^+ = 1 - n.$$

Le terme du Hamiltonien prend alors la forme :

$$c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} n_{j,\sigma} n_{j,-\sigma} c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} = n_{i,\sigma} n_{j,-\sigma} (1 - n_{j,\sigma})$$

Mais dans le sous espace où agit  $\mathcal{H}_{eff}$ , tout les sites sont occupés par un et un seul électron. On a donc :

$$n_{j,\sigma} + n_{j,-\sigma} = 1 \implies 1 - n_{j,\sigma} = n_{j,-\sigma}.$$

Par ailleurs, comme  $n_{j,-\sigma} n_{j,-\sigma} = n_{j,-\sigma}$ , on a finalement la contribution suivante :

$$c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} n_{j,\sigma} n_{j,-\sigma} c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} = n_{i,\sigma} n_{j,-\sigma}.$$

$$\boxed{\sigma' = \sigma'' = -\sigma}$$

De même,

$$c_{i,-\sigma}^+ c_{j,-\sigma} n_{j,\sigma} n_{j,-\sigma} c_{i,-\sigma}^+ c_{j,-\sigma} = n_{i,-\sigma} n_{j,\sigma}.$$

$$\boxed{\sigma'' = -\sigma' = \sigma}$$

$$\begin{aligned} c_{i,-\sigma}^+ c_{j,-\sigma} n_{j,\sigma} n_{j,-\sigma} c_{j,\sigma}^+ c_{i,\sigma} &= c_{i,-\sigma}^+ c_{i,\sigma} \underbrace{c_{j,-\sigma} n_{j,-\sigma}}_{c_{j,-\sigma}} \underbrace{n_{j,\sigma} c_{j,\sigma}^+}_{c_{j,\sigma}^+} \\ &= -c_{i,-\sigma}^+ c_{i,\sigma} c_{j,\sigma}^+ c_{j,-\sigma}. \end{aligned}$$

$$\boxed{\sigma'' = -\sigma' = -\sigma}$$

De la même manière,

$$c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} n_{j,\sigma} n_{j,-\sigma} c_{j,-\sigma}^+ c_{i,-\sigma} = -c_{i,-\sigma}^+ c_{i,\sigma} c_{j,\sigma}^+ c_{j,-\sigma}.$$

En rassemblant tous les termes, il vient :

$$\mathcal{H}_{eff} = \frac{2t^2}{U} \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (-n_{i,\sigma} n_{j,-\sigma} + c_{i,-\sigma}^+ c_{i,\sigma} c_{j,\sigma}^+ c_{j,-\sigma})$$

où le préfacteur 2 vient du fait que pour chaque paire  $\langle i, j \rangle$ , un terme vient du terme  $n_{j,\sigma} n_{j,-\sigma}$  de la somme  $\sum_j n_{j,\sigma} n_{j,-\sigma}$ , et un terme de  $n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma}$ .

Or les opérateurs de spin en seconde quantification s'écrivent (voir exercices) :

$$\begin{cases} S_i^z = \frac{1}{2} (n_{i,\uparrow} - n_{i,\downarrow}) \\ S_i^+ = c_{i,\uparrow}^+ c_{i,\downarrow} \\ S_i^- = c_{i,\downarrow}^+ c_{i,\uparrow} \end{cases}$$

et les opérateurs densité  $n_i = n_{i,\uparrow} + n_{i,\downarrow}$ . En écrivant les relations suivantes :

$$\begin{aligned} S_i^z S_j^z - \frac{1}{4} n_i n_j &= -\frac{1}{2} (n_{i,\uparrow} n_{j,\downarrow} + n_{i,\downarrow} n_{j,\uparrow}) \\ S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+ &= c_{i,\uparrow}^+ c_{i,\downarrow} c_{j,\downarrow}^+ c_{j,\uparrow} + c_{i,\downarrow}^+ c_{i,\uparrow} c_{j,\uparrow}^+ c_{j,\downarrow} \end{aligned}$$

on réécrit le Hamiltonien en fonction des opérateurs de spin :

$$\mathcal{H}_{eff} = \frac{4t^2}{U} \sum_{\langle i,j \rangle} \left( S_i^z S_j^z - \frac{1}{4} n_i n_j + \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \right).$$

Mais  $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+)$  et  $n_i = n_j = 1$  dans le sous-espace fondamental. Finalement, le Hamiltonien effectif prend la forme :

$$\mathcal{H}_{eff} = \frac{4t^2}{U} \sum_{\langle i,j \rangle} \left( \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{4} \right),$$

A une constante près, c'est le *modèle de Heisenberg* défini par :

$$\mathcal{H}_{Heis} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j,$$

avec la constante de couplage  $J = \frac{4t^2}{U}$ . Cette constante est *positive*, et l'Hamiltonien a donc tendance à favoriser les configurations où les spins premiers voisins sont antiparallèles. La raison physique est très simple : si deux électrons sur deux sites voisins ont des spins parallèles, aucun des deux ne peut sauter sur le site voisin en raison du principe de Pauli. Par contre, si leurs spins sont antiparallèles, il est possible pour chaque électron de sauter sur le site voisin, et ces processus permettent d'abaisser l'énergie.

## 2.4 Modèle de Heisenberg - Considérations générales

L'hamiltonien que nous avons obtenu au paragraphe précédent est un cas particulier du modèle de Heisenberg qui est défini de façon générale par l'hamiltonien :

$$H = \sum_{(i,j),\alpha=x,y,z} J_{ij}^{\alpha} S_i^{\alpha} S_j^{\alpha}.$$

Le symbole  $(i, j)$  indique qu'on somme sur les paires. Les paramètres qui déterminent les propriétés de ce modèle sont :

1. Le signe des couplages. Si les couplages sont positifs, comme dans le cas de la section précédente, ils tendent à aligner les spins dans des directions opposées. On parle de couplage **antiferromagnétique**. S'ils sont négatifs, ils tendent à aligner les spins dans la même direction. On parle alors de couplage **ferromagnétique**. (Attention ! Il arrive qu'on écrive l'hamiltonien avec un signe -, auquel cas c'est  $J > 0$  qui correspond à un couplage ferromagnétique et vice versa).
2. L'anisotropie des couplages. Si les couplages  $J^x$ ,  $J^y$  et  $J^z$  sont égaux, comme pour le modèle de Hubbard, on parle de couplage **isotrope**. Sinon, on parle de modèle **anisotrope**. Les cas particuliers les plus importants sont le **modèle d'Ising** ( $J^x = J^y = 0$ ) et le **modèle XY** ( $J^z = 0$ ).
3. La portée des couplages. On se limite souvent à des couplages entre premiers voisins, mais certaines situations physiques imposent de prendre en compte des couplages à plus longue portée, avec des conséquences parfois très importantes (voir par exemple la dernière section de ce chapitre).
4. La valeur du spin S. Dans le cas du modèle de Hubbard, on trouve un modèle de spin 1/2. Mais le spin d'un système magnétique peut a priori prendre toutes les valeurs 1/2 entières. Certaines propriétés dépendent de façon cruciale de la valeur de S. Il est parfois très utile de considérer que les spins sont des vecteurs de longueurs 1 et non des opérateurs. C'est ce qu'on appelle la **limite classique**. Elle correspond d'une certaine manière à la limite  $S \rightarrow +\infty$  du cas quantique.
5. La dimensionnalité de l'espace. La plupart des propriétés importantes sont radicalement différentes suivant qu'on étudie un système de dimension 1, 2 ou 3.

C'est en partie le nombre important de paramètres qui fait du magnétisme un vaste sujet, et nous nous limitons à l'étude de quelques situations particulières. Il n'y a par ailleurs que quelques situations où des résultats exacts ont pu être obtenus, en général par des calculs très compliqués, et on est dans la plupart des cas obligé de se contenter de méthodes approximatives pour étudier telle ou telle propriété. La méthode à employer dépend de l'échelle d'énergie ou, de façon équivalente, de l'échelle de température à laquelle on s'intéresse. Si l'on veut étudier les propriétés à basse température, c'est-à-dire  $T/J \ll 1$ , il faut essayer de déterminer l'état fondamental et les premiers états excités. La méthode la plus utilisée est l'approximation des ondes de spin (voir section II - 2.). Si on s'intéresse au contraire à des températures de l'ordre de  $J$  ou plus grandes, tous les états jouent un rôle important, et la connaissance des états de basse énergie ne suffit plus. Les techniques sont alors celles de la physique statistique : champ moyen, groupe de renormalisation, etc ... (voir section II - 3.).

## 2.5 Cas ferromagnétique

On considère donc l'hamiltonien

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad J > 0$$

où  $\sum_{\langle i,j \rangle}$  désigne la somme sur les paires de premiers voisins d'un réseau de Bravais. Si on pose  $\vec{S}_{tot} = \sum_i \vec{S}_i$ , cet Hamiltonien commute avec les trois composantes  $S_{tot}^x$ ,  $S_{tot}^y$ ,  $S_{tot}^z$ , et donc avec  $S_{tot}^+ = S_{tot}^x + iS_{tot}^y$ ,  $S_{tot}^- = S_{tot}^x - iS_{tot}^y$  et  $\vec{S}_{tot}^2 = (S_{tot}^x)^2 + (S_{tot}^y)^2 + (S_{tot}^z)^2$  (voir annexe à la fin de ce chapitre).

### 2.5.1 Etat fondamental

Cas classique :

Il est souvent très utile de commencer par étudier la limite dite *classique* où les spins sont assimilés à des vecteurs classiques à 3 composantes de longueur unité. Dans le cas d'un système ferromagnétique, l'énergie est minimale pour les configurations où tous les spins pointent dans la même direction puisqu'une telle configuration minimise indépendamment l'énergie de chacun des termes dans la somme.

Cas quantique :

Par analogie avec le cas classique, on va chercher à construire l'équivalent quantique des états où les spins sont complètement alignés. Pour cela, on procède en 3



étapes :

1)  $|m_1 = S, m_2 = S, \dots, m_N = S\rangle$  est état propre.

$S_i^z S_j^z = S^2$ ,  $S_i^+ S_j^-$  donne 0, on a donc l'énergie :

$$E = -J \sum_{\langle ij \rangle} S^2 = -JS^2 \underbrace{\left(\frac{z}{2}N\right)}_{\text{nb de paires}}$$

2) C'est l'état de plus basse énergie. Pour cela, il suffit d'établir que :

$$\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \leq S^2$$

Mais

$$\begin{aligned} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j &= \frac{1}{2} \left[ (\vec{S}_i + \vec{S}_j)^2 - \vec{S}_i^2 - \vec{S}_j^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} (\vec{S}_i + \vec{S}_j)^2 - S(S+1) \end{aligned}$$

et le maximum de  $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  est donné par :

$$\begin{aligned} \max(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) &= \frac{1}{2} \max (\vec{S}_i + \vec{S}_j)^2 - S(S+1) \\ &= \frac{1}{2} 2S(2S+1) - S(S+1) = S^2 \end{aligned}$$

3) Dégénérescence :  $2NS + 1$ . En effet, comme  $S_{tot}^-$  commute avec l'Hamiltonien, on obtient de nouveaux états fondamentaux à partir de l'état précédent par applications successives de  $S_{tot}^-$  jusqu'à l'état  $|m_1 = -S, m_2 = -S, \dots, m_N = -S\rangle$ , qui est annihilé par  $S_{tot}^-$ .

### 2.5.2 États exacts de basse énergie :

Considérons l'état

$$|i\rangle = |S \dots \underbrace{S-1}_i S \dots \rangle$$

Il est relié à  $|F\rangle$  par  $|i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2S}} S_i^- |F\rangle$  puisque

$$S_i^- |F\rangle = \sqrt{S(S+1) - S(S-1)} |S \dots \underbrace{S-1}_i S \dots \rangle$$

De plus,

$$S_i^+ |i\rangle = \sqrt{2S} |F\rangle$$

Faisons agir les composantes de l'hamiltonien :

$$\begin{aligned} H^z |i\rangle &= -J \sum_{\langle kl\rangle} S_k^z S_l^z |i\rangle = -JS^2 \left( \frac{z}{2} N - z \right) |i\rangle - JS(S-1)z |i\rangle \\ &= \left( -JS^2 \frac{z}{2} N + JSz \right) |i\rangle = (E_0 + JSz) |i\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H^\perp |i\rangle &= -J \sum_{j(i)} \frac{1}{2} \left( S_i^+ S_j^- + \underbrace{S_i^- S_j^+}_{=0} \right) |i\rangle \\ &= -\frac{J}{2} \sum_{j(i)} S_j^- \underbrace{S_i^+ |i\rangle}_{=\sqrt{2S}|F\rangle} \\ &= -\frac{J}{2} \sum_{j(i)} 2S |j\rangle \\ &= -JS \sum_{j(i)} |j\rangle \end{aligned}$$

Avec l'état  $|\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} |i\rangle$ , ce Hamiltonien donne :

$$\begin{aligned} H^\perp |\vec{k}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} (-JS) \sum_{\vec{\tau}} |i + \vec{\tau}\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} (-JS) \sum_{\vec{\tau}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}} \sum_i e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i + \vec{\tau})} |i + \vec{\tau}\rangle \\ &= -JS \sum_{\vec{\tau}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}} |\vec{k}\rangle \end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned} H |\vec{k}\rangle &= E_0 |\vec{k}\rangle + JSz |\vec{k}\rangle - JS \sum_{\vec{\tau}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}} |\vec{k}\rangle \\ &= E_{\vec{k}} |\vec{k}\rangle \end{aligned}$$

avec

$$E_{\vec{k}} = E_0 + JS \sum_{\vec{\tau}} \left( 1 - e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}} \right)$$

Remarque : Pour  $\vec{k} = 0$ , on a  $E_{\vec{k}} = E_0$ . Est-ce possible? Oui. Cet état s'obtient à partir de  $|F\rangle$  par une rotation du spin total, et l'hamiltonien commute avec le

spin total.

Dispersion :

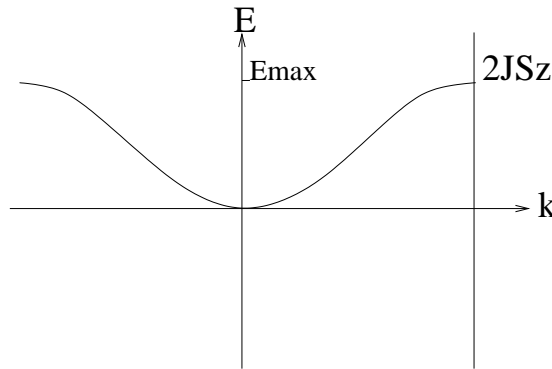
$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\tau}} = 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{\tau}), \quad \vec{\tau} = a\hat{x}, a\hat{y}, a\hat{z}$$

On transforme alors  $\sum_{\vec{\tau}} (1 - e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}})$  :

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{\tau}} (1 - e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}}) &= \sum_{\alpha} 2(1 - \cos(k_{\alpha}a)) \\ &= 4 \sum_{\alpha} \sin^2\left(\frac{k_{\alpha}a}{2}\right) \end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$E_{\vec{k}} = E_0 + 4JS \sum_{\alpha} \sin^2\left(\frac{k_{\alpha}a}{2}\right)$$



or, quand  $\vec{k}$  est petit :  $\sin^2\left(\frac{k_{\alpha}a}{2}\right) \sim \frac{k_{\alpha}^2 a^2}{4} \Rightarrow$

$$E_{\vec{k}} = E_0 + JS\vec{k}^2 a^2$$

La dispersion est quadratique pour les petits  $\vec{k}$ .

**Exercice :** Calculer  $\langle \vec{k} | S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y | \vec{k} \rangle$  et  $\langle \vec{k} | S_i^z S_j^z | \vec{k} \rangle$ .

**Solution :**  $S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y = \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+)$ ,  $|\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} |n\rangle$

Regardons tout d'abord :

$$S_i^- S_j^+ |\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} S_i^- S_j^+ |j\rangle$$

or

$$S_j^+ |j\rangle = \sqrt{S(S+1) - S(S-1)} |F\rangle = \sqrt{2S} |F\rangle$$

et

$$S_i^- S_j^+ |j\rangle = \sqrt{2S} S_i^- |F\rangle = 2S |i\rangle$$

d'où

$$S_i^- S_j^+ |\vec{k}\rangle = \frac{2S}{\sqrt{N}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} |i\rangle.$$

De même, on montre que :

$$S_i^+ S_j^- |\vec{k}\rangle = \frac{2S}{\sqrt{N}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} |j\rangle.$$

On a alors :

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} | \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) | \vec{k} \rangle &= \frac{2S}{2N} \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \left( e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} \langle n|i \rangle + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \langle n|j \rangle \right) \\ &= \frac{2S}{2N} \left( e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} + e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \right) \\ &= \frac{2S}{N} \cos \vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j). \end{aligned}$$

On cherche alors la valeur moyenne de  $\langle \vec{k} | S_i^z S_j^z | \vec{k} \rangle$ .

Suivant la même procédure, on a :

$$S_j^z |\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \left( \sum_{n \neq j} S e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} |n\rangle + (S-1) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} |j\rangle \right)$$

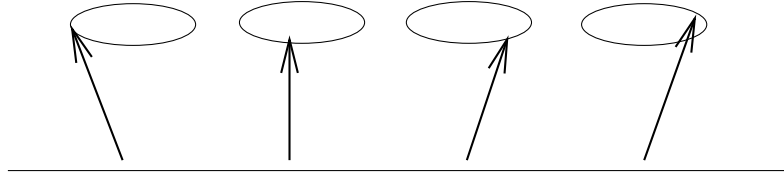
Lorsque  $i \neq j$ ,

$$S_i^z S_j^z |\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \left( \sum_{n \neq i, n \neq j} S^2 e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} |n\rangle + S(S-1) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} |j\rangle + S(S-1) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} |i\rangle \right)$$

Finalement :

$$\begin{aligned}
\langle \vec{k} | S_i^z S_j^z | \vec{k} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \left( \sum_{n \neq i, n \neq j} S^2 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \langle m | n \rangle \right) \\
&+ \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \left( S(S-1) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \langle m | j \rangle + S(S-1) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \langle m | i \rangle \right) \\
&= \frac{1}{N} \left[ \sum_{n \neq i, n \neq j} S^2 + S(S-1) + S(S-1) \right] \\
&= S^2 - \frac{2}{N} S
\end{aligned}$$

indépendant des indices  $i$  et  $j$ .



période  $\sim \frac{1}{k}$

Mode de basse énergie : Théorème de Goldstone (Symétrie continue brisée  $\implies$  mode dont l'énergie tend vers 0 quand  $\vec{k}$  tend vers  $\vec{0}$ ).

Autres états de basse énergie ?

Oui, bien sûr. On peut renverser 2 spins, 3 spins, etc ...

**Problème** :  $|\vec{k}, \vec{k}' \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{i(\vec{k}\vec{r}_i + \vec{k}'\vec{r}_j)} S_i^- S_j^- |F \rangle$  n'est pas un état propre de  $H$ . En effet, pour les états à 1 magnon, on a cherché la solution sous la forme  $|\Psi \rangle = \sum_i A_i S_i^- |F \rangle$  et on a vu que  $A_i = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i}$  permet de diagonaliser  $H$ . Pour les états à deux magnons on doit de même chercher la solution sous la forme  $|\Psi \rangle = \sum_{i,j} A_{i,j} S_i^- S_j^- |F \rangle$ . Mais les coefficients  $A_{i,j}$  doivent satisfaire des équations différentes suivant que  $i$  et  $j$  sont proches voisins où pas. Ce problème n'a pas de solution exacte sauf en dimension 1 et pour des spins 1/2.

### 2.5.3 Transformation de Holstein-Primakoff

Pour  $S$  donné, on peut créer plusieurs déviations de spin sur un site  $\rightarrow$  les  $S_i^\pm$  sont plutôt des bosons que des fermions.

Représentation exacte :

$$\begin{cases} S_i^z = S - a_i^+ a_i \\ S_i^+ = \sqrt{2S} \sqrt{1 - \frac{a_i^+ a_i}{2S}} a_i \\ S_i^- = \sqrt{2S} a_i^+ \sqrt{1 - \frac{a_i^+ a_i}{2S}} \end{cases}$$

Approximations :

- on oublie que  $a_i^+ a_i \leq 2S$
- on ne garde que les termes linéaires, c'est-à-dire :  $S_i^+ = \sqrt{2S} a_i$  et  $S_i^- = \sqrt{2S} a_i^+$

Vérifions les relations de commutations :

$$\begin{aligned} [S^+, S^-] &= S^+ S^- - S^- S^+ \\ &= 2S \left[ \sqrt{1 - \frac{n}{2S}} \underbrace{a_i a_i^+}_{1+a_i^+ a_i} \sqrt{1 - \frac{n}{2S}} - a_i^+ \left(1 - \frac{n}{2S}\right) a_i \right] \\ &= 2S \left[ \left(1 - \frac{n}{2S}\right) + \sqrt{1 - \frac{n}{2S}} a_i^+ a_i \sqrt{1 - \frac{n}{2S}} - a_i^+ \left(1 - \frac{n}{2S}\right) a_i \right] \end{aligned}$$

En utilisant les les relations :

$$\begin{aligned} a_i^+ a_i a_i &= (a_i a_i^+ - 1) a_i \\ n_i a_i &= a_i n_i - a_i \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} a_i^+ \left(1 - \frac{n_i}{2S}\right) a_i &= a_i^+ a_i - \frac{a_i^+ n_i a_i}{2S} \\ &= a_i^+ a_i \left(1 - \frac{n_i}{2S}\right) + \frac{n_i}{2S} \end{aligned}$$

on obtient alors :

$$\begin{aligned} [S^+, S^-] &= 2S \left[ 1 - \frac{n_i}{2S} + \left(1 - \frac{n_i}{2S}\right) n_i - \left(1 - \frac{n_i}{2S}\right) n_i - \frac{n_i}{2S} \right] \\ &= 2S \left[ 1 - \frac{n_i}{S} \right] = 2S - 2n = 2S^z. \end{aligned}$$

De même,

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\sqrt{2S}}[S^z, S^+] &= [n, \frac{S^+}{\sqrt{2S}}] = -[n, \sqrt{1 - \frac{n}{2S}}a_i] \\
&= -n\sqrt{1 - \frac{n}{2S}}a_i + \sqrt{1 - \frac{n}{2S}}a_i n \\
&= -\sqrt{1 - \frac{n}{2S}}[n, a_i] = -\sqrt{1 - \frac{n}{2S}}(-a_i) = \frac{S^+}{\sqrt{2S}}
\end{aligned}$$

Calculons à présent l'hamiltonien :

$$\begin{aligned}
H &= -J \left( \sum_{\langle i,j \rangle} S^2 - Sa_i^+ a_i - Sa_j^+ a_j + \frac{1}{2}2S(a_i^+ a_j + a_j^+ a_i) \right) \\
&= -J \frac{Nz}{2} S^2 - JS \sum_{\langle i,j \rangle} (-a_i^+ a_i - a_j^+ a_j + a_i^+ a_j + a_j^+ a_i) \\
&= -J \frac{Nz}{2} S^2 - \frac{JS}{2} \sum_{i, \vec{\tau}} (-a_i^+ a_i - a_{i+\vec{\tau}}^+ a_{i+\vec{\tau}} + a_i^+ a_{i+\vec{\tau}} + a_{i+\vec{\tau}}^+ a_i)
\end{aligned}$$

On écrit les transformées de Fourier :

$$\begin{aligned}
a_{\vec{k}}^+ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} a_i^+, & a_{\vec{k}} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} a_i \\
a_i^+ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} a_{\vec{k}}^+, & a_i &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} a_{\vec{k}}
\end{aligned}$$

L'hamiltonien se réécrit alors comme :

$$\begin{aligned}
H &= -J \frac{Nz}{2} S^2 - \frac{JS}{2} \sum_{i, \vec{\tau}} \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \\
&\quad \left( -e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_i + i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_i} - e^{-i\vec{k}_1 \cdot (\vec{r}_i + \vec{\tau}) + i\vec{k}_2 \cdot (\vec{r}_i + \vec{\tau})} + e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_i + i\vec{k}_2 \cdot (\vec{r}_i + \vec{\tau})} + e^{-i\vec{k}_1 \cdot (\vec{r}_i + \vec{\tau}) + i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_i} \right) \\
&\quad \times a_{\vec{k}_1}^+ a_{\vec{k}_2} \\
&= -J \frac{Nz}{2} S^2 - \frac{JS}{2} \sum_{\vec{\tau}} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \left( -1 - e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{\tau} + i\vec{k}_2 \cdot \vec{\tau}} + e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{\tau}} + e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{\tau}} \right) \delta_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} a_{\vec{k}_1}^+ a_{\vec{k}_2} \\
&= -J \frac{Nz}{2} S^2 - \frac{JS}{2} \sum_{\vec{\tau}} \sum_{\vec{k}} \left( -1 - 1 + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\tau}} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\tau}} \right) a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}
\end{aligned}$$

Finalement,

$$H = E_0 + \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}$$

avec

$$\epsilon_{\vec{k}} = JS \sum_{\vec{\tau}} \left( 1 - e^{i\vec{k} \cdot \vec{\tau}} \right)$$

Interprétation : On se place dans la représentation nombre d'occupation des bosons.

$|0, \dots, 0\rangle \rightarrow$  état fondamental

$|0, \dots, \underbrace{1}_{\vec{k}}, \dots, 0\rangle \rightarrow$  état à un magnon

$|0, \dots, \underbrace{1}_{\vec{k}_1}, \dots, 0, \dots, \underbrace{1}_{\vec{k}_2}, \dots, 0\rangle \rightarrow$  état à deux magnons  $\dots$

Thermodynamique des ondes de spins :

$$\langle S_i^z \rangle = S - \langle a_i^+ a_i \rangle \text{ avec } a_i^+ a_i = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} e^{-i\vec{k}_1 \vec{r}_i + i\vec{k}_2 \vec{r}_i} a_{\vec{k}_1}^+ a_{\vec{k}_2}.$$

L'aimantation est donnée par :

$$\begin{aligned} \langle m \rangle &= \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i^z \rangle = S - \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} e^{-i\vec{k}_1 \vec{r}_i + i\vec{k}_2 \vec{r}_i} \langle a_{\vec{k}_1}^+ a_{\vec{k}_2} \rangle \\ &= S - \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \langle a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \rangle \\ &= S - \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{e^{\beta \epsilon_{\vec{k}}} - 1} \\ &= S - \frac{1}{(2\pi)^D} \int \frac{d\vec{k}}{e^{\beta \epsilon_{\vec{k}}} - 1}, \end{aligned}$$

avec  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

On se rappelle que  $\epsilon_{\vec{k}} \sim JSa^2 k^2$ . Evaluons la contribution des petits vecteurs d'ondes :

$$\langle m \rangle = S - \underbrace{\frac{a^D}{(2\pi)^D} \int_{|\vec{k}| \leq k_0} \frac{d\vec{k}}{e^{\beta JSa^2 k^2} - 1}}_I - \frac{a^D}{(2\pi)^D} \int_{|\vec{k}| > k_0} \frac{d\vec{k}}{e^{\beta JSa^2 k^2} - 1}$$

Supposons  $\beta$  fixé. Quand  $k$  est suffisamment petit, on a  $e^{\beta JSa^2 k^2} \sim 1 + \beta JSa^2 k^2$ . L'intégrale  $I$  devient :

$$I = \frac{a^D}{(2\pi)^D} \int_{|\vec{k}| \leq k_0} \frac{d\vec{k}}{\beta JSa^2 k^2}$$



– 3D :

$$\frac{a^3}{2\pi^2} \int_{|\vec{k}|=0}^{k_0} \frac{k^2 dk}{\beta JS a^2 k^2} \sim \frac{a k_0}{\beta JS 2\pi}$$

– 2D :

$$\frac{a^2}{2\pi} \frac{1}{\beta JS} \int_{|\vec{k}|=0}^{k_0} \frac{k dk}{k^2} \quad \text{Diverge!}$$

– 1D :

$$\frac{a}{(2\pi)} \frac{1}{\beta JS} \int_{|\vec{k}|=0}^{k_0} \frac{dk}{k^2} \quad \text{Diverge encore plus!}$$

Pour  $D = 1$  ou  $2$ , il n'y a pas d'ordre magnétique à  $T$  finie (Théorème de Hohenberg-Mermin-Wagner). En dimension 3, il y a par contre une aimantation finie si la température n'est pas trop élevée. A très basse température, les corrections à l'aimantation en dimension 3 varient comme  $T^{3/2}$  (voir exercices).

## 2.5.4 Cas antiferromagnétique

### 2.5.5 Etat fondamental

#### Cas classique

Le fondamental est l'état de Néel avec tous les spins  $\uparrow$  sur le sous-réseau A et tous les spins  $\downarrow$  sur le sous-réseau B :

$$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \\ \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \end{array}$$

#### Cas quantique

Par analogie, considérons l'état :

$$|m_1^A = S, \dots, m_{\frac{N}{2}}^A = S, m_1^B = -S, \dots, m_{\frac{N}{2}}^B = -S \rangle .$$

Est-ce l'état fondamental? Certainement pas : ce n'est même pas un état propre!

Considérons en effet deux sites voisins ( $i \in A, j \in B$ ) :

$$\begin{aligned} S_i^+ S_j^- &\rightarrow 0 \\ S_i^- S_j^+ &\rightarrow m_1^A = S - 1, \quad m_1^B = -S + 1 \end{aligned}$$

Cet état est couplé à d'autres états. Comment faire?

La situation est assez semblable au cas ferromagnétique à  $T$  finie. Il faut inclure des fluctuations.

### Transformation de Holstein-Primakoff

Comme les spins ont des orientations différentes sur les deux sous-réseaux, il faut distinguer deux cas :

#### Sous-réseau A

$$\begin{aligned} S_i^z &= S - a_i^+ a_i \\ S_i^+ &= \sqrt{2S} \sqrt{1 - \frac{n_i}{2S}} a_i \\ S_i^- &= \sqrt{2S} a_i^+ \sqrt{1 - \frac{n_i}{2S}} \end{aligned}$$

#### Sous-réseau B

$$\begin{aligned} S_j^z &= -S + a_j^+ a_j \\ S_j^+ &= \sqrt{2S} a_j^+ \sqrt{1 - \frac{n_j}{2S}} \\ S_j^- &= \sqrt{2S} \sqrt{1 - \frac{n_j}{2S}} a_j \end{aligned}$$

### Approximation linéaire

En ne gardant que les termes d'ordre  $S^2$  et  $S$ , le Hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned} H &= J \sum_{i \in A} \sum_{j(i)} \left( -S^2 + S a_i^+ a_i + S a_j^+ a_j + \frac{2S}{2} (a_i a_j + a_i^+ a_j^+) \right) \\ &= -JS^2 \frac{N}{2} z + SJ \sum_{i \in A} \sum_{\vec{\tau}} (a_i^+ a_i + a_{i+\vec{\tau}}^+ a_{i+\vec{\tau}} + a_i a_{i+\vec{\tau}} + a_{i+\vec{\tau}}^+ a_{i+\vec{\tau}}^+) \\ &= -JS^2 \frac{N}{2} z + \frac{JS}{2} \sum_i \sum_{\vec{\tau}} \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \left[ \left( e^{-i\vec{k}_1 \vec{r}_i + i\vec{k}_2 \vec{r}_i} + e^{i(-\vec{k}_1 + \vec{k}_2)(\vec{r}_i + \vec{\tau})} \right) a_{\vec{k}_1}^+ a_{\vec{k}_2} \right] \\ &\quad + \frac{JS}{2} \sum_i \sum_{\vec{\tau}} \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \left[ e^{i\vec{k}_1 \vec{r}_i + i\vec{k}_2 (\vec{r}_i + \vec{\tau})} a_{\vec{k}_1}^- a_{\vec{k}_2}^- + e^{-i\vec{k}_1 \vec{r}_i - i\vec{k}_2 (\vec{r}_i + \vec{\tau})} a_{\vec{k}_1}^+ a_{\vec{k}_2}^+ \right] \\ &= -JS^2 \frac{N}{2} z + \frac{JS}{2} \sum_{\vec{\tau}} \sum_{\vec{k}} \left( a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}^- + a_{\vec{k}}^- a_{\vec{k}}^+ + a_{\vec{k}}^- a_{-\vec{k}} e^{-i\vec{k}\vec{\tau}} + a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^+ e^{i\vec{k}\vec{\tau}} \right) \end{aligned}$$

Problème : L'hamiltonien n'est pas la somme d'oscillateurs harmoniques car il contient des termes de la forme  $a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}$  et  $a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^+$ .

### Transformation de Bogolioubov

Si le Hamiltonien était de la forme :

$$H = \sum_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}} + \text{Cte}$$

on aurait :

$$[H, \alpha_{\vec{k}}] = -\omega_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}$$

Or, comme

$$[a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}, a_{\vec{k}}] = \underbrace{a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}}_{-1+a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}} a_{\vec{k}} - a_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} = -a_{\vec{k}},$$

$$[a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^+, a_{\vec{k}}] = [a_{\vec{k}}^+, a_{\vec{k}}] a_{-\vec{k}}^+ = -a_{-\vec{k}}^+.$$

on obtient l'expression du commutateur :

$$\begin{aligned} [H, a_{\vec{k}}] &= -\frac{JS}{2} \sum_{\vec{\tau}} \left( a_{\vec{k}} + a_{\vec{k}} + a_{-\vec{k}}^+ \left( e^{i\vec{k}\vec{\tau}} + e^{-i\vec{k}\vec{\tau}} \right) \right) \\ &= -JS \sum_{\vec{\tau}} \left( a_{\vec{k}} + a_{-\vec{k}}^+ \cos \vec{k} \cdot \vec{\tau} \right). \end{aligned}$$

De même, comme

$$[a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}, a_{\vec{k}}^+] = a_{\vec{k}}^+ \underbrace{a_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^+}_{1+a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}} - a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} = a_{\vec{k}}^+,$$

$$[a_{\vec{k}} a_{-\vec{k}}, a_{\vec{k}}^+] = +a_{-\vec{k}}$$

il vient :

$$[H, a_{-\vec{k}}^+] = JS \sum_{\vec{\tau}} \left( a_{-\vec{k}}^+ + a_{\vec{k}} \cos \vec{k} \cdot \vec{\tau} \right).$$

Comme  $[H, a_{\vec{k}}]$  et  $[H, a_{-\vec{k}}^+]$  sont des combinaisons linéaires de  $a_{\vec{k}}$  et  $a_{-\vec{k}}^+$ , il doit être possible de mettre le Hamiltonien sous la forme voulue à l'aide d'opérateurs bosoniques  $\alpha_{\vec{k}}^+$  et  $\alpha_{\vec{k}}$  qui soient des combinaisons linéaires de  $a_{\vec{k}}$  et  $a_{-\vec{k}}^+$ . Plus précisément, cherchons ces opérateurs sous la forme :

$$\alpha_{\vec{k}} = u_{\vec{k}} a_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} a_{-\vec{k}}^+$$

Les coefficients  $u_{\vec{k}}$  et  $v_{\vec{k}}$  sont déterminés grâce à la condition :

$$\begin{aligned} [H, \alpha_{\vec{k}}] &= JS \sum_{\vec{\tau}} \left[ \left( -u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} \cos \vec{k} \cdot \vec{\tau} \right) a_{\vec{k}} + \left( v_{\vec{k}} - u_{\vec{k}} \cos \vec{k} \cdot \vec{\tau} \right) a_{-\vec{k}}^+ \right] \\ &= -\omega_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}} \quad , \quad \omega_{\vec{k}} > 0 \end{aligned}$$

ce qui conduit à :

$$\begin{cases} -u_{\vec{k}} JSz + v_{\vec{k}} JSz_{\vec{k}} = -\omega_{\vec{k}} u_{\vec{k}} \\ -u_{\vec{k}} JSz_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} JSz = -\omega_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \end{cases}$$

où on a introduit la notation :

$$z_{\vec{k}} = \sum_{\vec{\tau}} \cos \vec{k} \cdot \vec{\tau}$$

Les solutions existent si :

$$(-\omega_{\vec{k}} - JSz) (JSz - \omega_{\vec{k}}) + JSz_{\vec{k}}^2 = 0$$

$$\Rightarrow \omega_{\vec{k}}^2 = (JSz)^2 - (JSz_{\vec{k}})^2$$

$$\boxed{\omega_{\vec{k}} = JSz \sqrt{1 - \gamma_{\vec{k}}^2}},$$

avec  $\gamma_{\vec{k}} = \frac{z_{\vec{k}}}{z} = \cos k_x$  à 1D,  $\frac{1}{2}(\cos k_x + \cos k_y)$  à 2D ...

Les équations aux valeurs propres impliquent :

$$\begin{aligned} \frac{v_{\vec{k}}}{u_{\vec{k}}} &= \frac{JSz_{\vec{k}}}{JSz + \omega_{\vec{k}}} = \text{sign}(z_{\vec{k}}) \frac{\sqrt{(JSz - \omega_{\vec{k}})(JSz + \omega_{\vec{k}})}}{JSz + \omega_{\vec{k}}} \\ &= \text{sign}(z_{\vec{k}}) \sqrt{\frac{JSz - \omega_{\vec{k}}}{JSz + \omega_{\vec{k}}}} \end{aligned}$$

Par ailleurs, les opérateurs  $\alpha_{\vec{k}}^+$  et  $\alpha_{\vec{k}}$  doivent être bosoniques. Cela conduit à la condition de normalisation :

$$\begin{aligned} u_{\vec{k}}^2 - v_{\vec{k}}^2 &= 1 \\ \Rightarrow u_{\vec{k}}^2 \left( 1 - \frac{JSz - \omega_{\vec{k}}}{JSz + \omega_{\vec{k}}} \right) &= 1 \\ \Rightarrow u_{\vec{k}}^2 \left( \frac{2\omega_{\vec{k}}}{JSz + \omega_{\vec{k}}} \right) &= 1 \end{aligned}$$

On peut donc choisir comme solution

$$u_{\vec{k}} = \sqrt{\frac{JSz + \omega_{\vec{k}}}{2\omega_{\vec{k}}}} \quad v_{\vec{k}} = \text{sign}(z_{\vec{k}}) \sqrt{\frac{JSz - \omega_{\vec{k}}}{2\omega_{\vec{k}}}}$$

Le Hamiltonien est donc de la forme :

$$H = \sum_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}} + \text{Cte}$$

Pour déterminer la constante, il faut inverser les relations

$$\begin{cases} \alpha_{\vec{k}} = u_{\vec{k}} a_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} a_{-\vec{k}}^+ \\ \alpha_{-\vec{k}}^+ = u_{-\vec{k}} a_{-\vec{k}}^+ + v_{\vec{k}} a_{\vec{k}} \end{cases}$$

ce qui conduit à :

$$\begin{cases} a_{\vec{k}} = u_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}} - v_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}}^+ & a_{\vec{k}}^+ = u_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^+ - v_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}} \\ a_{-\vec{k}}^+ = -v_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}} + u_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}}^+ & a_{-\vec{k}} = -v_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^+ + u_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}} \end{cases}$$

et reporter ces expressions dans le Hamiltonien écrit en fonction des  $a_{\vec{k}}^+$ ,  $a_{\vec{k}}$ , qui est donné par :

$$H = -JS^2 \frac{zN}{2} + \frac{JS}{2} \sum_{\vec{k}} \left( 2z a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} + z_{\vec{k}} a_{\vec{k}} a_{-\vec{k}} + z_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^+ \right)$$

Or,

$$\begin{aligned} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} &= \left( u_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^+ - v_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}} \right) \left( u_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}} - v_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}}^+ \right) \\ &= u_{\vec{k}}^2 \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}} + v_{\vec{k}}^2 \alpha_{-\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}}^+ - u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \left( \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{-\vec{k}}^+ + \alpha_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}} \right) \\ &= u_{\vec{k}}^2 \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}} + v_{\vec{k}}^2 \alpha_{-\vec{k}}^+ \alpha_{-\vec{k}} + v_{\vec{k}}^2 - u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \left( \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{-\vec{k}}^+ + \alpha_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{\vec{k}} a_{-\vec{k}} &= \left( u_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}} - v_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}}^+ \right) \left( -v_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^+ + u_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}} \right) \\ &= -u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \left( \alpha_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^+ + \alpha_{-\vec{k}}^+ \alpha_{-\vec{k}} \right) + u_{\vec{k}}^2 \alpha_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}} + v_{\vec{k}}^2 \alpha_{-\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}}^+ \\ &= -u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \left( \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}} + \alpha_{-\vec{k}}^+ \alpha_{-\vec{k}} \right) - u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} + u_{\vec{k}}^2 \alpha_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}} + v_{\vec{k}}^2 \alpha_{-\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}}^+ \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^+ &= \left( u_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^+ - v_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}} \right) \left( -v_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^+ + u_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}} \right) \\ &= -u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \left( \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}} + \alpha_{-\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}}^+ \right) + u_{\vec{k}}^2 \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{-\vec{k}}^+ + v_{\vec{k}}^2 \alpha_{-\vec{k}} \alpha_{\vec{k}} \\ &= -u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \left( \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}} + \alpha_{-\vec{k}}^+ \alpha_{-\vec{k}} \right) - u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} + u_{\vec{k}}^2 \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{-\vec{k}}^+ + v_{\vec{k}}^2 \alpha_{-\vec{k}} \alpha_{\vec{k}} \end{aligned}$$

Regroupons les termes :

Le terme constant vaut  $2zv_k^2 - 2z_{\bar{k}}u_{\bar{k}}v_{\bar{k}}$ . Mais d'après l'équation aux vecteurs propres, on a :

$$v_{\bar{k}}JSz - u_{\bar{k}}JSz_{\bar{k}} = -\omega_{\bar{k}}v_{\bar{k}}$$

et donc :

$$\begin{aligned} \frac{JS}{2} \sum_{\bar{k}} (2zv_k^2 - 2z_{\bar{k}}u_{\bar{k}}v_{\bar{k}}) &= \sum_{\bar{k}} (JSzv_k^2 - JSu_{\bar{k}}z_{\bar{k}}v_{\bar{k}}) \\ &= -\sum_{\bar{k}} \omega_{\bar{k}}v_{\bar{k}}^2 \\ &= -\sum_{\bar{k}} \omega_{\bar{k}} \frac{JSz - \omega_{\bar{k}}}{2\omega_{\bar{k}}} = -\frac{JSz}{2} \underbrace{\sum_{\bar{k}} 1}_N + \frac{1}{2} \sum_{\bar{k}} \omega_{\bar{k}} \end{aligned}$$

Le terme constant de l'hamiltonien est donc :

$$-JS(S+1)\frac{zN}{2} + \frac{1}{2} \sum_{\bar{k}} \omega_{\bar{k}}$$

Les termes non constants sont donnés par :

$$\begin{aligned} \alpha_{\bar{k}}^+ \alpha_{\bar{k}} &\times (2zu_{\bar{k}}^2 + 2zv_{\bar{k}}^2 - 4z_{\bar{k}}u_{\bar{k}}v_{\bar{k}}) \\ &= \alpha_{\bar{k}}^+ \alpha_{\bar{k}} ((2zu_{\bar{k}} - 2z_{\bar{k}}v_{\bar{k}}) u_{\bar{k}} + (2zv_{\bar{k}} - 2z_{\bar{k}}u_{\bar{k}}) v_{\bar{k}}) \\ &= \alpha_{\bar{k}}^+ \alpha_{\bar{k}} \left( \frac{2}{JS} \omega_{\bar{k}} u_{\bar{k}}^2 - \frac{2}{JS} \omega_{\bar{k}} v_{\bar{k}}^2 \right) \\ &= \alpha_{\bar{k}}^+ \alpha_{\bar{k}} \frac{2}{JS} \omega_{\bar{k}} \end{aligned}$$

ce qui donne finalement une contribution au Hamiltonien égale à  $\sum_{\bar{k}} \omega_{\bar{k}} \alpha_{\bar{k}}^+ \alpha_{\bar{k}}$ . Enfin,

$$\begin{aligned} \alpha_{\bar{k}} \alpha_{-\bar{k}} &\times (-2zu_{\bar{k}}v_{\bar{k}} + z_{\bar{k}}u_{\bar{k}}^2 + z_{\bar{k}}v_{\bar{k}}^2) \\ &= \alpha_{\bar{k}} \alpha_{-\bar{k}} ((z_{\bar{k}}u_{\bar{k}} - zv_{\bar{k}}) u_{\bar{k}} + (z_{\bar{k}}v_{\bar{k}} - zu_{\bar{k}}) v_{\bar{k}}) \\ &= \alpha_{\bar{k}} \alpha_{-\bar{k}} (\omega_{\bar{k}} u_{\bar{k}} v_{\bar{k}} - \omega_{\bar{k}} u_{\bar{k}} v_{\bar{k}}) \\ &= 0 \end{aligned}$$

Finalement, le Hamiltonien s'écrit :

$$H = -JS(S+1)\frac{zN}{2} + \sum_{\bar{k}} \left( \alpha_{\bar{k}}^+ \alpha_{\bar{k}} + \frac{1}{2} \right) \omega_{\bar{k}}$$

Aimantation alternée

L'équivalent de l'aimantation du cas ferromagnétique est l'aimantation alternée définie par :

$$M_{\text{alt}} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \in A} S_z^i - \sum_{i \in B} S_z^i \right\rangle$$

D'après la transformation de Holstein-Primakoff, on a :

$$M_{\text{alt}} = S - \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \langle a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \rangle$$

En utilisant l'expression de  $a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}$  en fonction des opérateurs  $\alpha_{\vec{k}}^+$ ,  $\alpha_{\vec{k}}$ , on a :

$$\begin{aligned} \langle a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \rangle &= u_{\vec{k}}^2 n(\vec{k}) + v_{\vec{k}}^2 (1 + n(\vec{k})) \\ &= (u_{\vec{k}}^2 + v_{\vec{k}}^2) n(\vec{k}) + v_{\vec{k}}^2 \end{aligned}$$

–  $\boxed{T = 0}$  :

$$\langle a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \rangle = v_{\vec{k}}^2 = \frac{JSz - \omega_{\vec{k}}}{2\omega_{\vec{k}}} \neq 0 !$$

Il y a des fluctuations quantiques.

$D = 1$  :

$$\langle m \rangle = S - \frac{2}{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{a}} dk \frac{JSz - \omega_k}{2\omega_k}$$

Mais pour  $k$  petit,  $\omega_k \sim k$ . Du coup, l'intégrale diverge et il n'y a pas d'ordre magnétique.

$D \geq 2$  : il y aura de l'ordre magnétique si l'intégrale est inférieure à  $S$ .

C'est le plus souvent le cas. Par exemple, sur un réseau carré, l'intégrale vaut à peu près 0.2. Ce calcul prévoit donc qu'il doit y avoir de l'ordre antiferromagnétique pour tout  $S$ .

–  $\boxed{T \neq 0}$  :

$$\langle a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \rangle = \underbrace{\frac{JSz}{\omega_{\vec{k}}} \frac{1}{e^{\beta\omega_{\vec{k}}} - 1}}_{\sim \frac{1}{k^2} \text{ pour } k \text{ petit}} + \frac{JSz - \omega_{\vec{k}}}{2\omega_{\vec{k}}}$$

$D \leq 2$  : L'intégrale diverge  $\rightarrow$  pas d'ordre à longue distance à  $T > 0$  (Théorème de Hohenberg-Mermin-Wagner).

Fondamental :

Le vide pour les bosons  $a^+$  est l'état de Néel. Ce n'est pas l'état fondamental! L'état fondamental vérifie  $\alpha_{\vec{k}}|F\rangle = 0$ . Or  $(u_{\vec{k}}a_{\vec{k}} + v_{\vec{k}}a_{-\vec{k}}^+)|0\rangle = v_{\vec{k}}a_{-\vec{k}}^+|0\rangle \neq 0$ .

On peut montrer que l'état fondamental est :

$$|F\rangle = \prod'_{\vec{k}} \frac{1}{u_{\vec{k}}} \exp\left(-\frac{v_{\vec{k}}}{u_{\vec{k}}} a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^+\right) |0\rangle$$

où  $\prod'_{\vec{k}}$  signifie qu'on ne fait le produit que sur des vecteurs d'ondes  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$  tels que  $\vec{k} \neq -\vec{k}'$ . Pour cela il faut établir que :

$$\alpha_{\vec{k}}|F\rangle = 0$$

avec  $\alpha_{\vec{k}} = u_{\vec{k}}a_{\vec{k}} + v_{\vec{k}}a_{-\vec{k}}^+$ .

$$\begin{aligned} a_{\vec{k}}|F\rangle &= a_{\vec{k}} \prod'_{\vec{l}} \frac{1}{u_{\vec{l}}} \exp\left(-\frac{v_{\vec{l}}}{u_{\vec{l}}} a_{\vec{l}}^+ a_{-\vec{l}}^+\right) |0\rangle \\ &= \prod'_{\vec{l} \neq \vec{k}, -\vec{k}} \frac{1}{u_{\vec{l}}} \exp\left(-\frac{v_{\vec{l}}}{u_{\vec{l}}} a_{\vec{l}}^+ a_{-\vec{l}}^+\right) \frac{1}{u_{\vec{k}}} a_{\vec{k}} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\left[-\frac{v_{\vec{k}}}{u_{\vec{k}}} a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^+\right]^n}{n!} |0\rangle \end{aligned}$$

où l'on somme depuis  $n = 1$  puisque le terme  $n = 0$  donne 0 vu que  $a_{\vec{k}}|0\rangle = 0$ . Or,

$$[a_{\vec{k}}, (a_{\vec{k}}^+)^n] = n(a_{\vec{k}}^+)^{n-1}$$

Démontrons-le par récurrence. C'est vrai pour  $n=1$  puisque  $[a_{\vec{k}}, a_{\vec{k}}^+] = 1$ . Supposons que ce soit vrai à l'ordre pour  $n - 1$ . Il vient :

$$\begin{aligned} [a_{\vec{k}}, (a_{\vec{k}}^+)^n] &= [a_{\vec{k}}, (a_{\vec{k}}^+)^{n-1}] a_{\vec{k}}^+ + (a_{\vec{k}}^+)^{n-1} [a_{\vec{k}}, a_{\vec{k}}^+] \\ &= (n-1)(a_{\vec{k}}^+)^{n-2} a_{\vec{k}}^+ + (a_{\vec{k}}^+)^{n-1} \\ &= n(a_{\vec{k}}^+)^{n-1} \end{aligned}$$

Ainsi,

$$a_{\vec{k}}(a_{\vec{k}}^+)^n = n(a_{\vec{k}}^+)^{n-1} + \underbrace{(a_{\vec{k}}^+)^n a_{\vec{k}}}_{\text{donne 0 sur le vide}}$$

et on obtient :

$$\begin{aligned} a_{\vec{k}}|F\rangle &= \prod'_{\vec{l} \neq \vec{k}, -\vec{k}} \frac{1}{u_{\vec{l}}} \exp\left(-\frac{v_{\vec{l}}}{u_{\vec{l}}} a_{\vec{l}}^+ a_{-\vec{l}}^+\right) \frac{1}{u_{\vec{k}}} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\left(-\frac{v_{\vec{k}}}{u_{\vec{k}}}\right)^n (a_{\vec{k}}^+)^{n-1} (a_{-\vec{k}}^+)^n}{(n-1)!} |0\rangle \\ &= \prod'_{\vec{l} \neq \vec{k}, -\vec{k}} \frac{1}{u_{\vec{l}}} \exp\left(-\frac{v_{\vec{l}}}{u_{\vec{l}}} a_{\vec{l}}^+ a_{-\vec{l}}^+\right) \frac{1}{u_{\vec{k}}} \frac{-v_{\vec{k}}}{u_{\vec{k}}} a_{-\vec{k}}^+ \exp\left(-\frac{v_{\vec{k}}}{u_{\vec{k}}} a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^+\right) |0\rangle \end{aligned}$$



Finalement :

$$u_{\vec{k}} a_{\vec{k}} |F\rangle = -v_{\vec{k}} a_{-\vec{k}}^+ |F\rangle$$

soit

$$\alpha_{\vec{k}} |F\rangle = 0.$$

Enfin, vérifions que  $|F\rangle$  est normalisé.

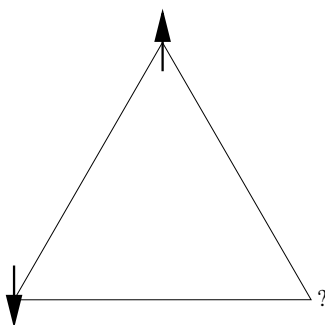
$$\begin{aligned} \langle F|F\rangle &= \langle 0 | \prod_{\vec{k}}' \frac{1}{u_{\vec{k}}^2} \sum_n \left( -\frac{v_{\vec{k}}}{u_{\vec{k}}} \right)^{2n} \frac{(a_{-\vec{k}} a_{\vec{k}})^n (a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^+)^n}{n!^2} |0\rangle \\ &= \prod_{\vec{k}}' \frac{1}{u_{\vec{k}}^2} \sum_n \left( -\frac{v_{\vec{k}}}{u_{\vec{k}}} \right)^{2n} \\ &= \prod_{\vec{k}}' \frac{1}{u_{\vec{k}}^2} \frac{1}{1 - \left( \frac{v_{\vec{k}}}{u_{\vec{k}}} \right)^2} \\ &= 1. \end{aligned}$$

## 2.6 Systèmes frustrés

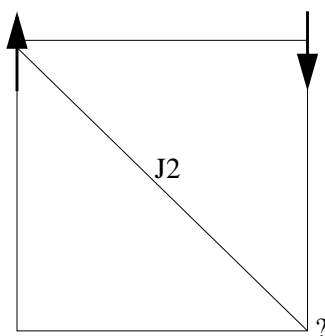
Définition : ce sont des systèmes pour lesquels on ne peut pas minimiser indépendamment l'énergie de chaque liaison dans le cas classique.

Exemples :

- Réseau triangulaire → origine topologique



- Réseau carré avec interactions entre premiers et seconds voisins



### 2.6.1 Recherche de l'état fondamental classique

C'est un problème en général non résolu. On connaît néanmoins la solution lorsque les moments magnétiques sont situés aux noeuds d'un réseau de Bravais (i.e. lorsqu'il n'y a qu'un atome par maille).

Considérons en effet l'énergie d'une configuration

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\vec{R}_n} J_{\vec{R}_n} \vec{S}_{\vec{R}_i} \cdot \vec{S}_{\vec{R}_i + \vec{R}_n}$$

Il y a un facteur  $\frac{1}{2}$  car chaque lien apparaît 2 fois.

On cherche le minimum sous la contrainte  $\|\vec{S}_{\vec{R}_i}\|^2 = 1$ .

T.F. :

$$\vec{S}_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \vec{S}_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \implies \vec{S}_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \vec{S}_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i}$$

$$J_{\vec{k}} = \sum_{\vec{R}_n} J_{\vec{R}_n} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \implies J_{\vec{R}_n} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} J_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}$$

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}_i} \sum_{\vec{R}_n} \frac{1}{N^2} \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3} J_{\vec{k}_1} \vec{S}_{\vec{k}_2} \cdot \vec{S}_{\vec{k}_3} e^{i\vec{k}_1\cdot\vec{R}_n + i\vec{k}_2\cdot\vec{R}_i + i\vec{k}_3\cdot(\vec{R}_i + \vec{R}_n)}$$

$\implies \vec{k}_2 = -\vec{k}_3 = \vec{k}_1$ . L'énergie prend alors la forme :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} J_{\vec{k}} \vec{S}_{\vec{k}} \cdot \vec{S}_{-\vec{k}}$$

On procède alors en deux étapes :

- on étudie le problème sous la contrainte plus faible  $\sum_i \|\vec{S}_i\|^2 = N$ .
- on cherche si l'état fondamental vérifie la contrainte plus forte  $\|\vec{S}_i\|^2 = 1$ .

Or

$$\begin{aligned} \sum_i \vec{S}_i^2 &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2} \sum_i e^{i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2)\cdot\vec{R}_i} \vec{S}_{\vec{k}_1} \cdot \vec{S}_{\vec{k}_2} \\ &= \sum_{\vec{k}} \vec{S}_{\vec{k}} \cdot \vec{S}_{-\vec{k}} \end{aligned}$$

On doit donc minimiser

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} J_{\vec{k}} \vec{S}_{\vec{k}} \cdot \vec{S}_{-\vec{k}}$$

sous la contrainte  $\sum_{\vec{k}} \vec{S}_{\vec{k}} \cdot \vec{S}_{-\vec{k}} = N = \text{cste}$ .

Supposons que  $J_{\vec{k}}$  soit un minimum pour  $\vec{k} = \vec{k}_0$ . Le minimum est obtenu si  $\vec{S}_{\vec{k}} = \vec{0}$ ,  $\vec{k} \neq \vec{k}_0$ ,  $-\vec{k}_0$  et  $\vec{S}_{\vec{k}_0} \vec{S}_{-\vec{k}_0} + \vec{S}_{-\vec{k}_0} \vec{S}_{\vec{k}_0} = N$ .

Les spins dans l'espace réel sont alors donnés par

$$\vec{S}_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \left( \vec{S}_{\vec{k}_0} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{R}} + \vec{S}_{-\vec{k}_0} e^{-i\vec{k}_0 \cdot \vec{R}} \right)$$

Peut-on trouver  $\vec{S}_{\vec{k}_0}$  et  $\vec{S}_{-\vec{k}_0}$  tels que :

$$- \vec{S}_{\vec{k}_0} \cdot \vec{S}_{-\vec{k}_0} = \frac{N}{2}$$

mais aussi tels que les contraintes locales :

$$- \vec{S}_i \text{ réel}$$

$$- \|\vec{S}_i\|^2 = 1$$

soient satisfaites pour tout  $i$ ? Oui! Par exemple :

$$\vec{S}_{\vec{k}_0} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{N}}{2} \\ -i\frac{\sqrt{N}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{S}_{-\vec{k}_0} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{N}}{2} \\ i\frac{\sqrt{N}}{2} \\ 0 \end{pmatrix}$$

conduit à :

$$\vec{S}_i = \begin{pmatrix} \cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{R}) \\ \sin(\vec{k}_0 \cdot \vec{R}) \\ 0 \end{pmatrix}$$

On obtient une structure hélicoïdale de vecteur d'onde  $\vec{k}_0$ .

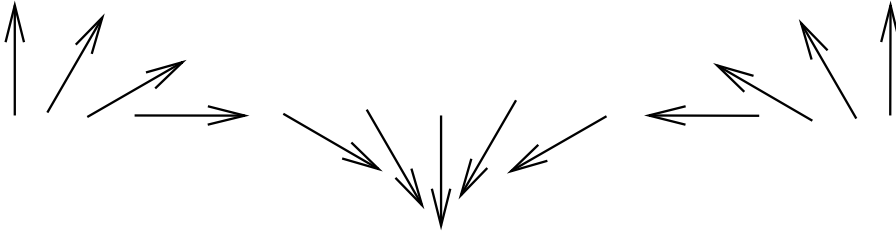
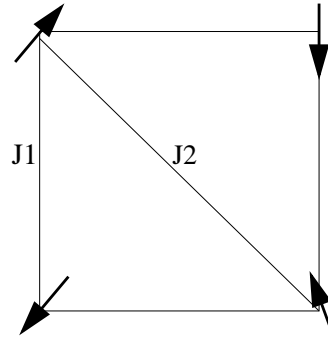


FIG. 2.1 – Exemple d'une hélice 1D de vecteur d'onde  $\vec{k}_0 = \frac{2\pi}{12a}$ .

Conclusions :

- la structure est une hélice dont le vecteur d'onde correspond au minimum de  $J(\vec{k})$ .
- S'il y a plusieurs vecteurs d'onde qui minimisent  $J(\vec{k})$ , on peut faire des combinaisons linéaires, ce qui peut conduire à une dégénérescence continue de l'état fondamental.



Exemple : modèle  $J_1 - J_2$  sur un réseau carré

$$\begin{aligned} H &= J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + J_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \\ &= \sum_{\vec{k}} J(\vec{k}) \vec{S}_{\vec{k}} \cdot \vec{S}_{-\vec{k}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J(\vec{k}) &= J_1 \left( e^{i\vec{k}\vec{x}} + e^{-i\vec{k}\vec{x}} + e^{i\vec{k}\vec{y}} + e^{-i\vec{k}\vec{y}} \right) \\ &+ J_2 \left( e^{i\vec{k}(\vec{x}+\vec{y})} + e^{i\vec{k}(\vec{x}-\vec{y})} + e^{-i\vec{k}(\vec{x}+\vec{y})} + e^{i\vec{k}(-\vec{x}+\vec{y})} \right) \\ &= 2J_1 (\cos(k_x) + \cos(k_y)) + 2J_2 (\cos(k_x + k_y) + \cos(k_x - k_y)) \\ &= 2J_1 (\cos(k_x) + \cos(k_y)) + 4J_2 \cos(k_x) \cos(k_y) \end{aligned}$$

La minimisation donne :

$$\begin{aligned} \frac{\partial J}{\partial k_x} &= -2J_1 \sin(k_x) - 4J_2 \sin(k_x) \cos(k_y) = 0 \\ \frac{\partial J}{\partial k_y} &= -2J_1 \sin(k_y) - 4J_2 \sin(k_y) \cos(k_x) = 0 \end{aligned}$$

$$\left( \begin{array}{l} k_x = 0, k_x = \pi \\ k_y = 0, k_y = \pi \end{array} \right)$$

ou

$$\cos k_y = \frac{-J_1}{2J_2} = \cos k_x$$

ce qui n'est possible que si  $\frac{J_1}{2J_2} < 1 \rightarrow \frac{J_1}{2} < J_2$ .

$$k_x = k_y = 0 \rightarrow J(\vec{k}) = 4J_1 + 4J_2$$

$$k_x = 0, k_y = \pi \rightarrow J(\vec{k}) = -4J_2$$

$$k_x = k_y = \pi \rightarrow J(\vec{k}) = -4J_1 + 4J_2$$

$$\cos k_x = \cos k_y = \frac{-J_1}{2J_2}$$

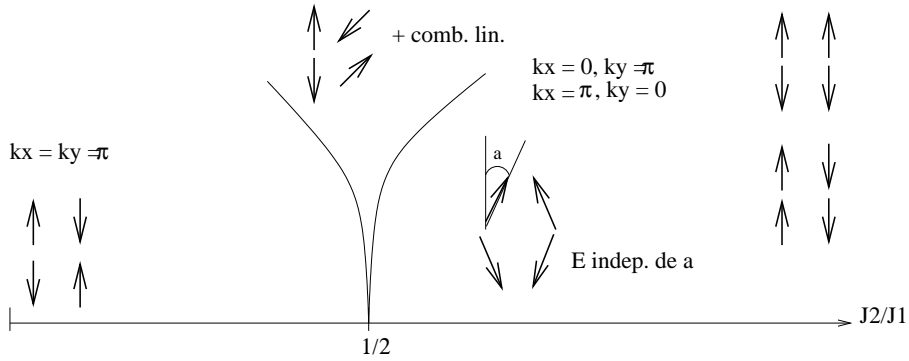
$$\begin{aligned} \rightarrow J(\vec{k}) &= 2J_1 \left( \frac{-2J_1}{2J_2} \right) + 4J_2 \frac{J_1^2}{4J_2^2} \\ &= \frac{-2J_1^2}{J_2} + \frac{J_1^2}{J_2} = -\frac{J_1^2}{J_2} \end{aligned}$$

Mais si  $J_1 < 2J_2$ ,  $-4J_2 < \frac{-J_1^2}{J_2}$ . Le fondamental est donc atteint pour  $k_x = 0, k_y = \pi$  ou  $k_x = \pi, k_y = 0$ .

Pour  $\frac{J_2}{J_1} = \frac{1}{2}$ , le minimum  $J(\vec{k}) = -2J_1$  est atteint pour

$$k_x = \pi, \forall k_y \quad \text{ou} \quad k_y = \pi, \forall k_x$$

Enfin, pour  $J_1 < 2J_2$ , on peut faire une combinaison linéaire des deux hélices, ce qui conduit à une famille d'états fondamentaux dégénérés.



## 2.6.2 Ondes de spin dans un système hélicoïdal :

Considérons un système décrit par l'hamiltonien

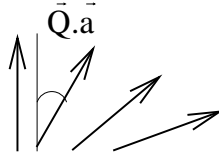
$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\vec{R}_n} J_{\vec{R}_n} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+\vec{R}_n} \\ J(\vec{k}) &= \sum_{\vec{R}_n} J_{\vec{R}_n} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \end{aligned}$$

et supposons que  $J(\vec{k})$  soit minimum pour  $\vec{k} = \vec{Q}$ .

On va faire une rotation dans l'espace des spins de sorte que l'état fondamental classique soit décrit par  $S_i^u = S_i^v = 0$ ,  $S_i^w = 1$ .

Supposons que l'état fondamental soit décrit par

$$\vec{S}_i = \begin{pmatrix} 0 \\ \sin(\vec{Q} \cdot \vec{R}_i) \\ \cos(\vec{Q} \cdot \vec{R}_i) \end{pmatrix}$$



et faisons une rotation d'angle  $\theta_i = \vec{Q} \cdot \vec{R}_i$  autour de  $S^x$  :

$$S^u = S^x, \quad S^v = \cos \theta_i S^y - \sin \theta_i S^z \quad \text{et} \quad S^w = \sin \theta_i S^y + \cos \theta_i S^z.$$

L'hamiltonien dans la nouvelle base s'écrit :

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\vec{R}_n} J_{\vec{R}_n} [S_i^u S_{i+n}^u \\ &\quad + (\cos \theta_i S_i^v + \sin \theta_i S_i^w)(\cos \theta_{i+n} S_{i+n}^v + \sin \theta_{i+n} S_{i+n}^w) \\ &\quad + (-\sin \theta_i S_i^v + \cos \theta_i S_i^w)(-\sin \theta_{i+n} S_{i+n}^v + \cos \theta_{i+n} S_{i+n}^w)] \end{aligned}$$

car

$$\begin{aligned} S^y &= \cos \theta_i S_i^v + \sin \theta_i S_i^w \\ S^z &= -\sin \theta_i S_i^v + \cos \theta_i S_i^w \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\vec{R}_n} J_{\vec{R}_n} [S_i^u S_{i+n}^u \\ &\quad + S_i^v S_{i+n}^v (\cos \theta_i \cos \theta_{i+n} + \sin \theta_i \sin \theta_{i+n}) \\ &\quad + S_i^w S_{i+n}^w (\sin \theta_i \sin \theta_{i+n} + \cos \theta_i \cos \theta_{i+n}) \\ &\quad + S_i^v S_{i+n}^w (\cos \theta_i \sin \theta_{i+n} - \sin \theta_i \cos \theta_{i+n}) \\ &\quad + S_i^w S_{i+n}^v (-\cos \theta_i \sin \theta_{i+n} + \sin \theta_i \cos \theta_{i+n})] \\ &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\vec{R}_n} J_{\vec{R}_n} [S_i^u S_{i+n}^u + \cos(\theta_i - \theta_{i+n}) (S_i^v S_{i+n}^v + S_i^w S_{i+n}^w) + \sin(\theta_i - \theta_{i+n}) (S_i^w S_{i+n}^v - S_i^v S_{i+n}^w)] \end{aligned}$$

Faisons la transformation de Holstein-Primakoff :

$$\begin{aligned}
S_i^w &= S - a_i^+ a_i \\
S_i^+ &\equiv S_i^u + iS_i^v \simeq \sqrt{2S} a_i \\
S_i^- &\equiv S_i^u - iS_i^v \simeq \sqrt{2S} a_i^+ \\
\\
S_i^u S_{i+n}^u &= \frac{1}{4} (S_i^+ + S_i^-) (S_{i+n}^+ + S_{i+n}^-) \\
&= \frac{S}{2} (a_i a_{i+n} + a_i^+ a_{i+n}^+ + a_i a_{i+n}^+ + a_i^+ a_{i+n}) \\
S_i^v S_{i+n}^v &= -\frac{1}{4} (S_i^+ - S_i^-) (S_{i+n}^+ - S_{i+n}^-) \\
&= -\frac{S}{2} (a_i a_{i+n} + a_i^+ a_{i+n}^+ - a_i a_{i+n}^+ - a_i^+ a_{i+n}) \\
S_i^u S_{i+n}^w &= S^2 - S(a_i^+ a_i + a_{i+n}^+ a_{i+n}) \\
S_i^w S_{i+n}^v &= \frac{S\sqrt{2S}}{2i} (a_{i+n} + a_{i+n}^+) \\
S_i^v S_{i+n}^w &= \frac{S\sqrt{2S}}{2i} (a_i + a_i^+)
\end{aligned}$$

L'hamiltonien prend maintenant la forme :

$$\begin{aligned}
H &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\vec{R}_n} J_{\vec{R}_n} \left[ \frac{S}{2} (a_i a_{i+n} + a_i^+ a_{i+n}^+) (1 - \cos(\theta_i - \theta_{i+n})) \right. \\
&\quad + \frac{S}{2} (a_i^+ a_{i+n} + a_{i+n}^+ a_i) (1 + \cos(\theta_i - \theta_{i+n})) \\
&\quad + [S^2 - S(a_i^+ a_i + a_{i+n}^+ a_{i+n})] \cos(\theta_i - \theta_{i+n}) \\
&\quad \left. + \frac{S\sqrt{2S}}{2i} (a_i + a_i^+ + a_{i+n} + a_{i+n}^+) \sin(\theta_i - \theta_{i+n}) \right]
\end{aligned}$$

$$J_{\vec{R}_n} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} J_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \quad , \quad a_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} a_{\vec{k}} \quad , \quad a_i^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} a_{\vec{k}}^+$$

Cet hamiltonien contient *a priori* des termes à un seul opérateur de boson de la forme  $a_i$  et  $a_i^+$ . Mais l'énergie classique, qui est donnée par :

$$E_{\text{class}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\vec{R}_n} J_{\vec{R}_n} \cos(\theta_i - \theta_{i+n})$$

doit être minimale. Si on regroupe tous les termes contenant un angle donné  $\theta_i$ , il vient :

$$\sum_{\vec{R}_n} J_{\vec{R}_n} \cos(\theta_i - \theta_{i+n})$$



puisque chaque paire apparaît deux fois dans l'énergie classique. La condition de minimalité de l'énergie impose par ailleurs que

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{\text{class}}}{\partial \theta_i} &= 0 \\ \implies \sum_{\vec{R}_n} J_{\vec{R}_n} \sin(\theta_i - \theta_{i+n}) &= 0 \end{aligned}$$

Du coup, les termes en  $a_i$  et  $a_i^+$  disparaissent.

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\vec{R}_n} \frac{1}{N^2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3} J_{\vec{k}_1} e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{R}_n} \left[ \frac{S}{2} \left( a_{\vec{k}_2} a_{\vec{k}_3} e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_i + i\vec{k}_3 \cdot (\vec{r}_i + \vec{R}_n)} \right. \right. \\ &+ a_{\vec{k}_2}^+ a_{\vec{k}_3}^+ e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_i - i\vec{k}_3 \cdot (\vec{r}_i + \vec{R}_n)} \left. \right) \left( 1 - \frac{e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_n} + e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_n}}{2} \right) \\ &+ \frac{S}{2} \left( a_{\vec{k}_2}^+ a_{\vec{k}_3} e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_i + i\vec{k}_3 \cdot (\vec{r}_i + \vec{R}_n)} + a_{\vec{k}_3}^+ a_{\vec{k}_2} e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_i - i\vec{k}_3 \cdot (\vec{r}_i + \vec{R}_n)} \right) \\ &\times \left( 1 + \frac{e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_n} + e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_n}}{2} \right) \\ &+ S^2 \frac{e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_n} + e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_n}}{2} \\ &- S \left( a_{\vec{k}_2}^+ a_{\vec{k}_3} e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_i + i\vec{k}_3 \cdot \vec{r}_i} + a_{\vec{k}_2}^+ a_{\vec{k}_3} e^{-i\vec{k}_2 \cdot (\vec{r}_i + \vec{R}_n) + i\vec{k}_3 \cdot (\vec{r}_i + \vec{R}_n)} \right) \\ &\times \left. \left( \frac{e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_n} + e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_n}}{2} \right) \right] \end{aligned}$$

Regardons les termes :

$$\begin{aligned} - e^{i\vec{R}_n \cdot (\vec{k}_1 + \vec{k}_3)} e^{i\vec{r}_i \cdot (\vec{k}_2 + \vec{k}_3)} & \quad \vec{k}_1 = -\vec{k}_3, \vec{k}_2 = -\vec{k}_3 \\ & \rightarrow \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} J_{\vec{k}} \frac{S}{2} a_{\vec{k}} a_{-\vec{k}} \\ - e^{i\vec{R}_n \cdot (\vec{k}_1 + \vec{k}_3 + \vec{Q})} e^{i\vec{r}_i \cdot (\vec{k}_2 + \vec{k}_3)} & \quad \vec{k}_3 = -\vec{k}_1 - \vec{Q}, \vec{k}_2 = \vec{k}_1 + \vec{Q} \\ & \rightarrow -\frac{1}{4} \sum_{\vec{k}} J_{\vec{k} - \vec{Q}} \frac{S}{2} a_{\vec{k}} a_{-\vec{k}} \\ - e^{i\vec{R}_n \cdot (\vec{k}_1 + \vec{k}_3 - \vec{Q})} e^{i\vec{r}_i \cdot (\vec{k}_2 + \vec{k}_3)} & \\ & \rightarrow -\frac{1}{4} \sum_{\vec{k}} J_{\vec{k} + \vec{Q}} \frac{S}{2} a_{\vec{k}} a_{-\vec{k}} \end{aligned}$$

$$- e^{i\vec{R}_n(\vec{k}_1 - \vec{k}_3)} e^{-i\vec{r}_i(\vec{k}_2 + \vec{k}_3)}$$

$$\rightarrow \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} J_{\vec{k}} \frac{S}{2} a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^+$$

$$- e^{i\vec{R}_n(\vec{k}_1 - \vec{k}_3 + \vec{Q})} e^{-i\vec{r}_i(\vec{k}_2 + \vec{k}_3)}$$

$$\rightarrow -\frac{1}{4} \sum_{\vec{k}} J_{\vec{k} - \vec{Q}} \frac{S}{2} a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^+$$

$$- e^{i\vec{R}_n(\vec{k}_1 - \vec{k}_3 - \vec{Q})} e^{-i\vec{r}_i(\vec{k}_2 + \vec{k}_3)}$$

$$\rightarrow -\frac{1}{4} \sum_{\vec{k}} J_{\vec{k} + \vec{Q}} \frac{S}{2} a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^+$$

$$- e^{i\vec{R}_n(\vec{k}_1 + \vec{k}_3)} e^{i\vec{r}_i(-\vec{k}_2 + \vec{k}_3)}$$

$$\rightarrow \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} J_{-\vec{k}} \frac{S}{2} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}$$

– et tous les autres termes :

$$\begin{aligned}
&\rightarrow \frac{1}{4} \sum_{\vec{k}} J_{-\vec{k}-\vec{Q}} \frac{S}{2} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \\
&\rightarrow \frac{1}{4} \sum_{\vec{k}} J_{-\vec{k}+\vec{Q}} \frac{S}{2} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \\
&\rightarrow \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} J_{\vec{k}} \frac{S}{2} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \\
&\rightarrow \frac{1}{4} \sum_{\vec{k}} J_{\vec{k}+\vec{Q}} \frac{S}{2} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \\
&\rightarrow \frac{1}{4} \sum_{\vec{k}} J_{\vec{k}-\vec{Q}} \frac{S}{2} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \\
&\rightarrow \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\vec{R}_n} S^2 J_{\vec{R}_n} \frac{e^{i\vec{Q}\vec{R}_n} + e^{-i\vec{Q}\vec{R}_n}}{2} = \frac{S^2}{2} N \frac{1}{2} (J_{\vec{Q}} + J_{-\vec{Q}}) \\
&\rightarrow -\frac{S}{4} J_{\vec{Q}} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \\
&\rightarrow -\frac{S}{4} J_{-\vec{Q}} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \\
&\rightarrow -\frac{S}{4} J_{-\vec{Q}} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \\
&\rightarrow -\frac{S}{4} J_{\vec{Q}} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}
\end{aligned}$$

Regroupons tous les termes :

$$\begin{aligned}
&\left( a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^+ + a_{\vec{k}}^- a_{-\vec{k}}^- \right) \frac{S}{4} \sum_{\vec{k}} \left( J_{\vec{k}} - \frac{1}{2} (J_{\vec{k}+\vec{Q}} + J_{\vec{k}-\vec{Q}}) \right) \\
&+ a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \left[ \frac{S}{4} \sum_{\vec{k}} \left( J_{-\vec{k}} + \frac{1}{2} (J_{-\vec{k}+\vec{Q}} + J_{-\vec{k}-\vec{Q}}) + J_{\vec{k}} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{1}{2} (J_{\vec{k}+\vec{Q}} + J_{\vec{k}-\vec{Q}}) \right) - \frac{S}{2} (J_{\vec{Q}} + J_{-\vec{Q}}) \right] \\
&\quad \quad \quad + \frac{S^2}{2} N \frac{1}{2} (J_{\vec{Q}} + J_{-\vec{Q}})
\end{aligned}$$

Soit, puisque  $J_{\vec{k}} = J_{-\vec{k}}$  :

$$\begin{aligned}
H &= \frac{NS^2}{2} J_{\vec{Q}} + \frac{S}{2} \sum_{\vec{k}} \left[ J_{\vec{k}} + \frac{1}{2} (J_{\vec{k}+\vec{Q}} + J_{\vec{k}-\vec{Q}}) - 2J_{\vec{Q}} \right] a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \\
&+ \frac{S}{4} \sum_{\vec{k}} \left[ J_{\vec{k}} - \frac{1}{2} (J_{\vec{k}+\vec{Q}} + J_{\vec{k}-\vec{Q}}) \right] (a_{\vec{k}} a_{-\vec{k}} + a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^+)
\end{aligned}$$

Cet hamiltonien a la même forme que dans le cas antiferromagnétique, et une transformation de Bogolioubov conduit à :

$$\begin{aligned}
\omega_{\vec{k}} &= S \sqrt{(J_{\vec{k}} - J_{\vec{Q}}) \left( \frac{1}{2} (J_{\vec{k}+\vec{Q}} + J_{\vec{k}-\vec{Q}}) - J_{\vec{Q}} \right)} \\
\omega_{\vec{k}} &= 0 \quad \text{si} \quad \begin{cases} \vec{k} = 0 \\ \vec{k} = \pm \vec{Q} \end{cases}
\end{aligned}$$

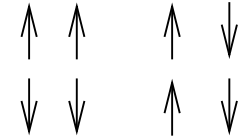
### 2.6.3 Complément : Modèle $J_1 - J_2$

On va décrire quelques effets des fluctuations quantiques dans le cas du modèle  $J_1 - J_2$ .

-  $J_2 > \frac{J_1}{2}$  : levée de dégénérescence pour les fluctuations de point 0.

$$\begin{aligned}
E &= \text{cste} + \sum_{\vec{k}} \left( \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}} + \frac{1}{2} \right) \omega_{\vec{k}}(\theta) \\
\rightarrow E_0 &= \text{cste} + \sum_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}}(0)
\end{aligned}$$

Les structures colinéaires sont sélectionnées :



-  $J_2 < \frac{J_1}{2}$  :

$$\langle m \rangle = S - \underbrace{\int \frac{d\vec{k} f(\vec{k})}{\omega_{\vec{k}}}}_{\Delta \langle m \rangle}$$

$f(\vec{k}) \rightarrow \text{cste}$  quand  $\vec{k} \rightarrow \vec{0}$ .

La correction sera donc importante si la vitesse des ondes de spin est petite.

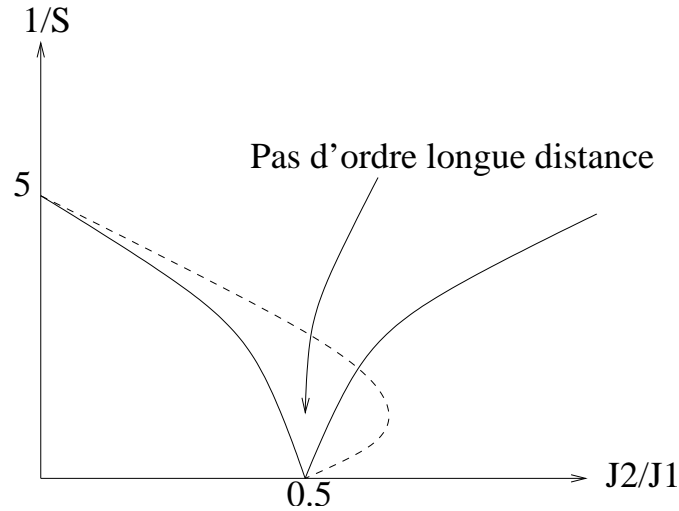
Or

$$\omega_{\vec{k}} = \left\{ [S J_1 z + S J_2 z (\beta_{\vec{k}} - 1)]^2 - (S J_1 z \gamma_{\vec{k}})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\gamma_{\vec{k}} = \frac{1}{z} \sum_{\vec{r}_1} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1}, \quad \beta_{\vec{k}} = \frac{1}{z} \sum_{\vec{r}_2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2}$$

Développement en  $\vec{k}$  :  $\omega_{\vec{k}} \sim ck$ ,  $c \rightarrow 0$  quand  $J_2 \rightarrow \frac{J_1}{2}$

→ la correction diverge :



Est-ce vrai pour  $S$  grand ? Probablement pas. La correction est infinie pour  $S$  infini, mais pour  $S < +\infty$ , il faut prendre en compte les corrections d'ordre supérieur. Or, on peut montrer que  $\Delta < m >$  diverge comme  $\ln S$  :

$$\rightarrow \langle m \rangle = S - \text{cste} \times \ln S > 0 \text{ quand } S \rightarrow +\infty$$

Que se passe-t-il dans le cas  $S = \frac{1}{2}$  ? On a suggéré un autre type d'état fondamental : une configuration de singulets.

Exemple le plus simple : modèle 1D,  $J_1 - J_2$  quand  $J_1 = 2J_2$

Avant d'étudier ce système, regardons tout d'abord le modèle  $J_1 - J_2$  dans le cas **classique** :

$$\begin{aligned}
J(k) &= 2J_1 \cos k + 2J_2 \cos 2k \\
\frac{\partial J}{\partial k} &= -2J_1 \sin k - 4J_2 \sin 2k \\
&= -2 \sin k (J_1 + 4J_2 \cos k)
\end{aligned}$$

$$1. \quad k = 0 \quad \Rightarrow \quad J(k) = 2J_1 + 2J_2$$

$$2. \quad k = \pi \quad \Rightarrow \quad J(k) = -2J_1 + 2J_2$$

$$3. \quad \cos k = \frac{-J_1}{4J_2} \quad (\text{si } J_2 \geq \frac{J_1}{4})$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow J(k) &= \frac{-2J_1^2}{4J_2} + 2J_2 \left( 2 \frac{J_1^2}{16J_2^2} - 1 \right) \\
&= -\frac{1}{4} \frac{J_1^2}{J_2} - 2J_2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J \left( \arccos \frac{-J_1}{4J_2} \right) &\leq J(\pi) \\
\Leftrightarrow -\frac{1}{4} \frac{J_1^2}{J_2} - 2J_2 &\leq -2J_1 + 2J_2 \\
\Leftrightarrow -\frac{1}{4} \frac{J_1^2}{J_2} + 2J_1 &\leq 4J_2 \\
\Leftrightarrow 0 &\leq J_1^2 - 8J_1J_2 + 16J_2^2 \\
\Leftrightarrow 0 &\leq (4J_2 - J_1)^2 \quad \text{OK}
\end{aligned}$$

Revenons à présent au cas **quantique** du modèle  $J_1 - J_2$  lorsque  $J_1 = 2J_2$ . On considère le modèle :

$$H = J \sum_i \left( 2\vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+2} \right) \quad , \quad N \text{ sites}$$

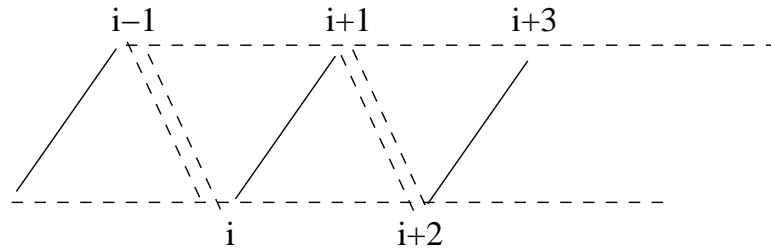
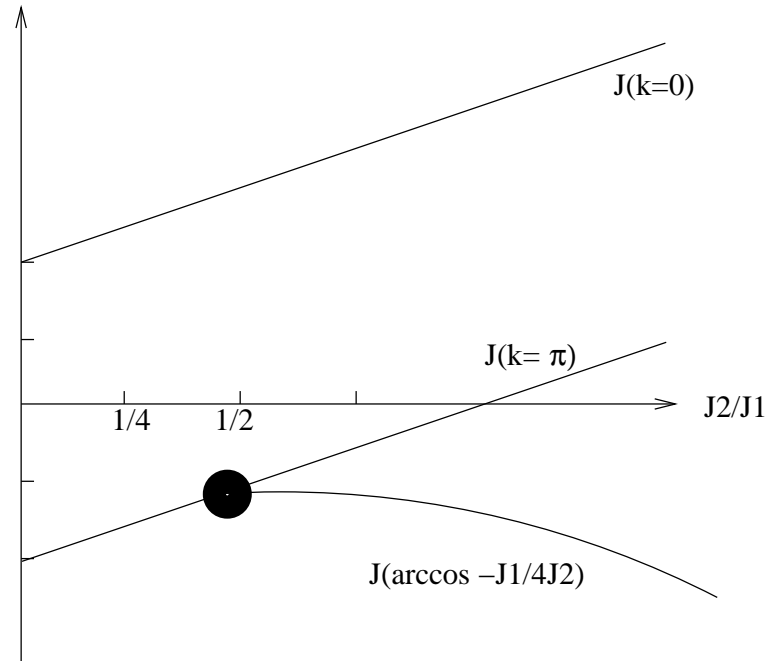
avec  $(J_1 = 2J_2, J_2 = J)$  et  $(S = \frac{1}{2})$ .

On peut réécrire l'hamiltonien comme :

$$H = J \left( 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + (\vec{S}_1 + \vec{S}_2) \cdot \vec{S}_3 + \vec{S}_2 \cdot (\vec{S}_3 + \vec{S}_4) + \dots \right)$$

soit

$$H = J \sum_{i \text{ impair}} \left[ 2\vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + (\vec{S}_i + \vec{S}_{i+1}) \cdot \vec{S}_{i+2} + \vec{S}_{i+1} \cdot (\vec{S}_{i+2} + \vec{S}_{i+3}) \right]$$



Considérons l'état  $|\phi\rangle = [1, 2] \otimes [3, 4] \otimes \dots$

où  $[j, k] = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow_j \downarrow_k\rangle - |\downarrow_j \uparrow_k\rangle)$  est le singulet construit avec la paire  $(j, k)$ .

Que vaut  $(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) [1, 2]$  ?

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2} \left[ (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 - \vec{S}_1^2 - \vec{S}_2^2 \right] = \frac{1}{2} \left[ (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 - 2 \times \frac{3}{4} \right]$$

et  $(\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 [1, 2] = 0$  car  $[1, 2]$  est le singulet.

On a donc  $(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) [1, 2] = -\frac{3}{4} [1, 2]$ .

Calcul de  $(\vec{S}_1 + \vec{S}_2) \cdot \vec{S}_3[1, 2]$  :

$$(\vec{S}_1 + \vec{S}_2) \cdot \vec{S}_3 = (S_1^z + S_2^z) S_3^z + \frac{1}{2} (S_1^+ + S_2^+) S_3^- + \frac{1}{2} (S_1^- + S_2^-) S_3^+,$$

et l'état est donné par  $[1, 2]\sigma_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \otimes |\sigma_3\rangle$ .

On regarde alors l'action de chacun des trois termes :

$$\begin{aligned} (S_1^z + S_2^z) S_3^z &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( -\frac{1}{4}\sigma_3 + \frac{1}{4}\sigma_3 \right) [1, 2]\sigma_3 = 0 \\ \frac{1}{2} (S_1^+ + S_2^+) S_3^- &= \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\uparrow\rangle - |\uparrow\uparrow\rangle) |\downarrow\rangle = 0 & \text{si } \sigma_3 = \frac{1}{2} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \\ \frac{1}{2} (S_1^- + S_2^-) S_3^+ &= \begin{cases} 0 & \text{si } \sigma_3 = \frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow\downarrow\rangle - |\downarrow\downarrow\rangle) |\uparrow\rangle = 0 & \text{si } \sigma_3 = -\frac{1}{2} \end{cases} \end{aligned}$$

On a donc  $(\vec{S}_1 + \vec{S}_2) \cdot \vec{S}_3[1, 2] = 0$ .

Finalement, l'action de l'hamiltonien  $H$  sur l'état  $|\phi\rangle$  donne

$$\boxed{H|\phi\rangle = \left( \frac{N}{2} \times 2J \times \frac{-3}{4} \right) |\phi\rangle = -\frac{3}{4} JN |\phi\rangle.}$$

Donc,  $|\phi\rangle$  est l'état propre d'énergie  $-\frac{3}{4} JN$ .

Essayons de démontrer que cet état est l'état fondamental. On peut réécrire  $H = \sum_i h_i$  avec  $h_i = J (\vec{S}_i \vec{S}_{i+1} + \vec{S}_{i+1} \vec{S}_{i+2} + \vec{S}_i \vec{S}_{i+2})$ . Or,

$$\begin{aligned} h_i &= \frac{J}{2} \left[ (\vec{S}_i + \vec{S}_{i+1} + \vec{S}_{i+2})^2 - \vec{S}_i^2 - \vec{S}_{i+1}^2 - \vec{S}_{i+2}^2 \right] \\ &= \frac{J}{2} \left[ (\vec{S}_i + \vec{S}_{i+1} + \vec{S}_{i+2})^2 - 3 \times \frac{3}{4} \right] \end{aligned}$$

La somme de 3 spins  $\frac{1}{2}$  est 1 spin  $\frac{1}{2}$  ou  $\frac{3}{2}$ .

$$\implies (\vec{S}_i + \vec{S}_{i+1} + \vec{S}_{i+2})^2 = \begin{cases} \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{3}{4} \\ \text{ou } \frac{3}{2} \left( \frac{3}{2} + 1 \right) = \frac{15}{4} \end{cases} \quad (2.5)$$

La plus petite valeur propre de  $h_i$  est  $-\frac{3}{4} J$ . Or

$$\begin{aligned} H = \sum_i h_i &\implies E_{\text{fond}}(H) \geq \sum_i E_{\text{fond}} h_i \\ &\implies E_{\text{fond}}(H) \geq N \times \frac{-3}{4} J \end{aligned}$$

car nous avons vu que  $E(\phi) = -\frac{3}{4} NJ$ .

Donc,  $|\phi\rangle$  est bien l'état fondamental du système.



## 2.7 Annexe du chapitre 2 : Algèbre de spin

Relations de commutation :

$$[S^x, S^y] = iS^z.$$

On a posé  $\hbar = 1$ . Les opérateurs d'échelle définis par :

$$\begin{aligned} S^+ &= S^x + iS^y \\ S^- &= S^x - iS^y, \end{aligned}$$

satisfont les règles de commutation :

$$\begin{cases} [S^+, S^-] = [S^x, -iS^y] + [iS^y, S^x] = 2S^z \\ [S^z, S^+] = S^+ \\ [S^z, S^-] = -S^- \end{cases}$$

Action des opérateurs de spin :

$$\begin{aligned} S^+|m\rangle &= \sqrt{S(S+1) - m(m+1)} |m+1\rangle \\ S^-|m\rangle &= \sqrt{S(S+1) - m(m-1)} |m-1\rangle \\ S^+S^-|m\rangle &= (S(S+1) - m(m-1)) |m\rangle \\ S^-S^+|m\rangle &= (S(S+1) - m(m+1)) |m\rangle \end{aligned}$$

On retrouve la relation de commutation :

$$\begin{aligned} (S^+S^- - S^-S^+) |m\rangle &= (-m(m-1) + m(m+1)) |m\rangle \\ &= 2m |m\rangle \end{aligned}$$

et donc

$$[S^+, S^-] = 2S^z$$

Action de l'opérateur  $S^2$  :

$$(S^+S^- + S^-S^+) = 2S(S+1) - 2m^2$$

or  $(S^z)^2 = m^2$ , ce qui donne :

$$\left( (S^z)^2 + \frac{1}{2}(S^+S^- + S^-S^+) \right) = m^2 + S(S+1) - m^2 = S(S+1).$$

Symétries : Déterminons les symétries de spin de l'Hamiltonien

$$H = \sum_{(i,j)} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

Posons  $\vec{S}_{tot} = \sum_i \vec{S}_i$ . On peut démontrer que :

$$1) [S_{tot}^\alpha, H] = 0, \quad \alpha = x, y, z, +, -$$

$$2) [\vec{S}_{tot}^2, H] = 0$$

En effet,

$$\begin{aligned} [S_i^z, \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j] &= [S_i^z, S_i^x] S_j^x + [S_i^z, S_i^y] S_j^y \\ &= i S_i^y S_j^x - i S_i^x S_j^y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [S_j^z, \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j] &= S_i^x [S_j^z, S_j^x] + S_i^y [S_j^z, S_j^y] \\ &= i S_i^x S_j^y - i S_i^y S_j^x \end{aligned}$$

$$\Rightarrow [S_i^z + S_j^z, \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j] = 0$$

$$\Rightarrow \left[ \sum_i S_i^z, \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \right] = 0$$

$$\Rightarrow [S_{tot}^z, \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j] = 0$$

$$\Rightarrow [S_{tot}^z, H] = 0$$

Comme l'Hamiltonien  $H$  ne fait intervenir que des produits scalaires, cette relation doit être vraie quelle que soit la direction choisie :

$$[S_{tot}^\alpha, H] = 0, \quad \alpha = x, y, z$$

De plus, comme  $S_{tot}^+$  et  $S_{tot}^-$  sont des combinaisons linéaires de  $S_{tot}^x$  et  $S_{tot}^y$ , on a également :

$$[S_{tot}^+, H] = [S_{tot}^-, H] = 0$$

Enfin, comme  $\vec{S}_{tot}^2 = (S_{tot}^z)^2 + (S_{tot}^x)^2 + (S_{tot}^y)^2$ , on en déduit immédiatement que :

$$[\vec{S}_{tot}^2, H] = 0$$

# Chapitre 3

## Les interactions électrons-électrons

### 3.1 Modèle du jellium

Nous avons vu dans le premier chapitre de ce cours que lorsque les électrons sont sur un réseau l'interaction coulombienne pouvait conduire à un état isolant. Néanmoins ce n'est pas toujours le cas. On s'attend en particulier à trouver un état conducteur lorsque le système est en dehors d'un remplissage correspondant à un nombre entier impair d'électrons par site, ou lorsque la largeur de bande est suffisamment grande. Dans ce cas, il est naturel de prendre comme point de départ un état métallique en négligeant les interactions, et d'inclure les interactions sous forme de perturbation. Il est commode de séparer les difficultés en commençant par négliger les effets du réseau, ce qui revient à partir de la théorie de Sommerfeld et de rajouter l'interaction coulombienne. Nous verrons comment traiter l'effet du réseau dans la dernière section de ce chapitre.

On va donc s'intéresser aux propriétés du gaz d'électrons décrit par l'hamiltonien :

$$H = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{p}\sigma} + \frac{1}{2V} \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma' \\ \mathbf{q}\neq 0}} V_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}$$

avec  $\varepsilon_{\mathbf{p}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{p}^2}{2m}$  et  $V_{\mathbf{q}}$  est la transformée de Fourier de  $V(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{r}$ .

Pour donner un sens à la transformée de Fourier, on introduit un facteur de

convergence  $e^{-\eta r}$ , et on laisse tendre  $\eta$  vers  $0^+$ .

$$\begin{aligned}
V_{\mathbf{q}} &= e^2 \int d\mathbf{r} \frac{e^{-\eta r}}{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \\
&= 2\pi e^2 \int_0^{+\infty} dr \int_{-1}^1 d(\cos\theta) r e^{-\eta r} e^{iqr \cos\theta} \\
&= 2\pi e^2 \int_0^{+\infty} dr e^{-\eta r} \frac{e^{iqr} - e^{-iqr}}{iq} \\
&= \frac{2\pi e^2}{iq} \int_0^{+\infty} dr (e^{i(q+i\eta)r} - e^{-i(q-i\eta)r}) \\
&= \frac{2\pi e^2}{iq} \left[ \frac{e^{i(q+i\eta)r}}{i(q+i\eta)} - \frac{e^{-i(q-i\eta)r}}{-i(q-i\eta)} \right]_0^{+\infty}
\end{aligned}$$

soit, lorsque  $\eta \rightarrow 0$ ,

$$V_{\mathbf{q}} = \frac{2\pi e^2}{iq} \left[ -\frac{1}{iq} - \frac{1}{iq} \right] = \frac{4\pi e^2}{q^2}$$

Remarque : La divergence en  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  n'est pas physique. Si on compense les charges négatives par un background positif, on a en réalité  $V(\mathbf{q} = \mathbf{0}) = 0$  (modèle du jellium)

Démonstration :

$$\begin{aligned}
\mathbf{q} = \mathbf{0} \Rightarrow \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} V_0 c_{\mathbf{k}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} &= \frac{V(\mathbf{0})}{2V} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} -c_{\mathbf{k}\sigma}^+ \underbrace{(c_{\mathbf{k}'\sigma'}^+ c_{\mathbf{k}\sigma})}_{\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} - c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma'}^+} c_{\mathbf{k}'\sigma'} \\
&= \frac{V(\mathbf{0})}{2V} (N^2 - N) \simeq \frac{V(\mathbf{0})}{2V} N^2
\end{aligned}$$

C'est une constante ( $N$  est le nombre de particules). L'interaction entre les charges positives vaut la même chose, et l'interaction entre les électrons et les charges positives vaut 2 fois l'opposé. Donc au total ces termes sont nuls.

$$\Rightarrow \boxed{V(\mathbf{0}) = 0}$$

## 3.2 L'approximation de Hartree-Fock

On réécrit l'hamiltonien

$$H = H_0 + H_1$$

où  $H_0$  est l'énergie cinétique et  $H_1$  l'énergie potentielle. L'idée de base est de traiter  $H_1$  comme une petite perturbation. Le premier calcul qu'on peut faire est la correction de l'énergie du fondamental. Comme le fondamental est non dégénéré :

$$|F\rangle = \prod_{\substack{k \leq k_F \\ \sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}^+ |0\rangle$$

on aura

$$E_F = E_0 + \langle F|H_1|F \rangle + \dots$$

Ordre 0

$$E_0 = \langle F|H_0|F \rangle = \sum_{k \leq k_F, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} = 2 \sum_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

A la limite continue,

$$\sum_{\mathbf{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}$$

$$\begin{aligned} \text{Ainsi, } E_0 &= V 2 \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} 4\pi k^2 k^2 dk \\ &= V \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\pi^2} \frac{k_F^5}{5} \end{aligned}$$

Si on veut l'énergie par électron, on doit exprimer  $V$  en fonction de  $N$ . Mais

$$\begin{aligned} N &= \sum_{k \leq k_F} 2 = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} 2 d\mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} 8\pi k^2 dk \\ &= \frac{V k_F^3}{3\pi^2} \\ \Rightarrow E_0 &= \frac{3\pi^2}{k_F^3} N \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\pi^2} \frac{k_F^5}{5} = \varepsilon_F N \frac{3}{5} \end{aligned}$$

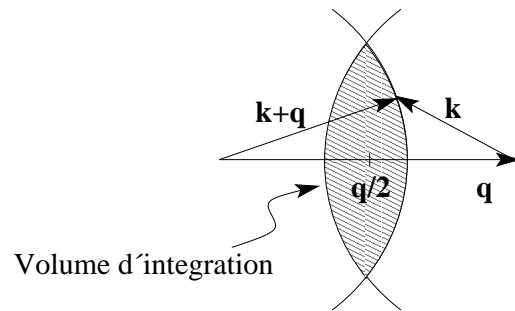
Premier ordre

$$\langle F|H_1|F \rangle = \frac{1}{2V} \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma' \\ \mathbf{q} \neq \mathbf{0}}} V_{\mathbf{q}} \langle F|c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}|F \rangle$$

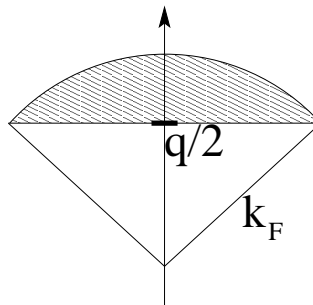
Pour que la valeur moyenne soit non nulle, il faut que les opérateurs destruction agissent sur des états occupés, et que les opérateurs création créent des particules dans les états détruits. Comme  $\mathbf{q} \neq \mathbf{0}$ , la seule possibilité est

$$\begin{cases} \sigma &= \sigma' \\ \mathbf{k}' &= \mathbf{k} + \mathbf{q} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \text{Ainsi, } \langle F|H_1|F \rangle &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q} \neq \mathbf{0}, \sigma} V_{\mathbf{q}} \langle F|c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^+ \underbrace{c_{\mathbf{k}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}}_{-c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^+} c_{\mathbf{k}\sigma}|F \rangle \\ &= -\frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q} \neq \mathbf{0}, \sigma} V_{\mathbf{q}} \langle F|n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma} n_{\mathbf{k}\sigma}|F \rangle \\ &= -\frac{e^2}{2V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q} \neq \mathbf{0}, \sigma} \frac{4\pi}{q^2} \theta(k_F - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|) \theta(k_F - k) \\ &= -\frac{e^2}{2} 4\pi \frac{V}{(2\pi)^6} 2 \int d\mathbf{k} \int d\mathbf{q} \frac{1}{q^2} \theta(k_F - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|) \theta(k_F - k) \end{aligned}$$



- $\frac{q}{2} > k_F \rightarrow 0$
- $\frac{q}{2} < k_F \rightarrow 2$  fois le volume de la calote sphérique



$$\begin{aligned}
 V_{\text{cal}} &= \int_{\frac{q}{2}}^{k_F} dz \pi (k_F^2 - z^2) \\
 &= \pi \left[ k_F^2 z - \frac{z^3}{3} \right]_{\frac{q}{2}}^{k_F} \\
 &= \pi \left( \frac{2k_F^3}{3} - \frac{k_F^2}{2} q + \frac{q^3}{24} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow E_1 &= -4\pi e^2 \frac{V}{(2\pi)^6} \int d\mathbf{q} \frac{1}{q^2} 2\pi \left( \frac{2k_F^3}{3} - \frac{k_F^2}{2} q + \frac{q^3}{24} \right) \theta(k_F - \frac{q}{2}) \\
&= -4\pi e^2 \frac{V}{(2\pi)^6} \int_0^{2k_F} 4\pi dq 2\pi \left( \frac{2k_F^3}{3} - \frac{k_F^2}{2} q + \frac{q^3}{24} \right) \\
&= -4\pi e^2 \frac{V}{(2\pi)^6} 8\pi^2 \left( \frac{4}{3} k_F^4 - \frac{k_F^2}{4} 4k_F^2 + \frac{(2k_F)^4}{4 \times 24} \right) \\
&= -e^2 V \frac{4\pi 8\pi^2}{2^6 \pi^6} k_F^4 \left( \frac{4}{3} - 1 + \frac{16}{4 \times 24} \right) \\
&= -e^2 V \frac{1}{2\pi^3} k_F^4 \left( \frac{4}{3} - 1 + \frac{1}{6} \right) \\
&= -e^2 V \frac{1}{2\pi^3} k_F^4 \frac{1}{2} \\
&= -e^2 N \frac{3\pi^2}{k_F^3} \frac{1}{2\pi^3} k_F^4 \frac{1}{2} \\
&= -e^2 N \frac{3}{4\pi} k_F
\end{aligned}$$

Il est conventionnel d'introduire un paramètre  $r_s$  en écrivant que le volume occupé par un électron est

$$\frac{4}{3}\pi(r_s a_0)^3, \quad a_0 = \text{rayon de Bohr} = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

$$\Rightarrow \frac{V}{N} = \frac{4\pi}{3}(r_s a_0)^3 = \frac{3\pi^2}{k_F^3}$$

$$\Rightarrow a_0 k_F = \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s}$$

Par ailleurs,  $1Ry = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = \frac{e^2}{2a_0} = 13.6eV$ . On peut donc écrire :

$$\frac{E_{HF}}{N} = \frac{e^2}{2a_0} \left( \frac{3}{5}(k_F a_0)^2 - \frac{3}{2\pi}(k_F a_0) \right)$$

ou encore

$$\frac{E_{HF}}{N} = \left( \frac{3}{5} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{r_s^2} - \frac{3}{2\pi} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \right) Ry = \left( \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} \right) Ry$$

Dans les métaux,  $r_s$  varie entre 2 et 6. Le deuxième terme n'est donc pas du tout négligeable !

On voit par ailleurs que l'énergie cinétique varie en  $\frac{1}{r_s^2}$  alors que l'énergie potentielle varie en  $\frac{1}{r_s}$ . L'approximation des électrons libres a donc des chances d'être

valable dans la limite des *fortes* densités puisque c'est dans cette limite que l'énergie cinétique domine.

Pour aller plus loin, toujours au même ordre en perturbation, il faut calculer l'énergie des états excités. Considérons donc un état

$$\begin{aligned} |\mathbf{k}_0\sigma_0\rangle &= c_{\mathbf{k}_0\sigma_0}^+ |F\rangle \quad \mathbf{k}_0 \text{ vide} \\ \langle \mathbf{k}_0\sigma_0 | H_0 | \mathbf{k}_0\sigma_0 \rangle &= E_0 + \varepsilon_{\mathbf{k}_0} \\ \langle \mathbf{k}_0\sigma_0 | H_1 | \mathbf{k}_0\sigma_0 \rangle &= \frac{1}{2V} \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma' \\ \mathbf{q}\neq\mathbf{0}}} V_{\mathbf{q}} \langle F | c_{\mathbf{k}_0\sigma_0} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}_0\sigma_0}^+ | F \rangle \end{aligned}$$

Pour calculer cette valeur moyenne, on utilise de façon répétée les règles de commutation fermioniques :

$$\begin{aligned} \langle F | c_{\mathbf{k}_0\sigma_0} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}_0\sigma_0}^+ | F \rangle &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}_0} \delta_{\sigma\sigma_0} \langle F | c_{\mathbf{k}_0\sigma_0} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'} | F \rangle \\ &\quad - \langle F | c_{\mathbf{k}_0\sigma_0} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}_0\sigma_0}^+ c_{\mathbf{k}\sigma} | F \rangle \\ &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}_0} \delta_{\sigma\sigma_0} \langle F | c_{\mathbf{k}_0\sigma_0} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'} | F \rangle - \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}_0} \delta_{\sigma'\sigma_0} \langle F | c_{\mathbf{k}_0\sigma_0} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^+ c_{\mathbf{k}\sigma} | F \rangle \\ &\quad + \langle F | c_{\mathbf{k}_0\sigma_0} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^+ c_{\mathbf{k}_0\sigma_0}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} | F \rangle \end{aligned}$$

Le premier terme n'est non nul que si

$$\begin{cases} \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q} \\ \sigma' = \sigma \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow & \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} \langle F | c_{\mathbf{k}_0\sigma_0} c_{\mathbf{k}_0+\mathbf{q}\sigma_0}^+ c_{\mathbf{k}_0\sigma_0}^+ c_{\mathbf{k}_0+\mathbf{q}\sigma_0} | F \rangle \\ &= -\frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} \langle F | \underbrace{c_{\mathbf{k}_0\sigma_0} c_{\mathbf{k}_0\sigma_0}^+}_{1-c_{\mathbf{k}_0\sigma_0}^+ c_{\mathbf{k}_0\sigma_0}} c_{\mathbf{k}_0+\mathbf{q}\sigma_0}^+ c_{\mathbf{k}_0+\mathbf{q}\sigma_0} | F \rangle \\ &= -\frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} \langle F | c_{\mathbf{k}_0+\mathbf{q}\sigma_0}^+ c_{\mathbf{k}_0+\mathbf{q}\sigma_0} | F \rangle \end{aligned}$$

puisque  $\mathbf{k}_0$  est vide par hypothèse. De même, le deuxième terme donne :

$$-\frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} \langle F | \underbrace{c_{\mathbf{k}_0\sigma_0} c_{\mathbf{k}_0\sigma_0}^+}_{1-c_{\mathbf{k}_0\sigma_0}^+ c_{\mathbf{k}_0\sigma_0}} c_{\mathbf{k}_0-\mathbf{q}\sigma_0}^+ c_{\mathbf{k}_0-\mathbf{q}\sigma_0} | F \rangle = -\frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} \langle F | c_{\mathbf{k}_0-\mathbf{q}\sigma_0}^+ c_{\mathbf{k}_0-\mathbf{q}\sigma_0} | F \rangle$$

Enfin, le dernier terme conduit à :

$$\begin{aligned} & \langle F | \underbrace{c_{\mathbf{k}_0\sigma_0} c_{\mathbf{k}_0\sigma_0}^+}_{1-c_{\mathbf{k}_0\sigma_0}^+ c_{\mathbf{k}_0\sigma_0}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} | F \rangle \\ & \rightarrow \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} \langle F | c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} | F \rangle \end{aligned}$$



Finalement,

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{k}_0 \sigma_0 | H_1 | \mathbf{k}_0 \sigma_0 \rangle &= E_1 - \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}} - \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}_0 - \mathbf{q}} \\ &= E_1 - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}_0 - \mathbf{q}} \quad \text{puisque } V_{\mathbf{q}} = V_{-\mathbf{q}}\end{aligned}$$

Si on définit l'énergie pour ajouter une particule par :

$$\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}_0} \equiv \langle \mathbf{k}_0 \sigma_0 | H_0 + H_1 | \mathbf{k}_0 \sigma_0 \rangle - \langle F | H_0 + H_1 | F \rangle$$

il vient :

$$\boxed{\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}_0} = \varepsilon_{\mathbf{k}_0} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}}}$$

On peut retrouver le même résultat en cherchant un développement des opérateurs création tel que :

$$[H, \tilde{c}_{k,\sigma}^+] = \tilde{\varepsilon}_k \tilde{c}_{k,\sigma}^+$$

$$\begin{cases} \tilde{\varepsilon}_k = \varepsilon_k + O(V) \\ \tilde{c}_{k,\sigma}^+ = c_{k,\sigma}^+ + O(V) \end{cases}$$

$$\text{Or, } [H, c_{k_0, \sigma_0}^+] = \varepsilon_{k_0} c_{k_0, \sigma_0}^+ + [H_1, c_{k_0, \sigma_0}^+].$$

$$\begin{aligned}& [c_{k+q\sigma}^+ c_{k'-q\sigma'}^+ c_{k'\sigma'} c_{k\sigma}, c_{k_0\sigma_0}^+] \\ &= c_{k+q\sigma}^+ c_{k'-q\sigma'}^+ c_{k'\sigma'} c_{k\sigma} - \underbrace{c_{k\sigma} c_{k_0\sigma_0}^+}_{(\delta_{k\sigma, k_0\sigma_0} - c_{k_0\sigma_0}^+ c_{k\sigma})} - c_{k_0\sigma_0}^+ c_{k+q\sigma}^+ c_{k'-q\sigma'}^+ c_{k'\sigma'} c_{k\sigma} \\ &= \delta_{k\sigma, k_0\sigma_0} c_{k+q\sigma}^+ c_{k'-q\sigma'}^+ c_{k'\sigma'} c_{k\sigma} - c_{k+q\sigma}^+ c_{k'-q\sigma'}^+ c_{k'\sigma'} c_{k_0\sigma_0}^+ c_{k\sigma} \\ &\quad - c_{k_0\sigma_0}^+ c_{k+q\sigma}^+ c_{k'-q\sigma'}^+ c_{k'\sigma'} c_{k\sigma} \\ &= \delta_{k\sigma, k_0\sigma_0} c_{k+q\sigma}^+ c_{k'-q\sigma'}^+ c_{k'\sigma'} \\ &\quad - \delta_{k'\sigma', k_0\sigma_0} c_{k+q\sigma}^+ c_{k'-q\sigma'}^+ c_{k\sigma} \\ &\quad + c_{k+q\sigma}^+ c_{k'-q\sigma'}^+ c_{k_0\sigma_0}^+ c_{k'\sigma'} c_{k\sigma} \\ &\quad - c_{k_0\sigma_0}^+ c_{k+q\sigma}^+ c_{k'-q\sigma'}^+ c_{k'\sigma'} c_{k\sigma} \end{aligned} \Bigg\} \rightarrow 0$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow [H_1, c_{k_0, \sigma_0}^+] &= \frac{1}{2V} \sum_{k', q, \sigma'} V_q c_{k_0 + q\sigma_0}^+ c_{k' - q\sigma'}^+ c_{k'\sigma'} \\ &\quad - \frac{1}{2V} \sum_{k, q, \sigma} V_q c_{k+q\sigma}^+ c_{k_0 - q\sigma_0}^+ c_{k\sigma}\end{aligned}$$

Le deuxième terme est égal au premier ( $q \rightarrow -q$  et permutations des deux premiers termes).

$$\Rightarrow [H_1, c_{k,\sigma}^+] = \frac{1}{V} \sum_{k', q \neq 0, \sigma'} V_q c_{k+q\sigma}^+ c_{k'-q\sigma'}^+ c_{k'\sigma'}$$

On voit donc que la première correction doit contenir des termes à 3 fermions. Du coup, la seconde doit conduire à un nombre encore plus important de fermions  $\implies$  c'est inextricable.

Cette approche n'est d'une certaine utilité pratique que lorsqu'elle est couplée à une approximation qui consiste à ne retenir que certains termes linéaires dans le membre de droite en remplaçant les autres opérateurs par leur valeur moyenne dans le fondamental non perturbé.

Considérons donc un terme :

$$c_{k+q\sigma}^+ c_{k'-q\sigma'}^+ c_{k'\sigma'}$$

Les seuls produits d'opérateurs donnant une valeur moyenne non nulle dans le fondamental non perturbé sont a priori de la forme

$$c_{k_1\sigma_1}^+ c_{k_1\sigma_1}$$

Comme  $q \neq 0$ , la seule possibilité est

$$\begin{cases} k + q = k' \\ \sigma = \sigma' \end{cases}$$

$$\Rightarrow [H_1, c_{k,\sigma}^+] \simeq -\frac{1}{V} \sum_q V_q \langle c_{k+q\sigma}^+ c_{k+q\sigma} \rangle c_{k\sigma}^+$$

Finalement, on obtient :

$$\begin{aligned} [H_0 + H_1, c_{k,\sigma}^+] &\simeq \tilde{\epsilon}_k c_{k\sigma}^+ \\ \tilde{\epsilon}_k &= \epsilon_k - \frac{1}{V} \sum_q V_q n_{k+q} \end{aligned}$$

Cette approximation s'appelle aussi Hartree-Fock, et on note souvent  $\tilde{\epsilon}_k = \epsilon_k^{HF}$ . A cette approximation, l'effet des interactions est simplement de modifier la dispersion.

*Remarque :*  $E^{HF} = E_0 + E_1 \neq \sum_{k,\sigma} \tilde{\epsilon}_k n_{k\sigma}$  !

En réalité,  $E^{HF} = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{k,\sigma} (\tilde{\epsilon}_k - \epsilon_k) n_{k\sigma}$ . Le facteur  $\frac{1}{2}$  vient du fait qu'on ne doit compter l'interaction entre les 2  $e^-$  qu'une seule fois.

Malheureusement, cette approximation conduit à des conséquences en désaccord flagrant avec l'expérience. Calculons en effet plus précisément  $\tilde{\epsilon}_k$  :

$$\begin{aligned}
\tilde{\epsilon}_k - \epsilon_k &= -\frac{1}{V} \sum_q V_q n_{k+q} \\
&= -\frac{1}{V} \sum_{k'} \frac{4\pi e^2}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} n_{k'} \\
&= -\int \frac{d^3 \vec{k}'}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} n_{k'} \\
&= -\frac{4\pi 2\pi e^2}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} dk' k'^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \frac{1}{k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \theta} \\
&= -\frac{e^2}{\pi} \int_0^{k_F} k'^2 dk' \int_{-1}^1 d\nu \frac{1}{k^2 + k'^2 - kk'\nu}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Or, } \int_{-1}^1 \frac{dx}{a - bx} &= \left[ -\frac{1}{b} \ln(a - bx) \right]_{-1}^1 \\
&= -\frac{1}{b} \ln \left( \frac{a - bx}{a + bx} \right) \\
&= \frac{1}{b} \ln \left( \frac{a + bx}{a - bx} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{\epsilon}_k - \epsilon_k &= -\frac{e^2}{\pi} \int_0^{k_F} dk' \frac{k'^2}{2kk'} \ln \left( \frac{(k+k')^2}{(k-k')^2} \right) \\
&= -\frac{e^2}{\pi k} \int_0^{k_F} dk' k' \ln \left| \frac{k+k'}{k-k'} \right| \\
&\stackrel{i.p.p}{=} -\frac{e^2}{\pi k} \left\{ \left[ \frac{k'^2}{2} \ln \left| \frac{k+k'}{k-k'} \right| \right]_0^{k_F} - \int_0^{k_F} dk' \frac{k'^2}{2} \left( \frac{1}{k+k'} + \frac{1}{k-k'} \right) \right\} \\
&= -\frac{e^2}{\pi k} \left\{ \frac{k_F^2}{2} \ln \left| \frac{k+k_F}{k-k_F} \right| - \int_0^{k_F} dk' \frac{k'^2 k}{k^2 - k'^2} \right\} \\
&= -\frac{e^2}{\pi k} \left\{ \frac{k_F^2}{2} \ln \left| \frac{k+k_F}{k-k_F} \right| - k \int_0^{k_F} dk' \left( \frac{k'^2 - k^2}{k^2 - k'^2} + \frac{k^2}{k^2 - k'^2} \right) \right\} \\
&= -\frac{e^2}{\pi k} \left\{ \frac{k_F^2}{2} \ln \left| \frac{k+k_F}{k-k_F} \right| + k_F k - k \int_0^{k_F} dk' \frac{k}{2} \left( \frac{1}{k-k'} + \frac{1}{k+k'} \right) \right\} \\
&= -\frac{e^2}{\pi k} \left\{ \frac{k_F^2}{2} \ln \left| \frac{k+k_F}{k-k_F} \right| + k_F k - \frac{k^2}{2} \left[ \ln \left| \frac{k+k'}{k-k'} \right| \right]_0^{k_F} \right\} \\
&= -\frac{e^2}{\pi k} \left\{ \frac{k_F^2}{2} \ln \left| \frac{k+k_F}{k-k_F} \right| + k_F k - \frac{k^2}{2} \ln \left| \frac{k+k_F}{k-k_F} \right| \right\} \\
&= -\frac{e^2}{\pi} k_F + \frac{e^2}{\pi k} \ln \left| \frac{k+k_F}{k-k_F} \right| \left( \frac{k^2}{2} - \frac{k_F^2}{2} \right)
\end{aligned}$$

On écrit souvent ce résultat

$$\epsilon_k^{HF} - \epsilon_F = -\frac{2e^2}{\pi} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right)$$

avec  $F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|$ .

Pour référence ultérieure, on a donc montré

$$\int_0^{k_F} \frac{k'}{k} \ln \left| \frac{k'+k}{k'-k} \right| = 2k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right)$$

Eudions plus en détail la forme de cette dispersion :

$$\tilde{\epsilon}_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2}{\pi} k_F + \frac{e^2}{2\pi} \ln \left| \frac{k+k_F}{k-k_F} \right| \frac{(k-k_F)(k+k_F)}{k} \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\tilde{\epsilon}_k}{dk} &= \frac{\hbar^2 k}{m} + \frac{e^2}{2\pi} \left[ \left( \frac{1}{k+k_F} - \frac{1}{k-k_F} \right) \frac{(k-k_F)(k+k_F)}{k} \right. \\
&\quad \left. + \ln \left| \frac{k+k_F}{k-k_F} \right| \frac{d}{dk} \left( k - \frac{k_F^2}{k^2} \right) \right] \\
&= \frac{\hbar^2 k}{m} + \frac{e^2}{2\pi} \left[ \frac{k-k_F - (k+k_F)}{k} + \ln \left| \frac{k+k_F}{k-k_F} \right| \left( 1 + \frac{k_F^2}{k} \right) \right]
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \left. \frac{d\tilde{\epsilon}_k}{dk} \right|_{k=k_F} = \frac{\hbar^2 k_F}{m} + \frac{e^2}{2\pi} \left[ -2 + 2 \lim_{k \rightarrow k_F} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| \right]$$

qui diverge logarithmiquement. Du coup,  $\rho(\epsilon_F) = 0$  à l'approximation de Hartree-Fock. C'est donc une très mauvaise approximation ! On sait en effet que  $\rho(\epsilon_F)$  est différent de zéro dans les métaux (susceptibilité de Pauli, chaleur spécifique).

### 3.3 Développement au second ordre :

Puisque les résultats du premier ordre ne sont pas satisfaisants, il faut aller plus loin dans le développement. L'idée la plus naturelle est d'aller au second ordre. Essayons donc de calculer la correction de l'énergie au second ordre en  $V$ .

D'après la théorie de perturbation, la correction au second ordre s'écrit :

$$E^{(2)} = - \sum_n \frac{\langle F | H_1 | n \rangle \langle n | H_1 | F \rangle}{E_n - E_0}$$

D'après la forme de la perturbation, les états  $n$  qui contribuent à cette somme ont deux trous dans la mer de Fermi et deux électrons en dehors de la mer de Fermi.

Plus précisément, ces états  $|n\rangle$  sont de la forme

$$c_{k_0+q_0, \sigma_0}^+ c_{k'_0-q_0, \sigma'_0}^+ c_{k'_0, \sigma'_0} c_{k_0, \sigma_0} \quad (3.2)$$

avec  $k_0, k'_0 < k_F$  et  $\|\vec{k}_0 + \vec{q}_0\|, \|\vec{k}'_0 - \vec{q}_0\| > k_F$ .

$\langle F | H_1 | n \rangle$  s'écrit :

$$\frac{1}{2V} \sum_{kk'q \neq 0 \sigma \sigma'} V_q \langle F | c_{k+q, \sigma}^+ c_{k'-q, \sigma'}^+ c_{k', \sigma'} c_{k, \sigma} \times c_{k_0+q_0, \sigma_0}^+ c_{k'_0-q_0, \sigma'_0}^+ c_{k'_0, \sigma'_0} c_{k_0, \sigma_0} | F \rangle$$

Etant donné que l'ensemble des indices des opérateurs destruction doit être égal à celui des indices des opérateurs création, et vu que  $k_0$  et  $k'_0$  sont nécessairement différents de  $\vec{k}_0 + \vec{q}_0$  et  $\vec{k}'_0 - \vec{q}_0$ , il n'y a que quatre possibilités :

$$I) \begin{cases} k + q = k'_0 \\ \sigma = \sigma'_0 \\ k' - q = k_0 \\ \sigma' = \sigma_0 \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} k' = k_0 + q_0 \\ \sigma' = \sigma_0 \\ k = k'_0 - q_0 \\ \sigma = \sigma'_0 \end{cases} \quad \Leftrightarrow \quad \begin{cases} k = k'_0 - q_0 \\ \sigma = \sigma'_0 \\ k' = k_0 + q_0 \\ \sigma' = \sigma_0 \\ q = q_0 \end{cases}$$

$$II) \begin{cases} k + q = k'_0 \\ \sigma = \sigma'_0 \\ k' - q = k_0 \\ \sigma' = \sigma_0 \end{cases} \text{ et } \begin{cases} k' = k'_0 + q_0 \\ \sigma' = \sigma'_0 \\ k = k_0 + q_0 \\ \sigma = \sigma_0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} k = k_0 + q_0 \\ \sigma = \sigma_0 \\ k' = k'_0 - q_0 \\ \sigma' = \sigma'_0 \\ q = k'_0 - k_0 - q_0 \end{cases}$$

uniquement si  $\sigma_0 = \sigma'_0$ .

$$III) \begin{cases} \mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k}_0 \\ \sigma = \sigma_0 \\ \mathbf{k}' - \mathbf{q} = \mathbf{k}'_0 \\ \sigma' = \sigma'_0 \end{cases} \text{ et } \begin{cases} \mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_0 \\ \sigma = \sigma_0 \\ \mathbf{k}' = \mathbf{k}'_0 - \mathbf{q}_0 \\ \sigma' = \sigma'_0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_0 \\ \sigma = \sigma_0 \\ \mathbf{k}' = \mathbf{k}'_0 - \mathbf{q}_0 \\ \sigma' = \sigma'_0 \\ \mathbf{q} = -\mathbf{q}_0 \end{cases}$$

$$IV) \begin{cases} \mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k}_0 \\ \sigma = \sigma_0 \\ \mathbf{k}' - \mathbf{q} = \mathbf{k}'_0 \\ \sigma' = \sigma'_0 \end{cases} \text{ et } \begin{cases} \mathbf{k} = \mathbf{k}'_0 - \mathbf{q}_0 \\ \sigma = \sigma'_0 \\ \mathbf{k}' = \mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_0 \\ \sigma' = \sigma_0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \mathbf{k} = \mathbf{k}'_0 - \mathbf{q}_0 \\ \sigma = \sigma'_0 \\ \mathbf{k}' = \mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_0 \\ \sigma' = \sigma_0 \\ \mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}'_0 + \mathbf{q}_0 \end{cases}$$

uniquement si  $\sigma_0 = \sigma'_0$ .

Le facteur dû au potentiel est donc  $V_{\mathbf{q}_0}$  pour I et III et  $V_{\mathbf{k}'_0 - \mathbf{k}_0 - \mathbf{q}_0}$  pour II et IV. Par ailleurs, il faut calculer  $\langle 0 | \dots | 0 \rangle$  en faisant attention au signe qui dépend de la permutation qu'il faut faire pour ramener les opérateurs qui ont les mêmes indices l'un à côté de l'autre. Pour le terme I, il vient :

$$\begin{aligned} & \langle F | c_{\mathbf{k}'_0 \sigma'_0}^+ c_{\mathbf{k}_0 \sigma_0}^+ c_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_0 \sigma_0} c_{\mathbf{k}'_0 - \mathbf{q}_0 \sigma'_0} c_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_0 \sigma_0}^+ c_{\mathbf{k}'_0 - \mathbf{q}_0 \sigma'_0}^+ c_{\mathbf{k}'_0 \sigma'_0} c_{\mathbf{k}_0 \sigma_0} | F \rangle \\ & = \langle F | c_{\mathbf{k}'_0 \sigma'_0}^+ c_{\mathbf{k}'_0 \sigma'_0} c_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_0 \sigma_0} c_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_0 \sigma_0}^+ c_{\mathbf{k}'_0 - \mathbf{q}_0 \sigma'_0} c_{\mathbf{k}'_0 - \mathbf{q}_0 \sigma'_0}^+ c_{\mathbf{k}_0 \sigma_0}^+ c_{\mathbf{k}_0 \sigma_0} | F \rangle \\ & = \langle F | c_{\mathbf{k}'_0 \sigma'_0}^+ c_{\mathbf{k}'_0 \sigma'_0} (1 - c_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_0 \sigma_0}^+ c_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_0 \sigma_0}) (1 - c_{\mathbf{k}'_0 - \mathbf{q}_0 \sigma'_0}^+ c_{\mathbf{k}'_0 - \mathbf{q}_0 \sigma'_0}) c_{\mathbf{k}_0 \sigma_0}^+ c_{\mathbf{k}_0 \sigma_0} | F \rangle \\ & = 1 \end{aligned}$$

puisque  $\mathbf{k}_0$  et  $\mathbf{k}'_0$  sont occupés, et que  $\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_0$  et  $\mathbf{k}'_0 - \mathbf{q}_0$  sont vides. Le terme I a donc le signe +. On vérifie aisément que les termes II, III et IV conduisent au même résultat avec le signe + pour III et le signe - pour II et IV.

$$\Rightarrow \langle F | H_1 | n \rangle = \frac{1}{V} [V_{\mathbf{q}_0} - \delta_{\sigma_0 \sigma'_0} V_{\mathbf{k}'_0 - \mathbf{k}_0 - \mathbf{q}_0}]$$

Par ailleurs, le dénominateur vaut :

$$\begin{aligned} E_n - E_0 &= \frac{\hbar^2}{2m} [(\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_0)^2 + (\mathbf{k}'_0 - \mathbf{q}_0)^2 - \mathbf{k}_0^2 - \mathbf{k}'_0^2] \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} [2\mathbf{k}_0 \mathbf{q}_0 + \mathbf{q}_0^2 - 2\mathbf{k}'_0 \mathbf{q}_0 + \mathbf{q}_0^2] \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} 2\mathbf{q}_0 (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}'_0 + \mathbf{q}_0) \end{aligned}$$

Enfin si  $\sigma_0 = \sigma'_0$ , il y a un double comptage si on effectue la somme sur  $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}'_0$  et  $\mathbf{q}_0$  car les états  $\mathbf{q}_0 \rightarrow -\mathbf{q}_0$  et  $\mathbf{k}_0 \leftrightarrow \mathbf{k}'_0$  constituent un seul et même état. On a donc deux contributions à  $E^{(2)}$  :

$\boxed{\sigma_0 = \sigma'_0}$  On doit diviser par 2, ce qui compense le facteur 2 venant de la sommation sur  $\sigma_0$

$$\Rightarrow E_1^{(2)} = -\frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}_0 \mathbf{k}'_0 \mathbf{q}_0} (V_{\mathbf{q}_0} - V_{\mathbf{k}'_0 - \mathbf{k}_0 - \mathbf{q}_0})^2 \frac{n_{\mathbf{k}_0} n_{\mathbf{k}'_0} (1 - n_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_0}) (1 - n_{\mathbf{k}'_0 - \mathbf{q}_0})}{\frac{\hbar^2}{m} \mathbf{q}_0 (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}'_0 + \mathbf{q}_0)}$$

où le facteur  $n_{\mathbf{k}_0} n_{\mathbf{k}'_0} (1 - n_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_0}) (1 - n_{\mathbf{k}'_0 - \mathbf{q}_0})$  a été introduit pour restreindre la somme sur les états excités au cas où  $\mathbf{k}_0$  et  $\mathbf{k}'_0$  sont occupés, et où  $\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_0$  et  $\mathbf{k}'_0 - \mathbf{q}_0$  sont vides.

$\boxed{\sigma_0 \neq \sigma'_0}$

$$\Rightarrow E_2^{(2)} = -\frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}_0 \mathbf{k}'_0 \mathbf{q}_0} 2V_{\mathbf{q}_0}^2 \frac{n_{\mathbf{k}_0} n_{\mathbf{k}'_0} (1 - n_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_0}) (1 - n_{\mathbf{k}'_0 - \mathbf{q}_0})}{\frac{\hbar^2}{m} \mathbf{q}_0 (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}'_0 + \mathbf{q}_0)}$$

où le facteur 2 vient du spin.

Regroupons les termes :

$$(V_{\mathbf{q}_0} - V_{\mathbf{k}'_0 - \mathbf{k}_0 - \mathbf{q}_0})^2 = V_{\mathbf{q}_0}^2 + V_{\mathbf{k}'_0 - \mathbf{k}_0 - \mathbf{q}_0}^2 - 2V_{\mathbf{q}_0} V_{\mathbf{k}'_0 - \mathbf{k}_0 - \mathbf{q}_0}$$

Or, la somme qui fait intervenir  $V_{\mathbf{k}'_0 - \mathbf{k}_0 - \mathbf{q}_0}^2$  est la même que celle qui fait intervenir  $V_{\mathbf{q}_0}^2$ , ce qu'on voit aisément en faisant le changement de variable  $\mathbf{q}_0 \rightarrow \mathbf{k}'_0 - \mathbf{k}_0 - \mathbf{q}_0$ . Finalement, on obtient :

$$\boxed{E^2 = -\frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}_0 \mathbf{k}'_0 \mathbf{q}_0} \frac{4V_{\mathbf{q}_0}^2 - 2V_{\mathbf{q}_0} V_{\mathbf{k}'_0 - \mathbf{k}_0 - \mathbf{q}_0}}{\frac{\hbar^2}{m} \mathbf{q}_0 \cdot (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}'_0 + \mathbf{q}_0)} n_{\mathbf{k}_0} n_{\mathbf{k}'_0} (1 - n_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_0}) (1 - n_{\mathbf{k}'_0 - \mathbf{q}_0})}$$

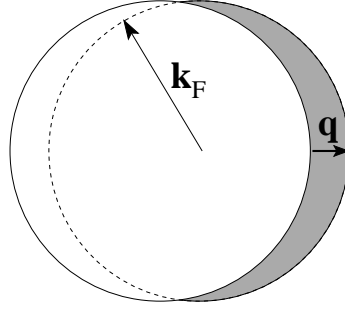
Il se trouve que cette contribution est divergente. Considérons en effet le terme

$$\propto \sum_{\mathbf{k} \mathbf{k}' \mathbf{q}} \frac{V_{\mathbf{q}}^2}{\mathbf{q} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{q})} n_{\mathbf{k}} (1 - n_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}) n_{\mathbf{k}'} (1 - n_{\mathbf{k}' - \mathbf{q}})$$

Pour  $q$  petit, on a :

$$\propto \int \int \int d\mathbf{q} d\mathbf{k} d\mathbf{k}' \frac{1}{q^4} \frac{1}{q} n_{\mathbf{k}} (1 - n_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}) n_{\mathbf{k}'} (1 - n_{\mathbf{k}' - \mathbf{q}})$$

où  $\frac{1}{q^4}$  vient de  $V_{\mathbf{q}}^2$  et  $\frac{1}{q}$  de  $\frac{1}{\mathbf{q} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{q})}$ . Mais  $\int d\mathbf{k} n_{\mathbf{k}} (1 - n_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}) \propto q$ , idem pour  $\int d\mathbf{k}' \dots$



$$\Rightarrow \int d\mathbf{q} \frac{1}{q^4} \frac{1}{q} q q \propto \int \frac{q^2 dq}{q^3} \propto \int \frac{dq}{q}$$

Divergence logarithmique.

### 3.4 Ecrantage

La divergence vient directement du comportement en  $\frac{1}{q^2}$  de la transformée de Fourier du potentiel coulombien, donc de la décroissance lente (en  $\frac{1}{r}$ ) du potentiel à longue distance. Mais en présence d'un gaz d'électrons, le potentiel créé par une charge décroît beaucoup plus vite que  $\frac{1}{r}$  à longue distance car les électrons se réarrangent autour de la charge : c'est l'effet d'écran. Cet effet d'écran est contenu dans la fonction diélectrique, qui décrit la réponse du gaz d'électrons à une charge ponctuelle.

D'après le chapitre précédent, cette fonction diélectrique est donnée par

$$\frac{1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \chi_{\rho_{-q}\rho_q}(\omega)$$

avec

$$\chi_{\rho_{-q}\rho_q}(\omega) = \sum_n \left( \frac{\langle n | \rho_{-q} | 0 \rangle \langle 0 | \rho_q | n \rangle}{\omega - \omega_{n0} + i\delta} - \frac{\langle 0 | \rho_{-q} | n \rangle \langle n | \rho_q | 0 \rangle}{\omega + \omega_{n0} + i\delta} \right)$$

où l'opérateur  $\rho_q$  est donné en seconde quantification par  $\rho_q = \sum_{k\sigma} c_{k\sigma}^+ c_{k+q\sigma}$ . Dans cette expression, les états  $|0\rangle$  et  $|n\rangle$  sont les états propres de l'hamiltonien total.

#### Théorie RPA du gaz d'électrons :

Comme on ne connaît pas l'expression exacte des états propres de l'hamiltonien total, on ne peut pas faire ce calcul exactement. Une possibilité consiste à faire un développement perturbatif. Nous verrons dans le chapitre suivant comment procéder.



Il y a cependant une façon élémentaire d'aboutir au même résultat. D'après la théorie de la réponse linéaire, on a :

$$\rho_{ind} = \frac{4\pi e^2}{\Omega q^2} \chi_{\rho-q\rho q} \delta\rho$$

Or, la seule quantité qu'on sait calculer *a priori* est la fonction de réponse  $\chi_{\rho-q\rho q}^0$  du gaz d'électrons libres. Mais si l'on remplace simplement  $\chi_{\rho-q\rho q}$  par  $\chi_{\rho-q\rho q}^0$  dans cette expression de la charge induite, on suppose que les électrons ne réagissent qu'à la charge test. Or c'est certainement une très mauvaise approximation puisqu'un électron est en interaction coulombienne avec les autres électrons du solide. Une façon simple mais approximative d'inclure cette interaction consiste à décrire encore cette réponse comme celle d'un gaz d'électrons libres où chaque électron sent non seulement le potentiel créé par la charge test, mais aussi le potentiel moyen créé par les autres électrons. Cela revient à exprimer la charge induite comme la réponse d'un gaz d'électrons libres à la charge *totale*  $\rho_{tot} = \frac{1}{\epsilon} \delta\rho$ , ce qui conduit à l'expression :

$$\rho_{ind} = \frac{4\pi e^2}{\Omega q^2} \chi_{\rho-q\rho q}^0 \frac{1}{\epsilon} \delta\rho$$

Mais par définition de  $\epsilon$ , on a :

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{\rho_{ind} + \delta\rho}{\delta\rho} \quad (3.3)$$

On en déduit une équation auto-cohérente ("self-consistent") pour  $\frac{1}{\epsilon}$  :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\epsilon} &= 1 + \frac{4\pi e^2}{\Omega q^2} \chi_{\rho-q\rho q}^0 \frac{1}{\epsilon} \\ \Rightarrow \epsilon &= 1 - \frac{4\pi e^2}{\Omega q^2} \chi_{\rho-q\rho q}^0 \end{aligned}$$

Cette approximation s'appelle l'approximation RPA (*Random Phase Approximation = Approximation de Phases Aléatoires*) du nom de la méthode de théorie des plasmas qui conduit à une expression de ce type.

On a donc

$$\frac{1}{\epsilon^0} = 1 + \frac{4\pi e^2}{\Omega q^2} \chi_{\rho-q\rho q}^0(\omega)$$

où  $\chi^0$  est la fonction de corrélation calculée pour les électrons libres et

$$\epsilon^{RPA}(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{\Omega q^2} \chi_{\rho-q\rho q}^0(\omega)$$

soit

$$\frac{1}{\epsilon^{RPA}(\vec{q}, \omega)} = \frac{1}{1 - \frac{4\pi e^2}{\Omega q^2} \chi_{\rho_{-q}\rho_q}^0(\omega)}$$

Remarques :

1) Cette expression peut être retrouvée à partir de la définition de  $\frac{1}{\epsilon}$  en fonction de  $\chi_{\rho_{-q}\rho_q}$  en écrivant une équation de mouvement pour  $\rho_q(t)$  et en la linéarisant de façon appropriée.

2) L'expression pour  $\frac{1}{\epsilon^0(\vec{q}, \omega)}$  correspond à un développement de  $\frac{1}{\epsilon^{RPA}(\vec{q}, \omega)}$  au premier ordre en  $\chi^0$ .

La théorie de Lindhard de l'écrantage consiste précisément à calculer  $\chi_{\rho_{-q}\rho_q}^0$  dans le cas d'électrons sans interaction, c'est-à-dire à évaluer l'expression :

$$\chi_{\rho_{-q}\rho_q}(\omega) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_n \left( \frac{\langle n | \rho_{-q} | 0 \rangle \langle 0 | \rho_q | n \rangle}{\omega - \omega_{n0} + i\delta} - \frac{\langle 0 | \rho_{-q} | n \rangle \langle n | \rho_q | 0 \rangle}{\omega + \omega_{n0} + i\delta} \right)$$

Dans ce cas, les états propres de l'hamiltonien s'obtiennent à partir du fondamental en créant des paires électron-trou. Avec

$$\rho_{-q} = \sum_{k\sigma} c_{k+q\sigma}^+ c_{k\sigma}$$

les seuls états  $|n\rangle$  donnant une contribution non nulle à l'élément de matrice  $\langle n | \rho_{-q} | 0 \rangle$  sont de la forme

$$c_{k+q\sigma}^+ c_{k\sigma} |0\rangle$$

avec  $k < k_F$  et  $|\vec{k} + \vec{q}| > k_F$ .

L'énergie de cet état vaut

$$\begin{aligned} E_n &= E_0 + \frac{\hbar^2(k+q)^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ \Rightarrow \omega_{n0} &= \frac{\vec{k} \cdot \vec{q}}{m} + \frac{q^2}{2m} \end{aligned}$$

Le premier terme s'écrit donc :

$$\sum_{\vec{k}, \sigma} \frac{n_{\vec{k}}(1 - n_{\vec{k}+\vec{q}})}{\omega - \frac{\vec{k} \cdot \vec{q}}{m} - \frac{q^2}{2m} + i\delta}$$

Le deuxième terme fait intervenir l'élément de matrice  $\langle n|\rho_q|0 \rangle$ . Avec

$$\rho_q = \sum_{k\sigma} c_{k\sigma}^+ c_{k+q\sigma}$$

les seuls états  $|n \rangle$  donnant une contribution non nulle à l'élément de matrice  $\langle n|\rho_q|0 \rangle$  sont de la forme

$$c_{k\sigma}^+ c_{k+q\sigma} |0 \rangle$$

avec  $k > k_F$  et  $|\vec{k} + \vec{q}| < k_F$ , d'où  $\omega_{n0} = -\frac{\vec{k} \cdot \vec{q}}{m} - \frac{q^2}{2m}$ .

Le deuxième terme s'écrit donc

$$-\sum_{k\sigma} \frac{(1 - n_{\vec{k}}) n_{\vec{k} + \vec{q}}}{\omega - \frac{\vec{k} \cdot \vec{q}}{m} - \frac{q^2}{2m} + i\delta}$$

Finalement, la somme des deux termes s'écrit :

$$\chi_{\rho_{-q}\rho_q}(\omega) = \sum_{k\sigma} \frac{n_{\vec{k}} - n_{\vec{k} + \vec{q}}}{\omega - \frac{\vec{k} \cdot \vec{q}}{m} - \frac{q^2}{2m} + i\delta}$$

formule qu'on rencontre plus souvent sous la forme équivalente obtenue après les changements de variable  $k' = k + q$  puis  $k = -k'$  :

$$\chi_{\rho_{-q}\rho_q}(\omega) = \sum_{k\sigma} \frac{n_{\vec{k} + \vec{q}} - n_{\vec{k}}}{\omega + \frac{\vec{k} \cdot \vec{q}}{m} + \frac{q^2}{2m} + i\delta}$$

Considérons la limite  $\omega \rightarrow 0$  pour se faire une idée de l'effet de cette fonction. On peut prendre  $\delta = 0$  car si le dénominateur est nul, le numérateur l'est aussi et il n'y a pas de contribution.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \chi_{\rho_{-q}\rho_q}(\omega = 0) &= \sum_{k\sigma} \frac{n_{\vec{k} + \vec{q}} - n_{\vec{k}}}{\frac{\vec{k} \cdot \vec{q}}{m} + \frac{q^2}{2m}} \\ &= 4m \sum_{\vec{k}} \frac{n_{\vec{k} + \vec{q}} - n_{\vec{k}}}{2\vec{k} \cdot \vec{q} + q^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Mais} \quad & \sum_{\vec{k}} \frac{n_{\vec{k}}}{2\vec{k} \cdot \vec{q} + q^2} \\
&= \frac{2\pi\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} k^2 dk \int_0^\pi \sin \theta d\theta \frac{1}{2kq \cos \theta + q^2} \\
&= \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} \frac{k^2}{q} dk \int_{-1}^1 \frac{du}{2ku + q} \\
&= \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} \frac{k^2}{q} dk \frac{1}{2k} \ln \left| \frac{2k + q}{2k - q} \right| \\
&= \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} dk \frac{k}{2q} \ln \left| \frac{k + \frac{q}{2}}{k - \frac{q}{2}} \right| \\
&= \frac{\Omega}{16\pi^2} \int_0^{k_F} dk \frac{k}{q/2} \ln \left| \frac{k + \frac{q}{2}}{k - \frac{q}{2}} \right| \\
&= \frac{\Omega k_F}{8\pi^2} F \left( \frac{q}{2k_F} \right)
\end{aligned}$$

avec  $F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|$ .

$$\begin{aligned}
\text{Par ailleurs,} \quad & \sum_{\vec{k}} \frac{n_{\vec{k}+\vec{q}}}{2\vec{k} \cdot \vec{q} + q^2} \\
&= \sum_{\vec{k}'} \frac{n_{\vec{k}'}}{2\vec{k}' \cdot \vec{q} - q^2} \quad (\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}) \\
&= - \sum_{\vec{k}} \frac{n_{\vec{k}}}{2\vec{k} \cdot \vec{q} + q^2} \quad (\vec{k} = -\vec{k}')
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \chi_{\rho-q\rho q}^0(\omega = 0) = -\frac{mk_F\Omega}{\hbar^2\pi^2} F \left( \frac{q}{2k_F} \right)$$

On a réinjecté  $\hbar^2$  dans le dénominateur.

La forme de la fonction  $F$  conduit à deux conclusions très importantes :

– Le potentiel écranté décroît en

$$V_{\text{écranté}} = \frac{e^2}{r} e^{-q_{TF}r}$$

avec  $q_{TF} = q_{\text{Thomas-Fermi}} = 0.815\sqrt{r_s}k_F$ , donc exponentiellement vite à longue distance.

Démonstration :

Pour  $q$  petit, on a

$$\epsilon^{RPA}(\vec{q}, \omega = 0) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \chi_{\rho-q\rho q}^0(\omega = 0)$$

$$\text{Mais } \lim_{q \rightarrow 0} \chi_{\rho-q\rho q}^0(\omega = 0) = -\frac{mk_F}{\pi^2} \Omega F\left(\frac{q=0}{2k_F}\right)$$

$$\text{Or, } F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \simeq \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln(1+2x) \rightarrow 1 \text{ quand } x \rightarrow 0$$

$$\Rightarrow \chi_{\rho-q\rho q}^0(\omega = 0) = -\frac{mk_F}{\hbar^2 \pi^2} \Omega$$

$$\Rightarrow \epsilon^{RPA}(\vec{q}, \omega = 0) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{mk_F}{\hbar^2 \pi^2}$$

$$= 1 + \frac{q_{TF}^2}{q^2}$$

avec

$$\begin{aligned} q_{TF}^2 &= \frac{4\pi e^2 mk_F}{\hbar^2 \pi^2} = \frac{4k_F}{\pi a_0} = k_F^2 \frac{4}{\pi(a_0 k_F)} \\ &= k_F^2 \left( \frac{16}{3\pi^2} \right)^{\frac{2}{3}} r_s \end{aligned}$$

$$q_{TF} = 0.815 \sqrt{r_s} k_F$$

Mais l'utilisation pratique de la constante diélectrique revient à dire que le potentiel créé est égal à  $\frac{1}{\epsilon} \times \phi_{ext}$ . Ainsi, en transformée de Fourier, l'interaction écrantée s'écrit :

$$V_{ecrante}(q) = \frac{1}{\epsilon} V(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2 + q_{TF}^2}$$

Or, lorsque nous avons calculé la transformée de Fourier de potentiel coulombien, nous avons établi que :

$$e^2 \int d\mathbf{r} \frac{e^{-\eta r}}{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \frac{2\pi e^2}{iq} \left[ \frac{e^{i(q+i\eta)r}}{i(q+i\eta)} - \frac{e^{-i(q-i\eta)r}}{-i(q-i\eta)} \right]_0^{+\infty}$$

ce qui, si  $\eta$  n'est pas nul, vaut :

$$\frac{4\pi e^2}{q^2 + \eta^2}$$

Si l'on revient dans l'espace réel, le potentiel écranté vaut donc :

$$V_{\text{écranté}} = \frac{e^2}{r} e^{-q_{TF} r}$$

- La singularité à  $q = 2k_F$  (voir discussion pour Hartree-Fock et la singularité à  $k = k_F$ ) produit des oscillations qui décroissent comme

$$\frac{\cos(2k_F r)}{r^3}$$

→ oscillations de Friedel (oscillations de charge autour d'une impureté)

→ oscillations RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) pour l'interaction d'échange entre impuretés magnétiques localisées dans un métal.

L'utilisation de cette constante diélectrique résoud par ailleurs tous les problèmes de divergence qui étaient apparus jusque là, et conduit à des prédictions nouvelles et largement vérifiées pour le gaz d'électrons :

Dispersion près de  $k_F$  et densité d'états :

Le plus simple est de remplacer  $V_q$  par  $\frac{V(q)}{\epsilon^{RPA}(q)}$  dans le calcul de la dispersion  $\tilde{\epsilon}_k$  :

$$\tilde{\epsilon}_k \rightarrow \epsilon_k - \frac{1}{V} \sum_q \frac{V_q}{\epsilon^{RPA}(q)} n_{k+q}$$

Pour  $q$  petit,  $\epsilon^{RPA}(q) = 1 + \frac{q_{TF}^2}{q^2}$

$$\Rightarrow \tilde{\epsilon}_k \simeq \epsilon_k - \frac{1}{V} \sum_q \frac{4\pi e^2}{q^2 + q_{TF}^2} n_{k+q}$$

Dans la limite  $q_{TF} \gg k_F$ , on peut montrer que

$$\rho(\epsilon_F) = \frac{\rho^0(\epsilon_F)}{1 + \frac{16}{3} \frac{m\pi e^2}{q_{TF}^5} k_F^3} > 0$$

Quand  $q_{TF} \rightarrow 0$  (pas d'écrantage),  $\rho(\epsilon_F) \rightarrow 0$ .

Energie du fondamental :

L'énergie d'interaction est donnée par  $\langle 0|H_1|0 \rangle$  avec

$$\begin{aligned}
H_1 &= \frac{1}{2\Omega} \sum_{kk'q \neq 0\sigma\sigma'} V_q \underbrace{c_{k+q\sigma}^+ c_{k'-q\sigma'}^+ c_{k'\sigma'} c_{k\sigma}}_{=-c_{k+q\sigma}^+ c_{k'-q\sigma'}^+ c_{k\sigma} c_{k'\sigma'}} \\
&= -\frac{1}{2\Omega} \sum_{kk'q \neq 0\sigma\sigma'} V_q c_{k+q\sigma}^+ (\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{k'-qk} - c_{k\sigma} c_{k'-q\sigma'}^+) c_{k'\sigma'} \\
&= \frac{1}{2\Omega} \sum_{kk'q \neq 0\sigma\sigma'} V_q c_{k+q\sigma}^+ c_{k\sigma} c_{k'-q\sigma'}^+ c_{k'\sigma'} \\
&\quad - \frac{1}{2\Omega} \sum_{kq \neq 0\sigma} V_q c_{k+q\sigma}^+ c_{k+q\sigma} \\
&= \frac{1}{2\Omega} \sum_{q \neq 0} V_q \rho_{-q} \rho_q - \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} V_q \frac{N}{\Omega}
\end{aligned}$$

avec  $N$  le nombre d'électrons.

Or, d'après la définition de  $\frac{1}{\epsilon}$  et la théorie de la réponse linéaire, on a :

$$\frac{1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} = 1 + V(q) \chi_{\rho_{-q} \rho_q}(\omega)$$

$$\chi_{\rho_{-q} \rho_q}(\omega) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_n \left( \frac{\langle n | \rho_{-q} | 0 \rangle \langle 0 | \rho_q | n \rangle}{\omega - \omega_{n0} + i\delta} - \frac{\langle 0 | \rho_{-q} | n \rangle \langle n | \rho_q | 0 \rangle}{\omega + \omega_{n0} + i\delta} \right)$$

Mais

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\omega - \omega_{n0} + i\delta} &= \frac{\omega - \omega_{n0} - i\delta}{(\omega - \omega_{n0})^2 + \delta^2} \\
\Rightarrow \operatorname{Im} \left( \frac{1}{\omega - \omega_{n0} + i\delta} \right) &= \frac{-\delta}{(\omega - \omega_{n0})^2 + \delta^2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \operatorname{Im} \left( \frac{1}{\omega - \omega_{n0} + i\delta} \right) &= -\delta \frac{1}{\delta} \left[ \operatorname{Arctg} \frac{\omega - \omega_{n0}}{\delta} \right]_{-\infty}^{+\infty} \\
&= -\pi
\end{aligned}$$

Par ailleurs, comme  $\omega_{n0} > 0$ , la fonction est piquée autour de  $\omega_{n0} > 0$  quand  $\delta \rightarrow 0$

$$\Rightarrow \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \operatorname{Im} \left( \frac{1}{\omega - \omega_{n0} + i\delta} \right) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_0^{+\infty} d\omega \operatorname{Im} \left( \frac{1}{\omega - \omega_{n0} + i\delta} \right)$$

De plus, comme  $\omega_{n0} > 0$ , la fonction

$$\operatorname{Im} \left( \frac{1}{\omega + \omega_{n0} + i\delta} \right)$$

est piquée autour  $\omega = -\omega_{n0}$

$$\Rightarrow \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_0^{+\infty} d\omega \operatorname{Im} \left( \frac{1}{\omega + \omega_{n0} + i\delta} \right) = 0$$

Ainsi

$$\begin{aligned} \Rightarrow \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \int_0^{+\infty} d\omega \operatorname{Im} \chi_{\rho_{-q}\rho_q}(\omega) &= -\pi \sum_n \langle 0 | \rho_q | n \rangle \langle n | \rho_{-q} | 0 \rangle \\ &= -\pi \langle 0 | \rho_q \rho_{-q} | 0 \rangle \\ &= -\pi \langle 0 | \rho_{-q} \rho_q | 0 \rangle \end{aligned}$$

d'où

$$\frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \int_0^{+\infty} d\omega \operatorname{Im} \frac{1}{\epsilon(q, \omega)} = -\frac{4\pi^2 e^2}{q^2 \Omega} \langle 0 | \rho_{-q} \rho_q | 0 \rangle$$

$$\text{Comme } E_{int} = \langle 0 | \sum_q \frac{2\pi e^2}{q^2} \rho_{-q} \rho_q | 0 \rangle - \langle 0 | \sum_q \frac{2\pi e^2}{q^2 \Omega} N | 0 \rangle$$

$$\text{il vient finalement } E_{int} = -\sum_q \left\{ \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \operatorname{Im} \left( \frac{1}{\epsilon(q, \omega)} \right) + \frac{2\pi N e^2}{q^2 \Omega} \right\}$$

Si on utilise

$$\frac{1}{\epsilon^0(q, \omega)} = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \chi_{\rho_{-q}\rho_q}^0(\omega)$$

pour calculer  $E_{int}$ , on retrouve le résultat Hartree-Fock. Par contre, si on utilise

$$\frac{1}{\epsilon^{RPA}(q, \omega)} = \frac{1}{1 - \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \chi_{\rho_{-q}\rho_q}^0(\omega)},$$

on arrive à un terme qui donne une correction au résultat Hartree-Fock pour l'énergie de corrélation :

$$\frac{E_{corr}^{RPA}}{N} = 0.062 \ln r_s - 0.142 \quad \text{Ry.} \quad (3.4)$$

Le problème de la divergence du terme d'ordre 2 a été éliminé en sommant une série géométrique. On peut démontrer, dans le cadre d'une théorie de perturbation systématique, que cela revient à sommer les contributions les plus divergentes à chaque ordre.



### 3.4.1 Discussion de quelques conséquences physiques

#### Lien avec l'électrostatique des métaux

$$\varepsilon_1(\mathbf{k}, \omega = 0) \simeq 1 + \frac{\mathbf{q}_{TF}^2}{k^2} \quad \text{quand } k \rightarrow 0$$

$\varepsilon_1 \rightarrow +\infty$  quand ( $k \rightarrow 0, \omega = 0$ )  $\Rightarrow$  électrodynamique des métaux :  $\rho = 0, \mathbf{E} = \mathbf{0}$  (écranage total). Ce n'est vrai que pour des fluctuations de fréquence nulle et de grande longueur d'onde.

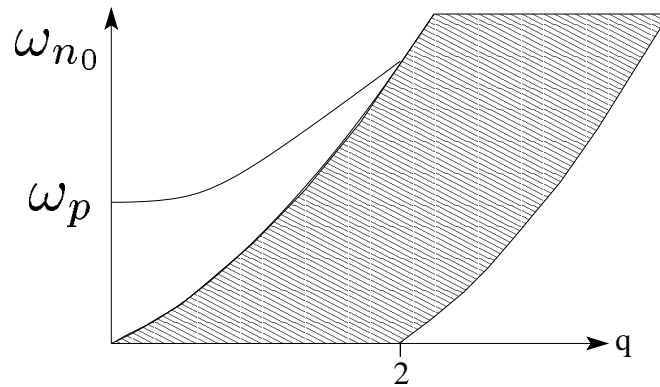
#### Partie imaginaire

$\varepsilon_2(\mathbf{k}, \omega)$  est nul si  $\omega$  est plus grand que la plus grande excitation  $\omega_{n_0}$  correspondant à un vecteur d'onde  $\mathbf{q}$ . Pour  $\mathbf{q}$  donné,  $\omega_{n_0}$  vaut :

$$\hbar \left( \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2}{2m} - \frac{\mathbf{k}^2}{2m} \right) = \hbar \left( \frac{\mathbf{q}^2}{2m} + \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{m} \right)$$

et  $\mathbf{k}$  doit être occupé.

$$\begin{aligned} \max(\omega_{n_0}) &= \hbar \left( \frac{q^2}{2m} + \frac{qk_F}{m} \right) \\ \min(\omega_{n_0}) &= \begin{cases} 0 & \text{si } q < 2k_F \quad (\Rightarrow \mathbf{k} = -\frac{\mathbf{q}}{2}) \\ \hbar \left( \frac{q^2}{2m} - \frac{qk_F}{m} \right) & \text{si } q > 2k_F \end{cases} \end{aligned}$$



#### Plasmons

$\varepsilon_1(\mathbf{k}, \omega) = 0$  pour  $\omega = \omega_{\mathbf{k}}$ . Ceci correspond à  $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = 0$  si  $\omega_{\mathbf{k}}$  est en dehors des excitations électron-trou.

En faisant un développement limité, on peut montrer que

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_{\mathbf{k}}^2 - \omega_p^2 - \omega^2}$$

avec

$$\begin{cases} \omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m} \\ \omega_{\mathbf{k}} = \omega_p \left( 1 + \frac{3}{10} \frac{k^2 v_F^2}{\omega_p^2} + \dots \right) \end{cases}$$

Pour cette fréquence et ce vecteur d'onde, la réponse du système à une perturbation extérieure est infinie. En fait, si l'on s'intéresse à la propagation d'onde électromagnétique dans un métal, on peut démontrer qu'une oscillation de charge de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  et de fréquence  $\omega_{\mathbf{k}}$  peut exister de façon stationnaire dans le gaz d'électrons. Ces oscillations sont typiques des plasmas (= mélange neutre de charges positives et de charges négatives).

### 3.4.2 Lien avec le modèle de Drude de la constante diélectrique

Considérons la réponse du gaz d'électron à un champ électrique sinusoïdal dans une approximation de temps de relaxation

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\mathbf{p}}{\tau} - e\mathbf{E}$$

où on choisit  $\mathbf{E}(t) = \text{Re} [\mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t}]$ . On cherche une solution sous la forme

$$\begin{aligned} \mathbf{p}(t) &= \text{Re} (\mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t}) \\ \Rightarrow -i\omega\mathbf{p}(\omega) &= -\frac{\mathbf{p}(\omega)}{\tau} - e\mathbf{E}(\omega) \\ \Rightarrow \mathbf{p}(\omega) &= \frac{-e\mathbf{E}(\omega)}{\frac{1}{\tau} - i\omega} \end{aligned}$$

Or le courant est donné par

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(t) &= -nev = -\frac{ne\mathbf{p}}{m} \\ \Rightarrow \mathbf{j}(\omega) &= \frac{\left(\frac{ne^2}{m}\tau\right)\mathbf{E}(\omega)}{1 - i\omega\tau} \end{aligned}$$

Soit  $\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega)$  avec

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad , \quad \sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}$$

Or, il est facile d'établir une relation générale entre la constante diélectrique et la conductivité. En effet,

$$\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega)$$

où  $\mathbf{j}(\omega)$  est le courant induit et  $\mathbf{E}(\omega)$  est le champ total.

$$\Rightarrow \begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi(\rho_{\text{ind}} + \delta\rho) \\ \nabla \cdot \mathbf{j} = i\omega\rho_{\text{ind}} \end{cases}$$

$$\sigma(\omega)4\pi(\rho_{\text{ind}} + \delta\rho) = i\omega\rho_{\text{ind}}$$

$$\text{soit } \delta\rho = \left(-1 + \frac{i\omega}{4\pi\sigma(\omega)}\right)\rho_{\text{ind}}$$

Or, d'après la définition de la constante diélectrique,

$$\rho_{\text{tot}} = \rho_{\text{ind}} + \delta\rho = \frac{1}{\varepsilon}\delta\rho$$

$$\text{soit } \delta\rho = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon} - 1}\rho_{\text{ind}}$$

On en déduit :

$$\frac{1}{\frac{1}{\varepsilon} - 1} = -1 + \frac{i\omega}{4\pi\sigma(\omega)}$$

d'où

$$\boxed{\varepsilon = 1 + \frac{4\pi i\sigma(\omega)}{\omega}}$$

$$\text{Mais } \sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \simeq \frac{\sigma_0}{-i\omega\tau} \quad \text{si } \omega \gg \tau$$

$$\Rightarrow \varepsilon(\omega) \simeq 1 - \frac{4\pi\sigma_0}{\omega^2\tau} = 1 - \frac{4\pi n e^2}{m} \frac{1}{\omega^2}$$

$$\text{ou encore } \varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{avec } \omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m}$$

### 3.4.3 Plasmons

D'après la définition de la fonction diélectrique,

$$\rho_{\text{tot}}(\omega) = \frac{1}{\varepsilon(\omega)}\delta\rho(\omega)$$

Si  $\varepsilon \rightarrow 0$ , une perturbation infinitésimale peut conduire à un mode. En réalité, un mode peut exister indépendamment d'une perturbation extérieure.

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{j} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \Rightarrow \nabla \cdot \mathbf{j}(\omega) = i\omega\rho(\omega) \\ \nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho \end{cases}$$

$$\text{et } \mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega)$$

$$\boxed{i\omega\rho(\omega) = \sigma(\omega)4\pi\rho(\omega)}$$

Cette équation peut avoir une solution non nulle si

$$i\omega = \sigma(\omega)4\pi$$

$$\text{soit } 1 + \frac{4\pi i\sigma(\omega)}{\omega} = 0 \Leftrightarrow \varepsilon(\omega) = 0$$

$$\text{si } \omega \gg \frac{1}{\tau}, \quad \sigma(\omega) = \frac{i\sigma_0}{\omega\tau}$$

$$\Rightarrow 1 - \frac{4\pi\sigma_0}{\omega^2\tau} = 0$$

$$\text{soit } 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = 0, \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m}$$

Autrement dit, si  $\omega = \omega_p$ , il existe un mode du gaz d'électrons correspondant à des fluctuations de charge.

### Conséquences physiques

Pertes d'énergie d'électrons à travers des films métalliques : on observe des pics d'absorption à la fréquence  $\omega_p$  et à ses multiples.

Propagation des ondes électromagnétiques : étudions la possibilité qu'une onde électromagnétique se propage sans changement de la densité :

$$\mathbf{j}(\omega) \neq 0 \quad \text{mais} \quad \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$$

Les équations de Maxwell s'écrivent :

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{E} = 0 & ; & \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 & ; & \nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \end{cases}$$

$$\text{rot}(\text{rot}\mathbf{E}) = \text{grad} \underbrace{\text{div}\mathbf{E}}_{=0} - \Delta\mathbf{E} = \frac{i\omega}{c} \text{rot}\mathbf{B}$$

$$\text{soit } -\Delta\mathbf{E} = \frac{i\omega}{c} \left( \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} - \frac{i\omega}{c} \mathbf{E} \right)$$

$$\text{soit } -\Delta\mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \left( 1 + \frac{4\pi i\sigma}{\omega} \mathbf{E} \right)$$

$$\text{Si } \omega \gg \frac{1}{\tau}, \quad 1 + \frac{4\pi i\sigma}{\omega} \simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

$$\begin{aligned} 1 + \frac{4\pi i\sigma}{\omega} &> 0 && \text{si } \omega > \omega_p \\ &< 0 && \text{si } \omega < \omega_p \end{aligned}$$

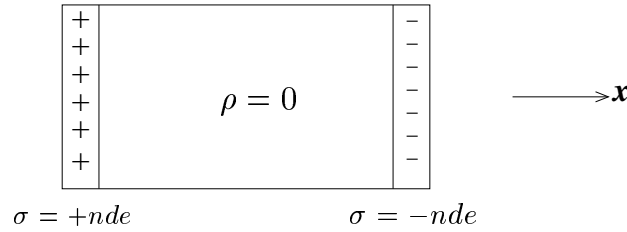


FIG. 3.1 –

L'équation est donc de la forme

$$\Delta \mathbf{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) \mathbf{E} = 0$$

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) > 0 &\Rightarrow \mathbf{E} \propto e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad \mathbf{k} \in \mathbb{R}^3 \\ &\Rightarrow \text{propagation possible} \\ \varepsilon(\omega) < 0 &\Rightarrow \mathbf{E} \propto e^{-kz} \quad (z > 0) \\ &\Rightarrow \text{ondes évanescentes} \end{aligned}$$

$\Rightarrow$  les métaux sont transparents pour  $\omega > \omega_p$ , réfléchissant pour  $\omega < \omega_p$ .

Métaux alcalins :  $\lambda_p \simeq 2000 \text{ \AA} \ll \lambda_{\text{visible}}$ . Les métaux sont transparents dans l'UV.

Modèle "trivial" des plasmons

Considérons un système de charges positives et négatives, et déplaçons les charges négatives de  $d$  dans une certaine direction (voir figure 3.1). La densité de surface est  $\pm nde$ , où  $n$  est la densité d'électron. Le champ électrique à l'intérieur de ce condensateur est

$$\mathbf{E} = 4\pi\sigma\mathbf{x} \quad (\text{CGS}; \quad \frac{\sigma}{\varepsilon_0}\mathbf{x} \quad \text{en SI})$$

Le gaz d'électron est donc régi par l'équation du mouvement :

$$\begin{aligned} Nm\ddot{d} &= -Ne4\pi\sigma = -4\pi Nne^2d \\ \Rightarrow \ddot{d} &= -\frac{4\pi ne^2}{m}d \end{aligned}$$

$\Rightarrow$  oscillations de fréquence  $\omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m}$

### 3.5 Effet de réseau : instabilité

Jusqu'à présent, nous avons limité notre discussion au gaz d'électrons dans un background homogène de charges positives. Mais en réalité, dans un solide les charges

positives sont les ions aux noeuds d'un réseau. Pour discuter l'effet du réseau, revenons à la comparaison entre  $\frac{1}{\varepsilon^{\text{RPA}}}$  et  $\frac{1}{\varepsilon^0}$  : si l'on écrit, par définition de  $\chi_{\rho-\mathbf{q}\rho\mathbf{q}}^{\text{RPA}}(\omega)$ ,

$$\frac{1}{\varepsilon^{\text{RPA}}} = 1 + V_{\mathbf{q}}\chi_{\rho-\mathbf{q}\rho\mathbf{q}}^{\text{RPA}}(\omega)$$

et que l'on exprime  $\varepsilon^{\text{RPA}}$  en fonction de  $\chi_{\rho-\mathbf{q}\rho\mathbf{q}}^0(\omega)$  :

$$\frac{1}{\varepsilon^{\text{RPA}}} = \frac{1}{1 - V_{\mathbf{q}}\chi_{\rho-\mathbf{q}\rho\mathbf{q}}^0(\omega)}$$

on trouve :

$$\begin{aligned} 1 + V_{\mathbf{q}}\chi_{\rho-\mathbf{q}\rho\mathbf{q}}^{\text{RPA}} &= \frac{1}{1 - V_{\mathbf{q}}\chi_{\rho-\mathbf{q}\rho\mathbf{q}}^0} \\ \Rightarrow (1 + V_{\mathbf{q}}\chi_{\rho-\mathbf{q}\rho\mathbf{q}}^{\text{RPA}})(1 - V_{\mathbf{q}}\chi_{\rho-\mathbf{q}\rho\mathbf{q}}^0) &= 1 \end{aligned}$$

soit

$$\boxed{\chi_{\rho-\mathbf{q}\rho\mathbf{q}}^{\text{RPA}}(\omega) = \frac{\chi_{\rho-\mathbf{q}\rho\mathbf{q}}^0(\omega)}{1 - V_{\mathbf{q}}\chi_{\rho-\mathbf{q}\rho\mathbf{q}}^0(\omega)}}$$

Cette formule est très générale pour la fonction de réponse en interaction :

$$\chi = \frac{\chi^0}{1 - V\chi^0}$$

où  $V$  décrit la force du couplage.

Cette expression peut conduire à des instabilités lorsque  $V\chi^0 = 1$ . Pour la susceptibilité de charge, cela ne se produit pas car  $V\chi^0 < 0$ . Par contre, si l'on fait un calcul pour la susceptibilité de spin  $\chi_{S+S-}(\mathbf{q}, \omega)$ , on trouve :

$$\chi_{+-}^{\text{RPA}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi_{+-}^0(\mathbf{q}, \omega)}{1 - V_{\mathbf{q}}\chi_{+-}^0(\mathbf{q}, \omega)}$$

$$\text{où } \chi_{+-}^0(\mathbf{q}, \omega = 0) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}} > 0$$

Pour le gaz d'électron homogène, le dénominateur est le plus divergent pour  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$   $\Rightarrow$  pas d'onde de densité de spin. Par contre, pour un modèle sur réseau, on peut avoir une instabilité pour  $\mathbf{q} \neq \mathbf{0}$ . Considérons par exemple le modèle de Hubbard :

$$\chi_{+-}^{\text{RPA}}(\mathbf{q}) = \frac{\chi_{+-}^0(\mathbf{q})}{1 - U\chi_{+-}^0(\mathbf{q})}$$

et calculons  $\chi_{+-}^0(\mathbf{q})$  dans le cas d'un réseau cubique. La dispersion est donnée par :

$$E_{\mathbf{k}} = -2t(\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z)$$

On voit que si  $\mathbf{Q} = (\pi, \pi, \pi)$ , on a :

$$E_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} = -E_{\mathbf{k}} \quad (\text{emboitement parfait})$$

Plaçons nous au demi-remplissage. Le niveau de Fermi est égal à zéro. Donc si  $\mathbf{k}$  est occupé,  $\mathbf{k} + \mathbf{Q}$  est vide.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \chi_{+-}^0(\mathbf{Q}) &= \sum_{\mathbf{k} \text{ occupés}} \frac{1}{-2E_{\mathbf{k}}} \\ &= \int_0^{W/Z} \frac{\rho(\varepsilon)d\varepsilon}{2\varepsilon} \end{aligned}$$

Comme  $\rho(\varepsilon) \rightarrow \rho(0) > 0$  quand  $\varepsilon \rightarrow 0$ ,  $\chi_{+-}^0(\mathbf{Q})$  a une divergence logarithmique. L'origine de cette divergence logarithmique vient du fait que pour  $\mathbf{Q} = (\pi, \pi, \pi)$  et au demi-remplissage le numérateur  $n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$  est toujours égal à 1, alors que lorsque ces conditions ne sont pas remplies, il est nul sauf pour une petite région dans la zone de Brillouin. Du coup, il y a une instabilité magnétique de vecteur d'onde  $\mathbf{Q}$ . Elle correspond à une onde de densité de spin

$$\begin{cases} n_{i\uparrow} = \frac{1}{2} + me^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_i} \\ n_{i\downarrow} = \frac{1}{2} - me^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_i} \end{cases}$$

On retrouve un état antiferromagnétique.

# Chapitre 4

## Interaction électrons-phonons

### 4.1 Introduction

Jusqu'à présent, nous avons considéré que le réseau était statique. En réalité, les ions sont animés de vibrations autour de leur position d'équilibre. Ces vibrations ont des conséquences directes sur les propriétés des solides (chaleur spécifique, fusion, conductivité thermique) et des conséquences indirectes via leurs effets sur les électrons, notamment la résistivité et l'interaction attractive qui conduit au phénomène de supraconductivité.

### 4.2 Phonons - Rappels

Désignons par  $\vec{R}_{n,\alpha} = \vec{R}_n + \vec{R}_\alpha$  la position d'équilibre d'un atome, où  $\vec{R}_n$  repère la maille élémentaire et  $\vec{R}_\alpha$  la position à l'intérieur de la maille élémentaire, et appelons  $\vec{s}_{n,\alpha}(t)$  le déplacement de cet atome par rapport à sa position d'équilibre. L'énergie cinétique s'écrit :

$$T = \sum_{n,\alpha,i} \frac{M_\alpha}{2} \dot{s}_{n,\alpha,i}^2, \quad n = 1, \dots, N; \quad \alpha = 1, \dots, r; \quad i = x, y, z$$

où  $M_\alpha$  est la masse de l'atome  $\alpha$  dans la maille élémentaire. Désignons par ailleurs par  $V(\{\vec{s}_{n,\alpha}\})$  l'énergie potentielle du système comme fonction des positions des ions. Si l'on s'intéresse aux petits déplacements par rapport à la position d'équilibre, on peut faire un développement limité autour de cette position d'équilibre. Si l'on se limite au second ordre, il vient :

$$V(\{\vec{s}_{n,\alpha}\}) - V(\{\vec{0}\}) = \frac{1}{2} \sum_{n,\alpha,i} \sum_{n',\alpha',i'} \phi_{n,\alpha,i}^{n',\alpha',i'} s_{n,\alpha,i} s_{n',\alpha',i'}$$



avec

$$\phi_{n,\alpha,i}^{n',\alpha',i'} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial s_{n,\alpha,i} \partial s_{n',\alpha',i'}} \right|_{\vec{s}_{n,\alpha} = \vec{0}}$$

Les vibrations dans le solide se ramènent alors à un cas particulier du problème général des petites oscillations vu en mécanique analytique. En particulier, on peut se ramener, via un changement de variables, à une collection d'oscillateurs harmoniques. Ces coordonnées s'appellent les coordonnées normales. Dans le cas des vibrations dans un solide, la périodicité permet de simplifier l'analyse en faisant une transformée de Fourier. Le prix à payer est d'introduire des coordonnées complexes.

Le Lagrangien du système est donc donné à une constante près par :

$$L = T - V = \sum_{n,\alpha,i} \frac{M_\alpha}{2} \dot{s}_{n,\alpha,i}^2 - \frac{1}{2} \sum_{n,\alpha,i} \sum_{n',\alpha',i'} \phi_{n,\alpha,i}^{n',\alpha',i'} s_{n,\alpha,i} s_{n',\alpha',i'}$$

Les équations de Lagrange pour la variable  $s_{n,\alpha,i}$  s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{s}_{n,\alpha,i}} \right) - \frac{\partial L}{\partial s_{n,\alpha,i}} &= 0 \\ \Rightarrow M_\alpha \ddot{s}_{n,\alpha,i} &= - \sum_{n',\alpha',i'} \phi_{n,\alpha,i}^{n',\alpha',i'} s_{n',\alpha',i'} \end{aligned}$$

On cherche les modes propres de ce système, c'est-à-dire les solutions du type

$$s_{n,\alpha,i}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} u_{n,\alpha,i} e^{-i\omega t}$$

Comme le système est linéaire, la partie réelle et la partie imaginaire seront également solution. Il vient :

$$\omega^2 u_{n,\alpha,i} = \sum_{n',\alpha',i'} D_{n,\alpha,i}^{n',\alpha',i'} u_{n',\alpha',i'}$$

avec

$$D_{n,\alpha,i}^{n',\alpha',i'} = \frac{\phi_{n,\alpha,i}^{n',\alpha',i'}}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}$$

Les carrés des fréquences propres sont donc les valeurs propres de la matrice  $D$ . Or cette matrice est symétrique puisque les  $\phi_{n,\alpha,i}^{n',\alpha',i'}$  sont des dérivées secondes. Ses valeurs propres sont donc réelles. Par ailleurs, la condition de minimalité de l'énergie potentielle (et pas simplement d'extrémalité) impose que ces valeurs propres soient positives. Désignons par  $\omega_j > 0$  la racine carrée de  $\omega_j^2$ . On a donc :

$$3 \times r \times N \quad \text{fréquences propres}$$

où 3 vient de  $i = x, y, z$ ,  $r$  est le nombre d'atomes dans la maille élémentaire et  $N$  le nombre de mailles élémentaires dans le cristal. Le vecteur propre associé à  $\omega_j^2$  est noté  $u_{n,\alpha,i}^{(j)}$ .

Jusque là, le calcul est complètement général. L'invariance par translation du système implique que  $\phi_{n,\alpha,i}^{n',\alpha',i'}$  ne dépend que de  $n - n'$ . Dans un tel cas, on peut chercher les solutions sous la forme

$$\begin{aligned} u_{n,\alpha,i} &= c_{\alpha,i} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_n} \\ \Rightarrow \omega^2 c_{\alpha,i} &= \sum_{\alpha',i'} \sum_{n'} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \phi_{\alpha,i,n}^{\alpha',i',n'} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_{n'} - \vec{R}_n)} c_{\alpha',i'} \\ &= \sum_{\alpha',i'} D_{\alpha,i}^{\alpha',i'}(\vec{q}) c_{\alpha',i'} \end{aligned}$$

Pour chaque valeur de  $\vec{q}$ , on a donc un système de  $3r$  équations, ce qui conduit à  $3r$  fréquences propres :

$$\omega_j(\vec{q}), \quad j = 1, \dots, 3r$$

Le vecteur propre associé à  $\omega_j(\vec{q})$  a  $3r$  composantes  $e_{\alpha,i}^{(j)}(\vec{q})$ . On l'écrit souvent comme  $r$  vecteurs à 3 composantes  $\vec{e}_\alpha^{(j)}(\vec{q})$ . Ces vecteurs s'appellent les vecteurs polarisations.

La solution finale pour le déplacement est donc une combinaison linéaire des déplacements  $\vec{e}_\alpha^{(j)}(\vec{q}) e^{i(\vec{q}\cdot\vec{R}_n - \omega_j(\vec{q})t)}$ . Il est commode d'inclure la dépendance temporelle dans le coefficient, et de mettre cette combinaison linéaire sous la forme :

$$\Rightarrow s_{n,\alpha,i}(t) = \frac{1}{\sqrt{NM_\alpha}} \sum_{j,\vec{q}} Q_j(\vec{q}, t) e_{\alpha,i}^{(j)}(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_n}$$

Les quantités  $Q_j(\vec{q}, t)$  sont au nombre de  $3rN$  ( $3r$  pour  $j$ ,  $N$  pour  $\vec{q}$ ). On peut donc les considérer comme de nouvelles variables. Pour que les  $s_{n,\alpha,i}(t)$  soient réels, les  $Q_j(\vec{q}, t)$  doivent être complexes et satisfaire  $Q_j^*(\vec{q}, t) = Q_j(-\vec{q}, t)$  (on peut démontrer que  $\omega_j(-\vec{q}) = \omega_j(\vec{q})$  et choisir  $\vec{e}_\alpha^{(j)}(-\vec{q}) = \vec{e}_\alpha^{(j)}(\vec{q})$ .)

Par ailleurs, les vecteurs propres d'une matrice symétrique sont orthogonaux :

$$\sum_{\alpha,i} e_{\alpha,i}^{(j)}(\vec{q}) e_{\alpha,i}^{(j')}(\vec{q}') = \delta_{j,j'} \delta_{\vec{q},\vec{q}'}$$

A l'aide de ces relations on peut démontrer que le Lagrangien s'écrit :

$$L = \frac{1}{2} \sum_{j,\vec{q}} \left[ \dot{Q}_j^*(\vec{q}, t) \dot{Q}_j(\vec{q}, t) - \omega_j^2(\vec{q}) Q_j^*(\vec{q}, t) Q_j(\vec{q}, t) \right]$$

L'Hamiltonien s'en déduit par une transformation de Legendre :

$$P_j(\vec{q}, t) = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_j(\vec{q}, t)} = \dot{Q}_j^*(\vec{q}, t)$$

$$\Rightarrow H = \frac{1}{2} \sum_{j, \vec{q}} \left[ P_j^*(\vec{q}, t) P_j(\vec{q}, t) + \omega_j^2 Q_j^*(\vec{q}, t) Q_j(\vec{q}, t) \right]$$

Quantification :

On postule, comme pour l'oscillateur harmonique, les relations de commutation habituelles entre les impulsions et les positions des ions. Il en découle les relations de commutation suivantes pour les coordonnées normales :

$$[Q_j(\vec{q}), P_{j'}(\vec{q}')] = i\hbar \delta_{\vec{q}, \vec{q}'} \delta_{j, j'}$$

Si on définit, toujours par analogie avec l'oscillateur harmonique, les opérateurs de création et d'annihilation par :

$$\begin{cases} a_j^+(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_j(\vec{q})}} (\omega_j Q_j^*(\vec{q}) - iP_j(\vec{q})) \\ a_j(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_j(\vec{q})}} (\omega_j Q_j(\vec{q}) - iP_j^*(\vec{q})) \end{cases}$$

le Hamiltonien se met sous la forme

$$H = \sum_{j, \vec{q}} \hbar\omega_j(\vec{q}) \left( a_j^+(\vec{q}) a_j(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right)$$

Les opérateurs  $a_j^+(\vec{q})$ ,  $a_j(\vec{q})$  satisfont des règles de commutation bosoniques

$$[a_j(\vec{q}), a_{j'}^+(\vec{q}')] = \delta_{j, j'} \delta_{\vec{q}, \vec{q}'}$$

Les relations inverses donnant les positions et impulsions en fonction des  $a_j(\vec{q})$  et  $a_j^+(\vec{q})$  sont :

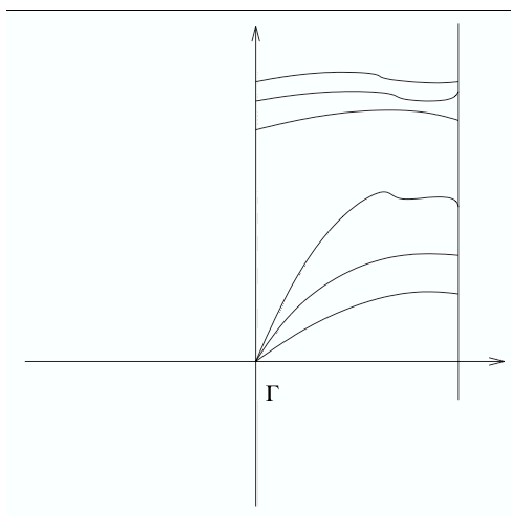
$$\begin{cases} Q_j(\vec{q}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j(\vec{q})}} (a_j^+(-\vec{q}) + a_j(\vec{q})) \\ P_j(\vec{q}) = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_j(\vec{q})}{2}} (a_j^+(\vec{q}) - a_j(-\vec{q})) \end{cases}$$

La forme de l'hamiltonien montre que le système se comporte comme un gaz de bosons.

Discussion générale :

Les courbes  $\omega_j(\vec{q})$  s'appellent les relations de dispersion. Elles sont au nombre de  $3r$ . Quand  $\vec{q} \rightarrow 0$ , toutes les mailles élémentaires vibrent en phase. Si tous les atomes à l'intérieur de la maille vibrent en phase,  $\omega_j(\vec{q})$  doit tendre vers 0. Il y a 3 modes qui satisfont cette condition (déplacement global dans trois directions de l'espace). Ces modes s'appellent les modes acoustiques. Les  $3r - 3$  autres modes ne tendent pas vers 0. Ils s'appellent les modes optiques.

La forme générale de la dispersion est donc :



### Thermodynamique

Le calcul de la chaleur spécifique à basse température est totalement équivalent à celui des magnons dans les systèmes antiferromagnétiques, et il conduit à :

$$C_v \sim T^3$$

A haute température, la chaleur spécifique sature lorsque la température est supérieure à la plus grande fréquence de phonon.

### Autres propriétés :

Les succès de ce modèle harmonique ne doivent pas faire oublier ses échecs. En particulier, il est impossible de rendre compte de la dilatation thermique et de la conductivité thermique finie sans inclure des effets anharmoniques. Ils se traduisent en seconde quantification par des termes à 3 phonons, 4 phonons, etc. . .

## 4.3 Interaction électron-phonon :

L'interaction électron-phonon vient de l'interaction coulombienne qui s'écrit :

$$H_{el-ion} = \sum_{l,i} V(\vec{r}_l - \vec{R}_i)$$

où  $\vec{r}_l$  est la position de l'électron et  $\vec{R}_i$  celle de l'ion, et du fait que  $\vec{R}$  n'est pas fixé à sa position d'équilibre mais peut effectuer de petites oscillations autour de sa position d'équilibre. Avec les notations précédentes, on écrit :

$$\vec{R}_{n,\alpha}(t) = \underbrace{\vec{R}_n + \vec{R}_\alpha}_{\vec{R}_{n,\alpha}} + \vec{s}_{n,\alpha}(t)$$

Si  $\vec{s}_{n,\alpha}(t)$  est petit, on peut faire un développement limité de  $V_\alpha(\vec{r}_l - \vec{R}_i)$ , où  $V$  dépend du site dans la maille élémentaire :

$$V_\alpha(\vec{r}_l - \vec{R}_{n,\alpha} - \vec{s}_{n,\alpha}) = V_\alpha(\vec{r}_l - \vec{R}_{n,\alpha}) - \vec{s}_{n,\alpha} \cdot \vec{\nabla} V_\alpha(\vec{r}_l - \vec{R}_{n,\alpha})$$

Le premier terme décrit le mouvement des électrons dans le potentiel périodique du cristal. Il est pris en compte par le théorème de Bloch.

Le deuxième terme décrit l'interaction avec les vibrations du réseau. Si l'on reporte l'expression de  $\vec{s}_{n,\alpha}$  en fonction des coordonnées normales dans l'expression du Hamiltonien, il vient :

$$H_{el-ph} = - \sum_{\alpha,n,l} \frac{1}{\sqrt{NM_\alpha}} \sum_{j,\vec{q}} Q_j(\vec{q}) e_\alpha^{(j)}(\vec{q}) \cdot \vec{\nabla} V_\alpha(\vec{r}_l - \vec{R}_{n,\alpha}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n}$$

Pour exprimer ce Hamiltonien en seconde quantification, on procède en 2 temps :

- Pour la partie phonons, il suffit de remplacer  $Q_j(\vec{q})$  par son expression en fonction de  $a_j$  et  $a_j^\dagger$  :

$$Q_j(\vec{q}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j(\vec{q})}} (a_j^\dagger(-\vec{q}) + a_j(\vec{q}))$$

- Pour la partie fermions, on utilise les règles de la seconde quantification, i.e. on calcul l'élément de matrice de la partie de l'interaction qui dépend des coordonnées électroniques, à savoir  $\vec{\nabla} V_\alpha(\vec{r}_l - \vec{R}_{n,\alpha})$ . Pour cela, il est utile de développer  $v_\alpha$  en série de Fourier :

$$V_\alpha(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} V_{\alpha,\vec{K}} \quad \vec{K} \text{ quelconque car } V_\alpha(\vec{r}) \text{ n'est pas périodique}$$

$$\Rightarrow \vec{\nabla} V_\alpha(\vec{r}_l - \vec{R}_{n,\alpha}) = \sum_{\vec{K}} e^{i\vec{K}(\vec{r}_l - \vec{R}_{n,\alpha})} V_{\alpha,\vec{K}} i\vec{K}$$

Les éléments de matrice de ce potentiel entre des ondes de Bloch s'écrivent :

$$\langle \vec{k}', \sigma' | \vec{\nabla} V_\alpha | \vec{k}, \sigma \rangle = \sum_{\vec{K}} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_{n,\alpha}} V_{\alpha,\vec{K}} i\vec{K} \langle \vec{k}', \sigma' | e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, \sigma \rangle$$

avec

$$\langle \vec{k}', \sigma' | e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, \sigma \rangle = \int d\vec{r} u_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i(-\vec{k}' + \vec{K} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \delta_{\sigma,\sigma'}$$

Cette intégrale est non nulle si et seulement si

$$\vec{k}' = \vec{K} + \vec{k} + \vec{G}$$

où  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque. En effet,  $u_{\vec{k}'}^*(\vec{r})u_{\vec{k}}(\vec{r})$  est une fonction périodique. Elle peut donc être décomposée en série de Fourier :

$$u_{\vec{k}'}^*(\vec{r})u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} f(\vec{G})e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

où les vecteurs  $\vec{G}$  sont des vecteurs du réseau réciproque, ce qui conduit à

$$\langle \vec{k}', \sigma' | e^{i\vec{K}\vec{r}} | \vec{k}, \sigma \rangle = \delta_{\sigma, \sigma'} \sum_{\vec{G}} f(\vec{G}) \int d\vec{r} e^{i(-\vec{k}' + \vec{K} + \vec{k} + \vec{G})\vec{r}}$$

Or, l'intégrale  $\int d\vec{r} e^{i(-\vec{k}' + \vec{K} + \vec{k} + \vec{G})\vec{r}}$  est nulle sauf si  $-\vec{k}' + \vec{K} + \vec{k} + \vec{G} = \vec{0}$ .

Par ailleurs, la somme sur  $\vec{R}_n$  s'écrit :

$$\sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_n} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}_n} = \sum_{\vec{R}_n} e^{i(\vec{q}-\vec{K})\cdot\vec{R}_n}$$

Cette somme est nulle sauf si  $\vec{K} = \vec{q} + \vec{G}$  où  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque.

Ainsi,  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$  doivent être reliés par

$$\vec{k}' = \vec{q} + \vec{k} + \vec{G}$$

Mais  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$  doivent tous les deux appartenir à la première zone de Brillouin. Ainsi, pour  $\vec{k}$  et  $\vec{q}$  donnés, il existe un et un seul vecteur  $\vec{G}$  qui ramène  $\vec{k} + \vec{q}$  dans la première zone de Brillouin.

On distingue donc deux types de processus :

- Processus "normaux" tels que  $\vec{k} + \vec{q} \in \text{BZ}$  ( $\vec{G} = \vec{0}$ ).
- Processus "Umklapp" tels que  $\vec{k} + \vec{q} \notin \text{BZ} \Rightarrow \vec{G} \neq \vec{0}$  et  $\vec{k}' \neq \vec{k} + \vec{q}$ .

Finalement, l'interaction s'écrit

$$\begin{aligned} H &= - \sum_{\alpha, \sigma, \vec{k}, \vec{q}, j} \sqrt{\frac{N\hbar}{2M_\alpha \omega_j(\vec{q})}} \\ &\times \sum_{\vec{G}'} \left[ \tilde{e}_{\alpha, \vec{q}}^{(j)} \cdot i(\vec{q} + \vec{G}') \right] \int V_\alpha(\vec{r}') e^{i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot (\vec{r}' - \vec{R}_\alpha)} d\vec{r}' \\ &\times \int u_{\vec{k} + \vec{q} + \vec{G}'}^*(\vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &\times \left[ a_{-\vec{q}}^+(j) + a_{\vec{q}}(j) \right] c_{\vec{k} + \vec{q} + \vec{G}, \sigma}^+ c_{\vec{k}, \sigma} \end{aligned}$$

où  $\vec{G}$  est tel que  $\vec{k} + \vec{q} + \vec{G} \in 1^{\text{ère}} \text{ ZB}$ . De façon compacte, ce Hamiltonien s'écrit :

$$H = - \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}, j, \sigma} M(\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}, j) \left[ a_{-\vec{q}}^+(j) + a_{\vec{q}}(j) \right] c_{\vec{k}', \sigma}^+ c_{\vec{k}, \sigma}$$

$$\text{avec } \vec{q} = \vec{k}' - \vec{k} + \vec{G}$$

$$\begin{cases} \vec{G} = \vec{0} & \text{pour les processus normaux} \\ \vec{G} \neq \vec{0} & \text{pour les processus Umklapp} \end{cases}$$

## 4.4 La résistivité due aux phonons

Une description plus générale du transport devrait partir de la formule de Kubo, c'est-à-dire de l'expression de la conductivité comme une fonction de la corrélation courant-courant obtenue dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire. Une description de ce type, qui retient les interférences quantiques des particules après les différentes collisions qu'elles peuvent subir, est indispensable pour décrire certains effets comme la localisation des électrons en présence de désordre dans les systèmes 1D et 2D. Mais pour la contribution des phonons, une approche semi-classique qui néglige ces interférences est suffisante. Pour une présentation détaillée de ce formalisme, on se reportera au cours de physique statistique avancée II. Je me contenterai ici de rendre les étapes du calcul plausibles sur la base d'arguments physiquement raisonnables.

Dans ce contexte, la discussion du transport se fait à l'aide de l'équation de Boltzmann. Cette description semi-classique est basée sur l'idée que les électrons sont dans des paquets d'onde de vecteur d'onde  $\vec{k}$ . La probabilité de trouver un électron dans le paquet d'onde de vecteur d'onde  $\vec{k}$  au point  $\vec{r}$  à l'instant  $t$  est notée  $2f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ , où le facteur 2 décrit le spin.

Cette description est empruntée à la physique statistique classique. Si les positions et les impulsions varient au cours du temps du fait d'une interaction avec un champ extérieur dont l'action est décrite par un hamiltonien, l'évolution de  $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$  est donnée par

$$\frac{df}{dt} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}}$$

où  $\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}}$  décrit l'ensemble des processus qui changent  $f$  du fait d'autres interactions que celles incluses dans le hamiltonien, par exemple les collisions faisant intervenir d'autres particules comme les phonons. Ceci vient du fait que, d'après le théorème de Liouville,  $\frac{df}{dt} = 0$  pour un système hamiltonien.

Comme  $f$  est une fonction de plusieurs variables, on peut expliciter la dérivée  $\frac{df}{dt}$  en

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \nabla_r f + \dot{\vec{k}} \nabla_k f$$

d'où l'équation de Boltzmann

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{r} \nabla_r f + \dot{k} \nabla_k f = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}}.$$

Si le système est homogène,  $\nabla_r f = 0$ . Par ailleurs, à l'équilibre,  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ ,

$$\Rightarrow \dot{k} \nabla_k f = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}}.$$

Or, en présence d'un champ électrique,

$$\begin{aligned} \dot{\vec{p}} &= -e\vec{E} \\ \Rightarrow \dot{\vec{k}} &= \frac{\vec{p}}{\hbar} = -\frac{e\vec{E}}{\hbar} \end{aligned}$$

Calculons maintenant la contribution des phonons à  $\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}}$ . En l'absence de perturbations extérieures, et pour des électrons supposés sans interaction, cette distribution vaut

$$f^0(\vec{k}) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)} + 1}$$

où  $\mu$  est le potentiel chimique.

S'il y a un processus de transition avec une probabilité d'aller de  $\vec{k}$  vers  $\vec{k}'$  notée  $W(\vec{k} \rightarrow \vec{k}')$ , le terme de collision est donné par

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}} = \sum_{\vec{k}'} W(\vec{k}' \rightarrow \vec{k}) - \sum_{\vec{k}'} W(\vec{k} \rightarrow \vec{k}')$$

NB : dans ce processus le spin est fixé.

Pour calculer  $W(\vec{k} \rightarrow \vec{k}')$  à partir de l'hamiltonien d'interaction électrons-phonons, on utilise la règle d'or de Fermi, qui stipule qu'au premier ordre dans l'interaction électrons-phonons, la probabilité est donnée par

$$W(i \rightarrow f) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_{e\text{-ph}} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i)$$

Il faut considérer deux processus :

1)  $a_{-\vec{q}}^\dagger(j) c_{\vec{k}'\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}$  : Si l'état initial est caractérisé par les nombres d'occupation  $n_{\vec{q}\sigma} = 0, 1$  pour les électrons et  $N_{\vec{q}j}$  pour les phonons, alors

$$a_{-\vec{q}}^\dagger(j) c_{\vec{k}'\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} |i\rangle = \sqrt{N_{-\vec{q},j} + 1} (1 - n_{\vec{k}'\sigma}) n_{\vec{k}\sigma} |\dots, n_{\vec{k}'\sigma} + 1, \dots, n_{\vec{k}\sigma} - 1, \dots\rangle |\dots, N_{-\vec{q},j} + 1, \dots\rangle$$

La contribution de ce processus à  $W(\vec{k} \rightarrow \vec{k}')$  est donc

$$|M(k, k', q, j)|^2 (N_{-\vec{q}j} + 1) \underbrace{(1 - n_{\vec{k}'\sigma})^2}_{=1 - n_{\vec{k}'\sigma}} \underbrace{n_{\vec{k}\sigma}^2}_{=n_{\vec{k}\sigma}}$$



A température finie, il faut prendre la moyenne thermique de cette expression pour le gaz de phonons (supposé indépendant du gaz de fermions), ce qui revient à remplacer  $N_{-\vec{q},j}$  par le facteur de Bose-Einstein  $N_{-\vec{q},j}^0 = (e^{\beta\hbar\omega_q} - 1)^{-1}$ . Par ailleurs, dans la règle d'or de Fermi, il faut introduire un facteur  $\exp(-\beta E_i)/Z$  et faire la somme sur  $E_i$ , autrement dit la somme sur  $\{n_{\vec{k}\sigma}\}$  avec un facteur  $\exp(-\beta \sum_{\vec{k},\sigma} n_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}})/Z$ . Mais la seule chose qui dépend des  $n_{\vec{k}\sigma}$  est l'expression  $(1 - n_{\vec{k}'\sigma})n_{\vec{k}\sigma}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{1}{Z} \sum_{\{n_{\vec{k},\sigma}\}} e^{-\beta \sum_{\vec{k},\sigma} n_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}}} (1 - n_{\vec{k}'\sigma}) n_{\vec{k}\sigma} &= \underbrace{\langle n_{\vec{k}\sigma} \rangle}_{=f(\vec{k})} - \underbrace{\langle n_{\vec{k}'\sigma} n_{\vec{k}\sigma} \rangle}_{=\langle n_{\vec{k}'\sigma} \rangle \langle n_{\vec{k}\sigma} \rangle \text{ si } \vec{k}' \neq \vec{k}} \\ &= (1 - f(\vec{k}')) f(\vec{k}) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow W_1(\vec{k} \rightarrow \vec{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_j |M(\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}, j)|^2 (N_{-\vec{q},j}^0 + 1) (1 - f(\vec{k}')) f(\vec{k}) \delta(\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega_{-\vec{q},j}).$$

2)  $a_{\vec{q}}(j) c_{\vec{k}',\sigma}^\dagger c_{\vec{k},\sigma}$  :

$$a_{\vec{q}}(j) |\cdots, N_{\vec{q},j}, \cdots\rangle = \sqrt{N_{\vec{q},j}} |\cdots, N_{\vec{q},j} - 1, \cdots\rangle$$

$$\Rightarrow W_2(\vec{k} \rightarrow \vec{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_j |M(\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}, j)|^2 N_{\vec{q},j}^0 (1 - f(\vec{k}')) f(\vec{k}) \delta(\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q},j}).$$

Avec ces résultats, l'expression

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}} = \sum_{\vec{k}'} W(\vec{k}' \rightarrow \vec{k}) - \sum_{\vec{k}'} W(\vec{k} \rightarrow \vec{k}')$$

conduit à un système d'équations différentielles du premier ordre pour les  $f(\vec{k}, t)$ ,  $\vec{k} \in$  première zone de Brillouin.

La solution de ces équations est en général impossible à obtenir de façon analytique vu les éléments de matrice impliqués et les intégrations très complexes. Il est néanmoins possible d'en extraire l'essentiel de la contribution des phonons au transport de la façon suivante.

#### 4.4.1 Linéarisation

On suppose que le champ électrique est faible, et on linéarise les équations autour de  $f^0$  :

$$f(\vec{k}, t) - f^0(\vec{k}) = -\Phi_{\vec{k}} \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}}, \quad \Phi_{\vec{k}} = \text{nouvelle variable}$$

1) Membre de gauche de l'équation de Boltzmann :

$$\begin{aligned}\Rightarrow \vec{k} \cdot \nabla_{\vec{k}} f &\simeq \vec{k} \cdot \nabla_{\vec{k}} f^0 \\ &= -\frac{e}{\hbar} \vec{E} \cdot \left( \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right) \nabla_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}}\end{aligned}$$

Pourquoi néglige-t-on les termes linéaires en  $\Phi_{\vec{k}}$  dans le membre de gauche de l'équation de Boltzmann et pas dans le membre de droite ? Comme  $\Phi_{\vec{k}}$  est d'ordre 1 en  $\vec{E}$ , ces termes sont d'ordre 2, donc d'ordre supérieur au terme  $\vec{E} \cdot \nabla_{\vec{k}} f^0$  et aux termes linéaires en  $\Phi_{\vec{k}}$  du membre de droite.

Si la surface de Fermi est à peu près sphérique, on a

$$\begin{aligned}\epsilon_k &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow \nabla_k \epsilon_k = \frac{\hbar^2 \vec{k}}{m} \\ \Rightarrow \vec{k} \cdot \nabla_{\vec{k}} f &\simeq -\frac{e\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{E} \left( \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right)\end{aligned}$$

2) Membre de droite de l'équation de Boltzmann :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}} = 0$$

pour la distribution d'équilibre  $f^0$ . On sait que cela doit être le cas puisqu'en l'absence de champ extérieur il n'y a pas d'autre terme dans l'équation de Boltzmann. D'après les expressions de  $W$ , cela peut se vérifier directement. Considérons par exemple

$$W_1(\vec{k}' \rightarrow \vec{k}) - W_2(\vec{k} \rightarrow \vec{k}')$$

Ce terme fait intervenir l'expression

$$\left[ (N_{\vec{q}}^0 + 1)(1 - f^0(\vec{k}))f^0(\vec{k}') - N_{\vec{q}}^0(1 - f^0(\vec{k}'))f^0(\vec{k}) \right] \delta(\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}})$$

Or

$$\begin{aligned}N_{\vec{q}}^0 &= \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{\vec{q}}} - 1} \\ \Rightarrow N_{\vec{q}}^0 + 1 &= \frac{e^{\beta\hbar\omega_{\vec{q}}}}{e^{\beta\hbar\omega_{\vec{q}}} - 1} = e^{\beta\hbar\omega_{\vec{q}}} N_{\vec{q}}^0\end{aligned}$$

Par ailleurs, avec la conservation de l'énergie, on a

$$\epsilon_{\vec{k}'} = \epsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega_{\vec{q}}$$

Si on prend la distribution  $f^0$ , il vient

$$N_{\vec{q}}^0 \delta(\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) (e^{\beta\hbar\omega_{\vec{q}}}(1 - f^0(\epsilon_{\vec{k}}))f^0(\epsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega_{\vec{q}}) - (1 - f^0(\epsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega_{\vec{q}}))f^0(\epsilon_{\vec{k}}))$$

Le terme entre parenthèses s'écrit

$$e^{\beta\hbar\omega_{\vec{q}}}\frac{-e^{\beta(\epsilon_{\vec{k}}-\mu)}}{e^{\beta(\epsilon_{\vec{k}}-\mu)}+1}\frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\vec{k}}+\hbar\omega_{\vec{q}}-\mu)}+1}-\frac{-e^{\beta(\epsilon_{\vec{k}}+\hbar\omega_{\vec{q}}-\mu)}}{e^{\beta(\epsilon_{\vec{k}}+\hbar\omega_{\vec{q}}-\mu)}+1}\frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\vec{k}}-\mu)}+1}=0$$

Le terme d'ordre 0 dans  $\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{coll}}$  est donc bien égal à 0. Calculons le terme linéaire dans les  $\Phi_{\vec{k}}$ . Pour cela, on remarque d'abord que

$$\begin{aligned}\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} &= \frac{\partial}{\partial \epsilon_{\vec{k}}}\frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\vec{k}}-\mu)}+1} \\ &= \frac{-\beta e^{\beta(\epsilon_{\vec{k}}-\mu)}}{(e^{\beta(\epsilon_{\vec{k}}-\mu)}+1)^2} \\ &= \frac{-\beta e^{\beta(\epsilon_{\vec{k}}-\mu)}+1-1}{(e^{\beta(\epsilon_{\vec{k}}-\mu)}+1)^2} \\ &= -\beta(1-f^0(\vec{k}))f^0(\vec{k}) \\ \Rightarrow f(\vec{k}) &= f^0(\vec{k}) + \frac{1}{k_B T}\Phi_{\vec{k}}(1-f^0(\vec{k}))f^0(\vec{k})\end{aligned}$$

Le terme  $W_1(\vec{k}' \rightarrow \vec{k}) - W_2(\vec{k} \rightarrow \vec{k}')$  fait intervenir l'expression

$$\left[ (N_{\vec{q}}^0 + 1)(1 - f^0(\vec{k}))f^0(\vec{k}') - N_{\vec{q}}^0(1 - f^0(\vec{k}'))f^0(\vec{k}) \right] \delta(\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}})$$

Or nous avons vu que

$$N_{\vec{q}}^0 + 1 = N_{\vec{q}}^0 e^{\beta\hbar\omega_{\vec{q}}}$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned}&\frac{N_{\vec{q}}^0}{k_B T} \left[ e^{\beta\hbar\omega_{\vec{q}}} \left\{ (1 - f^0(\vec{k}))\Phi_{\vec{k}'}f^0(\vec{k}')(1 - f^0(\vec{k}')) - f^0(\vec{k}')\Phi_{\vec{k}}f^0(\vec{k})(1 - f^0(\vec{k})) \right\} \right. \\ &\quad \left. - (1 - f^0(\vec{k}'))\Phi_{\vec{k}}f^0(\vec{k})(1 - f^0(\vec{k})) + f^0(\vec{k})\Phi_{\vec{k}'}f^0(\vec{k}')(1 - f^0(\vec{k}')) \right] \\ &\quad \times \delta(\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}})\end{aligned}$$

Par ailleurs, nous avons vu que

$$e^{\beta\hbar\omega_{\vec{q}}}(1 - f^0(\vec{k}))f^0(\vec{k}')\delta(\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) = (1 - f^0(\vec{k}'))f^0(\vec{k})\delta(\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}})$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned}&\frac{N_{\vec{q}}^0}{k_B T} \left[ \left\{ (1 - f^0(\vec{k}'))f^0(\vec{k})(1 - f^0(\vec{k}'))\Phi_{\vec{k}'} - (1 - f^0(\vec{k}'))f^0(\vec{k})^2\Phi_{\vec{k}} \right\} \right. \\ &\quad \left. - (1 - f^0(\vec{k}'))f^0(\vec{k})(1 - f^0(\vec{k}))\Phi_{\vec{k}} + (1 - f^0(\vec{k}'))f^0(\vec{k})f^0(\vec{k}')\Phi_{\vec{k}'} \right] \\ &\quad \times \delta(\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) \\ &= \frac{N_{\vec{q}}^0}{k_B T} \left[ \Phi_{\vec{k}'}(1 - f^0(\vec{k}'))f^0(\vec{k}) - \Phi_{\vec{k}}(1 - f^0(\vec{k}'))f^0(\vec{k}) \right] \delta(\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) \\ &= \frac{N_{\vec{q}}^0}{k_B T} (1 - f^0(\vec{k}'))f^0(\vec{k}) (\Phi_{\vec{k}'} - \Phi_{\vec{k}}) \delta(\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}})\end{aligned}$$

⇒

$$\left. \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial t} \right|_{\text{coll}} = \frac{2\pi}{\hbar k_B T} \left\{ \sum_{\vec{k}', j} |M(\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}, j)|^2 N_{\vec{q}}^0 (1 - f^0(\vec{k}')) f^0(\vec{k}) (\Phi_{\vec{k}'} - \Phi_{\vec{k}}) \delta(\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) \right. \\ \left. - \sum_{\vec{k}', j} |M(\vec{k}', \vec{k}, \vec{q}, j)|^2 N_{\vec{q}}^0 (1 - f^0(\vec{k})) f^0(\vec{k}') (\Phi_{\vec{k}} - \Phi_{\vec{k}'}) \delta(\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega_{\vec{q}}) \right\}.$$

#### 4.4.2 Phonons acoustiques et processus normaux

Si on se limite aux petits vecteurs d'onde et aux modes acoustiques, seuls les modes longitudinaux contribuent. Si on désigne par  $\omega_{\vec{q}}$  la fréquence du mode longitudinal, et si on néglige la dépendance en  $\vec{q}$  de  $V_{\vec{q}}$  (c'est légitime pour  $\vec{q}$  petit du fait de l'écrantage),  $|M(\vec{k}', \vec{k}, \vec{q}, j)|^2$  est nul pour les modes transverses et proportionnel à  $q^2/\omega(q)$  pour le mode longitudinal. Le terme de collision peut alors s'écrire

$$\left. \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial t} \right|_{\text{coll}} = \frac{C}{k_B T} \int \frac{q^2}{\omega_{\vec{q}}} N_{\vec{q}}^0 \left\{ (1 - f^0(\vec{k} + \vec{q})) f^0(\vec{k}) \delta(\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) \right. \\ \left. + (1 - f^0(\vec{k})) f^0(\vec{k} + \vec{q}) \delta(\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega_{\vec{q}}) \right\} (\Phi_{\vec{k} + \vec{q}} - \Phi_{\vec{k}}) d^3q.$$

Cette expression est de la forme

$$\left. \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial t} \right|_{\text{coll}} = \frac{1}{k_B T} \sum_{\vec{k}'} (\Phi_{\vec{k}'} - \Phi_{\vec{k}}) P(\vec{k}, \vec{k}').$$

Comme à cet ordre tous les mécanismes de diffusion conduisent à une expression de ce type, nous allons discuter tout ce qui peut l'être en termes de  $P(\vec{k}, \vec{k}')$ , et nous reviendrons à l'expression de  $P(\vec{k}, \vec{k}')$  pour évaluer la dépendance en température de la conductivité due aux phonons. Finalement, l'équation de Boltzmann s'écrit

$$\frac{e\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{E} \left( \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right) = \frac{1}{k_B T} \sum_{\vec{k}'} (\Phi_{\vec{k}} - \Phi_{\vec{k}'}) P(\vec{k}, \vec{k}')$$

Par ailleurs, le courant s'écrit

$$\vec{j} = - \underbrace{2}_{\text{spin}} e \sum_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} (f(\vec{k}) - f^0(\vec{k})) \\ \simeq 2e \sum_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \Phi_{\vec{k}} \left( \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right), \quad \vec{v}_{\vec{k}} = \frac{\hbar \vec{k}}{m}$$

L'équation de Boltzmann permet en principe de calculer  $\Phi_{\vec{k}}$  en fonction de  $\vec{E}$ , et l'expression du courant permet de calculer  $\vec{j}$  en fonction de  $\vec{E}$ . La relation doit être linéaire et s'écrit en général

$$\vec{j} = \bar{\sigma} \vec{E}, \quad \bar{\sigma} = \text{tenseur de conductivité}$$

### 4.4.3 L'approximation du temps de relaxation

Dans un système isotrope, on peut supposer que la relation entre  $\Phi_{\vec{k}}$  et  $\vec{E}$  s'écrit

$$\Phi_{\vec{k}} = -e \left( \frac{\hbar \vec{k}}{m} \cdot \vec{E} \right) \tau(\epsilon_{\vec{k}})$$

La fonction  $\tau(\epsilon_{\vec{k}})$  est la nouvelle inconnue.

**Expression de  $\sigma$  en fonction de  $\tau(\epsilon_{\vec{k}})$  :** Par ailleurs, si le système est isotrope,  $\bar{\sigma} = \sigma \mathbb{1}$ , soit  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ . Mais

$$\begin{aligned} \vec{j} &\simeq -2e \sum_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} e \left( \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \vec{E} \right) \tau(\epsilon_{\vec{k}}) \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \\ &= -2e^2 \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{\vec{k}} \vec{k} \left( \vec{k} \cdot \vec{E} \right) \tau(\epsilon_{\vec{k}}) \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \\ \Rightarrow \vec{j} \cdot \vec{E} &= -2e^2 \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{\vec{k}} \left( \vec{k} \cdot \vec{E} \right)^2 \tau(\epsilon_{\vec{k}}) \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \end{aligned}$$

L'intégrale angulaire donne

$$\int_0^\pi \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta = - \int_1^{-1} u^2 du = [u^3]_{-1}^1 = \frac{2}{3}$$

Mais

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta &= [\cos(\theta)]_0^\pi = 2 \\ \Rightarrow \sigma &= -\frac{2e^2}{3} \sum_{\vec{k}} (\vec{v}_{\vec{k}} \cdot \vec{v}_{\vec{k}}) \tau(\epsilon_{\vec{k}}) \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \end{aligned}$$

**Calcul de  $\tau(\epsilon_{\vec{k}})$  :** L'équation de Boltzmann écrite en terme de  $\tau(\epsilon_{\vec{k}})$  s'écrit

$$e \frac{\hbar \vec{k}}{m} \cdot \vec{E} \left( \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \right) = -\frac{e}{k_B T} \sum_{\vec{k}'} \left( \frac{\hbar \vec{k}}{m} \cdot \vec{E} \tau(\epsilon_{\vec{k}}) - \frac{\hbar \vec{k}'}{m} \cdot \vec{E} \tau(\epsilon_{\vec{k}'}) \right) P(\vec{k}, \vec{k}')$$

soit

$$\frac{1}{\tau(\epsilon_{\vec{k}})} \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} = -\frac{1}{k_B T} \sum_{\vec{k}'} \left( 1 - \frac{\vec{k}' \cdot \vec{E} \tau(\epsilon_{\vec{k}'})}{\vec{k} \cdot \vec{E} \tau(\epsilon_{\vec{k}})} \right) P(\vec{k}, \vec{k}')$$

Mais comme cette formule doit être indépendante de la direction de  $\vec{k}$ , on peut choisir  $\vec{k} \parallel \vec{E}$ . Par ailleurs, si on suppose que  $\tau$  ne dépend pas beaucoup de  $\epsilon$  (à vérifier), on trouve :

$$\frac{1}{\tau(\epsilon_{\vec{k}})} \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} = -\frac{1}{k_B T} \sum_{\vec{k}'} \left( 1 - \cos(\theta_{\vec{k}, \vec{k}'})) P(\vec{k}, \vec{k}') \right)$$

**Modèle de “Drude” :** Si on suppose  $\tau(\epsilon_{\vec{k}}) = \tau$ , on a par ailleurs

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{2e^2\tau}{3} \sum_{\vec{k}} \underbrace{\frac{\hbar^2 k^2}{m^2}}_{=\frac{2\epsilon}{m}} \underbrace{\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}}\right)}_{=\delta(\epsilon - \epsilon_F)} \\ &= \frac{2e^2\tau}{3m} \int dE \underbrace{g(E)}_{=2\sum_k} E \delta(E - E_F) \\ &= \frac{2e^2\tau}{3m} \underbrace{E_F g(E_F)}_{\frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_F^{3/2}}\end{aligned}$$

Mais

$$\begin{aligned}E_F &= \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad n = \text{densité d'électrons} \\ &\Rightarrow E_F g(E_F) = \frac{3}{2} n \\ &\Rightarrow \sigma = \frac{ne^2\tau}{m}.\end{aligned}$$

$\tau$  est donc assimilable au temps de relaxation introduit dans le modèle de Drude.

Au niveau de Fermi, on a par ailleurs :

$$\begin{aligned}\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon} &= -\beta \frac{e^{\beta(\epsilon - \mu)}}{(e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1)^2} = -\frac{1}{4k_B T}, \quad \text{quand } \epsilon = \mu \\ &\Rightarrow \frac{1}{\tau} = 4 \sum_{\vec{k}'} \left(1 - \cos(\theta_{\vec{k}, \vec{k}'})\right) P(\vec{k}, \vec{k}')$$

Le temps de relaxation est donc inversement proportionnel à la somme de toutes les probabilités de diffusion pondérée par un facteur géométrique. Les processus de diffusion vers l'avant ( $\theta_{\vec{k}, \vec{k}'} = 0$ ) ne contribuent pas.

#### 4.4.4 Haute température

D'après ce que nous avons vu précédemment,

$$\begin{aligned}P(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}) &= C \frac{q^2}{\omega_{\vec{q}} e^{\beta\hbar\omega_{\vec{q}}} - 1} \left\{ (1 - f^0(\vec{k} + \vec{q})) f^0(\vec{k}) \delta(\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) \right. \\ &\quad \left. + (1 - f^0(\vec{k})) f^0(\vec{k} + \vec{q}) \delta(\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega_{\vec{q}}) \right\}\end{aligned}$$

Si  $T$  est beaucoup plus grand que les fréquences typiques des phonons acoustiques, on a

$$e^{\beta\hbar\omega_{\vec{q}}} - 1 \simeq \beta\hbar\omega_{\vec{q}} \propto \frac{q}{k_B T}$$

$$\Rightarrow P(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}) \propto k_B T \left\{ (1 - f^0(\vec{k} + \vec{q})) f^0(\vec{k}) \delta(\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) \right. \\ \left. + (1 - f^0(\vec{k})) f^0(\vec{k} + \vec{q}) \delta(\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega_{\vec{q}}) \right\}$$

Par ailleurs,  $\epsilon_{\vec{k}} = \epsilon_F \Rightarrow f^0(\vec{k}) = 1/2$ . De plus  $|\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}}| \simeq \hbar\omega_{\vec{q}} \ll T \Rightarrow f^0(\vec{k} + \vec{q}) = 1/2$ .

$$\Rightarrow \frac{1}{\tau} \propto k_B T \sum_{\vec{q}} \left( 1 - \cos(\theta_{\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}}) \right) \left\{ \delta(\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) + \delta(\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega_{\vec{q}}) \right\} \\ \propto k_B T \\ \Rightarrow \sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \propto \frac{1}{T} \text{ et } \rho \propto T$$

Cette loi est bien vérifiée expérimentalement.

#### 4.4.5 Basse température

$$\frac{1}{\tau} \propto \int d^3q \frac{q^2}{\omega_{\vec{q}} e^{\beta\hbar\omega_{\vec{q}}} - 1} \left( 1 - \cos(\theta_{\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}}) \right) \left\{ (1 - f^0(\vec{k} + \vec{q})) f^0(\vec{k}) \delta(\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) \right. \\ \left. + (1 - f^0(\vec{k})) f^0(\vec{k} + \vec{q}) \delta(\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega_{\vec{q}}) \right\}$$

Mais  $(e^{\beta\hbar\omega_{\vec{q}}} - 1)^{-1}$  est très petit sauf si  $\omega_{\vec{q}} \ll T$ , on se limite donc à  $\omega_{\vec{q}} \ll T$ . Avec  $\omega_{\vec{q}} \sim q$  cela limite aux petites valeurs de  $\vec{q}$ . Dans ce cas  $|\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}}| \ll T \Rightarrow f^0(\vec{k} + \vec{q}) \simeq f^0(\vec{k}) = 1/2$

$$\Rightarrow \frac{1}{\tau} \propto \int d^3q \frac{q^2}{\omega_{\vec{q}} e^{\beta\hbar\omega_{\vec{q}}} - 1} \left( 1 - \cos(\theta_{\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}}) \right) \left\{ \delta(\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) + \delta(\epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega_{\vec{q}}) \right\}$$

Par ailleurs,  $\vec{k} \cdot (\vec{k} + \vec{q}) = k|\vec{k} + \vec{q}| \cos \theta_{\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}}$

$$\Rightarrow 1 - \cos(\theta_{\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}}) = 1 - \frac{\vec{k} \cdot (\vec{k} + \vec{q})}{k|\vec{k} + \vec{q}|} = 1 - \frac{k^2 + kq \cos \theta_{\vec{k}, \vec{q}}}{k\sqrt{k^2 + q^2 + 2kq \cos \theta_{\vec{k}, \vec{q}}}} \\ = 1 - \frac{1 + \frac{q}{k} \cos \theta_{\vec{k}, \vec{q}}}{\sqrt{1 + \frac{q^2}{k^2} + 2\frac{q}{k} \cos \theta_{\vec{k}, \vec{q}}}} \\ \simeq 1 - \left( 1 + \frac{q}{k} \cos \theta_{\vec{k}, \vec{q}} \right) \left( 1 - \frac{q^2}{2k^2} - \frac{q}{k} \cos \theta_{\vec{k}, \vec{q}} \right), \quad \text{si } q/k \text{ petit} \\ \Rightarrow 1 - \cos(\theta_{\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}}) \simeq \frac{q^2}{k^2} \left( \cos^2 \theta_{\vec{k}, \vec{q}} + \frac{1}{2} \right)$$

En utilisant

$$\int d^3q = 2\pi \int_0^{q_D} dq q^2 \int d \cos \theta_{\vec{k}, \vec{q}}$$

on obtient

$$\frac{1}{\tau} \propto \int_0^{q_D} dq \frac{q^5}{e^{\beta \hbar c q} - 1} \int d \cos \theta_{\vec{k}, \vec{q}} \left( \cos^2 \theta_{\vec{k}, \vec{q}} + \frac{1}{2} \right) \left\{ \delta(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar \omega_{\vec{q}}) + \delta(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} + \hbar \omega_{\vec{q}}) \right\}$$

La condition de conservation de l'énergie fixe l'angle

$$\delta(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}} \pm \hbar c k) = \frac{m}{\hbar^2 k q} \delta(\cos \theta_{\vec{k}, \vec{q}} + \frac{q}{2k} \pm \frac{mc}{\hbar k})$$

Mais,  $q/k$  est très petit et, typiquement,

$$\frac{mc}{\hbar k} \sim \frac{10^{-27} \text{g} \times 3 \times 10^4 \text{cm/s}}{6 \times 10^{-27} \text{g cm}^2/\text{s} \times 10^{10} \text{cm}^{-1}} \sim 10^{-6}$$

est aussi très petit. C'est-à-dire que  $\theta_{\vec{k}, \vec{q}} \ll 1$  et on peut remplacer  $\cos^2 \theta_{\vec{k}, \vec{q}} + \frac{1}{2} \simeq \frac{1}{2}$ .  
Donc,

$$\frac{1}{\tau} \propto \int_0^{q_D} dq \frac{q^4}{e^{\beta \hbar c q} - 1}$$

On pose  $u = \hbar \beta c q$

$$\Rightarrow \frac{1}{\tau} \propto \frac{1}{\beta^5} \int_0^{\Theta_D/T} du \frac{u^4}{e^u - 1}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\tau} \propto T^5 \quad (\text{pour } \Theta_D/T \gg 1), \quad (\text{Bloch-Grüneisen, très bien vérifié})$$

#### 4.4.6 Remarques

Ces dépendances en température sont confirmées par des calculs qui vont au-delà de l'approximation du temps de relaxation.

Ces calculs supposent que les phonons sont à l'équilibre. Or, on peut montrer que les processus normaux de collision électron-phonons ne permettent pas au gaz de phonons d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Seuls les processus Umklapp, ou les collisions phonon-phonon dues aux termes anharmoniques, permettent au gaz de phonons d'atteindre l'équilibre. Ces conditions justifient l'hypothèse que les phonons sont à l'équilibre tant que la température n'est pas trop basse. Si la température est très basse, le temps de relaxation des phonons devient plus grand que celui que nous avons calculé, et l'hypothèse de départ n'est plus valable. On s'attend donc à trouver une autre dépendance en température due aux collisions électrons-phonons. En réalité, la résistivité à basse température est contrôlée par d'autres processus de diffusion, sur les impuretés si le système n'est pas très propre ( $\rightarrow \rho(T=0) > 0$ ), ou par les collisions électron-électron dues à la répulsion coulombienne ( $\rho_{e-e} \propto T^2$ ). Dans le domaine où les collisions électron-phonon dominent, la loi en  $T^5$  est bien vérifiée.



## 4.5 L'interaction effective électron-électron :

L'une des conséquences de cette interaction est une contribution importante à la résistivité. Cela suppose que les électrons peuvent être décrits par la distribution de Fermi-Dirac, autrement dit en supposant qu'on a essentiellement des électrons libres.

Mais les ions sont des particules chargées, et l'interaction électron-électron doit être modifiée par leurs vibrations. Le calcul de l'interaction effective électron-électron en présence de phonons peut être fait de deux points de vue équivalents :

- Les phonons contribuent à la fonction diélectrique, ce qui provoque une modification de l'interaction électron-électron.
- Les électrons interagissent via l'échange de phonons virtuels.

Nous allons faire le calcul en adoptant le second point de vue.

Le point de départ est le Hamiltonien d'interaction électron-phonon :

$$H = \sum_{\vec{k}, \vec{q}, \sigma} M_{\vec{q}} \left[ a_{-\vec{q}}^+ + a_{\vec{q}} \right] c_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^+ c_{\vec{k}, \sigma}$$

où pour simplifier nous ne considérons qu'une branche de phonon, et où nous nous limitons aux processus normaux (hypothèse justifiée à la fin du calcul). On suppose par ailleurs que les électrons sont décrits par un Hamiltonien du type :

$$H_{el} = \sum_{\vec{k}, \sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \sigma}^+ c_{\vec{k}, \sigma}$$

et que les phonons sont décrits par le Hamiltonien

$$H_{ph} = \sum_{\vec{q}} \hbar \omega_{\vec{q}} \left( a_{\vec{q}}^+ a_{\vec{q}} + \frac{1}{2} \right)$$

Si les éléments de matrice  $M_{\vec{q}}$  sont petits, le gaz d'électrons sera essentiellement décrit par  $H_0 = H_{el} + H_{ph}$  plus une petite correction. Autrement dit, il doit être possible a priori de trouver un hamiltonien effectif qui se ramène à  $H_0$  quand les couplages  $M_{\vec{q}}$  tendent vers 0. Ceci rappelle le calcul fait pour les isolants de Mott, où la théorie des perturbations dégénérées nous a conduit au modèle de Heisenberg avec une constante de couplage  $J = \frac{4t^2}{U}$  d'ordre 2 dans le terme cinétique.

Dans le cas présent, le point de départ n'est pas dégénéré, et il faut recourir à une autre technique pour établir la forme de l'hamiltonien effectif.

Par définition, un hamiltonien effectif est un hamiltonien qui doit avoir le même spectre de valeurs propres que l'hamiltonien original. Or il existe une façon systématique de générer des hamiltoniens ayant les mêmes valeurs propres qu'un hamiltonien donné connue sous le nom de transformation canonique.

Transformation canonique :

Une transformation canonique est une transformation unitaire du Hamiltonien et des vecteurs de l'espace de Hilbert qui ne modifie pas le spectre :

$$\begin{aligned}\hat{H} &\rightarrow U\hat{H}U^{-1} \\ |\Psi\rangle &\rightarrow U|\Psi\rangle\end{aligned}$$

avec  $U^+ = U^{-1}$ .

Les propriétés suivantes sont alors vérifiées :

1. Le nouvel hamiltonien est hermitique. En effet,  $(U\hat{H}U^{-1})^+ = (U^{-1})^+\hat{H}U^+ = U\hat{H}U^{-1}$  CQFD
2. Si  $|\Psi\rangle$  est état propre de  $\hat{H}$  avec la valeur propre  $E$ , alors  $U|\Psi\rangle$  est état propre de  $U\hat{H}U^{-1}$  avec la même valeur propre. En effet,  $U\hat{H}U^{-1}U|\Psi\rangle = U\hat{H}|\Psi\rangle = UE|\Psi\rangle = EU|\Psi\rangle$ .

La propriété  $U^+ = U^{-1}$  est satisfaite par les opérateurs de la forme :

$$U = e^{iS}$$

si  $S$  est hermitienne. En effet,

$$U^+ = (e^{iS})^+ = e^{-iS^+} = e^{-iS} = (e^{iS})^{-1}$$

Le transformé de l'hamiltonien peut s'écrire comme un développement à base de commutateurs :

$$\begin{aligned}e^{iS}\hat{H}e^{-iS} &= \hat{H} + i[S, \hat{H}] + \frac{i^2}{2!}[S, [S, \hat{H}]] + \dots \\ &= \hat{H} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n}{n!}[S, [S, \dots [S, \hat{H}]]]\end{aligned}$$

Démonstration :

On définit l'opérateur  $\hat{H}(\lambda)$  par :

$$\hat{H}(\lambda) \equiv e^{i\lambda S}\hat{H}e^{-i\lambda S}$$

Alors

$$\begin{aligned}\frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} &= iSe^{i\lambda S}\hat{H}e^{-i\lambda S} + e^{i\lambda S}\hat{H}(-iS)e^{-i\lambda S} \\ &= i[S, \hat{H}(\lambda)] \\ \frac{d^2\hat{H}(\lambda)}{d\lambda^2} &= i[S, \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda}] = i^2[S, [S, \hat{H}(\lambda)]]\end{aligned}$$

Si  $\hat{H}(\lambda)$  possède un développement en puissances de  $\lambda$ , il s'écrit donc :

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H} + i\lambda[S, \hat{H}(0)] + \frac{i^2}{2!}\lambda^2[S, [S, \hat{H}(0)]] + \dots$$

En appliquant cette formule à  $\lambda = 1$ , et vu que  $\hat{H}(0) = \hat{H}$ , on trouve le développement cherché.

Revenons au problème initial. On cherche une description du gaz d'électrons en interaction avec les phonons qui ne contienne plus de terme d'ordre 1 en  $M_{\vec{q}}$ , et qui contienne des termes purement électroniques d'ordre 2.

D'après le développement à l'ordre 2 :

$$\tilde{H} = H + i[S, H] - \frac{1}{2!}[S, [S, H]]$$

une condition nécessaire est que S satisfasse les deux critères suivants :

- Il est d'ordre 1 en  $M_{\vec{q}}$
- Il est tel que  $[S, H]$  annule  $H_{el-ph}$  au premier ordre.

Pour trouver la solution de

$$i[S, H_{el} + H_{ph}] = -H_{el-ph}$$

commençons par calculer le commutateur d'un terme de  $H_{el-ph}$  avec  $H_{el} + H_{ph}$ .

$$\begin{aligned} [a_{-\vec{q}}^+ c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}}^-, c_l^+ c_l] &= a_{-\vec{q}}^+ [c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}}^-, c_l^+ c_l] \\ &= a_{-\vec{q}}^+ \left\{ \delta_{\vec{k},l} (c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}}^+ c_{\vec{k}}^+ c_{\vec{k}}^- - c_{\vec{k}}^+ c_{\vec{k}}^- c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}}^-) \right. \\ &\quad \left. + \delta_{\vec{k}+\vec{q},l} (c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}}^- c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}+\vec{q}}^- - c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}+\vec{q}}^- c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}}^-) \right\} \\ &= a_{-\vec{q}}^+ \left\{ \delta_{\vec{k},l} c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}}^+ c_{\vec{k}}^- - \delta_{\vec{k}+\vec{q},l} c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}}^- \right\} \\ \Rightarrow [a_{-\vec{q}}^+ c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}}^-, H_{el}] &= a_{-\vec{q}}^+ (\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}}) c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}}^- \end{aligned}$$

De même,

$$[a_{\vec{q}} c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}}^-, H_{el}] = a_{\vec{q}} (\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}}) c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}}^-$$

Par ailleurs,

$$\begin{aligned} [a_{-\vec{q}}^+, a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}] &= -\delta_{\vec{k},-\vec{q}} a_{-\vec{q}}^+ \\ \Rightarrow [a_{-\vec{q}}^+, H_{ph}] &= -\hbar\omega_{-\vec{q}} a_{-\vec{q}}^+ \end{aligned}$$

De même,

$$\begin{aligned} [a_{\vec{q}}, a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}] &= \delta_{\vec{k},\vec{q}} a_{\vec{q}} \\ \Rightarrow [a_{\vec{q}}, H_{ph}] &= \hbar\omega_{\vec{q}} a_{\vec{q}} \end{aligned}$$

Finalement,

$$[a_{-\vec{q}}^+ c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}}^-, H_{el} + H_{ph}] = (\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \hbar\omega_{\vec{q}}) a_{-\vec{q}}^+ c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}}^-$$

$$[a_{\vec{q}}^+ c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}}^-, H_{el} + H_{ph}] = (\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} + \hbar\omega_{\vec{q}}) a_{\vec{q}}^+ c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}}^-$$

La solution de l'équation

$$[S, H_{el} + H_{ph}] = iH_{el-ph}$$

s'écrit donc

$$\begin{aligned} S &= i \sum_{\vec{k}, \vec{q}, \sigma} \frac{M_{\vec{q}}}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \hbar\omega_{\vec{q}}} a_{-\vec{q}}^+ c_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^+ c_{\vec{k}, \sigma}^- \\ &+ i \sum_{\vec{k}, \vec{q}, \sigma} \frac{M_{\vec{q}}}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} + \hbar\omega_{\vec{q}}} a_{\vec{q}}^+ c_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^+ c_{\vec{k}, \sigma}^- \end{aligned}$$

(on a rajouté le spin à la fin du calcul).

L'opérateur  $S$  satisfait les deux conditions recherchées. Les premiers termes en  $M_{\vec{q}}$  sont alors d'ordre 2. Ils sont donnés par :

$$\begin{aligned} i [S, H_{el-ph}] &- \frac{1}{2} [S, \underbrace{[S, H_{el} + H_{ph}]}_{iH_{el-ph}}] \\ &= \frac{i}{2} [S, H_{el-ph}] = \frac{1}{2} [H_{el-ph}, \frac{S}{i}] \end{aligned}$$

Il nous reste donc à calculer le commutateur  $[S, H_{el-ph}]$ . D'après la forme de  $S$  et de  $H_{el-ph}$ , le terme générique de ce commutateur s'écrit :

$$a_{\pm\vec{q}}^{(+)} a_{\pm\vec{q}}^{(+)} c_{\vec{k}'+\vec{q}, \sigma'}^+ c_{\vec{k}', \sigma'}^+ c_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^+ c_{\vec{k}, \sigma}^-$$

Comme notre objectif est de déterminer l'interaction effective entre électrons, nous n'allons garder que les termes qui ne font intervenir que des opérateurs fermioniques. Les autres termes ont une valeur moyenne nulle dans le vide de phonons et ne contribuent pas à la limite  $T \rightarrow 0$ .

Ecrivons

$$\begin{aligned} H_{el-ph} &= \sum_{\vec{k}_1, \vec{q}_1, \sigma_1} M_{\vec{q}_1} a_{-\vec{q}_1}^+ c_{\vec{k}_1+\vec{q}_1, \sigma_1}^+ c_{\vec{k}_1, \sigma_1}^- \\ &+ \sum_{\vec{k}_1, \vec{q}_1, \sigma_1} M_{\vec{q}_1} a_{\vec{q}_1}^+ c_{\vec{k}_1+\vec{q}_1, \sigma_1}^+ c_{\vec{k}_1, \sigma_1}^- \\ \frac{S}{i} &= \sum_{\vec{k}_2, \vec{q}_2, \sigma_2} \frac{M_{\vec{q}_2}}{\epsilon_{\vec{k}_2} - \epsilon_{\vec{k}_2+\vec{q}_2} - \hbar\omega_{\vec{q}_2}} a_{-\vec{q}_2}^+ c_{\vec{k}_2+\vec{q}_2, \sigma_2}^+ c_{\vec{k}_2, \sigma_2}^- \\ &+ \sum_{\vec{k}_2, \vec{q}_2, \sigma_2} \frac{M_{\vec{q}_2}}{\epsilon_{\vec{k}_2} - \epsilon_{\vec{k}_2+\vec{q}_2} + \hbar\omega_{\vec{q}_2}} a_{\vec{q}_2}^+ c_{\vec{k}_2+\vec{q}_2, \sigma_2}^+ c_{\vec{k}_2, \sigma_2}^- \end{aligned}$$

Deux termes vont conduire à une expression qui ne dépend pas de  $(a^+, a)$  :

$$\begin{aligned}
& [a_{-\vec{q}_1}^+ c_{\vec{k}_1+\vec{q}_1,\sigma_1}^+ c_{\vec{k}_1,\sigma_1}^-, a_{-\vec{q}_1} c_{\vec{k}_2-\vec{q}_1,\sigma_2}^+ c_{\vec{k}_2,\sigma_2}^-] \\
= & a_{-\vec{q}_1}^+ a_{-\vec{q}_1} c_{\vec{k}_1+\vec{q}_1,\sigma_1}^+ c_{\vec{k}_1,\sigma_1}^- c_{\vec{k}_2-\vec{q}_1,\sigma_2}^+ c_{\vec{k}_2,\sigma_2}^- \\
- & \underbrace{a_{-\vec{q}_1} a_{-\vec{q}_1}^+}_{1+a_{-\vec{q}_1}^+ a_{-\vec{q}_1}} c_{\vec{k}_2-\vec{q}_1,\sigma_2}^+ c_{\vec{k}_2,\sigma_2}^- c_{\vec{k}_1+\vec{q}_1,\sigma_1}^+ c_{\vec{k}_1,\sigma_1}^- \\
= & a_{-\vec{q}_1}^+ a_{-\vec{q}_1} [c_{\vec{k}_1+\vec{q}_1,\sigma_1}^+ c_{\vec{k}_1,\sigma_1}^-, c_{\vec{k}_2-\vec{q}_1,\sigma_2}^+ c_{\vec{k}_2,\sigma_2}^-] - c_{\vec{k}_2-\vec{q}_1,\sigma_2}^+ c_{\vec{k}_2,\sigma_2}^- c_{\vec{k}_1+\vec{q}_1,\sigma_1}^+ c_{\vec{k}_1,\sigma_1}^-
\end{aligned}$$

De même,

$$\begin{aligned}
& [a_{\vec{q}_1} c_{\vec{k}_1+\vec{q}_1,\sigma_1}^+ c_{\vec{k}_1,\sigma_1}^-, a_{\vec{q}_1}^+ c_{\vec{k}_2-\vec{q}_1,\sigma_2}^+ c_{\vec{k}_2,\sigma_2}^-] \\
= & a_{\vec{q}_1}^+ a_{\vec{q}_1} [c_{\vec{k}_1+\vec{q}_1,\sigma_1}^+ c_{\vec{k}_1,\sigma_1}^-, c_{\vec{k}_2-\vec{q}_1,\sigma_2}^+ c_{\vec{k}_2,\sigma_2}^-] + c_{\vec{k}_1+\vec{q}_1,\sigma_1}^+ c_{\vec{k}_1,\sigma_1}^- c_{\vec{k}_2-\vec{q}_1,\sigma_2}^+ c_{\vec{k}_2,\sigma_2}^- \\
\Rightarrow H_{eff}^{(2)} = & \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{q}, \sigma_1, \sigma_2} \left( \frac{M_{\vec{q}}^2}{\epsilon_{\vec{k}_2} - \epsilon_{\vec{k}_2-\vec{q}} + \hbar\omega_{\vec{q}}} (-c_{\vec{k}_2-\vec{q},\sigma_2}^+ c_{\vec{k}_2,\sigma_2}^- c_{\vec{k}_1+\vec{q},\sigma_1}^+ c_{\vec{k}_1,\sigma_1}^-) \right. \\
& \left. + \frac{M_{\vec{q}}^2}{\epsilon_{\vec{k}_2} - \epsilon_{\vec{k}_2-\vec{q}} - \hbar\omega_{\vec{q}}} (c_{\vec{k}_1+\vec{q},\sigma_1}^+ c_{\vec{k}_1,\sigma_1}^- c_{\vec{k}_2-\vec{q},\sigma_2}^+ c_{\vec{k}_2,\sigma_2}^-) \right)
\end{aligned}$$

Si on réarrange les opérateurs création et annihilation pour les mettre dans le même ordre (les termes d'ordre  $c^+c$  générés au passage peuvent être inclus dans  $\epsilon_{\vec{k}}$ ), il vient :

$$H_{eff}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{q}, \sigma_1, \sigma_2} V_{\vec{k}_2, \vec{q}} c_{\vec{k}_1+\vec{q},\sigma_1}^+ c_{\vec{k}_1,\sigma_1}^- c_{\vec{k}_2-\vec{q},\sigma_2}^+ c_{\vec{k}_2,\sigma_2}^-$$

avec

$$\begin{aligned}
V_{\vec{k}_2, \vec{q}} &= M_{\vec{q}}^2 \left( \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}_2} - \epsilon_{\vec{k}_2-\vec{q}} - \hbar\omega_{\vec{q}}} - \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}_2} - \epsilon_{\vec{k}_2-\vec{q}} + \hbar\omega_{\vec{q}}} \right) \\
&= M_{\vec{q}}^2 \frac{2\hbar\omega_{\vec{q}}}{(\epsilon_{\vec{k}_2} - \epsilon_{\vec{k}_2-\vec{q}})^2 - (\hbar\omega_{\vec{q}})^2}
\end{aligned}$$

Finalement, l'hamiltonien effectif se met sous la forme :

$$H_{eff}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}, \sigma, \sigma'} V_{\vec{k}, \vec{q}} c_{\vec{k}+\vec{q},\sigma}^+ c_{\vec{k}',\sigma'}^+ c_{\vec{k}',\sigma'}^- c_{\vec{k},\sigma}^-$$

avec

$$V_{\vec{k}, \vec{q}} = M_{\vec{q}}^2 \frac{2\hbar\omega_{\vec{q}}}{(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}})^2 - (\hbar\omega_{\vec{q}})^2}$$

Mais  $V_{\vec{k}, \vec{q}} < 0$  si  $|\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}}| < \hbar\omega_{\vec{q}}$  !

Il y a une attraction effective entre les électrons qui ont des énergies voisines. Autrement dit, l'interaction électron-phonon conduit à une modification qualitative de l'interaction électron-électron. Cette interaction est importante dès que les énergies sont proches, pas les impulsions. Du coup, elle l'emporte sur l'interaction coulombienne dès que  $q$  n'est pas petit puisque l'interaction coulombienne, qui est en  $1/q^2$ , n'est importante que pour les petits transferts d'impulsion.

L'image physique simple de cette attraction est la suivante : lorsqu'un électron circule dans le réseau, il attire les ions. Après son passage, il y a un excès de charges positives. Cet excès de charges positives exerce une attraction sur les autres électrons du cristal.

# Chapitre 5

## Supraconductivité

### 5.1 Introduction

La supraconductivité est sans doute le phénomène le plus remarquable jamais observé dans les solides. L'aspect le plus spectaculaire est l'absence rigoureuse de résistance en dessous d'une certaine température. Au vu de l'effet des phonons sur le transport, l'absence d'une contribution en  $T^5$  à la résistivité implique qu'une des hypothèses de départ n'est plus valable en-dessous d'une certaine température. L'idée qui a fini par s'imposer est que le gaz d'électron subit une transition de phase vers un autre état qui n'est plus décrit par une mer de Fermi, mais par un condensat de Bose de paires d'électrons qui apparaissent du fait de l'attraction effective entre électrons due à l'interaction électron-phonon.

Le point de départ est donc l'hamiltonien effectif établi au chapitre précédent. Pour simplifier, on l'écrit :

$$H_{eff}^{(2)} = -\frac{V}{2N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}, \sigma, \sigma'} c_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^+ c_{\vec{k}'-\vec{q}, \sigma'}^+ c_{\vec{k}', \sigma'} c_{\vec{k}, \sigma} \quad , \quad V > 0$$

si  $|\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_F|, |\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F|, |\epsilon_{\vec{k}'-\vec{q}} - \epsilon_F|, |\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_F| < \hbar\omega_D$

$$H_{eff}^{(2)} = 0 \quad \text{sinon}$$

Autrement dit, on suppose qu'il y a une attraction entre tous les électrons qui sont proches de la surface de Fermi, et qu'il n'y a pas d'interaction électron-électron sinon.

Si l'on considère le cas de deux électrons en présence d'une mer de Fermi (voir exercice), on peut démontrer qu'il apparaît un état lié correspondant à une paire d'électrons. Mais une paire d'électrons se comporte plus ou moins comme un boson. En particulier, l'antisymétrisation de la fonction d'onde, qui impose de travailler avec des fonctions d'onde toutes différentes si l'on veut construire une fonction d'onde à  $N$  électrons à partir de fonctions d'onde à 1 électron, autorise à utiliser  $\frac{N}{2}$  fois la même fonction d'onde de paire : l'antisymétrisation n'annule pas le résultat.

L'analogie entre la transition supraconductrice et la condensation de Bose-Einstein est manifeste : le nouveau fondamental doit correspondre à un état condensé de paires (dites paires de Cooper). Une fois qu'on a accepté cette idée, la difficulté que l'on rencontre est d'ordre technique : comment travailler avec une fonction d'onde qui n'est pas un déterminant de Slater ou une combinaison simple de déterminants de Slater ? Par analogie avec la condensation de Bose-Einstein, les seules méthodes simples sont basées sur des fonctions d'onde à nombre de particules non-fixé.

- La fonction d'onde BCS (Bardeen - Cooper - Schrieffer)
- L'équation du mouvement

## 5.2 La méthode de l'équation du mouvement

Bien qu'historiquement le premier calcul soit dû à BCS, nous allons exposer la méthode de l'équation du mouvement car elle reste très proche dans l'esprit du calcul Hartree-Fock.

En représentation Heisenberg, l'équation du mouvement d'un opérateur s'écrit :

$$i\frac{\partial}{\partial t}O_H = [O_H, H]$$

L'équation du mouvement  $c_{\vec{k},\sigma}^+$  s'écrit donc :

$$i\dot{c}_{\vec{k},\sigma}^+ = [c_{\vec{k},\sigma}^+, H_0] + [c_{\vec{k},\sigma}^+, H_1]$$

avec  $H_1 \equiv H_{eff}^{(2)}$  et

$$H_0 = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k},\sigma}^+ c_{\vec{k},\sigma} \quad (\epsilon_{\vec{k}} = \epsilon_{\vec{k}}^0 - \mu)$$

où l'on a introduit un potentiel chimique pour pouvoir travailler avec un nombre de particules fixé en moyenne uniquement. Les commutateurs ont déjà été calculés lors du calcul Hartree-Fock. Ils sont donnés par :

$$\begin{aligned} [c_{\vec{k},\sigma}^+, H_0] &= \epsilon_{\vec{k}} (-c_{\vec{k},\sigma}^+ c_{\vec{k},\sigma} c_{\vec{k},\sigma}^+) = -\epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k},\sigma}^+ \\ [c_{\vec{k},\sigma}^+, H_1] &= \frac{V}{N} \sum_{\vec{k}',\vec{q},\sigma'} c_{\vec{k}+\vec{q},\sigma}^+ c_{\vec{k}'-\vec{q},\sigma'}^+ c_{\vec{k}',\sigma'} \end{aligned}$$

On a donc

$$\begin{aligned} i\dot{c}_{\vec{k},\uparrow}^+ &= -\epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k},\uparrow}^+ + \frac{V}{N} \sum_{\vec{k}',\vec{q},\sigma'} c_{\vec{k}+\vec{q},\uparrow}^+ c_{\vec{k}'-\vec{q},\sigma'}^+ c_{\vec{k}',\sigma'} \\ i\dot{c}_{\vec{k},\downarrow}^+ &= -\epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k},\downarrow}^+ + \frac{V}{N} \sum_{\vec{k}',\vec{q},\sigma'} c_{\vec{k}+\vec{q},\downarrow}^+ c_{\vec{k}'-\vec{q},\sigma'}^+ c_{\vec{k}',\sigma'} \end{aligned}$$



De même,

$$[c_{-\vec{k},\sigma}, H_0] = \epsilon_{\vec{k}} c_{-\vec{k},\sigma}$$

$$[c_{-\vec{k},\sigma}, H_1] = -\frac{V}{N} \sum_{\vec{k}',\vec{q},\sigma'} c_{\vec{k}',\sigma'}^+ c_{\vec{k}'-\vec{q},\sigma'} c_{-\vec{k}+\vec{q},\sigma}$$

et donc

$$i\dot{c}_{-\vec{k},\uparrow} = \epsilon_{\vec{k}} c_{-\vec{k},\uparrow}^+ - \frac{V}{N} \sum_{\vec{k}',\vec{q},\sigma'} c_{\vec{k}',\sigma'}^+ c_{\vec{k}'-\vec{q},\sigma'} c_{-\vec{k}+\vec{q},\uparrow}$$

$$i\dot{c}_{-\vec{k},\downarrow} = \epsilon_{\vec{k}} c_{-\vec{k},\downarrow}^+ - \frac{V}{N} \sum_{\vec{k}',\vec{q},\sigma'} c_{\vec{k}',\sigma'}^+ c_{\vec{k}'-\vec{q},\sigma'} c_{-\vec{k}+\vec{q},\downarrow}$$

Dans l'approximation de Hartree-Fock, on a linéarisé une équation équivalente. Mais si le fondamental de référence est la mer de Fermi, seules les combinaisons du type  $\langle c^+ c \rangle$  peuvent avoir une valeur non nulle.

Dans le cas de la supraconductivité, cette hypothèse est a priori fautive, et d'autres combinaisons peuvent être envisagées. En particulier, guidés par les propriétés de la condensation de Bose-Einstein, on peut supposer que des valeurs moyennes du type  $\langle c^+ c^+ \rangle$  sont non nulles. Guidés par le calcul de Cooper, qui prévoit que l'état de plus basse énergie est une paire d'impulsion totale nulle et de spin total égal à zéro, on va donc supposer que  $\langle c_{\vec{k},\sigma}^+ c_{-\vec{k},-\sigma}^+ \rangle \neq 0$  dans le fondamental, et que toutes les autres valeurs moyennes sont nulles.

On pose

$$\Delta_{\vec{k}} = \frac{V}{N} \sum_{\vec{q}} \langle c_{-\vec{k}-\vec{q},\downarrow} c_{\vec{k}+\vec{q},\uparrow} \rangle$$

et on ne retient que ces termes dans la factorisation des équations du mouvement :

$$i\dot{c}_{\vec{k},\uparrow}^+ = -\epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k},\uparrow}^+ + \frac{V}{N} \sum_{\vec{q}} \langle c_{\vec{k}+\vec{q},\uparrow}^+ c_{-\vec{k}-\vec{q},\downarrow}^+ \rangle c_{-\vec{k},\downarrow}$$

$$i\dot{c}_{\vec{k},\downarrow}^+ = -\epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k},\downarrow}^+ + \frac{V}{N} \sum_{\vec{q}} \langle c_{\vec{k}-\vec{q},\downarrow}^+ c_{-\vec{k}+\vec{q},\uparrow}^+ \rangle c_{-\vec{k},\uparrow}$$

$$i\dot{c}_{-\vec{k},\uparrow} = \epsilon_{\vec{k}} c_{-\vec{k},\uparrow} - \frac{V}{N} \sum_{\vec{q}} \langle c_{\vec{k}-\vec{q},\downarrow} c_{-\vec{k}+\vec{q},\uparrow} \rangle c_{\vec{k},\downarrow}^+$$

$$i\dot{c}_{-\vec{k},\downarrow} = \epsilon_{\vec{k}} c_{-\vec{k},\downarrow} - \frac{V}{N} \sum_{\vec{q}} \langle c_{\vec{k}+\vec{q},\uparrow} c_{-\vec{k}-\vec{q},\downarrow} \rangle c_{\vec{k},\uparrow}^+$$

N.B. : Dans les deux équations intermédiaires, on a changé  $\vec{q}$  en  $-\vec{q}$  dans la sommation sur  $\vec{q}$  par rapport aux équations du mouvement initiales.

$$\begin{aligned}\frac{V}{N} \sum_{\vec{q}} \langle c_{\vec{k}+\vec{q},\uparrow}^+ c_{-\vec{k}-\vec{q},\downarrow}^+ \rangle &= \Delta_{\vec{k}}^* \\ \frac{V}{N} \sum_{\vec{q}} \langle c_{\vec{k}+\vec{q},\downarrow}^+ c_{-\vec{k}-\vec{q},\uparrow}^+ \rangle &= -\Delta_{-\vec{k}}^* \\ \frac{V}{N} \sum_{\vec{q}} \langle c_{\vec{k}+\vec{q},\downarrow}^- c_{-\vec{k}-\vec{q},\uparrow}^- \rangle &= \Delta_{-\vec{k}} \\ \frac{V}{N} \sum_{\vec{q}} \langle c_{\vec{k}+\vec{q},\uparrow}^- c_{-\vec{k}-\vec{q},\downarrow}^- \rangle &= -\Delta_{\vec{k}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow i\dot{c}_{\vec{k},\uparrow}^+ &= -\epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k},\uparrow}^+ + \Delta_{\vec{k}}^* c_{-\vec{k},\downarrow} \\ i\dot{c}_{-\vec{k},\uparrow} &= \epsilon_{\vec{k}} c_{-\vec{k},\downarrow}^+ + \Delta_{\vec{k}} c_{\vec{k},\uparrow}^+\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow i\dot{c}_{-\vec{k},\downarrow}^+ &= -\epsilon_{\vec{k}} c_{-\vec{k},\downarrow}^+ - \Delta_{\vec{k}}^* c_{\vec{k},\uparrow} \\ i\dot{c}_{\vec{k},\uparrow}^- &= \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k},\uparrow}^- - \Delta_{\vec{k}} c_{-\vec{k},\downarrow}^+\end{aligned}$$

N.B. : Ces équations ne sont valables que si  $|\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F| < \omega_D$  ; si  $|\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F| > \omega_D$ ,  $\Delta$  doit être remplacé par 0.

Ce problème est formellement identique à celui du calcul des ondes de spin dans un système AF, et la solution est tout à fait analogue. On procède en 3 étapes :

- a) Transformation de Bogolioubov pour diagonaliser l'Hamiltonien ;
- b) Calcul du fondamental de ce Hamiltonien ;
- c) Calcul des valeurs moyennes  $\langle c_{\vec{k},\sigma}^+ c_{-\vec{k},-\sigma}^+ \rangle \Rightarrow$  équations auto-cohérentes pour le gap.

a) Transformation de Bogolioubov :

Considérons les équations relatives à  $c_{\vec{k},\uparrow}^+$  et  $c_{-\vec{k},\downarrow}$ , et cherchons des opérateurs  $A$  tels que :

$$i\dot{A} = -EA \quad (\Rightarrow A(t) = e^{iEt} A(0))$$

On cherche  $A$  sous la forme

$$A = uc_{\vec{k},\uparrow}^+ - vc_{-\vec{k},\downarrow}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow i(uc_{\vec{k},\uparrow}^+ - vc_{-\vec{k},\downarrow}) &= -E(uc_{\vec{k},\uparrow}^+ - vc_{-\vec{k},\downarrow}) \\ u(-\epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k},\uparrow}^+ + \Delta_{\vec{k}}^* c_{-\vec{k},\downarrow}) - v(\epsilon_{\vec{k}} c_{-\vec{k},\downarrow} + \Delta_{\vec{k}} c_{\vec{k},\uparrow}^+) & \\ &= -E(uc_{\vec{k},\uparrow}^+ - vc_{-\vec{k},\downarrow})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow & \begin{cases} -u\epsilon_{\vec{k}} - v\Delta_{\vec{k}} & = -Eu \\ \Delta_{\vec{k}}^*u - v\epsilon_{\vec{k}} & = Ev \end{cases} \\
& \begin{cases} (E - \epsilon_{\vec{k}})u - \Delta_{\vec{k}}v & = 0 \\ \Delta_{\vec{k}}^*u - (E + \epsilon_{\vec{k}})v & = 0 \end{cases} \\
\Rightarrow & -(E^2 + \epsilon_{\vec{k}}^2) + |\Delta_{\vec{k}}|^2 = 0 \\
\Rightarrow & E_{\vec{k}}^{\pm} = \pm \sqrt{\epsilon_{\vec{k}}^2 + |\Delta_{\vec{k}}|^2}
\end{aligned}$$

Les coefficients associés satisfont

$$\begin{cases} (E_{\vec{k}}^+ - \epsilon_{\vec{k}})u_{\vec{k}+} - \Delta_{\vec{k}}v_{\vec{k}+} & = 0 & 1^{\text{ère}}\text{éq.} \\ \Delta_{\vec{k}}^*u_{\vec{k}-} - (E_{\vec{k}}^- + \epsilon_{\vec{k}})v_{\vec{k}-} & = 0 & 2^{\text{ème}}\text{éq.} \end{cases}$$

On peut donc choisir

$$\begin{cases} u_{\vec{k}-} = -v_{\vec{k}+}^* \\ v_{\vec{k}-} = u_{\vec{k}+}^* \end{cases}$$

Avec les notations habituelles, on appelle  $\alpha_{\vec{k},\uparrow}^+$  l'opérateur associé à  $E_{\vec{k}}^+$  et  $\alpha_{-\vec{k},\downarrow}$  l'opérateur associé à  $E_{\vec{k}}^-$ . Par ailleurs, on pose

$$\alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ = u_{\vec{k},\uparrow}c_{\vec{k},\uparrow}^+ - v_{\vec{k},\uparrow}c_{-\vec{k},\downarrow}$$

On a donc :

$$\alpha_{-\vec{k},\downarrow} = u_{\vec{k},\uparrow}^*c_{-\vec{k},\downarrow} + v_{\vec{k},\uparrow}^*c_{\vec{k},\uparrow}^+$$

Si l'on considère maintenant les équations pour  $c_{-\vec{k},\downarrow}^+$  et  $c_{\vec{k},\uparrow}$  on peut faire le même raisonnement et écrire les solutions

$$\begin{aligned}
\alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ &= u_{-\vec{k},\downarrow}c_{-\vec{k},\downarrow}^+ - v_{-\vec{k},\downarrow}c_{\vec{k},\uparrow} \\
\alpha_{\vec{k},\uparrow} &= u_{-\vec{k},\uparrow}^*c_{\vec{k},\uparrow} + v_{-\vec{k},\downarrow}^*c_{-\vec{k},\downarrow}^+
\end{aligned}$$

D'après les équations du mouvement,  $u_{-\vec{k},\downarrow}$  et  $v_{-\vec{k},\downarrow}$  satisfont les mêmes équations que  $u_{\vec{k},\uparrow}$  et  $v_{\vec{k},\uparrow}$  en changeant  $\Delta_{\vec{k}}$  en  $-\Delta_{\vec{k}}$ . On peut donc choisir :

$$\begin{cases} u_{-\vec{k},\downarrow} = u_{\vec{k},\uparrow} \\ v_{-\vec{k},\downarrow} = -v_{\vec{k},\uparrow} \end{cases}$$

Les énergies sont par ailleurs les mêmes.

Dans ces conditions, on trouve que  $\alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+$  est le conjugué hermitique de  $\alpha_{-\vec{k},\downarrow}$ . En effet

$$\begin{aligned}
(\alpha_{-\vec{k},\downarrow})^+ &= u_{\vec{k},\uparrow}c_{-\vec{k},\downarrow}^+ + v_{\vec{k},\uparrow}c_{\vec{k},\uparrow} \\
&= u_{-\vec{k},\downarrow}c_{-\vec{k},\downarrow}^+ - v_{-\vec{k},\downarrow}c_{\vec{k},\uparrow} = \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+
\end{aligned}$$

De même,

$$\begin{aligned} (\alpha_{\vec{k},\uparrow}^+)^+ &= u_{\vec{k},\uparrow}^* c_{\vec{k},\uparrow} - v_{\vec{k},\uparrow}^* c_{-\vec{k},\downarrow}^+ \\ &= u_{-\vec{k},\downarrow}^* c_{\vec{k},\uparrow} + v_{-\vec{k},\downarrow}^* c_{-\vec{k},\downarrow}^+ = \alpha_{\vec{k},\uparrow} \end{aligned}$$

On a donc trouvé quatre combinaisons linéaires conjuguées deux à deux qui sont opérateurs stationnaires de l'Hamiltonien, avec des énergies opposées deux à deux.

Calculons maintenant l'anticommutateur :

$$\begin{aligned} \left\{ \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+, \alpha_{\vec{k},\uparrow} \right\} &= \left\{ u_{\vec{k},\uparrow} c_{\vec{k},\uparrow}^+ - v_{\vec{k},\uparrow} c_{-\vec{k},\downarrow}^+, u_{\vec{k},\uparrow}^* c_{\vec{k},\uparrow} - v_{\vec{k},\uparrow}^* c_{-\vec{k},\downarrow}^+ \right\} \\ &= |u_{\vec{k},\uparrow}|^2 + |v_{\vec{k},\uparrow}|^2 \end{aligned}$$

Si l'on impose la condition de normalisation

$$|u_{\vec{k},\uparrow}|^2 + |v_{\vec{k},\uparrow}|^2 = 1$$

on a des opérateurs de fermions, et l'hamiltonien s'écrit :

$$H = \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}}^+ (\alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \alpha_{\vec{k},\uparrow} + \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ \alpha_{-\vec{k},\downarrow}) + C^{te}$$

Pour la suite, sauf ambiguïté, on adoptera les notations compactes :

$$\begin{aligned} u_{\vec{k}} &\equiv u_{\vec{k},\uparrow} \\ v_{\vec{k}} &\equiv v_{\vec{k},\uparrow} \\ \alpha_{\vec{k}}^+ &\equiv \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \\ \alpha_{\vec{k}} &\equiv \alpha_{\vec{k},\uparrow} \\ \alpha_{-\vec{k}}^+ &\equiv \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ \\ \alpha_{-\vec{k}} &\equiv \alpha_{-\vec{k},\downarrow} \\ E_{\vec{k}} &\equiv E_{\vec{k}}^+ > 0 \end{aligned}$$

Sauf mention contraire, on supposera par ailleurs que  $u_{\vec{k}}$  et  $v_{\vec{k}}$  sont réels, ce qui est possible si  $\Delta_{\vec{k}}$  est réel. Les coefficients  $u_{\vec{k}}$  et  $v_{\vec{k}}$  satisfont les équations :

$$\begin{cases} (E_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}})u_{\vec{k}} - \Delta_{\vec{k}}v_{\vec{k}} = 0 \\ \Delta_{\vec{k}}u_{\vec{k}} - (E_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}})v_{\vec{k}} = 0 \end{cases}$$

et la condition de normalisation.

Mais,

$$\begin{cases} u_{\vec{k}}^2 + v_{\vec{k}}^2 = 1 \\ v_{\vec{k}} = \frac{\Delta_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}}} u_{\vec{k}} \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow u_{\vec{k}}^2 \left( 1 + \frac{\Delta_{\vec{k}}^2}{(E_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}})^2} \right) &= 1 \\
\Rightarrow u_{\vec{k}}^2 &= \frac{1}{1 + \frac{\Delta_{\vec{k}}^2}{(E_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}})^2}} \\
&= \frac{(E_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}})^2}{(E_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}})^2 + \Delta_{\vec{k}}^2} \\
&= \frac{(E_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}})^2}{2E_{\vec{k}}^2 + 2E_{\vec{k}}\epsilon_{\vec{k}}} \\
&= \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\epsilon_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}} \right)
\end{aligned}$$

De même

$$v_{\vec{k}}^2 = 1 - u_{\vec{k}}^2 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\epsilon_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}} \right)$$

### b) Fondamental

En fonction des opérateurs  $\alpha_{\vec{k}}^+$  et  $\alpha_{\vec{k}}$ , l'Hamiltonien effectif obtenu après découplage à l'aide des paramètres d'ordre  $\langle c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{-\vec{k},\downarrow}^+ \rangle$  et  $\langle c_{\vec{k},\uparrow} c_{-\vec{k},\downarrow}^+ \rangle$  s'écrit :

$$H = \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} (\alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}} + \alpha_{-\vec{k}}^+ \alpha_{-\vec{k}}) + C^{te}$$

Comme  $E_{\vec{k}} > 0$ , le fondamental correspond au vide des particules  $\alpha_{\vec{k}}^+$ , i.e. il doit être tel que

$$\begin{aligned}
\alpha_{\vec{k}} |\phi_0\rangle &= 0 \\
\alpha_{-\vec{k}} |\phi_0\rangle &= 0
\end{aligned}$$

pour tout  $\vec{k}$ .

Si on appelle  $|0\rangle$  le vide des particules  $c_{\vec{k},\sigma}^+$ , l'état

$$\prod_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}} |0\rangle$$

satisfait cette condition puisque les  $\alpha_{\vec{k}}$  sont des fermions.

Mais

$$\begin{aligned}
& \prod_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}} |0\rangle > \\
&= \prod_{\vec{k}} (u_{\vec{k}} c_{\vec{k}} - v_{\vec{k}} c_{-\vec{k}}^+) (u_{\vec{k}} c_{-\vec{k}} + v_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^+) |0\rangle > \\
&= \prod_{\vec{k}} (u_{\vec{k}}^2 c_{\vec{k}} c_{-\vec{k}} + u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} c_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^+ - v_{\vec{k}} u_{\vec{k}} c_{-\vec{k}}^+ c_{-\vec{k}} - v_{\vec{k}}^2 c_{-\vec{k}}^+ c_{\vec{k}}^+) |0\rangle > \\
&= \prod_{\vec{k}} (u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} + v_{\vec{k}}^2 c_{\vec{k}}^+ c_{-\vec{k}}^+) |0\rangle > \\
&= \prod_{\vec{k}} v_{\vec{k}} (u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^+ c_{-\vec{k}}^+) |0\rangle >
\end{aligned}$$

Par ailleurs, il faut normaliser cette fonction d'onde :

$$\begin{aligned}
& \Rightarrow \langle 0 | \prod_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}} |0\rangle > \\
&= \langle 0 | \prod_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^2 (u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} c_{-\vec{k}} c_{\vec{k}}) (u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^+ c_{-\vec{k}}^+) |0\rangle > \\
&= \langle 0 | \prod_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^2 (u_{\vec{k}}^2 + v_{\vec{k}}^2 c_{-\vec{k}} c_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^+ c_{-\vec{k}}^+) |0\rangle > \\
&= \prod_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^2 (u_{\vec{k}}^2 + v_{\vec{k}}^2) = v_{\vec{k}}^2
\end{aligned}$$

car  $c_{-\vec{k}} c_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^+ c_{-\vec{k}}^+ |0\rangle = |0\rangle$ . Finalement, la fonction d'onde normalisée du fondamental s'écrit :

$$\boxed{|\phi_0\rangle = \prod_{\vec{k}} (u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^+ c_{-\vec{k}}^+) |0\rangle}$$

### c) Equations auto-cohérentes

On constate que ce fondamental est très différent d'une mer de Fermi. En particulier, il mélange des états ayant des nombres de particules différents. C'est pour cela que des valeurs moyennes telles que  $\langle c_{\vec{k}}^+ c_{-\vec{k}}^+ \rangle$  peuvent être non nulles.

Calculons maintenant

$$\Delta_{\vec{k}} = \frac{V}{N} \sum_{\vec{q}} \langle c_{-\vec{k}-\vec{q}} c_{\vec{k}+\vec{q}} \rangle$$

Comme la somme est limitée à  $|\epsilon_{+\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_F| < \omega_D$  d'après la forme simplifiée de l'interaction choisie par BCS,  $\Delta_{\vec{k}}$  ne dépend pas de  $\vec{k}$ .

Par ailleurs,

$$\begin{aligned}
\langle c_{-\vec{k}} c_{\vec{k}} \rangle &= \langle 0 | \prod_l (u_l + v_l c_{-l} c_l) c_{-\vec{k}} c_{\vec{k}} \prod_{l'} (u_{l'} + v_{l'} c_{l'}^+ c_{-l'}^+) | 0 \rangle \\
&= \langle 0 | u_k c_{-\vec{k}} c_{\vec{k}} \prod_{l \neq k} (u_l + v_l c_{-l} c_l) \prod_{l'} (u_{l'} + v_{l'} c_{l'}^+ c_{-l'}^+) | 0 \rangle \\
&= \langle 0 | u_k c_{-\vec{k}} c_{\vec{k}} (u_k + v_k c_k^+ c_{-k}^+) \prod_{l \neq k} (u_l + v_l c_{-l} c_l) \prod_{l' \neq k} (u_{l'} + v_{l'} c_{l'}^+ c_{-l'}^+) | 0 \rangle \\
&= \langle 0 | (u_{\vec{k}} c_{-\vec{k}} c_{\vec{k}} v_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^+ c_{-\vec{k}}^+) | 0 \rangle \\
&= u_{\vec{k}} v_{\vec{k}}
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta = \frac{V}{N} \sum_{\vec{k}} u_{\vec{k}} v_{\vec{k}}$$

Mais

$$\begin{aligned}
u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} &= \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{\epsilon_{\vec{k}}^2}{E_{\vec{k}}^2}} = \frac{1}{2} \frac{\Delta}{\sqrt{\epsilon_{\vec{k}}^2 + \Delta^2}} \\
\Rightarrow \Delta &= \frac{V}{2N} \Delta \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{\vec{k}}^2 + \Delta^2}}
\end{aligned}$$

Il y a bien sûr la solution  $\Delta = 0$  qui correspond à l'état normal. Mais cette équation possède aussi une solution non nulle :

$$\begin{aligned}
1 &= \frac{V}{2N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{\vec{k}}^2 + \Delta^2}} \\
1 &= \frac{V}{2} \int g(\epsilon) \frac{1}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} d\epsilon
\end{aligned}$$

Cette intégrale est limitée à des énergies proches de  $\epsilon_F$  (à une distance au maximum de l'ordre de  $\omega_D$ ) pour lesquelles  $g(\epsilon) \simeq g(\epsilon_F)$

$$\begin{aligned}
1 &\simeq \frac{V}{2} g(\epsilon_F) \int_{-\omega_D}^{+\omega_D} \frac{1}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} d\epsilon \\
1 &\simeq \frac{V}{2} g(\epsilon_F) \left[ \ln(\epsilon + \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}) \right]_{-\omega_D}^{+\omega_D} \\
1 &\simeq \frac{V}{2} g(\epsilon_F) \ln \left[ \frac{\omega_D + \sqrt{\omega_D^2 + \Delta^2}}{-\omega_D + \sqrt{\omega_D^2 + \Delta^2}} \right]
\end{aligned}$$

Supposons  $\Delta$  petit par rapport à  $\omega_D$  (à vérifier a posteriori)

$$\begin{aligned}
 1 &\simeq \frac{V}{2}g(\epsilon_F) \ln \left[ \frac{\omega_D + \omega_D \left(1 + \frac{\Delta^2}{2\omega_D^2}\right)}{\frac{\Delta^2}{2\omega_D}} \right] \\
 1 &\simeq \frac{V}{2}g(\epsilon_F) \ln \left( \frac{4\omega_D^2}{\Delta^2} \right) \\
 1 &\simeq \frac{V}{2}g(\epsilon_F) 2 \ln \left( \frac{2\omega_D}{\Delta} \right) \\
 \frac{1}{Vg(\epsilon_F)} &= \ln \left( \frac{2\omega_D}{\Delta} \right) \\
 \Rightarrow \Delta &= 2\omega_D e^{\frac{-1}{Vg(\epsilon_F)}}
 \end{aligned}$$

Remarque : Le paramètre  $\Delta$  n'admet pas de développement en puissance de  $V$ . Du coup, les calculs simplement perturbatifs ne sont pas applicables.

La méthode originale de BCS consiste à supposer que le fondamental est de la forme  $\prod_{\vec{k}}(u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}}c_{\vec{k}}^+c_{-\vec{k}}^+)|0\rangle$ , et à minimiser l'énergie par rapport à  $u_{\vec{k}}$  et  $v_{\vec{k}}$ . Cette méthode variationnelle conduit aux mêmes résultats.

### 5.3 Interprétation des résultats :

Nous avons démontré qu'il existait une autre solution du type "Hartree-Fock" des équations du mouvement. Pour comprendre les implications physiques de l'existence de cette nouvelle solution, il faut :

- Comparer son énergie aux autres solutions.
- Donner une interprétation physique à la fonction d'onde.
- Extraire de la solution les excitations élémentaires et le comportement à température finie.

Energie de condensation :

Si l'on revient à l'hamiltonien de départ,

$$H = \sum_{\vec{k},\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k},\sigma}^+ c_{\vec{k},\sigma} - \frac{V}{2N} \sum_{\vec{k},\vec{k}',\vec{q},\sigma,\sigma'} c_{\vec{k}+\vec{q},\sigma}^+ c_{\vec{k}'-\vec{q},\sigma'}^+ c_{\vec{k}',\sigma'} c_{\vec{k},\sigma}$$

le découplage  $\langle c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{-\vec{k},\downarrow}^+ \rangle$  ne retient que les termes  $k' = -k$ ,  $\sigma' = -\sigma$  dans la somme. Ceci nous conduit à l'hamiltonien réduit (aussi appelé hamiltonien BCS) :

$$H_{\text{réduit}} = \sum_{\vec{k},\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k},\sigma}^+ c_{\vec{k},\sigma} - \frac{V}{N} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{-\vec{k},\downarrow}^+ c_{-\vec{k}',\downarrow} c_{\vec{k}',\uparrow}$$



où l'on a remplacé la somme sur  $\sigma$  par un facteur 2.

Le découplage champ moyen s'écrit :

$$c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{-\vec{k},\downarrow}^+ c_{-\vec{k}',\downarrow} c_{\vec{k}',\uparrow} \simeq \langle c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{-\vec{k},\downarrow}^+ \rangle c_{-\vec{k}',\downarrow} c_{\vec{k}',\uparrow} + c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{-\vec{k},\downarrow}^+ \langle c_{-\vec{k}',\downarrow} c_{\vec{k}',\uparrow} \rangle - \langle c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{-\vec{k},\downarrow}^+ \rangle \langle c_{-\vec{k}',\downarrow} c_{\vec{k}',\uparrow} \rangle$$

Or, si on choisit  $\Delta$  réel,

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \langle c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{-\vec{k},\downarrow}^+ \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \langle c_{-\vec{k}',\downarrow} c_{\vec{k}',\uparrow} \rangle = \frac{\Delta}{V} \\ \Rightarrow H_{CM} &= \sum_{\vec{k},\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k},\sigma}^+ c_{\vec{k},\sigma} - \Delta \sum_{\vec{k}} (c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{-\vec{k},\downarrow}^+ + c_{-\vec{k},\downarrow} c_{\vec{k},\uparrow}) + \frac{N\Delta^2}{V} \end{aligned}$$

Pour trouver l'énergie du fondamental, inversons la transformation de Bogolioubov pour exprimer  $H_{CM}$  à l'aide des  $\alpha_{\vec{k},\sigma}^+$  :

$$\begin{cases} c_{\vec{k},\uparrow}^+ &= u_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ - v_{\vec{k}} c_{-\vec{k},\downarrow} \\ \alpha_{-\vec{k},\downarrow} &= u_{\vec{k}} c_{-\vec{k},\downarrow} + v_{\vec{k}} c_{\vec{k},\uparrow}^+ \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} c_{\vec{k},\uparrow}^+ &= u_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ + v_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k},\downarrow} \\ c_{\vec{k},\uparrow} &= u_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k},\uparrow} + v_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ \\ c_{-\vec{k},\downarrow}^+ &= u_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ - v_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k},\uparrow} \\ c_{-\vec{k},\downarrow} &= u_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k},\downarrow} - v_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \end{cases}$$

en prenant en compte le fait que  $v_{\vec{k}}$  change de signe entre  $\vec{k}, \uparrow$  et  $-\vec{k}, \downarrow$ .

$$\begin{aligned} c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{\vec{k},\uparrow} &= (u_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ + v_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k},\downarrow}) (u_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k},\uparrow} + v_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+) \\ &= u_{\vec{k}}^2 \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \alpha_{\vec{k},\uparrow} + v_{\vec{k}}^2 (1 - \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ \alpha_{-\vec{k},\downarrow}) \\ &\quad + u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} (\alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ + \alpha_{-\vec{k},\downarrow} \alpha_{\vec{k},\uparrow}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_{\vec{k},\downarrow}^+ c_{\vec{k},\downarrow} &= (u_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k},\downarrow}^+ - v_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k},\uparrow}) (u_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k},\downarrow} - v_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k},\uparrow}^+) \\ &= u_{\vec{k}}^2 \alpha_{\vec{k},\downarrow}^+ \alpha_{\vec{k},\downarrow} + v_{\vec{k}}^2 (1 - \alpha_{-\vec{k},\uparrow}^+ \alpha_{-\vec{k},\uparrow}) \\ &\quad - u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} (\alpha_{-\vec{k},\uparrow} \alpha_{\vec{k},\downarrow} + \alpha_{\vec{k},\downarrow}^+ \alpha_{-\vec{k},\uparrow}^+) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{-\vec{k},\downarrow}^+ &= (u_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ + v_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k},\downarrow}) (u_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ - v_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k},\uparrow}) \\ &= u_{\vec{k}}^2 \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ - v_{\vec{k}}^2 \alpha_{-\vec{k},\downarrow} \alpha_{\vec{k},\uparrow} \\ &\quad - u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \alpha_{\vec{k},\uparrow} + u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} (1 - \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ \alpha_{-\vec{k},\downarrow}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_{-\vec{k},\downarrow} c_{\vec{k},\uparrow} &= (u_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k},\downarrow} - v_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+) (u_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k},\uparrow} + v_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+) \\ &= u_{\vec{k}}^2 \alpha_{-\vec{k},\downarrow} \alpha_{\vec{k},\uparrow} - v_{\vec{k}}^2 \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ \\ &\quad + u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} (1 - \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ \alpha_{-\vec{k},\downarrow}) - u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \alpha_{\vec{k},\uparrow} \end{aligned}$$

Coefficient de  $\alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \alpha_{\vec{k},\uparrow}^-$  :

$$\begin{aligned} & \epsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k}}^2 - \epsilon_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^2 + \Delta u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} + \Delta u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \\ &= \epsilon_{\vec{k}} \frac{\epsilon_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}} + 2\Delta \sqrt{\frac{1}{4} \left(1 - \frac{\epsilon_{\vec{k}}^2}{E_{\vec{k}}^2}\right)} \\ &= \frac{\epsilon_{\vec{k}}^2}{E_{\vec{k}}} + \Delta \sqrt{\frac{\Delta^2}{E_{\vec{k}}^2}} = E_{\vec{k}} \end{aligned}$$

Coefficient de  $\alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+$  :

$$\begin{aligned} & \epsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} - \Delta u_{\vec{k}}^2 + \Delta v_{\vec{k}}^2 \\ &= 2\epsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} + \Delta(v_{\vec{k}}^2 - u_{\vec{k}}^2) \\ &= \epsilon_{\vec{k}} \frac{\Delta}{E_{\vec{k}}} + \Delta \left(-\frac{\epsilon_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}}\right) = 0 \end{aligned}$$

Terme constant :

$$\begin{aligned} & \sum_{\vec{k}} (\epsilon_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^2 + \epsilon_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^2 - \Delta u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} - \Delta u_{\vec{k}} v_{\vec{k}}) + \frac{N\Delta^2}{V} \\ &= \sum_{\vec{k}} \left(\epsilon_{\vec{k}} - \frac{\epsilon_{\vec{k}}^2}{E_{\vec{k}}} - \frac{\Delta^2}{E_{\vec{k}}}\right) + \frac{N\Delta^2}{V} \end{aligned}$$

Mais d'après l'équation du gap :

$$\begin{aligned} & \sum_{\vec{k}} \frac{1}{E_{\vec{k}}} = \frac{2N}{V} \\ \Rightarrow & \sum_{\vec{k}} \left(\epsilon_{\vec{k}} - \frac{\epsilon_{\vec{k}}^2}{E_{\vec{k}}}\right) - \frac{N\Delta^2}{V} \end{aligned}$$

Au total, l'hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned} H_{CM} &= \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} (\alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \alpha_{\vec{k},\uparrow}^- + \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^-) \\ &+ \sum_{\vec{k}} \left(\epsilon_{\vec{k}} - \frac{\epsilon_{\vec{k}}^2}{E_{\vec{k}}}\right) - \frac{N\Delta^2}{V} \end{aligned}$$

Dans le fondamental, comme  $E_{\vec{k}} > 0$ , il n'y a pas de particules  $\alpha_{\vec{k}}^+$ . Comparons alors les énergies du cas non supra ( $\Delta = 0$ ) et du cas supra.

$\Delta = 0$

$$\begin{aligned} E_{\vec{k}} &= \sqrt{\epsilon_{\vec{k}}^2} = \epsilon_{\vec{k}} \quad \text{si } \epsilon_{\vec{k}} > 0 \quad (\vec{k} \text{ vide}) \\ &= -\epsilon_{\vec{k}} \quad \text{si } \epsilon_{\vec{k}} < 0 \quad (\vec{k} \text{ occ.}) \\ \Rightarrow E_{Fond} &= \sum_{\vec{k}_{occ}} 2\epsilon_{\vec{k}} \end{aligned}$$

$\Delta \neq 0$

$$\begin{aligned} &E_{Fond}(\Delta \neq 0) - E_{Fond}(\Delta = 0) \\ &= \sum_{\vec{k}_{occ}} \left(-\epsilon_{\vec{k}} - \frac{\epsilon_{\vec{k}}^2}{E_{\vec{k}}}\right) + \sum_{\vec{k}_{vide}} \left(\epsilon_{\vec{k}} - \frac{\epsilon_{\vec{k}}^2}{E_{\vec{k}}}\right) - \frac{N\Delta^2}{V} \\ &= 2 \sum_{\vec{k}_{vide}} \left(\epsilon_{\vec{k}} - \frac{\epsilon_{\vec{k}}^2}{E_{\vec{k}}}\right) - \frac{N\Delta^2}{V} \\ \frac{\Delta E}{N} &\simeq 2g(\epsilon_F) \int_0^{\omega_D} d\epsilon \left(\epsilon - \frac{\epsilon^2}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}}\right) - \frac{\Delta^2}{V} \end{aligned}$$

Calculons

$$2g(\epsilon_F) \int_0^{\omega_D} \epsilon d\epsilon \left(1 - \frac{\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}}\right)$$

Pour cela, il est commode de faire le changement de variable  $\epsilon = \Delta \sinh u$ ,  $d\epsilon = \cosh u du$

$$\begin{aligned} \Rightarrow &2g(\epsilon_F) \int_0^{u_D} \left(1 - \frac{\Delta \sinh u}{\Delta \cosh u}\right) \Delta^2 \sinh u \cosh u du \\ &= 2g(\epsilon_F) \Delta^2 \int_0^{u_D} (1 - \tanh u) \sinh u \cosh u du \end{aligned}$$

Or

$$(1 - \tanh u) \sinh u \cosh u = (\cosh u - \sinh u) \sinh u = e^{-u} \sinh u = \frac{1 - e^{-2u}}{2}$$

d'où :

$$\begin{aligned} &= \Delta^2 g(\epsilon_F) \int_0^{u_D} (1 - e^{-2u}) du \\ &= \Delta^2 g(\epsilon_F) \left(u_D + \frac{e^{-2u_D} - 1}{2}\right) \end{aligned}$$

Proposition :  $u_D = \frac{1}{Vg(\epsilon_F)}$ .

En effet,  $\sinh u_D = \frac{\omega_D}{\Delta}$ .

Mais le gap est donné par :

$$\begin{aligned} 1 &= Vg(\epsilon_F) \int_0^{u_D} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \\ &= Vg(\epsilon_F) \text{Argsh} \left( \frac{\omega_D}{\Delta} \right) \\ \Rightarrow \frac{\omega_D}{\Delta} &= \sinh \frac{1}{Vg(\epsilon_F)} \Rightarrow u_D = \frac{1}{Vg(\epsilon_F)} \end{aligned}$$

Du coup,  $u_D \gg 1$ . On peut donc négliger  $e^{-2u_D}$  dans le résultat précédent. Finalement, l'énergie de condensation s'écrit :

$$\Delta^2 g(\epsilon_F) \left( \frac{1}{Vg(\epsilon_F)} - \frac{1}{2} \right) - \frac{\Delta^2}{V}$$

et ainsi

$$E_{cond} = -\frac{1}{2}g(\epsilon_F)\Delta^2$$

Dès qu'il y a une solution  $\Delta \neq 0$ , son énergie est plus basse. Or, tant que  $V$  est positif, c'est-à-dire tant que l'interaction est attractive, il y a une solution  $\Delta \neq 0$ . Finalement,

Attraction  $\Rightarrow$  supraconductivité

b) Interprétation de la fonction d'onde :

Il y a donc une solution de type champ moyen dont l'énergie est plus basse que la mer de Fermi dès que  $V > 0$ . Essayons de comprendre la physique de cette solution.

La fonction d'onde du fondamental s'écrit :

$$|\phi_0 \rangle = \prod_{\vec{k}} (u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{-\vec{k},\downarrow}^+) |0 \rangle$$

La probabilité que la paire  $c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{-\vec{k},\downarrow}^+$  soit occupée est égale à  $|v_{\vec{k}}|^2$ , la probabilité qu'elle ne soit pas occupée est égale à  $|u_{\vec{k}}|^2$ . Il est clair que cette fonction d'onde contient des états ayant des nombres de particules différents. Cela n'est pas gênant tant qu'à la limite des grands systèmes la distribution du nombre de particules est "piquée" autour d'une valeur moyenne bien définie.

Calculons donc  $\bar{N} = \langle N \rangle$  et  $\delta N = \langle (n - \bar{N})^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$

$$\langle N \rangle = \langle \phi_0 | \sum_{\vec{k},\sigma} c_{\vec{k},\sigma}^+ c_{\vec{k},\sigma} | \phi_0 \rangle$$

Considérons un terme  $c_{\vec{k}_0, \uparrow}^+ c_{\vec{k}_0, \uparrow}^-$ . Tous les opérateurs  $u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \uparrow}^+ c_{-\vec{k}, \downarrow}^+$  commutent avec lui, sauf  $u_{\vec{k}_0} + v_{\vec{k}_0} c_{\vec{k}_0, \uparrow}^+ c_{-\vec{k}_0, \downarrow}^+$ .

$$\langle N \rangle = \underbrace{2}_{\text{spin}} \sum_{\vec{k}} \langle 0 | (u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} c_{-\vec{k}, \downarrow}^- c_{\vec{k}, \uparrow}^-) c_{\vec{k}, \uparrow}^+ c_{\vec{k}, \uparrow}^- (u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \uparrow}^+ c_{-\vec{k}, \downarrow}^+) | 0 \rangle$$

$$\begin{aligned} & c_{\vec{k}, \uparrow}^+ c_{\vec{k}, \uparrow}^- (u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \uparrow}^+ c_{-\vec{k}, \downarrow}^+) | 0 \rangle \\ &= v_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \uparrow}^+ (1 - c_{\vec{k}, \uparrow}^+ c_{\vec{k}, \uparrow}^-) c_{-\vec{k}, \downarrow}^+ | 0 \rangle \\ &= v_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \uparrow}^+ c_{-\vec{k}, \downarrow}^+ | 0 \rangle \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \langle N \rangle = 2 \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^2$$

$$\begin{aligned} \delta N^2 &= \langle N^2 - 2\bar{N}N + \bar{N}^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \bar{N}^2 \\ \langle N^2 \rangle &= \langle \phi_0 | \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma, \sigma'} c_{\vec{k}, \sigma}^+ c_{\vec{k}, \sigma}^- c_{\vec{k}', \sigma'}^+ c_{\vec{k}', \sigma'}^- | \phi_0 \rangle \end{aligned}$$

Si  $(\vec{k}', \sigma') \neq (\vec{k}, \sigma)$  et  $\neq (-\vec{k}, -\sigma)$ , les termes commutent  $\rightarrow v_{\vec{k}}^2 v_{\vec{k}'}^2$

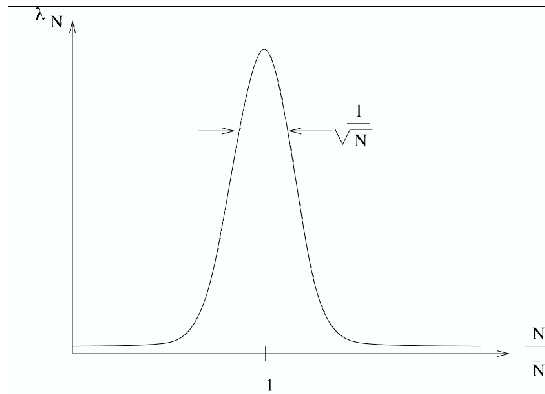
Si  $(\vec{k}', \sigma') = (\vec{k}, \sigma) \Rightarrow c_{\vec{k}, \sigma}^+ \underbrace{c_{\vec{k}, \sigma}^- c_{\vec{k}, \sigma}^+}_{1 - c_{\vec{k}, \sigma}^+ c_{\vec{k}, \sigma}^-} c_{\vec{k}, \sigma}^- \rightarrow v_{\vec{k}}^2$

Si  $(\vec{k}', \sigma') = (-\vec{k}, -\sigma) \Rightarrow c_{\vec{k}, \uparrow}^+ c_{\vec{k}, \uparrow}^- c_{-\vec{k}, \downarrow}^+ c_{-\vec{k}, \downarrow}^- (u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \uparrow}^+ c_{-\vec{k}, \downarrow}^+) \rightarrow v_{\vec{k}}^2$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle N^2 \rangle &= \left( \sum_{\vec{k}, \sigma} v_{\vec{k}}^2 \right)^2 - \underbrace{\sum_{\vec{k}, \sigma} (v_{\vec{k}}^4 - v_{\vec{k}}^2)}_{(\vec{k}', \sigma') = (\vec{k}, \sigma)} - \underbrace{\sum_{\vec{k}, \sigma} (v_{\vec{k}}^4 - v_{\vec{k}}^2)}_{(\vec{k}', \sigma') = (-\vec{k}, -\sigma)} \\ &= \left( \sum_{\vec{k}} 2v_{\vec{k}}^2 \right)^2 - 2 \sum_{\vec{k}} 2v_{\vec{k}}^4 + 2 \sum_{\vec{k}} 2v_{\vec{k}}^2 \\ &= \bar{N} + 4 \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^2 (1 - v_{\vec{k}}^2) \\ &\Rightarrow \delta N^2 = 4 \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^2 v_{\vec{k}}^2 \end{aligned}$$

Conclusion :

$\bar{N}$  croît comme  $N$ , mais l'écart type  $\delta N$  croît comme  $\sqrt{\bar{N}}$ . Ainsi, si on écrit  $\phi_0 = \sum_N \lambda_N \phi_N$ , où  $\langle \phi_N | \hat{N} | \phi_N \rangle = N$ , les  $\lambda_N$  sont distribués comme



Du coup, la valeur moyenne de toute observable calculée dans  $|\phi_0\rangle$  est la même que celle calculée pour  $|\phi_N\rangle$  à la limite  $N \rightarrow +\infty$ . Mais cette fonction d'onde est beaucoup plus simple à manier.

Il est en fait facile de comprendre le rapport étroit qu'il y a entre cette fonction d'onde et des fonctions d'onde à nombre de particules fixé. Considérons le cas où on a  $2N$  électrons concernés par l'instabilité (i.e.  $2N$  électrons dont l'énergie  $\epsilon_{\vec{k}}$  est comprise entre  $\epsilon_F - \omega_D$  et  $\epsilon_F$ ). Il y a donc  $2N$  valeurs de  $\vec{k}$  telles que  $\epsilon_F - \omega_D < \epsilon_{\vec{k}} < \epsilon_F + \omega_D$ , et la mer de Fermi correspond à remplir les  $N$  valeurs telles que  $\epsilon_F - \omega_D < \epsilon_{\vec{k}} < \epsilon_F$  avec un spin  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ .

Si l'on essaie de construire une fonction d'onde faite uniquement de paires pour gagner l'énergie potentielle de  $H_{\text{réed}}$ , et ayant un nombre de particules bien défini, un choix naturel serait :

$$|\phi_N\rangle = \frac{1}{N!} \left( \sum_{\vec{k}} g_{\vec{k}} c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{-\vec{k},\downarrow}^+ \right)^N |0\rangle$$

Si

$$g_{\vec{k}} \begin{cases} 1 & \text{pour } \epsilon_{\vec{k}} < \epsilon_F \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

on retrouve la mer de Fermi, et comme il y a  $N!$  termes, il faut diviser par  $N!$ .

On pourrait, à partir de cette fonction d'onde, chercher les  $g_{\vec{k}}$  qui minimisent l'énergie. Mais cette fonction d'onde est très compliquée. Elle comprend de l'ordre de  $(2N)^N$  termes!

Par contre, si on ajoute différent  $|\phi_N\rangle$  pour construire

$$\begin{aligned} |\phi\rangle &= \sum_N |\phi_N\rangle \\ &= \sum_N \frac{1}{N!} \left( \sum_{\vec{k}} g_{\vec{k}} c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{-\vec{k},\downarrow}^+ \right)^N |0\rangle \end{aligned}$$

cette fonction d'onde se réécrit :

$$|\phi\rangle = e^{\sum_{\vec{k}} g_{\vec{k}} c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{-\vec{k},\downarrow}^+} |0\rangle$$

Mais pour des fermions, cet état cohérent prend une forme plus simple : dans le développement de l'exponentielle, seuls les termes d'ordre 0 ou 1 subsistent à cause du principe de Pauli

$$\Rightarrow |\phi\rangle = \prod_{\vec{k}} (1 + g_{\vec{k}} c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{-\vec{k},\downarrow}^+) |0\rangle$$

Si on pose  $g_{\vec{k}} = \frac{v_{\vec{k}}}{u_{\vec{k}}}$ , on retrouve bien la fonction d'onde BCS. Cette fonction d'onde est beaucoup plus simple à manipuler. Elle a valu le prix NOBEL à Bardeen, Cooper et Schrieffer !

c) Excitations élémentaires :

D'après la forme de  $H_{CM}$ , une excitation élémentaire consiste à rajouter une particule  $\alpha_{\vec{k},\sigma}^+$ . Cela coûte une énergie

$$E_{\vec{k}} = \sqrt{\epsilon_{\vec{k}}^2 + \Delta^2}$$

Cette énergie est supérieure ou égale à  $\Delta$ .

Il y a donc un gap d'énergie  $\Delta$  dans la densité d'état du système.

On voit donc que le fondement même de la théorie du transport, avec des processus de diffusion de quasiparticules au niveau de fermi n'est plus valable. Il faudra donc déterminer les propriétés du gaz électronique dans ce nouvel état.

## 5.4 Températures finies :

Lorsqu'on est à température finie, on peut toujours faire un calcul de type champ moyen, mais le gap fait désormais intervenir la valeur moyenne thermique de  $\langle c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{-\vec{k},\downarrow}^+ \rangle$ .

Or,

$$\begin{aligned} c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{-\vec{k},\downarrow}^+ &= (u_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ + v_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+) (u_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ - v_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+) \\ &= -u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ + u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ + u_{\vec{k}}^2 \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ - v_{\vec{k}}^2 \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \\ &= u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} (1 - \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ - \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+) + u_{\vec{k}}^2 \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ - v_{\vec{k}}^2 \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \\ &\Rightarrow \langle c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{-\vec{k},\downarrow}^+ \rangle = u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} (1 - 2f(E_{\vec{k}})) \end{aligned}$$

puisque  $\langle \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \rangle = \langle \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ \rangle = \frac{1}{e^{\beta E_{\vec{k}}} + 1}$  et  $\langle \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ \rangle = \langle \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+ \alpha_{\vec{k},\uparrow}^+ \rangle = 0$

Du coup, l'équation du gap s'écrit :

$$\Delta = \frac{V}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{\Delta}{2E_{\vec{k}}} (1 - 2f(E_{\vec{k}}))$$

$$1 - 2f(E_{\vec{k}}) = \frac{e^{\beta E_{\vec{k}}} + 1 - 2}{e^{\beta E_{\vec{k}}} + 1} = \frac{e^{\beta \frac{E_{\vec{k}}}{2}} - e^{-\beta \frac{E_{\vec{k}}}{2}}}{e^{\beta \frac{E_{\vec{k}}}{2}} + e^{-\beta \frac{E_{\vec{k}}}{2}}} = \tanh \frac{\beta E_{\vec{k}}}{2}$$

La solution non nulle satisfait donc :

$$1 = \frac{V}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{2E_{\vec{k}}} \tanh \frac{\beta E_{\vec{k}}}{2}$$

Lorsque  $T$  augmente,  $\beta \rightarrow 0$  et cette équation est satisfaite pour des valeurs de plus en plus petites de  $\Delta$ . En particulier, il existe une température  $T_c$  où  $\Delta(T_c) = 0$  donnée par

$$1 = \frac{V}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{2|\epsilon_{\vec{k}}|} \tanh \frac{\beta \epsilon_{\vec{k}}}{2} \quad (\beta = \frac{1}{T_c})$$

$$1 = Vg(\epsilon_F) \int_0^{\omega_D} \tanh \frac{\beta \epsilon}{2} \frac{d\epsilon}{\epsilon}$$

$$\frac{1}{Vg(\epsilon_F)} = \int_0^{\frac{\omega_D}{2T_c}} \frac{\tanh u}{u} du \quad (u = \frac{\beta \epsilon}{2})$$

Supposons que  $T_c \ll \omega_D$  (c'est raisonnable puisqu'on s'attend à ce que  $T_c \simeq \Delta(0) \ll \omega_D$ , les fluctuations thermiques détruisant le gap si  $T \gg \Delta(0)$ ).

$$\begin{aligned} \int_0^{\frac{\omega_D}{2T_c}} \frac{\tanh u}{u} du &= \int_0^{\eta} \frac{\tanh u}{u} du + \int_{\eta}^{\frac{\omega_D}{2T_c}} \frac{\tanh u}{u} du \\ &\simeq \int_0^{\eta} \frac{\tanh u}{u} du + \int_{\eta}^{\frac{\omega_D}{2T_c}} \frac{du}{u} \quad (\eta \gg 1 \Rightarrow \tanh u \simeq 1) \\ &= \ln \frac{\omega_D}{T_c} + \underbrace{\int_0^{\eta} \frac{\tanh u}{u} du - \ln \eta - \ln 2}_{\text{dépend peu de } \eta, \rightarrow \ln \frac{2\gamma}{\pi} = \ln 1.13} \end{aligned}$$

où  $\gamma$  est la constante de Euler.

$$\Rightarrow T_c \simeq 1.13 \omega_D e^{\frac{-1}{Vg(\epsilon_F)}}$$

Cette formule n'est pas directement utilisable pour prédire  $T_c$  dans la mesure où  $\omega_D$ ,  $V$  et  $g(\epsilon_F)$  sont des paramètres ajustables.

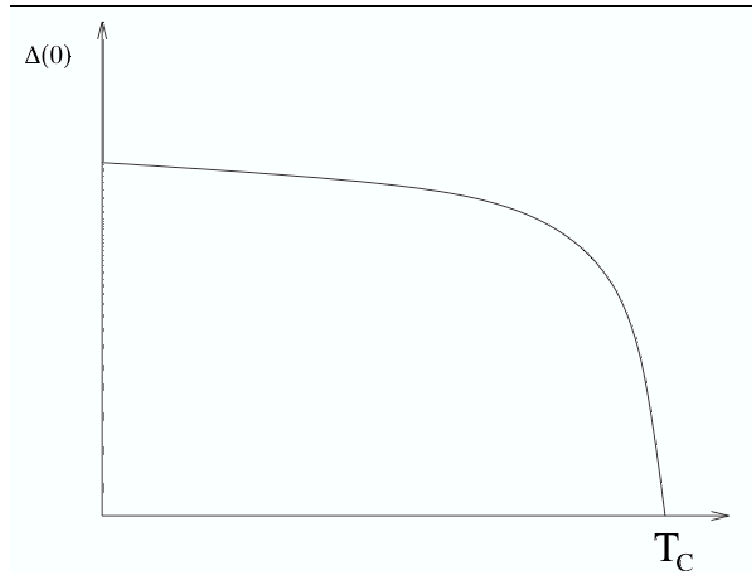
Par contre, si on compare à la formule pour  $\Delta$ , on trouve

$$\frac{\Delta}{k_B T_c} = \frac{2}{1.13} = 1.76$$



$\Delta$  et  $T_c$  sont mesurables indépendamment, et cette relation est bien vérifiée dans beaucoup de supraconducteurs. C'est l'une des confirmations de la théorie BCS.

Par ailleurs, cette théorie prédit que  $\Delta(T)$  a l'allure suivante :



$$\Delta(T) \simeq 3.2 T_c \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}$$

L'exposant  $\frac{1}{2}$  est typique du champ moyen.

## 5.5 Electrodynamique des supraconducteurs I :

### L'équation de London

Avant de se lancer dans le calcul de la réponse d'un supraconducteur à un champ externe, il est utile de commencer par quelques remarques sur les équations constitutives qui, associées aux équations de Maxwell, sont susceptibles de décrire les propriétés de base des supraconducteurs.

Ces propriétés sont au nombre de 2 :

- 1) Résistivité nulle (1911)
- 2) Effet Meissner (- Oschenfeld) (1933) : le champ magnétique est nul à l'intérieur d'un supraconducteur. Il passe de la valeur extérieure à 0 sur une longueur  $\lambda$  dite "longueur de pénétration".

Examinons les conséquences de ces propriétés sur les équations constitutives :

- 1) Résistivité nulle :

Dans un métal, on suppose en général que le mouvement d'un électron est régi par l'équation :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} + m \frac{\vec{v}}{\tau} = e\vec{E}$$

où  $\tau$  est un temps de relaxation phénoménologique que l'on peut par exemple calculer dans le cadre de l'interaction électron-phonon. La solution générale s'écrit comme la somme d'une solution particulière, par exemple  $\vec{v} = \frac{e\tau}{m}\vec{E}$ , et de la solution générale de l'équation sans second membre :

$$\begin{aligned} \vec{v} &= \vec{v}_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \\ \Rightarrow \vec{v} &= \vec{v}_0 e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{e\tau}{m}\vec{E} \end{aligned}$$

Au bout d'un temps  $t \gg \tau$ , on a donc :

$$\vec{v} = \frac{e\tau}{m}\vec{E}$$

Mais  $\vec{j} = ne\vec{v}$

$$\Rightarrow \vec{j} = \frac{ne^2\tau}{m}\vec{E}$$

soit  $\vec{j} = \sigma\vec{E}$ , avec  $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$ .

C'est la relation constitutive dans les métaux.

Dans les supraconducteurs,  $\sigma = \infty$  ( $R = 0$ )  $\Rightarrow \tau = +\infty$

$$\Rightarrow m \frac{d\vec{v}}{dt} = e\vec{E}$$

Mais  $\vec{j} = n_s e \vec{v}$ , où  $n_s$  est la densité suprafluide, c'est-à-dire la densité des électrons qui participent à la supraconductivité, d'où

$$m \left( \frac{1}{n_s e} \right) \frac{d\vec{j}}{dt} = e\vec{E}$$

soit

$$\vec{E} = \frac{m}{n_s e^2} \frac{d\vec{j}}{dt}$$

Cette relation ne fixe le courant qu'à une constante près. Elle ne suffit donc pas à décrire la réponse des supraconducteurs.

## 2) Effet Meissner :

Si on combine cette équation à l'équation de Maxwell

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

on trouve :

$$\begin{aligned}\frac{m}{n_s e^2} \frac{d \vec{j}}{dt} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \\ \Rightarrow \frac{m}{n_s e^2} \vec{j} + \frac{1}{c} \vec{A} &= \vec{c}\end{aligned}$$

où  $\vec{c}$  est une constante d'intégration indépendante du temps. L'effet Meissner découle de cette équation si  $\text{rot } \vec{c} = \vec{0}$ . En effet, d'après les équations de Maxwell,

$$\begin{aligned}\text{rot } \vec{B} &= \frac{4\pi}{c} \vec{j} \\ \Rightarrow \text{rot } \text{rot } \vec{B} &= \frac{4\pi}{c} \text{rot } \vec{j}\end{aligned}$$

Mais  $\text{rot } \text{rot } \vec{B} = -\Delta \vec{B} + \underbrace{\text{grad } \text{div } \vec{B}}_{=0}$  et, si  $\text{rot } \vec{c} = \vec{0}$ ,  $\text{rot } \vec{j} = -\frac{n_s e^2}{mc} \underbrace{\text{rot } \vec{A}}_{\vec{B}}$

$$\Rightarrow \Delta \vec{B} = \frac{n_s e^2 4\pi}{mc^2} \vec{B}$$

Posons

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{n_s e^2 4\pi}{mc^2}$$

On a donc :

$$\Delta \vec{B} = \frac{1}{\lambda^2} \vec{B}$$

Plaçons-nous dans une géométrie où  $\vec{B} = \vec{B}(z)$

$$\Rightarrow \vec{B} = \vec{B}(0) e^{-\frac{z}{\lambda}}$$

Le champ  $\vec{B}$  décroît exponentiellement sur une longueur caractéristique égale à  $\lambda$ .

Comme  $\rho = 0$  dans un métal,  $\text{div } \vec{j} = 0$ . Du coup,  $\frac{1}{c} \text{div } \vec{A} = \text{div } \vec{c}$ . Si l'on se place dans une jauge où  $\text{div } \vec{A} = 0$  et où  $\vec{A} \rightarrow \vec{0}$  dans le volume, on peut choisir  $\vec{c} = \vec{0}$ . Dans ces conditions,  $\vec{j}$  et  $\vec{A}$  sont reliés par la relation :

$$\vec{j} = -\frac{n_s e^2}{mc} \vec{A} = -\frac{c}{\lambda^2 4\pi} \vec{A}$$

C'est l'équation de London (F. et H. London, 1935!). Cette équation est valable dans la jauge de London :

- $\text{div } \vec{A} = 0$ .
- $\vec{A} \rightarrow \vec{0}$  dans le volume.

Remarque : l'effet Meissner "implique" dans une certaine mesure l'absence de résistivité. En effet, le champ est nul à l'intérieur parce qu'il est compensé par

un champ créé à la surface de l'échantillon. Mais un champ magnétique ne fournit pas d'énergie ( $\vec{F} = e\vec{v} \wedge \vec{B} \perp \vec{v}$ ). Pour que le courant se maintienne, il faut impérativement qu'il puisse circuler sans dissipation. Nous allons donc, sans vraiment perdre en généralité, nous concentrer sur la réponse à un champ magnétique statique.

Réponse à un champ magnétique statique :

Considérons donc un champ statique dans la jauge  $\text{div}\vec{A} = 0$ .

$$\vec{p} = m\vec{v} + \frac{e}{c}\vec{A}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow H_{cin} &= \sum_i \left( \frac{1}{2}mv_i^2 \right) = \frac{1}{2m} \sum_i \left( \vec{p}_i - \frac{e}{c}\vec{A}_i \right)^2 \\ &= \frac{1}{2m} \sum_i \left( -i\hbar\vec{\nabla}_i - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r}_i) \right)^2 \\ &= \underbrace{\underbrace{H_{cin}^0}_{\frac{1}{2m} \sum_i \vec{p}_i^2} + \frac{ie\hbar}{2mc} \sum_i \left( \vec{\nabla}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i) + \vec{A}(\vec{r}_i) \cdot \vec{\nabla}_i \right)}_{H_1} + 0(A^2) \end{aligned}$$

Le terme  $0(A^2)$  est un terme sans importance pour le calcul de  $\vec{j}$  au premier ordre.

Posons  $\vec{A}(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \vec{a}(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ , et déterminons la forme de  $H_1$  en seconde quantification. Pour le terme  $\vec{\nabla}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i)$ , on a :

$$\begin{aligned} &\sum_{\vec{q}} \int \frac{e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}} \vec{\nabla} \cdot \vec{a}(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}} d\vec{r} \\ &= \sum_{\vec{q}} \frac{1}{V} \int e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}} i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{a}(\vec{q}) e^{i(\vec{k}+\vec{q})\cdot\vec{r}} d\vec{r} \end{aligned}$$

Comme on suppose que le champ est transverse ( $\text{div}\vec{A} = 0$ ), on a  $\vec{q} \cdot \vec{a}(\vec{q}) = 0$ , et on obtient :

$$\sum_{\vec{q}} i\vec{k} \cdot \vec{a}(\vec{q}) \delta_{\vec{k}', \vec{k}+\vec{q}}$$

La contribution à  $H_1$  est donc donnée par :

$$-\frac{e\hbar}{2mc} \sum_{\vec{k}, \vec{q}, \sigma} \vec{k} \cdot \vec{a}(\vec{q}) c_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^+ c_{\vec{k}, \sigma}$$

Pour le terme  $\vec{A}(\vec{r}_i) \cdot \vec{\nabla}_i$ , on a :

$$\begin{aligned} &\sum_{\vec{q}} \int e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \vec{a}(\vec{q}) \int e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \cdot \vec{\nabla} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \\ &= \sum_{\vec{q}} \int e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}} i\vec{k} \cdot \vec{a}(\vec{q}) e^{i(\vec{k}+\vec{q})\cdot\vec{r}} d\vec{r} \end{aligned}$$

Il redonne la même chose, et on obtient finalement :

$$H_1 = \frac{-e\hbar}{mc} \sum_{\vec{k}, \vec{q}, \sigma} \vec{k} \cdot \vec{a}(\vec{q}) c_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^+ c_{\vec{k}, \sigma}$$

L'opérateur courant s'écrit :

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{e}{2m} \sum_{\sigma} \left\{ \Psi^+(\vec{r}, \sigma) \left( -i\hbar \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \Psi(\vec{r}, \sigma) + \left[ \left( i\hbar \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \Psi^+(\vec{r}, \sigma) \right] \Psi(\vec{r}, \sigma) \right\}$$

où  $\Psi(\vec{r}, \sigma)$ ,  $\Psi^+(\vec{r}, \sigma)$  sont les opérateurs champ (voir appendice sur la seconde quantification et exercices). Ils peuvent être décomposés en série de Fourier :

$$\Psi^+(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\vec{k}_1} e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} c_{\vec{k}_1, \sigma}^+; \quad \Psi(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\vec{k}_2} e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}} c_{\vec{k}_2, \sigma}$$

de même que leurs gradients :

$$\nabla \Psi^+(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\vec{k}_1} (-i\vec{k}_1) e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} c_{\vec{k}_1, \sigma}^+; \quad \nabla \Psi(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\vec{k}_2} i\vec{k}_2 e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}} c_{\vec{k}_2, \sigma}$$

Il est commode de décomposer le courant en deux contributions :

$$\vec{j}(\vec{r}) = \vec{J}_1(\vec{r}) + \vec{J}_2(\vec{r})$$

avec

$$\vec{J}_1(\vec{r}) = \frac{-ie\hbar}{2m} \sum_{\sigma} \left\{ \Psi^+(\vec{r}, \sigma) \vec{\nabla} \Psi(\vec{r}, \sigma) - (\vec{\nabla} \Psi^+(\vec{r}, \sigma)) \Psi(\vec{r}, \sigma) \right\}$$

et

$$\vec{J}_2(\vec{r}) = \frac{-e^2}{mc} \vec{A} \sum_{\sigma} \Psi^+(\vec{r}, \sigma) \Psi(\vec{r}, \sigma)$$

La transformée de Fourier de  $\vec{J}_1(\vec{r})$  est donnée par :

$$\begin{aligned} \vec{J}_1(\vec{q}) &= \int d\vec{r} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \vec{J}_1(\vec{r}) \\ &= \frac{-ie\hbar}{2m} \sum_{\sigma} \left( \int d\vec{r} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \left[ e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r} + i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}} (i\vec{k}_2) c_{\vec{k}_1, \sigma}^+ c_{\vec{k}_2, \sigma} - e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r} + i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}} (-i\vec{k}_1) c_{\vec{k}_1, \sigma}^+ c_{\vec{k}_2, \sigma} \right] \right) \\ &= \frac{-ie\hbar}{2m} \sum_{\vec{k}, \sigma} \left[ i(\vec{k} + \vec{q}) c_{\vec{k}, \sigma}^+ c_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma} + i\vec{k} c_{\vec{k}, \sigma}^+ c_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma} \right] \\ &= \frac{e\hbar}{m} \sum_{\vec{k}, \sigma} \left( \vec{k} + \frac{1}{2} \vec{q} \right) c_{\vec{k}, \sigma}^+ c_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma} \end{aligned}$$

Par ailleurs,

$$\begin{aligned}\vec{J}_2(\vec{r}) &= \frac{-e^2}{mc} \vec{A} \underbrace{\sum_{\sigma} \Psi^+(\vec{r}, \sigma) \Psi(\vec{r}, \sigma)}_{\text{densité}} \\ &= -\frac{e^2 n(\vec{r})}{mc} \vec{A}\end{aligned}$$

$\vec{J}_2$  est proportionnel à  $\vec{A}$ , et cette relation est similaire à l'équation de London, mais c'est la densité totale et non la densité supraconductrice qui intervient. Le terme  $\vec{J}_1$  doit fortement réduire cette contribution et même l'annuler dans un métal normal!

Si l'on souhaite procéder à un calcul complet, on peut réexprimer  $H_1$  à l'aide de  $\vec{J}_1$ , puis faire un calcul de type réponse linéaire. Ce calcul est compliqué (mais pas difficile), et nous nous contenterons pour le moment de calculer la valeur moyenne de  $\vec{J}_1(\vec{q})$  dans la limite  $\vec{q} \rightarrow 0$  (grande longueur d'onde). Dans ce cas, un calcul plus simple est possible.

Commençons par réexprimer les opérateurs  $H_1$  et  $\vec{J}_1(\vec{q})$  en fonction des opérateurs de Bogolioubov :

$$\begin{aligned}H_1 &= \frac{-e\hbar}{mc} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \vec{k} \cdot \vec{a}(\vec{q}) \left[ (u_{\vec{k}+\vec{q}} \alpha_{\vec{k}+\vec{q}, \uparrow}^+ + v_{\vec{k}+\vec{q}} \alpha_{-\vec{k}-\vec{q}, \downarrow}) \right. \\ &\quad \times (u_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}, \uparrow} + v_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}, \downarrow}^+) \underbrace{-}_{\vec{k} \rightarrow -\vec{k}-\vec{q}} (u_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}, \downarrow}^+ - v_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}, \uparrow}) \\ &\quad \left. \times (u_{\vec{k}+\vec{q}} \alpha_{-\vec{k}-\vec{q}, \downarrow} + v_{\vec{k}+\vec{q}} \alpha_{\vec{k}+\vec{q}, \uparrow}^+) \right] \\ &= \frac{-e\hbar}{mc} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \vec{k} \cdot \vec{a}(\vec{q}) \left[ (u_{\vec{k}} u_{\vec{k}+\vec{q}} + v_{\vec{k}} v_{\vec{k}+\vec{q}}) \right. \\ &\quad \times (\alpha_{\vec{k}+\vec{q}, \uparrow}^+ \alpha_{\vec{k}, \uparrow} - \alpha_{-\vec{k}, \downarrow}^+ \alpha_{-\vec{k}-\vec{q}, \downarrow}) \\ &\quad + (v_{\vec{k}} u_{\vec{k}+\vec{q}} - u_{\vec{k}} v_{\vec{k}+\vec{q}}) \\ &\quad \left. \times (\alpha_{\vec{k}+\vec{q}, \uparrow}^+ \alpha_{-\vec{k}, \downarrow}^+ - \alpha_{-\vec{k}-\vec{q}, \downarrow} \alpha_{\vec{k}, \uparrow}) \right]\end{aligned}$$

A la limite  $\vec{q} \rightarrow \vec{0}$ , le deuxième terme disparaît, et le premier donne :

$$\begin{aligned}H_1 &= \frac{-e\hbar}{mc} \sum_{\vec{k}} \vec{k} \cdot \vec{a}(\vec{0}) (\alpha_{\vec{k}, \uparrow}^+ \alpha_{\vec{k}, \uparrow} - \alpha_{-\vec{k}, \downarrow}^+ \alpha_{-\vec{k}, \downarrow}) \\ &\Rightarrow \begin{cases} E_{\vec{k}, \uparrow} = E_{\vec{k}} - \frac{e\hbar}{mc} \vec{k} \cdot \vec{a}(\vec{0}) \\ E_{\vec{k}, \downarrow} = E_{\vec{k}} + \frac{e\hbar}{mc} \vec{k} \cdot \vec{a}(\vec{0}) \end{cases}\end{aligned}$$

De même, à la limite  $\vec{q} \rightarrow \vec{0}$ , on a :

$$\vec{J}_1(\vec{q} \rightarrow \vec{0}) = \frac{e\hbar}{m} \sum_{\vec{k}} \vec{k} (\alpha_{\vec{k}, \uparrow}^+ \alpha_{\vec{k}, \uparrow} - \alpha_{-\vec{k}, \downarrow}^+ \alpha_{-\vec{k}, \downarrow})$$

Mais  $\langle \alpha_{\vec{k},\sigma}^+ \alpha_{\vec{k},\sigma} \rangle = f(E_{\vec{k},\sigma})$

$$\Rightarrow \langle \vec{J}_1 \rangle = \frac{e\hbar}{m} \sum_{\vec{k}} \vec{k} \left[ f(E_{\vec{k},\uparrow}) - f(E_{\vec{k},\downarrow}) \right]$$

Par ailleurs,

$$\begin{aligned} f(E_{\vec{k},\uparrow}) - f(E_{\vec{k},\downarrow}) &\simeq \frac{2e\hbar}{mc} \vec{k} \cdot \vec{a}(\vec{0}) \left( -\frac{\partial f}{\partial E_{\vec{k}}} \right) \\ \Rightarrow \langle \vec{J}_1(\vec{q} \rightarrow \vec{0}) \rangle &= \frac{2e^2\hbar^2}{m^2c} \sum_{\vec{k}} (\vec{k} \cdot \vec{a}(\vec{0})) \vec{k} \left( -\frac{\partial f}{\partial E_{\vec{k}}} \right) \end{aligned}$$

Supposons  $\vec{J}_1 \parallel \vec{a}(\vec{0})$ , et  $k \simeq k_F$

$$\Rightarrow \langle \vec{J}_1(\vec{q} \rightarrow \vec{0}) \rangle \simeq \frac{2e^2\hbar^2}{m^2c} \frac{k_F^2}{3} \sum_{\vec{k}} \left( -\frac{\partial f}{\partial E_{\vec{k}}} \right) \vec{a}(\vec{0})$$

où le  $\frac{1}{3}$  provient de la moyenne des cosinus. En effet, posons  $\vec{A} = \sum_{\vec{k}} (\vec{k} \cdot \vec{a}(\vec{0})) \vec{k} h(k)$ , où  $h$  est une fonction quelconque :

$$\begin{aligned} \vec{A} \cdot \vec{a}(\vec{0}) &= \sum_{\vec{k}} (\vec{a}(\vec{0}) \cdot \vec{k})^2 h(k) \\ &= \int dk \int 2\pi \sin \theta (\vec{a}(\vec{0}) k \cos \theta)^2 d\theta k^2 h(k) \\ &= \int 2\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta \int dk a^2(0) k^2 k^2 h(k) \\ &= 2\pi \frac{2}{3} \int dk a^2(0) k^4 h(k) \\ &= \frac{1}{3} 2\pi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int dk a^2(0) k^4 h(k) \\ &= \frac{1}{3} \int d\vec{k} a^2(0) k^2 h(k) \end{aligned}$$

En insérant  $\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \epsilon_F$ ,  $g(\epsilon_F) = \frac{3n}{2\epsilon_F}$  et  $\sum_{\vec{k}} = \frac{1}{2} g(\epsilon_F) \int d\epsilon$ , il vient :

$$\begin{aligned} \langle \vec{J}_1(\vec{q} \rightarrow \vec{0}) \rangle &\simeq \frac{2e^2}{3mc} \epsilon_F g(\epsilon_F) \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \left( -\frac{\partial f}{\partial E_{\vec{k}}} \right) \vec{a}(\vec{0}) \\ &\simeq \frac{e^2}{mc} n \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \left( -\frac{\partial f}{\partial E_{\vec{k}}} \right) \vec{a}(\vec{0}) \end{aligned}$$

Le courant total s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \langle \vec{j} \rangle &= \langle \vec{J}_1 + \vec{J}_2 \rangle \\ &= -\frac{e^2 n}{mc} \vec{a}(\vec{0}) \left[ 1 - \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \left( -\frac{\partial f}{\partial E_{\vec{k}}} \right) \right] \end{aligned}$$

avec  $E = \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}$ .

Si  $\Delta = 0$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \left( \frac{\partial f}{\partial E_{\vec{k}}} \right) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left( \frac{\partial f}{\partial E} \right) = -1 \\ \Rightarrow \langle \vec{J} \rangle &= \vec{0} \end{aligned}$$

Mais si  $\Delta \neq 0$ ,

$$- \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \left( \frac{\partial f}{\partial E_{\vec{k}}} \right) = 2 \int_{\Delta}^{+\infty} dE \left( - \frac{\partial f}{\partial E} \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \right) < 1$$

Si on définit la densité de fluide normal par

$$n_n = n \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \left( \frac{\partial f}{\partial E_{\vec{k}}} \right)$$

et la densité superfluide par

$$n_s = n - n_n$$

on retrouve l'équation de London

$$\vec{j} = - \frac{e^2 n_s}{mc} \vec{a}(\vec{0})$$

N.B. :

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta E} + 1}$$

A  $T = 0$ ,  $\frac{-\partial f}{\partial E} = \delta(E)$ , et s'il y a un gap,  $n_n = 0$  et  $n_s(T = 0) = n$ . Ceci est vrai, mais dans ce cas il est important de distinguer les vecteurs d'onde qui participent à la supraconductivité et ceux qui n'y participent pas. Le terme  $\vec{J}_1$  annule de toutes façons la contribution de  $\vec{J}_2$  venant des électrons qui ne participent pas à la supraconductivité.  $n$  est donc la densité d'électrons qui sont à  $\omega_D$  de  $\epsilon_F$ .

## 5.6 Electrodynamique II : L'équation de Pippard

Si l'on mesure effectivement la longueur de pénétration  $\lambda$ , on trouve en général qu'elle est beaucoup plus grande que la longueur de London, que l'on notera désormais  $\lambda_L$ , et qui satisfait  $\frac{1}{\lambda_L^2} = \frac{n_s e^2 4\pi}{mc^2}$ . D'où peut venir le problème ?

En fait nous n'avons pas démontré que

$$\vec{j} = - \frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \vec{A}$$



Nous avons démontré cette relation pour les composantes à  $\vec{q} = \vec{0}$  de  $\vec{j}$  et  $\vec{A}$ . Mais dans la région où le champ pénètre,  $\vec{A}$  n'est pas uniforme. La relation est donc en général plus compliquée. Avant de se lancer dans le calcul microscopique reliant  $\vec{j}$  et  $\vec{A}$  en général, il est instructif de suivre Pippard, et de postuler une relation plus générale entre  $\vec{j}$  et  $\vec{A}$ . Pippard a émis l'hypothèse en 1953 que le courant dépendait du potentiel vecteur dans un domaine de longueur caractéristique  $\xi_0$ , mais pas au-delà. L'hypothèse la plus simple consiste à supposer que cette dépendance décroît en  $e^{-\frac{R}{\xi_0}}$ , d'où l'équation phénoménologique dite "équation de Pippard" :

$$\vec{j}(\vec{r}) = C \int \frac{(\vec{A}(\vec{r}') \cdot \vec{R})\vec{R}}{R^4} e^{-\frac{R}{\xi_0}} d\vec{r}'$$

avec  $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}'$ .

Si  $\vec{A}$  est constant, on peut le sortir de l'intégrale

$$\begin{aligned} \Rightarrow \vec{j} \cdot \vec{A} &= A^2 C \int_0^{+\infty} dR e^{-\frac{R}{\xi_0}} 2\pi \frac{R^4}{R^4} \int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta \\ &= A^2 C \left[ \frac{e^{-\frac{R}{\xi_0}}}{-\frac{1}{\xi_0}} \right]_0^{+\infty} 2\pi \int_{-1}^{+1} du u^2 \\ &= A^2 C \left[ \frac{e^{-\frac{R}{\xi_0}}}{-\frac{1}{\xi_0}} \right]_0^{+\infty} 2\pi \left[ \frac{u^3}{3} \right]_{-1}^{+1} \\ &= A^2 C \frac{4\pi}{3} \xi_0 \end{aligned}$$

Pour retrouver l'équation de London, il faut que

$$\begin{aligned} C \frac{4\pi}{3} \xi_0 &= -\frac{n_s e^2}{mc} \\ \Rightarrow C &= -\frac{3n_s e^2}{4\pi \xi_0 mc} \end{aligned}$$

Pour estimer l'effet de cette non localité sur la longueur de pénétration, on peut faire le petit raisonnement suivant, valable dans la limite  $\lambda, \lambda_L \ll \xi_0$ . Si  $\vec{A}$  était essentiellement constant sur une longueur  $\xi_0$ , on aurait

$$\vec{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \vec{A}$$

Mais comme  $\vec{A}$  décroît sur une longueur  $\lambda$ , on doit avoir

$$\vec{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \frac{\lambda}{\xi_0} \vec{A}$$

soit

$$\frac{\lambda}{\lambda_L^2 \xi_0} = \frac{1}{\lambda^2} \Rightarrow \lambda = (\lambda_L^2 \xi_0)^{\frac{1}{3}}$$

Si  $\xi_0 \gg \lambda_L$ , on en déduit que  $\xi_0 \gg \lambda \gg \lambda_L$ .

La deuxième inégalité justifie donc l'introduction d'une relation non locale entre  $\vec{j}$  et  $\vec{A}$ . Une relation plus précise entre  $\lambda$ ,  $\lambda_L$  et  $\xi_0$  sera établie en exercice, mais la dépendance est correcte.

L'un des nombreux succès de la théorie BCS a été de fournir une base microscopique à cette phénoménologie. Comme dans le cadre de la réponse linéaire, la relation entre le courant et le potentiel vecteur peut s'écrire

$$\vec{j}(\vec{q}) = -\frac{c}{4\pi} K(\vec{q}) \vec{a}(\vec{q})$$

où le facteur  $\frac{-c}{4\pi}$  est purement conventionnel.

L'objectif est donc de calculer la réponse à un potentiel vecteur  $\vec{a}(\vec{q})$ ,  $\vec{q} \neq \vec{0}$ . Pour simplifier, nous allons faire le calcul à  $T = 0$ . Pour  $\vec{q} = \vec{0}$ , et tant qu'il y a un gap, la correction est nulle à  $T = 0$  :

$$K(\vec{q} = \vec{0}, T = 0) = \frac{1}{\lambda_L^2(0)}$$

Si  $\vec{q} \neq \vec{0}$ , il faut revenir aux expressions de  $H_1$  et  $\vec{J}_1$ . Mais la valeur moyenne de  $\vec{J}_1(\vec{q})$  ne s'exprime pas simplement à l'aide de  $\langle \alpha_{\vec{k},\sigma}^+ \alpha_{\vec{k},\sigma} \rangle$ . Il faut faire un calcul de perturbation. Dans la mesure où il s'agit d'un calcul statique, le plus simple est d'utiliser la théorie de Rayleigh :

$$|\Psi_G\rangle \rightarrow |\Psi_G\rangle - \sum_n \frac{\langle \Psi_n | H_1 | \Psi_G \rangle}{E_n} |\Psi_n\rangle$$

où  $E_n$  est l'énergie de  $|\Psi_n\rangle$  mesurée par rapport à l'énergie du fondamental, et

$$\begin{aligned} \langle \vec{J}_1(\vec{q}) \rangle &= \langle \Psi_G | J_1 | \Psi_G \rangle - \sum_n \frac{\langle \Psi_G | \vec{J}_1(\vec{q}) | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | H_1 | \Psi_G \rangle}{E_n} \\ &\quad - \sum_n \frac{\langle \Psi_G | H_1 | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \vec{J}_1(\vec{q}) | \Psi_G \rangle}{E_n} \end{aligned}$$

soit

$$\langle \Psi_G | \vec{J}_1(\vec{q}) | \Psi_G \rangle - 2\text{Re} \sum_n \frac{\langle \Psi_G | \vec{J}_1(\vec{q}) | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | H_1 | \Psi_G \rangle}{E_n}.$$

Mais

$$\langle \Psi_G | \vec{J}_1(\vec{q}) | \Psi_G \rangle = 0$$

car  $\Psi_G$  est le vide des particules  $\alpha$ .

Dans le deuxième terme, seuls les termes de  $H_1$  créant une paire  $\alpha_{\vec{k}+\vec{q},\uparrow}^+ \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^+$  contribuent, les autres détruisent  $|\Psi_G\rangle$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle \vec{J}_1(\vec{q}) \rangle &= \frac{2e^2\hbar^2}{m^2c} \sum_{\vec{k}} \frac{(v_{\vec{k}}u_{\vec{k}+\vec{q}} - u_{\vec{k}}v_{\vec{k}+\vec{q}})^2}{E_{\vec{k}} + E_{\vec{k}+\vec{q}}} \\ &\times (\vec{k} \cdot \vec{a}(\vec{q}))(\vec{k} + \frac{1}{2}\vec{q}) \end{aligned}$$

Pour  $|\vec{q}|$  petit, essayons d'évaluer cette expression

$$\begin{aligned} u_{\vec{k}+\vec{q}} &= u_{\vec{k}} + \vec{q} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} u_{\vec{k}} \\ &= u_{\vec{k}} + \vec{q} \cdot \underbrace{\vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}}}_{\hbar v_F} \left( \frac{du}{d\epsilon} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{\vec{k}+\vec{q}} &= v_{\vec{k}} + \vec{q} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \\ &= v_{\vec{k}} + \vec{q} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} \left( \frac{dv}{d\epsilon} \right) \end{aligned}$$

$$u_{\vec{k}}v_{\vec{k}+\vec{q}} - v_{\vec{k}}u_{\vec{k}+\vec{q}} = \vec{q} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} \left( u \frac{dv}{d\epsilon} - v \frac{du}{d\epsilon} \right)$$

Mais

$$\begin{aligned} u^2 &= \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \right) \\ v^2 &= \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \right) \\ \Rightarrow 2u \frac{du}{d\epsilon} &= -2v \frac{dv}{d\epsilon} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u \frac{dv}{d\epsilon} - v \frac{du}{d\epsilon} &= -\frac{u^2}{v} \frac{du}{d\epsilon} - v \frac{du}{d\epsilon} \\ &= -\frac{1}{v} \frac{du}{d\epsilon} \end{aligned}$$

$$2u \frac{du}{d\epsilon} = \frac{d(u^2)}{d\epsilon} = \frac{1}{2\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} + \frac{\epsilon}{2} \left( -\frac{1}{2} \right) \frac{2\epsilon}{(\epsilon^2 + \Delta^2)^{\frac{3}{2}}} \simeq \frac{1}{2\Delta}$$

tant que  $\epsilon \ll \Delta$ . Dans ces conditions,

$$(u_{\vec{k}}v_{\vec{k}+\vec{q}} - v_{\vec{k}}u_{\vec{k}+\vec{q}})^2 \sim \left( \frac{\hbar v_F q}{\Delta} \right)^2$$

et

$$\langle J_1(\vec{q}) \rangle \cdot \vec{a}(\vec{q}) \propto \sum_{\vec{k}} \frac{(\vec{k} \cdot \vec{a}(\vec{q}))^2}{E_{\vec{k}} + E_{\vec{k}+\vec{q}}}$$

où la somme doit être restreinte aux  $\vec{k}$  tels que  $\epsilon_{\vec{k}} < \Delta$ . Si on passe en coordonnées polaires, il reste

$$k_F^2 \vec{a}^2(\vec{q}) \int_0^\Delta \frac{d\epsilon}{E_{\vec{k}} + E_{\vec{k}+\vec{q}}} \simeq \frac{\Delta}{2\Delta}$$

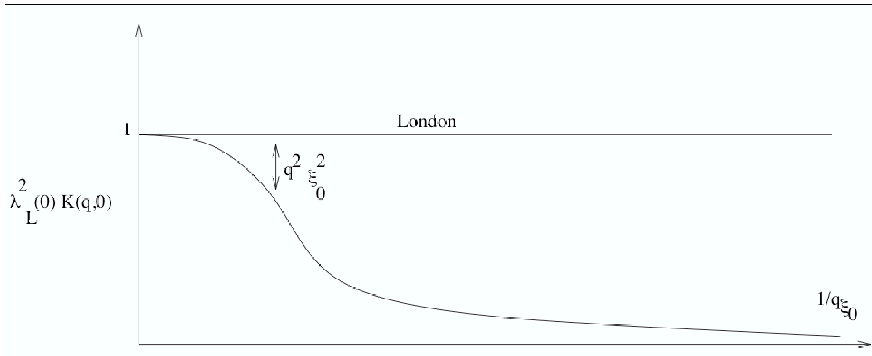
La somme restreinte sur  $\vec{k}$  compense le petit dénominateur  $E_{\vec{k}} + E_{\vec{k}+\vec{q}}$ , et on trouve

$$K(\vec{q}, 0) = \lambda_L^{-2}(0) [1 - Aq^2 \xi_0^2]$$

où  $A$  est une constante, et où on définit, en suivant BCS,

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta(0)}$$

Si  $\vec{q}$  est grand, on peut montrer que le terme correctif tend vers 0 comme  $\frac{1}{q\xi_0}$



La relation entre  $\vec{j}$  et  $\vec{A}$  est donc non locale, et elle s'écrit sous la forme

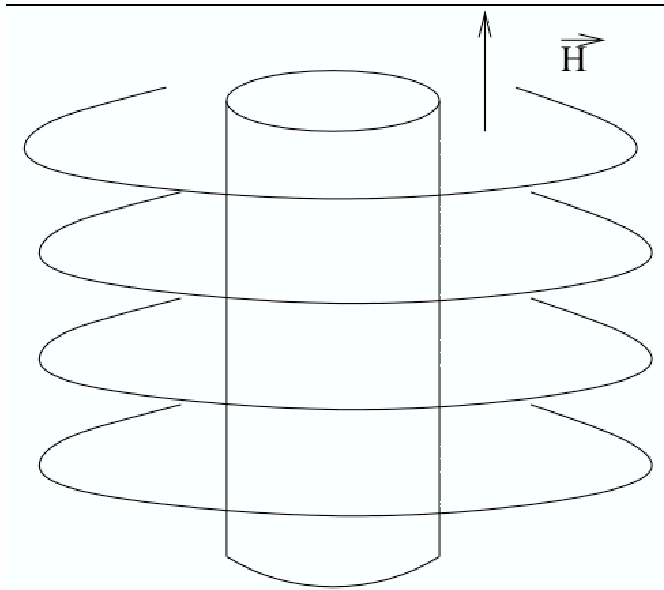
$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{-3c}{16\pi^2 \xi_0 \lambda_L^2(T)} \int \frac{(\vec{R} \cdot \vec{A}(\vec{r}')) \vec{R}}{R^4} J(R, T) d\vec{r}'$$

où on a réintroduit la dépendance en  $T$ .  $J(R, T)$  a une dépendance en  $R$  semblable à celle de Pippard, avec une dépendance en température supplémentaire. La formule de Pippard revient à remplacer  $J(R, T)$  par  $e^{-\frac{R}{\xi_0(T)}}$ , ce qui impose  $J(0, T) = 1$  ( $\forall T$ ), alors que le calcul BCS conduit à

$$\begin{cases} J(R=0, T=0) = 1 \\ J(R=0, T=T_c) = 1.33 \end{cases}$$

Champ critique et pénétration du champ :

L'existence de deux longueurs caractéristiques est à l'origine d'une phénoménologie très riche dans les supraconducteurs en présence d'un champ magnétique. Pour s'en convaincre, notons tout d'abord que l'expulsion du champ n'est possible que tant que le champ extérieur n'est pas trop fort. Considérons pour fixer les idées un cylindre de métal à l'intérieur d'un solénoïde créant un champ  $\vec{H}$  uniforme.



Si on refroidit le métal sous sa température critique, disons pour simplifier à  $T = 0$ , il peut devenir supraconducteur. Faisons un bilan énergétique. S'il devient supraconducteur, son énergie par rapport à l'état normal est  $E_{\text{cond}}$ /unité de vol. Par contre, il faut expulser le champ magnétique. Pour ce faire, il faut créer un courant de surface qui s'oppose au champ extérieur. Cela coûte une énergie  $\int \vec{j} \cdot \vec{A}_{\text{ext}} d\tau$ , dont la densité est  $\frac{H^2}{8\pi}$ . Autrement dit, l'énergie par unité de volume dans l'état supraconducteur est

$$\frac{H^2}{8\pi} - |E_{\text{cond}}|$$

Il est avantageux de transiter vers l'état supra tant que  $H < H_c$ , avec

$$H_c^2 = 8\pi |E_{\text{cond}}|$$

Remarque : Un calcul naïf - et faux! - serait le suivant : dans l'état normal, le champ vaut  $H$

$$\Rightarrow E_{\text{normal}} = E_n + \frac{H^2}{8\pi}$$

Dans l'état supra,  $H = 0$

$$\begin{aligned}\Rightarrow E_{\text{supra}} &= E_n - |E_{\text{cond}}| \\ \Rightarrow E_{\text{supra}} &< E_{\text{normal}} \quad \forall H!\end{aligned}$$

Où est l'erreur ? Il faut inclure l'énergie fournie au générateur du fait de la variation de flux.

Mais la pénétration du champ magnétique à l'intérieur de l'échantillon ne se fait pas de façon uniforme et progressive. Cela dépend d'une part de la forme de l'échantillon, mais de façon plus importante des caractéristiques du métal. En particulier, la valeur relative de  $\xi_0$  et de  $\lambda_L$  est déterminante pour décider de ces propriétés. Or, cela varie énormément d'un composé à l'autre. La description de cette phénoménologie se fait de façon plus compacte dans le cadre de la théorie de Landau Ginsburg. Mais l'idée de base peut être doré et déjà être discutée. Créer une interface entre une région normale et une région supra permet de gagner de l'énergie magnétique mais impose de perdre de l'énergie supra. Si  $\xi_0 \gg \lambda$ , le coût de l'interface elle-même est grand, et on en crée le moins possible. Par contre, si  $\xi_0 \ll \lambda$ , une interface rapporte de l'énergie et, si le domaine normal est petit, le champ magnétique peut pénétrer pour des valeurs beaucoup plus petites que  $H_c$ . Pour augmenter la surface en conservant un volume très petit, le champ magnétique pénètre sous la forme de petits cylindres appelés vortex.

Pour justifier ces affirmations, commençons par démontrer que la supraconductivité doit être détruite sur une distance de l'ordre de  $\xi_0$ . D'après la relation d'incertitude de Heisenberg,

$$\Delta p \Delta x \geq \hbar$$

Mais pour construire un paquet d'onde pour un électron supra, on doit avoir

$$\epsilon_F - \Delta < \frac{p^2}{2m} < \epsilon_F + \Delta \quad \text{avec} \quad \epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}$$

Posons

$$\frac{p_2^2}{2m} = \epsilon_F + \Delta$$

et

$$\frac{p_1^2}{2m} = \epsilon_F - \Delta$$

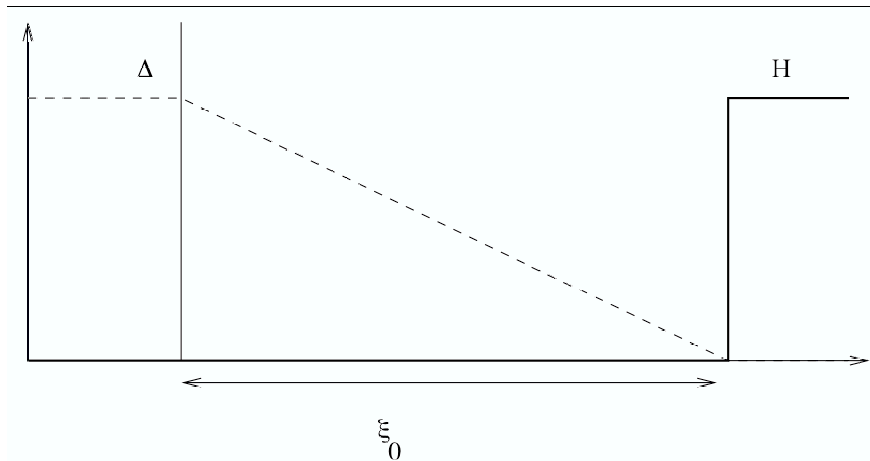
$$\begin{aligned}\frac{1}{2m}(p_2^2 - p_1^2) &= \frac{1}{2m} \underbrace{(p_2 - p_1)}_{\Delta p} \underbrace{(p_2 + p_1)}_{2p_F} = 2\Delta \\ \Rightarrow \Delta p &= 2 \frac{\Delta m}{p_F} = \frac{2\Delta}{v_F} \\ \Rightarrow \Delta x &\geq \frac{\hbar v_F}{2\Delta} \simeq \xi_0\end{aligned}$$

Il est donc impossible de localiser la particule sur une distance inférieure à  $\xi_0$ , et l'état supraconducteur doit être affecté sur des distances de l'ordre de  $\xi_0$ .

Estimation de l'énergie d'interface :

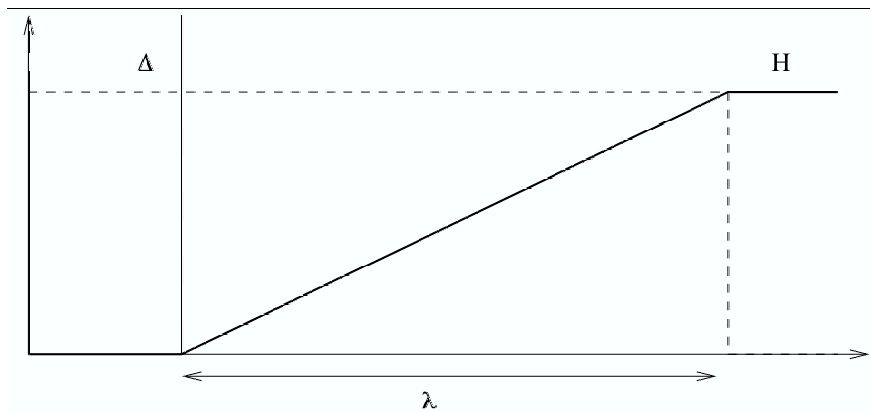
Faisons maintenant une estimation grossière de l'énergie d'une interface.

$$\xi_0 \gg \lambda$$



$$\frac{E}{S} = \frac{H^2}{8\pi} \xi_0 - |E_{\text{cond}}| \frac{\xi_0}{2} > 0 \quad \text{pour } H = H_c$$

$$\xi_0 \ll \lambda$$



$$\frac{E}{S} = \frac{H^2}{8\pi} \lambda - |E_{\text{cond}}| \lambda < 0 \quad \text{pour } H = H_c$$

Le champ peut alors pénétrer sous forme de vortex pour des champs  $H$  inférieurs à  $H_c$ .

## 5.7 Le modèle de Landau-Ginsburg :

La description la plus efficace des propriétés macroscopiques des supraconducteurs est apparue avant la théorie BCS. Elle est due à Landau et Ginsburg qui ont postulé en 1951 la forme de l'énergie libre en fonction d'un paramètre d'ordre complexe qui devait décrire :

- la densité supraconductrice via  $|\Psi|^2$  ;
- le couplage au champ électromagnétique via sa phase

$$\vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla}\chi \Rightarrow \Psi' = \Psi e^{ie^* \frac{\chi}{\hbar c}}$$

par transformation de jauge.

La densité d'énergie libre s'écrit donc :

$$f = f_n + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 + \frac{1}{2m} \left| \left( -i\hbar \vec{\nabla} - \frac{e^* \vec{A}}{c} \right) \Psi \right|^2 + \frac{B^2}{8\pi}$$

Les deux premiers termes sont les termes habituels dans un développement de type Landau, le troisième terme est la forme du gradient invariante par transformation de jauge pour un paramètre d'ordre complexe.

Depuis l'introduction de cette fonctionnelle par Landau et Ginsburg, on a démontré par des techniques du type fonction de Green (Gorkov, 1959) que cette forme de l'énergie libre était une conséquence de BCS, avec notamment  $e^* = 2e$ . Cette démonstration sort du cadre de ce cours, mais l'identification de  $\Psi$  avec  $\Delta$  conduit naturellement à cette forme. En effet, nous savons que  $\Delta = \frac{V}{N} \sum_{\vec{k}} \langle c_{\vec{k},\uparrow}^+ c_{-\vec{k},\downarrow}^+ \rangle$  pouvait *a priori* prendre des valeurs complexes. Pour un système homogène en l'absence de champ magnétique, la phase ne joue aucun rôle. Elle disparaît dans toutes les propriétés physiques et elle est constante. C'est pourquoi on a choisi la solution réelle. Par contre, en présence d'un champ magnétique, la phase de la fonction d'onde est reliée au choix de jauge. En effet, l'équation de Schrödinger d'une particule libre en présence d'un champ magnétique s'écrit :

$$H\Psi = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 \Psi = E\Psi$$

Faisons le changement de jauge

$$\vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla}\chi(\vec{r})$$

L'équation de Schrödinger

$$\frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}' \right)^2 \Phi = E\Phi$$

est satisfaite pour  $\Phi(\vec{r}) = e^{i\frac{e}{\hbar c}\chi(\vec{r})} \Psi(\vec{r})$ .



Démonstration :

$$\begin{aligned}
(-i\hbar\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A}')\Phi(\vec{r}) &= (-i\hbar\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A}')e^{\frac{ie}{\hbar c}\chi(\vec{r})}\Psi(\vec{r}) \\
&= -\frac{e}{c}\vec{A}'\Phi(\vec{r}) - i\hbar\vec{\nabla}(e^{\frac{ie}{\hbar c}\chi(\vec{r})}\Psi(\vec{r})) \\
&= -\frac{e}{c}\vec{A}'\Phi(\vec{r}) - (i\hbar\frac{ie}{\hbar c}\vec{\nabla}\chi(\vec{r}))\Phi(\vec{r}) + e^{\frac{ie}{\hbar c}\chi(\vec{r})}(-i\hbar\vec{\nabla})\Psi(\vec{r}) \\
&= -\frac{e}{c}\vec{A}'\Phi(\vec{r}) + e^{\frac{ie}{\hbar c}\chi(\vec{r})}(-i\hbar\vec{\nabla})\Psi(\vec{r}) \\
&= e^{\frac{ie}{\hbar c}\chi(\vec{r})}(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A})\Psi(\vec{r})
\end{aligned}$$

Pour obtenir l'hamiltonien, il faut de nouveau appliquer  $(-i\hbar\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A}')$ , mais en faisant le produit scalaire. Supposons qu'on ait un vecteur, et non un scalaire :

$$(-i\hbar\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A}')e^{\frac{ie}{\hbar c}\chi(\vec{r})}\vec{F}(\vec{r}) = -\frac{e}{c}\vec{A}'e^{\frac{ie}{\hbar c}\chi(\vec{r})}\vec{F}(\vec{r}) - i\hbar\vec{\nabla}(e^{\frac{ie}{\hbar c}\chi(\vec{r})}\vec{F}(\vec{r}))$$

Mais  $\vec{\nabla} \cdot (p\vec{A}) = p\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{\nabla}p$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \vec{\nabla} \left( e^{\frac{ie}{\hbar c}\chi(\vec{r})}\vec{F}(\vec{r}) \right) &= e^{\frac{ie}{\hbar c}\chi(\vec{r})}\vec{\nabla} \cdot \vec{F}(\vec{r}) + \vec{F}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla}e^{\frac{ie}{\hbar c}\chi(\vec{r})} \\
&= e^{\frac{ie}{\hbar c}\chi(\vec{r})}\vec{\nabla} \cdot \vec{F}(\vec{r}) + e^{\frac{ie}{\hbar c}\chi(\vec{r})}\frac{ie}{\hbar c}\vec{\nabla}\chi(\vec{r}) \cdot \vec{F}(\vec{r})
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow (-i\hbar\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A}')e^{\frac{ie}{\hbar c}\chi(\vec{r})}\vec{F}(\vec{r}) = e^{\frac{ie}{\hbar c}\chi(\vec{r})}(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}) \cdot \vec{F}(\vec{r})$$

$$\Rightarrow H'\Phi = e^{\frac{ie}{\hbar c}\chi(\vec{r})}H\Psi = e^{\frac{ie}{\hbar c}\chi(\vec{r})}E\Psi = E\Phi \quad CQFD$$

Cette propriété se traduit par le fait que l'énergie cinétique

$$\int \Psi^*(\vec{r}) \frac{1}{2m} (\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A})^2 \Psi(\vec{r}) d\vec{r}$$

est invariante par transformation de jauge. Par ailleurs, comme  $\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}$  est hermitique, on peut aussi écrire

$$\begin{aligned}
E_{\text{cin}} &= \frac{1}{2m} \int \Psi^*(\vec{r}) (\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A})^2 \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \\
&= \frac{1}{2m} \langle \Psi | (\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A})^2 | \Psi \rangle \\
&= \frac{1}{2m} \langle \Psi | (\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A})^+ (\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}) | \Psi \rangle \\
&= \frac{1}{2m} \| (\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}) | \Psi \rangle \|^2 \\
&= \frac{1}{2m} \int \left| (\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}) \Psi(\vec{r}) \right|^2 d\vec{r}
\end{aligned}$$

On peut de même démontrer que pour le gap  $\Delta$ , la forme de l'énergie qui est invariante par transformation de jauge fait intervenir le gradient dans l'expression :

$$\frac{1}{2m} \left| \left( -i\hbar\vec{\nabla} - \frac{2e\vec{A}}{c} \right) \Delta \right|^2$$

L'énergie libre de Landau-Ginsburg est donc une fonctionnelle des champs  $\vec{A}(\vec{r})$  et  $\Psi(\vec{r})$  donnée par :

$$F[\vec{A}, \Psi] = \int d\vec{r} \left( \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m} \left| \left( -i\hbar\vec{\nabla} - \frac{2e\vec{A}}{c} \right) \Psi \right|^2 + \frac{B^2}{8\pi} \right)$$

Comme le potentiel vecteur et le paramètre d'ordre peuvent tous les deux varier dans un supraconducteur, il est naturel de minimiser l'énergie libre par rapport aux deux champs. La technique pour déterminer les équations est l'extension de celle utilisée pour établir les équations de Lagrange à partir du principe de moindre action.

Commençons par une variation  $\delta\vec{A}$  du potentiel vecteur :

$$\begin{aligned} F[\vec{A} + \delta\vec{A}] &= \int \frac{(\text{rot}(\vec{A} + \delta\vec{A}))^2}{8\pi} d\vec{r} + \int d\vec{r} \left( \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 \right) \\ &+ \int \frac{d\vec{r}}{2m} \left( -i\hbar\vec{\nabla}\Psi - 2e\frac{\vec{A} + \delta\vec{A}}{c}\Psi \right) \left( i\hbar\vec{\nabla}\Psi^* - 2e\frac{\vec{A} + \delta\vec{A}}{c}\Psi^* \right) \\ &\simeq F[\vec{A}] + \int \frac{\delta\vec{A}}{2m} \left[ -\frac{2e}{c}\Psi \left( i\hbar\vec{\nabla}\Psi^* - 2e\frac{\vec{A}}{c}\Psi^* \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{2e}{c}\Psi^* \left( -i\hbar\vec{\nabla}\Psi - 2e\frac{\vec{A}}{c}\Psi \right) \right] d\vec{r} \\ &+ \int \frac{(\text{rot}\vec{A}) \cdot \text{rot}\delta\vec{A}}{4\pi} \end{aligned}$$

Mais

$$\begin{aligned} \text{div}(\vec{A} \times \vec{B}) &= \vec{B} \cdot \text{rot}\vec{A} - \vec{A} \cdot \text{rot}\vec{B} \\ &\Rightarrow \vec{B} \cdot \text{rot}\delta\vec{A} = \text{rot}\vec{B} \cdot \delta\vec{A} + \text{div}(\delta\vec{A} \times \vec{B}) \end{aligned}$$

et

$$\int \text{div}(\delta\vec{A} \times \vec{B}) = \int \int_S \vec{n} \cdot (\delta\vec{A} \times \vec{B}) d\sigma$$

On peut se limiter à des variations telles que  $\delta\vec{A} = \vec{0}$  à la surface des supraconducteurs. Du coup,

$$\int \frac{1}{2m} \frac{\vec{B} \cdot \text{rot}\delta\vec{A}}{4\pi} = \int \frac{1}{2m} \frac{\text{rot}\vec{B} \cdot \delta\vec{A}}{4\pi}$$

Pour que  $F[\vec{A} + \delta\vec{A}] - F[\vec{A}]$  soit nul pour tout  $\delta\vec{A}$ , il faut donc que  $\text{rot}\vec{B} = \frac{4\pi}{c}\vec{j}$  avec

$$\vec{j} = -\frac{ei\hbar}{m} \left( \Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^* \right) - \frac{4e^2 \vec{A}}{mc} \Psi^* \Psi$$

Effectuons maintenant une variation autour de  $\Psi$ . Pour une fonction d'une variable complexe  $f(z, \bar{z})$ , dire que les variations sont nulles signifie en principe que si  $z = re^{i\theta}$ ,

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial r} = 0 \\ \frac{\partial f}{\partial \theta} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{\partial f}{\partial z} e^{i\theta} + \frac{\partial f}{\partial \bar{z}} e^{-i\theta} = 0 \\ \frac{\partial f}{\partial z} ire^{i\theta} + \frac{\partial f}{\partial \bar{z}} (-ir)e^{-i\theta} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{\partial f}{\partial z} = 0 \\ \frac{\partial f}{\partial \bar{z}} = 0 \end{cases}$$

si  $r \neq 0$ .

Exprimons donc  $F$  en fonction de  $(\Psi, \Psi^*)$ , et écrivons  $\frac{\partial F}{\partial \Psi^*} = 0$

$$F = \int d\vec{r} \left( \alpha \Psi \Psi^* + \frac{\beta}{2} \Psi^2 \Psi^{*2} + \frac{1}{2m} (-i\hbar \vec{\nabla} - \frac{2e}{c} \vec{A}) \Psi (i\hbar \vec{\nabla} - \frac{2e}{c} \vec{A}) \Psi^* + \frac{B^2}{8\pi} \right)$$

$$\begin{aligned} F(\Psi, \Psi^* + \delta\Psi^*) &- F(\Psi, \Psi^*) \\ &= \int d\vec{r} \left[ \alpha \Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi + \frac{1}{2m} (-i\hbar \vec{\nabla} \Psi - \frac{2e}{c} \vec{A} \Psi) \right. \\ &\quad \left. \times (i\hbar \vec{\nabla} - \frac{2e}{c} \vec{A}) \right] \delta\Psi^* = 0 \end{aligned}$$

Faisons une intégration par partie sur le dernier terme

$$\vec{\nabla} \Psi \cdot \vec{\nabla} \delta\Psi^* = \text{div}(\delta\Psi^* \vec{\nabla} \Psi) - \delta\Psi^* \underbrace{\text{div} \vec{\nabla} \Psi}_{\Delta \Psi}$$

puisque  $\vec{\nabla}(p\vec{A}) = p\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{\nabla} p$ . Ainsi,

$$\begin{aligned} \int \vec{\nabla} \Psi \cdot \vec{\nabla} \delta\Psi^* &= \int \text{div}(\delta\Psi^* \vec{\nabla} \Psi) - \int \delta\Psi^* \Delta \Psi \\ &= \int_S \delta\Psi^* \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \Psi - \int \delta\Psi^* \Delta \Psi \end{aligned}$$

Mais  $\int_S \delta\Psi^* \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \Psi = 0$  si on se limite à des variations de  $\delta\Psi^*$  qui sont nulles à la surface. Du coup,

$$\int -i\hbar \vec{\nabla} \Psi \cdot i\hbar \vec{\nabla} \delta\Psi^* = \int \left[ (-i\hbar)^2 \vec{\nabla}^2 \Psi \right] \delta\Psi^*$$

Par ailleurs,

$$\begin{aligned} \int \Psi \vec{\nabla} \delta\Psi^* &= - \int \delta\Psi^* \vec{\nabla} \Psi + \int \vec{\nabla}(\Psi \delta\Psi^*) \\ &= - \int \delta\Psi^* \vec{\nabla} \Psi + \int_S \vec{n}(\Psi \delta\Psi^*) d\sigma \end{aligned}$$

Mais  $\int_S \vec{n}(\Psi \delta\Psi^*) d\sigma = 0$  si  $\delta\Psi^* = 0$  à la surface. Ainsi,

$$\begin{aligned} & \int d\vec{r} \left( -i\hbar \vec{\nabla} \Psi - \frac{2e\vec{A}}{c} \Psi \right) \left( i\hbar \vec{\nabla} - \frac{2e\vec{A}}{c} \right) \delta\Psi^* \\ &= \int d\vec{r} \left[ (-i\hbar \vec{\nabla})^2 \Psi + \left( -\frac{2e\vec{A}}{c} \right)^2 \Psi - i\hbar \left( -\frac{2e\vec{A}}{c} \right) \vec{\nabla} \Psi - \frac{2e\vec{A}}{c} (-i\hbar) \vec{\nabla} \Psi \right] \delta\Psi^* \\ &= \int d\vec{r} \delta\Psi^* \left( -i\hbar \vec{\nabla} - \frac{2e\vec{A}}{c} \right)^2 \Psi \end{aligned}$$

Pour que  $F(\Psi, \Psi^* + \delta\Psi^*) - F(\Psi, \Psi^*) = 0$  au premier ordre en  $\delta\Psi^*$ , il faut donc que

$$\alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi + \frac{1}{2m} \left( -i\hbar \vec{\nabla} - \frac{2e\vec{A}}{c} \right)^2 \Psi = 0$$

Finalement, la minimisation de la fonctionnelle par rapport au paramètre d'ordre  $\Psi$  et au potentiel vecteur  $\vec{A}$  conduit aux deux équations suivantes, connues sous le nom d'équations de Landau-Ginsburg :

$$\begin{aligned} & \vec{j} = -\frac{e\hbar}{m} \left( \Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^* \right) - \frac{4e^2 \vec{A}}{mc} \Psi^* \Psi \\ & \alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi + \frac{1}{2m} \left( -i\hbar \vec{\nabla} - \frac{2e\vec{A}}{c} \right)^2 \Psi = 0 \end{aligned}$$

Elles constituent la base de la description des propriétés macroscopiques des supraconducteurs.

Ces équations contiennent deux longueurs caractéristiques qui dépendent de  $\alpha$  et  $\beta$ . Pour s'en rendre compte, étudions des solutions particulières :

1) Supposons que le champ extérieur soit nul. Dans le volume du matériau,  $\Psi$  satisfait l'équation

$$\alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta\Psi = 0$$

En accord avec la théorie de Landau des transitions de phase,  $\alpha = \alpha_0(T - T_c)$ , et donc  $\alpha < 0$  si  $T < T_c$  et  $\alpha > 0$  si  $T > T_c$ .

L'équation précédente possède en général deux solutions évidentes :

- $\Psi = 0$  ( $\forall T$ )
- $\Psi^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$  si  $\alpha < 0$ , i.e. si  $T < T_c$  (on a supposé que  $\Psi$  était réel pour simplifier).

Dans la phase supraconductrice, il existe donc une solution  $\Psi_0 = \sqrt{\frac{-\alpha}{\beta}} \neq 0$ .

Considérons maintenant une interface  $z = 0$  entre une région normale ( $z < 0$ ) et une région supraconductrice ( $z > 0$ ), et supposons toujours  $\Psi$  réel. L'équation

différentielle s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Psi'' + \alpha\Psi + \beta\Psi^3 = 0$$

où  $\Psi'' = \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} = \frac{d^2\Psi}{dz^2}$  puisque  $\Psi$  ne dépend que de  $z$ . Si on multiplie par  $\Psi'$  et qu'on intègre, il vient

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\Psi''\Psi' + \alpha\Psi\Psi' + \beta\Psi^3\Psi' &= 0 \\ \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{4m}\Psi'^2 + \frac{\alpha}{2}\Psi^2 + \frac{\beta}{4}\Psi^4 &= cte \end{aligned}$$

Pour que cette équation ait une solution  $\Psi^2 = \frac{-\alpha}{\beta}$  pour  $z \rightarrow \infty$ , il faut que :

$$\frac{-\alpha^2}{2\beta} + \frac{\beta\alpha^2}{4\beta^2} = cte$$

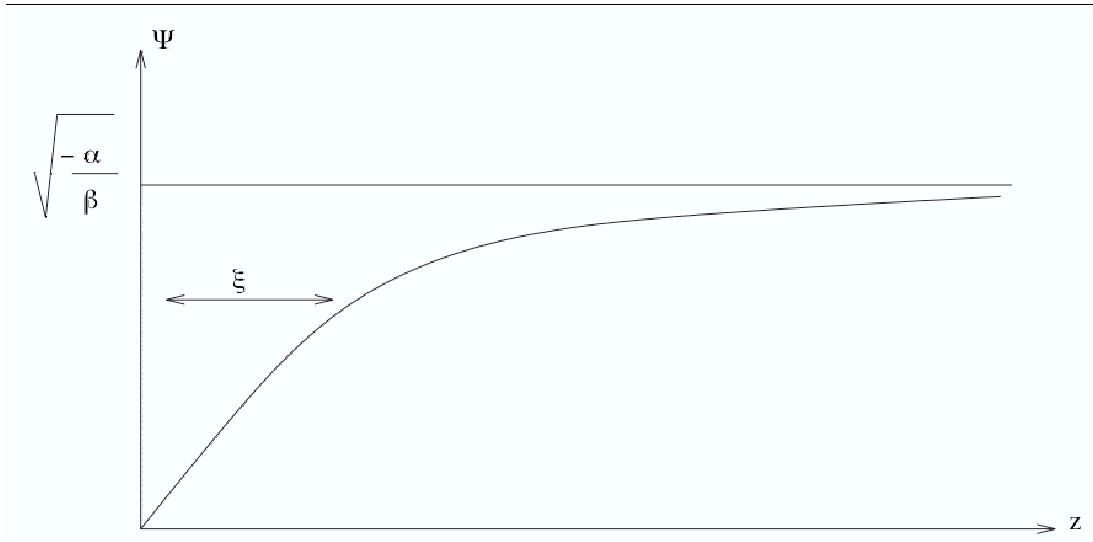
soit  $cte = -\frac{\alpha^2}{4\beta}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\hbar^2}{4m}\Psi'^2 &= \frac{\beta}{4}\Psi^4 + \frac{\alpha}{2}\Psi^2 + \frac{\alpha^2}{4\beta} \\ &= \frac{\beta}{4}\left(\Psi^4 + \frac{2\alpha}{\beta}\Psi^2 + \frac{\alpha^2}{\beta^2}\right) \\ &= \frac{\beta}{4}\left(\Psi^2 + \frac{\alpha}{\beta}\right)^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Psi' &= -\frac{\sqrt{\beta m}}{\hbar}\left(\Psi^2 + \frac{\alpha}{\beta}\right) \\ \Psi &= \sqrt{\frac{-\alpha}{\beta}}\tanh\frac{z}{\sqrt{2}\xi} \end{aligned}$$

avec  $\xi^2 = \frac{\hbar^2}{2m|\alpha|}$  soit  $\xi = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(-\alpha)}}$  (le  $\sqrt{2}$  est conventionnel). En effet,

$$\begin{aligned} \Psi' &= \sqrt{\frac{-\alpha}{\beta}}\frac{1}{\sqrt{2}\xi}\left(1 - \tanh^2\frac{z}{\sqrt{2}\xi}\right) \\ &= \sqrt{\frac{-\alpha}{\beta}}\frac{\sqrt{m(-\alpha)}}{\hbar}\left(1 + \frac{\beta}{\alpha}\Psi^2\right) \\ &= -\frac{\sqrt{\beta m}}{\hbar}\left(\Psi^2 + \frac{\alpha}{\beta}\right) \end{aligned}$$



Cette longueur est l'analogie de la longueur de cohérence de Pippard à basse température, mais le comportement critique de  $\xi(T) \sim \frac{1}{\sqrt{T_c - T}}$  dans le modèle de Landau-Ginsburg est différent. Il est en accord avec la détermination microscopique de  $\xi = \frac{\hbar v_F}{\Delta}$  avec  $\Delta(T) \sim \sqrt{T_c - T}$ .

2) Supposons qu'on applique un champ magnétique très petit, donc un potentiel vecteur variant très lentement avec la distance.  $\Psi$  reste essentiellement constant, et  $\vec{j}$  est à peu près donné par

$$\vec{j} = -\frac{4e^2}{mc} |\Psi_0|^2 \vec{A}$$

Pour s'en convaincre, on écrit localement

$$\vec{A}(\vec{r}) = \underbrace{\vec{A}_0}_{\text{uniforme}} + \delta\vec{A}(\vec{r})$$

et on fait un développement en  $\delta\vec{A}(\vec{r})$ . A l'ordre 0,  $\Psi$  est uniforme d'après la deuxième équation de Landau-Ginsburg, et le résultat annoncé découle de la première.

Or cette équation est l'équation de London, avec

$$\begin{aligned} -\frac{c}{4\pi\lambda^2} &= \frac{-4e^2 - \alpha}{mc} \frac{1}{\beta} \\ \Rightarrow \frac{1}{\lambda^2} &= \frac{16\pi e^2 - \alpha}{mc^2} \frac{1}{\beta} \end{aligned}$$

Comme  $\xi, \lambda \sim \frac{1}{\sqrt{T_c - T}}$  quand  $T \rightarrow T_c$ .

Cette description est donc qualitativement en accord avec les considérations précédentes sur l'électrodynamique des supraconducteurs.

Champ critique : Le champ critique est obtenu en comparant l'énergie libre dans l'état normal ( $\Psi = 0$ ) et dans un état supraconducteur uniforme ( $\vec{A} = \vec{0}$ ,  $\Psi = cte$ ) :

$$\begin{aligned} \frac{H_c^2}{8\pi} &= - \left( \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 \right) \\ &= - \left( \alpha \frac{-\alpha}{\beta} + \frac{\beta \alpha^2}{2 \beta^2} \right) = \frac{\alpha^2}{\beta} \\ \Rightarrow H_c^2 &= \frac{4\pi \alpha^2}{\beta} \end{aligned}$$

Supraconducteurs de type I et II : Nous allons maintenant voir que le rapport  $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$  joue un rôle déterminant dans les propriétés d'un supraconducteur. Supposons qu'on vienne d'une région de champ très fort, où la solution  $\Psi = 0$  est stable, et étudions à partir de quel champ il existe une solution des équations de Landau-Ginsburg avec  $\Psi \neq 0$ . Plus exactement, étudions la stabilité de  $\Psi = 0$  en cherchant s'il existe des solutions  $\Psi$  très petites plus stables.

Si on se limite à l'ordre linéaire en  $\Psi$ , on trouve l'équation

$$\frac{1}{2m} \left( -i\hbar \vec{\nabla} - \frac{2e}{c} \vec{A} \right)^2 \Psi = -\alpha \Psi$$

Cette équation est similaire à l'équation de Schrödinger pour une particule de charge  $2e$  dans un champ magnétique  $H$  décrit par  $\vec{A}$ . Les niveaux d'énergie sont connus et sont donnés par

$$\left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c + \frac{p_z^2}{2m}$$

où  $\omega_c$  est la fréquence cyclotron

$$\omega_c = \frac{2eH}{mc}$$

Lorsque  $H$  est très grand,  $\frac{\hbar \omega_c}{2} > -\alpha$ , et la seule solution est  $\Psi = 0$ . Mais si  $H$  diminue, il y a une solution dès que  $\frac{\hbar \omega_c}{2} = -\alpha$ . On trouve donc une autre solution que  $\Psi = 0$  dès que  $H < H_{c2}$  avec

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \hbar \frac{2eH_{c2}}{mc} &= -\alpha \\ \Rightarrow H_{c2} &= -\frac{\alpha mc}{\hbar e} \end{aligned}$$

Ce champ n'est pas directement relié à  $H_c$ , et deux cas de figure peuvent se présenter :

$H_{c2} > H_c$  : Pour  $H_c < H < H_{c2}$ , il n'est pas avantageux pour le système d'être partout dans l'état normal, mais il est avantageux de former des solutions du type

précédent. Ces solutions ne peuvent pas correspondre à une expulsion globale du champ magnétique puisque  $H > H_c$ , mais des portions de l'échantillon restent supraconductrices. La structure de la solution globale pour  $\Psi$  ne peut être trouvée sans aller au delà de la linéarisation. En effet, les niveaux de Landau sont dégénérés, et ce sont les termes qui lèvent la dégénérescence qui vont déterminer la forme de la solution de basse énergie. Un calcul incluant des termes d'ordre supérieur permet de montrer que ces régions forment un réseau perpendiculaire à la surface de l'échantillon ( $H \perp$  surface) laissant des cylindres de métal normal. Ces cylindres s'appellent des vortex, et en général ils forment un réseau triangulaire.

La condition  $H_{c2} > H_c$  s'écrit encore

$$-\frac{\alpha mc}{\hbar e} > \sqrt{\frac{4\pi}{\beta}}(-\alpha)$$

soit

$$\sqrt{\beta} > \frac{\sqrt{4\pi}\hbar e}{mc}$$

Mais

$$\begin{aligned} \kappa = \frac{\lambda}{\xi} &= \frac{\sqrt{mc}\sqrt{\beta}}{4\sqrt{\pi}e\sqrt{-\alpha}} \frac{\sqrt{2m(-\alpha)}}{\hbar} \\ &= \frac{mc\sqrt{\beta}}{\hbar e 2\sqrt{2}\sqrt{\pi}} = \sqrt{\beta} \frac{mc}{\sqrt{4\pi}\hbar e} \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

L'inégalité s'écrit donc

$$\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$$

En d'autres termes,  $\frac{H_{c2}}{H_c} = \sqrt{2}\kappa$ .

Donc, si  $\xi > \sqrt{2}\lambda$ , le système reste partiellement supraconducteur entre  $H_c$  et  $H_{c2}$ . De tels supraconducteurs sont appelés supraconducteurs de type II.

$H_{c2} < H_c$  : Le système transite directement vers un état supraconducteur. De tels supraconducteurs sont dit de type I.

## 5.8 La quantification du flux :

Supposons que l'on soit à l'intérieur d'un supraconducteur dans une région où l'amplitude du paramètre d'ordre est à sa valeur d'équilibre. Si l'on écrit

$$\Psi = |\Psi|e^{i\varphi}$$

les seules variations possibles sont associées à la phase, et le courant prend une forme particulière :

$$\vec{\nabla}\Psi = |\Psi|i\vec{\nabla}\varphi e^{i\varphi} = \Psi i\vec{\nabla}\varphi$$



$$\begin{aligned}
\Rightarrow \vec{j} &= -\frac{e\hbar}{m} \left( \Psi^* \Psi i \vec{\nabla} \varphi - \Psi \Psi^* (-i \vec{\nabla} \varphi) \right) \\
&- \frac{4e^2}{mc} |\Psi|^2 \vec{A} \\
&= \frac{2e\hbar}{m} |\Psi|^2 \left( \vec{\nabla} \varphi - \frac{2e}{\hbar c} \vec{A} \right)
\end{aligned}$$

Mais à l'intérieur du supraconducteur,  $\vec{j} = \vec{0}$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \oint \vec{j} \cdot d\vec{l} &= 0 \\
\Rightarrow \underbrace{\oint \vec{\nabla} \varphi \cdot d\vec{l}}_{2n\pi} &= \frac{2e}{\hbar c} \underbrace{\oint \vec{A} \cdot d\vec{l}}_{\int \text{rot} \vec{A} \cdot d\vec{S}}
\end{aligned}$$

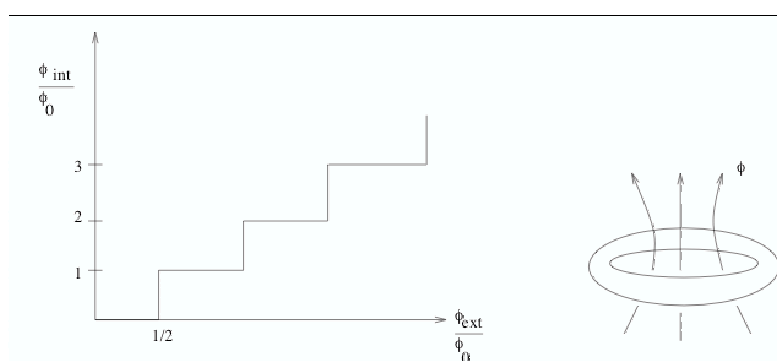
Le premier terme doit être égal à  $2\pi n$  pour que le paramètre d'ordre soit bien défini. Par ailleurs,  $\int \text{rot} \vec{A} \cdot d\vec{S} = \Phi$ , où  $\Phi$  est le flux du champ magnétique à travers le contour vu que  $\text{rot} \vec{A} = \vec{B}$ . On en déduit que :

$$\Phi = n \frac{\pi \hbar c}{e} = n \phi_0$$

avec  $\phi_0 = \frac{\pi \hbar c}{e} = \frac{\hbar c}{2e}$ .

Conséquences :

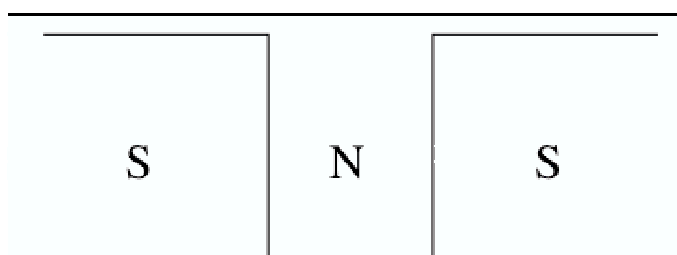
- Pénétration du champ dans les supraconducteurs de type II : en dessous de  $H_{c2}$ , il y a des tubes de l'échantillon dans l'état normal. D'après cette argument, le flux du champ doit être un multiple de  $\phi_0$ . Comme par ailleurs le système a intérêt à avoir un rapport surface/volume normal maximum, il est plus intéressant pour faire passer  $2\phi_0$  de créer deux vortex ayant chacun  $\phi_0$  qu'un seul ayant  $2\phi_0$ . Le champ pénètre donc sous la forme de vortex correspondant à un flux  $\frac{\hbar c}{2e}$ .
- Si la charge des porteurs effectifs était  $e$ , comme Landau et Ginsburg l'avaient supposé, et non  $2e$ , le flux serait quantifié en multiple de  $\frac{\hbar c}{e}$  et non  $\frac{\hbar c}{2e}$ . La mesure de la périodicité de différentes quantités en fonction du flux a démontré clairement que le flux était égal à  $\frac{\hbar c}{2e}$ . En particulier si un anneau supraconducteur est plongé dans un champ magnétique parallèle à l'axe de l'anneau, des courants apparaissent à la surface de l'échantillon pour ramener le flux à un multiple entier de  $\phi_0$  :



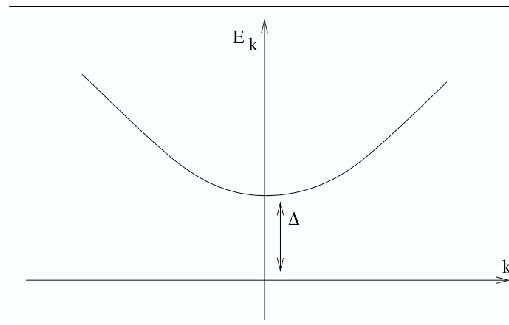
- Existence de courants permanents : si on fait passer un courant dans un anneau supraconducteur, ce courant doit créer un champ dont le flux est de la forme  $n\phi_0$ . Pour décroître, ce courant doit passer une barrière de potentiel pour accéder à l'état  $(n - 1)\phi_0, \dots$  etc... Or, cette barrière de potentiel est très haute car le système doit passer par des états qui ne sont plus globalement supraconducteurs. La probabilité est donc très faible, et le courant peut persister sans décroître de façon significative sur des durées de l'ordre de plusieurs années.

## 5.9 Effet Josephson :

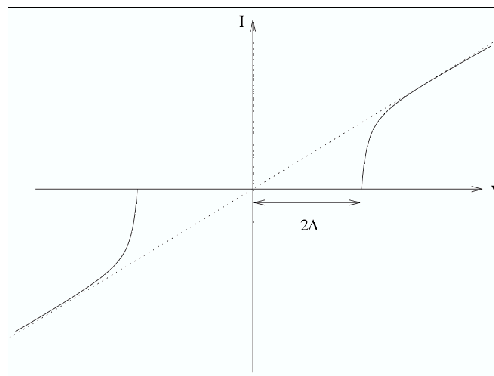
Considérons deux supraconducteurs en contact à travers une région normale



et essayons de faire passer du courant à travers la jonction. Le plus naturel, puisque l'on doit passer par un état normal, est de faire passer des électrons individuels. Mais pour disposer d'au moins un électron non apparié, il faut casser une paire et créer deux particules de Bogolioubov, ce qui coûte au moins  $2\Delta$  au total ( $\Delta$  pour chaque particule).



Pour faire une excitation dans le système, il faut donc appliquer une tension  $V = \frac{2\Delta}{e}$  pour exciter un électron. On s'attend donc à mesurer une caractéristique courant-tension du type :



Autrement dit, si on fait passer un courant même très petit dans l'échantillon, on devrait s'attendre à provoquer une chute de potentiel au moins égale à  $2\Delta$ .

En 1962, Josephson a provoqué une révolution dans le monde de la supraconductivité en suggérant qu'un autre type de courant pouvait circuler à travers la jonction, à savoir un courant de paires, et que ce courant pouvait circuler *sans provoquer de chute de potentiel*.

Le calcul original de Josephson a été fait dans le cadre de la théorie BCS, en étudiant les effets de second ordre d'un Hamiltonien de tunneling décrivant le passage des électrons par effet tunnel à travers une jonction isolante. Mais cet effet peut se comprendre de façon plus simple dans le cadre de la théorie de Landau-Ginsburg.

L'idée de base est très simple. Revenons à l'expression du courant supraconducteur en fonction du paramètre d'ordre. Le calcul de la section précédente montre que, si  $\vec{A}$  est égal à  $\vec{0}$ , et en l'absence de potentiel, un courant peut circuler si la phase du paramètre d'ordre varie spatialement :

$$\vec{j} = \frac{2e\hbar}{m} |\Psi|^2 \vec{\nabla} \phi$$

A l'équilibre thermodynamique, et dans un supraconducteur simplement connecté, cette variation de phase coûte beaucoup trop d'énergie et le courant est nul.

Mais si on considère une jonction, la phase peut changer de part et d'autre de la jonction. Si le paramètre d'ordre ne s'annule pas complètement dans la jonction, ce qui sera le cas si la jonction n'est pas trop grande et que les électrons peuvent passer par effet tunnel, un courant supraconducteur peut a priori passer.

Pour trouver l'expression de ce courant, on ne peut bien sûr pas négliger la variation d'amplitude de  $\Psi$ . Le calcul le plus simple consiste à revenir à l'équation de Landau-Ginsburg pour  $\Psi$  :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + \alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi = 0$$

Dans la jonction,  $\Psi$  varie vite et le terme  $\Delta\Psi$  domine

$$\Rightarrow \Delta\Psi = 0$$

Supposons que la phase soit  $\phi_1$  dans le supraconducteur de gauche,  $\phi_2$  dans celui de droite, et qu'il s'agisse du même supraconducteur de sorte que l'amplitude soit la même dans le volume  $\Psi(\vec{r}) = e^{i\phi_1}|\Psi_0|$  loin à gauche et  $\Psi(\vec{r}) = e^{i\phi_2}|\Psi_0|$  loin à droite.

Cherchons  $\Psi$  sous la forme

$$\Psi(\vec{r}) = |\Psi_0|[f(\vec{r})e^{i\phi_1} + (1 - f(\vec{r}))e^{i\phi_2}]$$

où  $f(\vec{r})$  est une fonction réelle. Il vient

$$|\Psi_0|(e^{i\phi_1} - e^{i\phi_2})\Delta f = 0$$

$\Delta\Phi = 0 \Rightarrow \Delta f = 0$  si  $\phi_1 \neq \phi_2$ .

Dans ce cas, le courant est donné par

$$\begin{aligned} \vec{j} &= -\frac{ei\hbar}{m} \left( \Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^* \right) \\ \Psi^* &= |\Psi_0| \left( f(\vec{r})e^{-i\phi_1} + (1 - f(\vec{r}))e^{-i\phi_2} \right) \\ \vec{\nabla} \Psi &= |\Psi_0| \vec{\nabla} f(\vec{r}) (e^{i\phi_1} - e^{i\phi_2}) \\ \Psi^* \vec{\nabla} \Psi &= |\Psi_0| \vec{\nabla} f(\vec{r}) [f(\vec{r})e^{-i\phi_1} + (1 - f(\vec{r}))e^{-i\phi_2}] (e^{i\phi_1} - e^{i\phi_2}) \\ &= |\Psi_0| \vec{\nabla} f(\vec{r}) [f - fe^{-i\phi_1+i\phi_2} - (1 - f) + (1 - f)e^{-i\phi_2+i\phi_1}] \\ \Psi \vec{\nabla} \Psi^* &= (\Psi^* \vec{\nabla} \Psi)^* \\ \Rightarrow \Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^* &= |\Psi_0|^2 \vec{\nabla} f(\vec{r}) [-f(e^{-i\phi_1+i\phi_2} - e^{i\phi_1-i\phi_2}) \\ &\quad + (1 - f)(e^{-i\phi_2+i\phi_1} - e^{i\phi_2-i\phi_1})] \\ &= |\Psi_0|^2 \vec{\nabla} f(\vec{r}) (e^{-i\phi_2+i\phi_1} - e^{i\phi_2-i\phi_1}) \\ &= 2i \sin(\phi_1 - \phi_2) |\Psi_0|^2 \vec{\nabla} f(\vec{r}) \end{aligned}$$

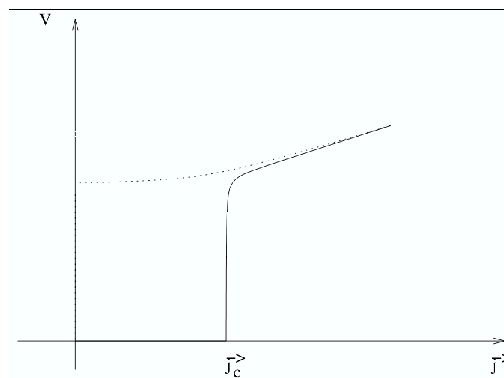
$$\Rightarrow \vec{j} = \frac{2e\hbar}{m} |\Psi_0|^2 \vec{\nabla} f \sin(\phi_1 - \phi_2)$$

Le courant maximum est obtenu lorsque  $\phi_1 - \phi_2 = \frac{\pi}{2}$ , et il est de l'ordre

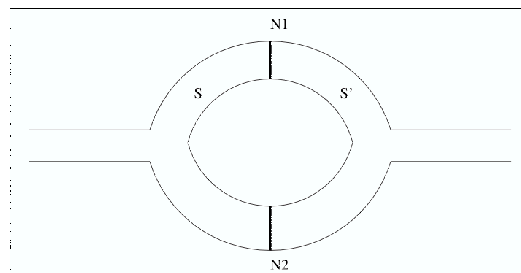
$$j_c = \frac{2e\hbar}{m} |\Psi_0|^2 \frac{1}{L}$$

où  $L$  est la largeur de la jonction ( $\vec{\nabla} f$  est de l'ordre de  $1/L$  puisque  $f$  varie essentiellement dans la jonction).

Si l'on fait passer un courant à travers une jonction (SNS') et qu'on mesure la tension, on s'attend donc à trouver



Les applications de l'effet Josephson sont considérables. En particulier, le courant dépend aussi du champ magnétique, et si l'on construit deux jonctions suivant le schéma



on peut montrer que le courant maximum est une fonction périodique du flux  $\phi$  qui traverse l'anneau, de périodicité  $\phi_0$ . Mais  $\phi_0 = 10^{-10} G/cm^2$ . On peut donc détecter des changements de champ de l'ordre de  $10^{-9}$  Gauss. C'est de très loin le magnétomètre le plus sensible.

# Annexe A

## Seconde quantification

### A.1 Introduction

Lorsqu'on s'intéresse à des systèmes de particules en interaction, on est obligé de considérer des fonctions d'onde à plusieurs particules. Or le principe d'indiscernabilité des particules impose de travailler avec des fonctions d'ondes qui soient symétriques (bosons) ou antisymétriques (fermions) dans l'échange des coordonnées de deux particules. En effet, considérons un système de deux particules. Comme elles sont indiscernables, l'échange des coordonnées ne peut pas conduire à des propriétés physiques différentes. Les deux fonctions d'onde ne peuvent donc différer que d'un facteur de phase :

$$\psi(x_1, x_2) = e^{i\alpha} \psi(x_2, x_1)$$

Mais si on fait deux fois cette opération, on retombe sur la même fonction

$$\begin{aligned} \Rightarrow e^{2i\alpha} &= 1 \\ \Rightarrow e^{i\alpha} &= \pm 1 \quad \rightarrow +1 \text{ bosons} \\ &\quad \rightarrow -1 \text{ fermions} \end{aligned}$$

Du coup, si on désigne par  $\{\psi_i(x)\}$  une base de fonctions d'onde à une particule, on ne peut pas se contenter d'utiliser

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \psi_{i_1}(x_1) \dots \psi_{i_N}(x_N)$$

comme base de l'espace de Hilbert à  $N$  particules. Il faut construire des fonctions d'ondes à  $N$  particules qui soient totalement symétriques ou totalement antisymétriques dans l'échange des coordonnées.

Remarque :

On peut construire d'autres statistiques que celles des fermions et des bosons. Par exemple, à 2D, l'échange des coordonnées peut se faire de deux façons topologiquement différentes (voir figure A.1). On ne revient à l'état initial que si on applique

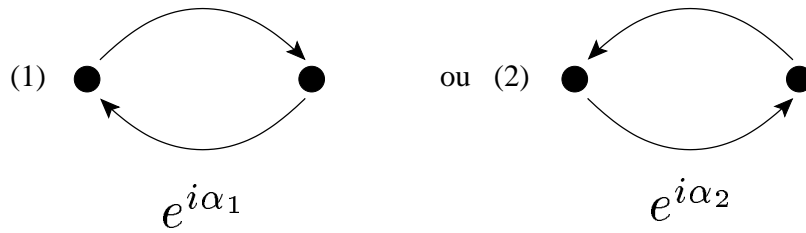


FIG. A.1 –

successivement (1) et (2)

$$\Rightarrow e^{i(\alpha_1 + \alpha_2)} = 1 \Rightarrow \alpha_2 = -\alpha_1$$

Mais on peut avoir  $\alpha_1 \neq 0, \pi \Rightarrow anyons$ . Cette statistique décrit de façon approximative les excitations d'un gaz d'électrons 2D en présence d'un champ magnétique intense (effet Hall quantique fractionnaire).

## A.2 Bosons

### A.2.1 Espace de Fock

On considère une base de fonctions d'onde de l'espace de Hilbert à une particule  $\{\psi_i(x)\}$ , et on cherche à construire des fonctions d'onde à plusieurs particules totalement symétriques dans l'échange des coordonnées de n'importe quelle paire de particules. Commençons par le cas de deux particules. La fonction d'onde

$$\Psi(x_1, x_2) = \psi_i(x_1)\psi_j(x_2)$$

est symétrique et est donc acceptable. A partir de deux états  $i$  et  $j$  différents, il faut construire la fonction d'onde

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_i(x_1)\psi_j(x_2) + \psi_j(x_1)\psi_i(x_2)]$$

pour obtenir une fonction d'onde symétrique. De façon générale, une fonction d'onde à  $N$  particules est définie par le nombre de fois  $N_i$  qu'une fonction d'onde donnée  $i$  apparaît. La fonction d'onde s'écrit alors

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{\text{Norm}}} \sum_P \psi_{i_{P(1)}}(x_1) \dots \psi_{i_{P(N)}}(x_N) \quad (\text{A.1})$$

la somme sur  $P$  portant sur toutes les permutations des entiers  $i_1 \dots i_N$  qui conduisent à un terme différent. Autrement dit, si deux permutations ne diffèrent que par des permutations à l'intérieur de familles d'indices égaux entre eux, elles ne conduisent

qu'à un seul terme dans la définition de fonction d'onde. Le nombre de ces permutations (= nombre de termes dans A.1) est égal à :

$$\frac{N!}{N_1!N_2!\dots}$$

avec la convention  $N_i! = 1$  si  $N_i = 0$ , et bien sûr  $\sum_i N_i = N$ . Par ailleurs, comme les  $\psi_i$  sont orthogonales entre elles, chaque terme donne 1 avec lui-même et 0 avec les autres termes dans le calcul de  $\langle \Psi | \Psi \rangle$ . Ainsi,

$$\frac{1}{\sqrt{\text{Norm}}} = \left( \frac{N_1!N_2!\dots}{N!} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Exemple :

3 particules en occupant 2 fois  $\psi_1$  et une fois  $\psi_2$ .

$$\psi_1(x_1)\psi_1(x_2)\psi_2(x_3) + \psi_1(x_1)\psi_1(x_3)\psi_2(x_2) + \psi_1(x_2)\psi_1(x_3)\psi_2(x_1)$$

$\Rightarrow$  Norm = 3. Formule générale :  $\frac{3!}{2!1!} = 3$

Comme la fonction d'onde est entièrement définie par la donnée des entiers  $N_i$ , on peut la représenter par le ket :

$$|N_1, N_2, \dots\rangle \quad (\text{espace de Fock})$$

## A.2.2 Oscillateur harmonique

Les opérateurs permettant de circuler commodément dans un espace de Fock de bosons sont une généralisation des opérateurs création et annihilation de la solution algébrique de l'oscillateur harmonique à une dimension. Rappelons brièvement comment ils sont définis, et comment ils agissent dans l'espace des états propres.

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad [x, p] = i\hbar$$

$$1. \text{ Changement de variables : } \begin{cases} X = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x \\ P = \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}}p \end{cases}$$

$$\Rightarrow H = \frac{\hbar\omega}{2}(X^2 + P^2) \quad [X, P] = i$$

2.

$$\begin{cases} a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(X + iP) \\ a^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(X - iP) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} X &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a^+ + a) \\ P &= \frac{i}{\sqrt{2}}(a^+ - a) \end{cases}$$



3.

$$[a, a^+] = 1$$

$$a^+a = \frac{1}{2}(X^2 + P^2 - 1) \Rightarrow H = \left(a^+a + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

4. Soit  $N = a^+a$ , et soit  $|\varphi_\nu\rangle$  une fonction telle que  $N|\varphi_\nu\rangle = \nu|\varphi_\nu\rangle$ . Etablissons un certain nombre de propriétés :

– Si  $\nu$  est valeur propre de  $N$ , alors  $\nu \geq 0$ .

$$\text{En effet, } \langle \varphi | a^+a | \varphi \rangle = \|a|\varphi\rangle\|^2 \geq 0$$

– Si  $\nu = 0$ , alors  $a|\varphi_\nu\rangle = 0$

$$\text{En effet, } \nu = 0 \Rightarrow \|a|\varphi_\nu\rangle\|^2 = 0 \Rightarrow a|\varphi_\nu\rangle = 0$$

– Si  $\nu > 0$ , alors  $a|\varphi_\nu\rangle$  est vecteur propre de  $N$  de valeur propre  $\nu - 1$ .

En effet,

$$\begin{aligned} a^+aa|\varphi_\nu\rangle &= (aa^+ - 1)a|\varphi_\nu\rangle = \underbrace{a a^+ a |\varphi_\nu\rangle}_{\nu|\varphi_\nu\rangle} - a|\varphi_\nu\rangle \\ &= (\nu - 1)a|\varphi_\nu\rangle \end{aligned}$$

Comme les valeurs propres sont positives ou nulles, elles doivent être entières, sans quoi par applications successives de l'opérateur  $a$  on engendrerait des états de valeur propre négative.

–  $a^+|\varphi_\nu\rangle$  est toujours non nul.

$$\text{En effet, } \|a^+|\varphi_\nu\rangle\|^2 = \langle \varphi_\nu | a a^+ | \varphi_\nu \rangle = (\nu + 1) \langle \varphi_\nu | \varphi_\nu \rangle.$$

$$\text{Or } \nu \geq 0 \Rightarrow \nu + 1 > 0.$$

–  $a^+|\varphi_\nu\rangle$  est un vecteur propre de  $N$  de valeur propre  $\nu + 1$ .

$$\text{En effet, } a^+aa^+|\varphi_\nu\rangle = a^+(a^+a + 1)|\varphi_\nu\rangle = (\nu + 1)a^+|\varphi_\nu\rangle$$

Finalement,  $\nu$  peut prendre toutes les valeurs entières positives ou nulles.

5. Le fondamental est non dégénéré. C'est une propriété de l'équation différentielle, dont la solution de plus basse énergie est une gaussienne. Ainsi, tous les états sont non dégénérés. La notation usuelle consiste à remplacer  $|\varphi_n\rangle$  par  $|n\rangle$ .

6. Soient  $|n\rangle$  et  $|n + 1\rangle$  deux états normés. On sait, d'après ce qui précède que  $a^+|n\rangle \propto |n + 1\rangle$ . Afin de trouver le coefficient de proportionnalité, posons :

$$a^+|n\rangle = c_{n+1}|n + 1\rangle$$

Prenons la norme de chacun des membres :

$$|c_{n+1}|^2 \underbrace{\langle n + 1 | n + 1 \rangle}_1 = \langle n | a a^+ | n \rangle = \langle n | 1 + a^+a | n \rangle = n + 1$$

$$\Rightarrow c_{n+1} = \sqrt{n + 1}$$

De même, en posant  $a|n\rangle = c_{n-1}|n-1\rangle$ , on trouve :

$$|c_{n-1}|^2 = \langle n|a^+a|n\rangle = n \quad \Rightarrow \quad c_{n-1} = \sqrt{n}$$

Ainsi,

$$\begin{cases} a^+|n\rangle &= \sqrt{n+1}|n+1\rangle \\ a|n\rangle &= \sqrt{n}|n-1\rangle \end{cases}$$

### A.2.3 Lien entre bosons et oscillateurs harmoniques

#### Opérateurs de création et d'annihilation

Par analogie avec l'oscillateur harmonique, il est commode d'introduire des opérateurs élémentaires  $a_i$  et  $a_i^+$  définis par :

$$\begin{aligned} a_i|N_1 \dots N_i \dots\rangle &= \begin{cases} \sqrt{N_i}|N_1 \dots N_i - 1 \dots\rangle & \text{si } N_i \geq 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \\ a_i^+|N_1 \dots N_i \dots\rangle &= \sqrt{N_i + 1}|N_1 \dots N_i + 1 \dots\rangle \end{aligned}$$

Etudions les propriétés de ces opérateurs :

$$\begin{aligned} a_i^+a_i|N_1 \dots N_i \dots\rangle &= \sqrt{N_i}a_i^+|N_1 \dots N_i - 1 \dots\rangle \\ &= N_i|N_1 \dots N_i \dots\rangle \end{aligned}$$

$$\Rightarrow a_i^+a_i = N_i \text{ diagonal}$$

$$\begin{aligned} a_i a_i^+|N_1 \dots N_i \dots\rangle &= \sqrt{N_i + 1}a_i|N_1 \dots N_i + 1 \dots\rangle \\ &= (N_i + 1)|N_1 \dots N_i \dots\rangle \end{aligned}$$

$$\Rightarrow a_i a_i^+ = N_i + 1$$

On en déduit :

$$\boxed{a_i a_i^+ - a_i^+ a_i = 1}$$

$$\left. \begin{aligned} a_i a_j &= a_j a_i \\ a_i^+ a_j &= a_j a_i^+ \\ a_i^+ a_j^+ &= a_j^+ a_i^+ \end{aligned} \right\} \text{ si } i \neq j$$

$$\text{soit finalement } \begin{cases} [a_i, a_j^+] = \delta_{ij} \\ [a_i, a_j] = [a_i^+, a_j^+] = 0 \end{cases}$$

### Opérateur à un corps

Considérons un opérateur à un corps symétrisé :

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_a \hat{f}_a^{(1)}$$

où  $\hat{f}_a^{(1)}$  n'agit que sur la variable  $\mathbf{x}_a$ . Les éléments de matrice de l'opérateur  $\hat{f}^{(1)}$  s'écrivent :

$$f_{ij}^{(1)} = \int \psi_i^*(x) \hat{f}^{(1)} \psi_j(x) dx$$

Calculons la valeur moyenne de  $\hat{F}^{(1)}$  entre deux états. Comme  $\hat{f}_i^{(1)}$  n'agit que sur une variable à la fois, deux états ne seront connectés par  $\hat{F}^{(1)}$  que s'ils diffèrent au plus par la fonction agissant sur une variable. On a donc deux types d'éléments de matrice non nuls :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle N_1 \dots N_i \dots | \hat{F}^{(1)} | N_1 \dots N_i \dots \rangle = \sum_i f_{ii}^{(1)} N_i \\ \langle \dots N_i \dots N_k - 1 \dots | \hat{F}^{(1)} | \dots N_i - 1 \dots N_k \dots \rangle = f_{ik}^{(1)} \sqrt{N_i N_k} \end{array} \right.$$

#### Démonstration

$$\langle N_1 N_2 \dots | \hat{F}^{(1)} | N_1 N_2 \dots \rangle = \sum_i f_{ii}^{(1)} N_i$$

$|N_1 N_2 \dots\rangle$  contient  $\frac{N!}{N_1! N_2! \dots}$  termes. Pour chaque terme,  $\langle \hat{f}_a^{(1)} \rangle = f_{i_a i_a}^{(1)}$ , où  $i_a$  est l'indice de la fonction  $\phi_i$  de la variable  $x_a$ . Comme les variables  $x_a$  décrivent toutes les fonctions  $\phi_i$  de  $|N_1 \dots\rangle$ , il vient :

$$\langle \sum_a \hat{f}_a^{(1)} \rangle = \sum_i f_{ii}^{(1)} N_i$$

où le membre de gauche est la valeur moyenne pour un terme. Comme cette valeur moyenne ne dépend pas du terme dans la somme, on obtient le résultat cherché.

$$\langle \dots N_i \dots N_k - 1 \dots | \hat{F}^{(1)} | \dots N_i - 1 \dots N_k \dots \rangle = f_{ik}^{(1)} \sqrt{N_i N_k}$$

Le ket  $|\dots N_i - 1 \dots N_k \dots\rangle$  contient  $\frac{N!}{\dots N_k! (N_i - 1)!}$  termes. Pour chacun de ces termes, il y a  $N_k$  termes dans la somme  $\sum_a \hat{f}_a^{(1)}$  qui contribuent à un élément de matrice  $f_{ik}^{(1)}$  donné. Par ailleurs, les coefficients de normalisation des bras et kets sont :

$$\begin{aligned} |\dots N_i - 1 \dots N_k \dots\rangle &\rightarrow \sqrt{\frac{N_k! (N_i - 1)!}{N!}} \\ \langle \dots N_i \dots N_k - 1 \dots | &\rightarrow \sqrt{\frac{N_i! (N_k - 1)!}{N!}} \end{aligned}$$

Donc le coefficient de  $f_{ik}^{(1)}$  s'écrit :

$$\underbrace{\frac{N!}{\dots N_k! (N_i - 1)! \dots}}_{\text{nombre de termes dans le ket}} \underbrace{N_k}_{\text{nombre d'opérateurs dans } \hat{F}^{(1)} \text{ qui donnent } f_{ik}^{(1)}} \underbrace{\sqrt{\frac{\dots N_k! (N_i - 1)! \dots}{N!}} \sqrt{\frac{\dots (N_k - 1)! N_i! \dots}{N!}}}_{\text{coefficients de normalisation}}$$

ce qui donne finalement  $\sqrt{N_i N_k}$ .

L'opérateur  $\hat{F}^{(1)}$  peut donc s'écrire :

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_{ik} f_{ik}^{(1)} a_i^+ a_k$$

### Démonstration

Eléments diagonaux

$$\langle N_1 N_2 \dots | a_i^+ a_k | N_1 N_2 \dots \rangle = 0 \quad \text{si } i \neq k$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle N_1 N_2 \dots | \hat{F}^{(1)} | N_1 N_2 \dots \rangle &= \sum_i f_{ii}^{(1)} \langle N_1 \dots | a_i^+ a_i | N_1 \dots \rangle \\ &= \sum_i f_{ii}^{(1)} N_i \quad \text{C.Q.F.D.} \end{aligned}$$

Eléments non diagonaux

$$\begin{aligned} \langle \dots N_i N_k - 1 \dots | a_j^+ a_l | \dots N_i - 1 N_k \dots \rangle &= 0 \quad \text{sauf si } l = k \text{ et } i = j \\ \langle \dots N_i N_k - 1 \dots | a_i^+ a_k | \dots N_i - 1 N_k \dots \rangle &= \sqrt{N_i N_k} \quad \text{C.Q.F.D.} \end{aligned}$$

### Opérateur à deux corps

De même, un opérateur agissant sur deux particules s'écrit sous forme symétrisée :

$$\hat{F}^{(2)} = \sum_{a < b} \hat{f}_{ab}^{(2)}$$

et en seconde quantification :

$$\hat{F}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{iklm} \left( \hat{f}^{(2)} \right)_{lm}^{ik} a_i^+ a_k^+ a_l a_m$$

$$\text{avec} \quad \left( \hat{f}^{(2)} \right)_{lm}^{ik} = \int \int \psi_i^*(x_1) \psi_k^*(x_2) \hat{f}^{(2)} \psi_l(x_2) \psi_m(x_1) dx_1 dx_2$$

Finalement, l'espace de Fock lui-même peut se décrire simplement à l'aide des opérateurs de création et d'annihilation. En effet, par application successive de l'identité :

$$|N_1 \dots N_i + 1 \dots \rangle = \frac{a_i^+}{\sqrt{N_i + 1}} |N_1 \dots N_i \rangle$$

on peut écrire :

$$|N_1 \dots N_i \dots \rangle = \prod_i \frac{(a_i^+)^{N_i}}{\sqrt{N_i!}} |0 \rangle$$

où  $|0\rangle$  est le vide, i.e. l'état sans particule.

On aboutit donc à une formulation très compacte du problème à  $N$  corps dans laquelle les opérateurs ont la même expression quel que soit le nombre de particules, et dans laquelle tout peut s'exprimer simplement en termes d'opérateurs satisfaisant des règles de commutation très simples.

### A.3 Fermions

Dans le cas des fermions, la fonction d'onde doit être antisymétrique. Une telle fonction ne peut se construire qu'à partir de fonctions d'onde différentes sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{p_1}(x_1) & \psi_{p_1}(x_2) & \dots & \psi_{p_1}(x_N) \\ \psi_{p_2}(x_1) & \psi_{p_2}(x_2) & \dots & \psi_{p_2}(x_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_{p_N}(x_1) & \psi_{p_N}(x_2) & \dots & \psi_{p_N}(x_N) \end{vmatrix}$$

Dans l'espace de Fock, chaque état est défini par un nombre d'occupation valant 0 ou 1 :

$$|N_1 \dots N_i \dots\rangle$$

Il y a une subtilité par rapport au cas des bosons. En effet, l'ordre des lignes donne le signe final dans le calcul du déterminant. Il faut donc classer les fonctions d'onde une fois pour toutes et s'y tenir. Le déterminant se calcule alors avec la convention :

$$p_1 < p_2 < \dots < p_N$$

Si on calcule les éléments de matrice d'un opérateur à un corps, on peut en principe s'inspirer du calcul pour les bosons avec  $N_i = 0$  ou 1. Mais dans le calcul des termes non diagonaux, il apparaît un signe du fait du déterminant :

$$\langle 1_i 0_k | F^{(1)} | 0_i 1_k \rangle = f_{ik}^{(1)} (-1)^{\sum(i+1, k-1)}$$

$$\text{avec } \sum(k, l) = \sum_{n=k}^l N_n$$

Du coup, si on veut représenter cet opérateur à l'aide d'opérateurs création et annihilation, par analogie avec les bosons, il faut les définir par :

$$\begin{cases} c_i^+ |N_1, \dots, N_i, \dots\rangle = (-1)^{\sum(1, i-1)} (1 - N_i) |N_1, \dots, N_i + 1, \dots\rangle \\ c_i |N_1, \dots, N_i, \dots\rangle = (-1)^{\sum(1, i-1)} N_i |N_1, \dots, N_i - 1, \dots\rangle \end{cases}$$

On en déduit aisément les règles d'anticommution suivantes :

$$\begin{cases} \{c_i^+, c_k\} \equiv c_i^+ c_k + c_k c_i^+ = \delta_{ik} \\ \{c_i^+, c_k^+\} = \{c_i, c_k\} = 0 \end{cases}$$

Démonstration

$$\boxed{i = k}$$

$$\begin{aligned} c_i^+ c_i |0_i\rangle &= 0 \\ c_i c_i^+ |0_i\rangle &= c_i (-1)^{\sum(1, i-1)} |1_i\rangle = |0_i\rangle \\ c_i^+ c_i |1_i\rangle &= c_i^+ (-1)^{\sum(1, i-1)} |0_i\rangle = |1_i\rangle \\ c_i c_i^+ |1_i\rangle &= 0 \\ &\Rightarrow \boxed{c_i^+ c_i + c_i c_i^+ = 1} \end{aligned}$$

$$\boxed{i < k}$$

$$\begin{aligned} c_i^+ c_k^+ |N_1 \dots\rangle &= (-1)^{N_1 + \dots + N_{k-1}} c_i^+ (1 - N_k) |N_1 \dots N_k + 1 \dots\rangle \\ &= (-1)^{N_1 + \dots + N_{k-1}} (-1)^{N_1 + \dots + N_{i-1}} (1 - N_i) (1 - N_k) | \dots N_i + 1 \dots N_k + 1 \dots\rangle \\ c_k^+ c_i^+ |N_1 \dots\rangle &= (-1)^{N_1 + \dots + N_{i-1}} c_k^+ (1 - N_i) |N_1 \dots N_i + 1 \dots N_k\rangle \\ &= (-1)^{N_1 + \dots + N_{i-1}} (-1)^{N_1 + \dots + N_i + 1 + N_{i+1} + \dots + N_{k-1}} \\ &\quad (1 - N_i) (1 - N_k) | \dots N_i + 1 \dots N_k + 1 \dots\rangle \\ &\Rightarrow c_i^+ c_k^+ = -c_k^+ c_i^+ \Rightarrow c_i^+ c_k^+ + c_k^+ c_i^+ = 0 \\ &\quad \text{soit } \{c_i^+, c_k^+\} = 0 \end{aligned}$$

Idem pour  $\{c_i, c_k^+\}$  et  $\{c_i, c_k\}$

Quelques remarques sur les règles d'anticommutation :

- $c_i^+ c_i^+ = c_i c_i = 0$ . C'est le principe de Pauli : deux fermions ne peuvent occuper le même état quantique.
- Par ailleurs, on a bien :

$$\begin{aligned} c_i^+ c_k |0_i 1_k\rangle &= (-1)^{N_1 + \dots + N_{i-1} + N_{i+1} + \dots + N_{k-1}} c_i^+ |0_i 0_k\rangle \quad (N_i = 0) \\ &= (-1)^{N_1 + \dots + N_{i-1} + N_{i+1} + \dots + N_{k-1}} (-1)^{N_1 + \dots + N_{i-1}} |1_i 0_k\rangle \\ &= (-1)^{\sum(i+1, k-1)} |1_i 0_k\rangle \end{aligned}$$

- Enfin,  $N = \sum_i c_i^+ c_i$  vérifie :

$$N |N_1 \dots\rangle = \sum_i N_i |N_1 \dots\rangle = \text{nombre de particules}$$

Avec ces définitions, les expressions obtenues pour les bosons restent valables :

$$\Rightarrow \hat{F}^{(1)} = \sum_{ik} f_{ik}^{(1)} c_i^+ c_k$$

avec

$$f_{ij}^{(1)} = \int \psi_i^*(x) \hat{f}^{(1)} \psi_j(x) dx$$

et

$$\hat{F}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{iklm} \left( \hat{f}^{(2)} \right)_{lm}^{ik} a_i^+ a_k^+ a_l a_m$$

avec

$$\left( \hat{f}^{(2)} \right)_{lm}^{ik} = \int \int \psi_i^*(x_1) \psi_k^*(x_2) \hat{f}^{(2)} \psi_l(x_2) \psi_m(x_1) dx_1 dx_2$$

Pour le terme à deux corps, il faut faire attention cette fois à l'ordre des indices vu que les opérateurs anticommulent.

## A.4 Opérateur champ

Il est très commode d'utiliser des combinaisons linéaires des opérateurs création et annihilation appelés *opérateurs champ* et définis par :

$$\begin{cases} \Psi(x) &= \sum_i \varphi_i(x) a_i \\ \Psi^+(x) &= \sum_i \varphi_i^*(x) a_i^+ \end{cases}$$

Etant donné que l'opérateur  $a_i^+$  crée une particule dans l'état de fonction d'onde  $\varphi_i(x)$ , l'opérateur  $\Psi^+(x_0)$  crée une particule dans l'état de fonction d'onde  $\delta(x - x_0)$ . Autrement dit, si  $x_0$  désigne la position dans l'espace, l'opérateur champ crée une particule au point  $x_0$ . La définition peut être étendue sans problème à d'autres degrés de liberté, comme par exemple le spin.

Démonstration

$$\begin{aligned} \langle x | a_i^+ | 0 \rangle &= \varphi_i(x) \\ \Rightarrow \langle x | \Psi^+(x_0) | 0 \rangle &= \sum_i \varphi_i^*(x_0) \langle x | a_i^+ | 0 \rangle \\ \sum_i \varphi_i^*(x_0) \varphi_i(x) &= \sum_i \varphi_i^*(x_0) \varphi_i(x) \\ &= \delta(x - x_0) \end{aligned}$$

En effet, d'après la définition de la "fonction"  $\delta(x - x_0)$ , on doit avoir, pour toute fonction d'essai  $\varphi_j^*(x)$ ,

$$\int \delta(x - x_0) \varphi_j^*(x) dx = \varphi_j^*(x_0)$$

Or,

$$\int \sum_i \varphi_i^*(x_0) \varphi_i(x) \varphi_j^*(x) dx = \sum_i \varphi_i^*(x_0) \delta_{ij} = \varphi_j^*(x_0)$$

Les formules permettant d'exprimer les opérateurs à 1 et 2 particules prennent une forme très simple :

$$\begin{aligned}\hat{F}^{(1)} &= \int \Psi^+(x) \hat{f}^{(1)} \Psi(x) dx \\ \hat{F}^{(2)} &= \frac{1}{2} \int \int \Psi^+(x) \Psi^+(x') \hat{f}^{(2)} \Psi(x') \Psi(x) dx dx'\end{aligned}$$

où  $\hat{f}^{(1)}$  et  $\hat{f}^{(2)}$  agissent sur les fonctions de  $\mathbf{x}$  et  $\mathbf{x}'$ . En effet,

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_{ij} a_i^+ a_j \int \varphi_i^*(x) \hat{f}^{(1)} \varphi_j(x) dx$$

soit,

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_{ij} f_{ij}^{(1)} a_i^+ a_j$$

Il en est de même pour  $\hat{F}^{(2)}$ .

Les règles de commutation des opérateurs champs se déduisent de celles des opérateurs  $a_i^+$  et  $a_i$ . Elles sont bien sûr différentes pour les fermions et pour les bosons :

- Bosons :

$$[\Psi(x), \Psi^+(x')] = \delta(x - x')$$

En effet :

$$\begin{aligned}[\Psi(x), \Psi^+(x')] &= \sum_{ij} \varphi_i(x) \varphi_j^*(x') \underbrace{[a_i, a_j^+]}_{\delta_{ij}} \\ &= \sum_i \varphi_i(x) \varphi_i^*(x') \\ &= \delta(x - x')\end{aligned}$$

$$[\Psi(x), \Psi(x')] = [\Psi^+(x), \Psi^+(x')] = 0$$

- Fermions :

$$\{\Psi(x), \Psi^+(x')\} = \delta(x - x')$$

$$\{\Psi(x), \Psi(x')\} = \{\Psi^+(x), \Psi^+(x')\} = 0$$

## A.5 Application : électrons en interaction

Considérons le problème d'un gaz d'électrons se déplaçant dans un potentiel  $U(\mathbf{r})$  et interagissant via l'interaction coulombienne  $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ . Essayons de déterminer la forme de l'hamiltonien en seconde quantification.



### A.5.1 Fonctions propres de référence

La variable  $x = (\mathbf{r}, \sigma)$  comprend dans le cas des électrons une partie position ( $\mathbf{r}$ ), et une variable de spin  $\sigma$  qui peut prendre les valeurs  $+\frac{1}{2}$  et  $-\frac{1}{2}$ . Dans notre façon de construire des états totalement symétriques ou totalement antisymétriques, nous nous sommes référés à une fonction d'onde pour la variable  $x$ .

Pour la partie spatiale, le choix le plus commode est celui des ondes planes :

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

où l'on se place dans une boîte de volume  $\Omega$ . Les valeurs de  $\mathbf{k}$  possibles sont discrètes, et on a :

$$\int_{\Omega} \varphi_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}$$

Pour la partie spin, il faut utiliser des fonctions d'onde. Comme ce n'est pas la façon habituelle de procéder, explicitons la forme de ces fonctions d'onde dans le cas d'un spin  $\frac{1}{2}$ .

#### Description habituelle

2 états  $|\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$

$$\begin{aligned} S^z |\uparrow\rangle &= \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle & S^+ |\uparrow\rangle &= 0 & S^- |\uparrow\rangle &= |\downarrow\rangle \\ S^z |\downarrow\rangle &= -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle & S^+ |\downarrow\rangle &= |\uparrow\rangle & S^- |\downarrow\rangle &= 0 \end{aligned}$$

$$S^x = \frac{S^+ + S^-}{2} \quad S^y = \frac{S^+ - S^-}{2i}$$

#### Description par des vecteurs et des matrices

$$\begin{aligned} |\uparrow\rangle &\rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} & |\downarrow\rangle &\rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ S^z &= \frac{\hbar}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}}_{\sigma_z} & S^x &= \frac{\hbar}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}_{\sigma_x} & S^y &= \frac{\hbar}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}}_{\sigma_y} \end{aligned}$$

$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  : matrices de Pauli.

#### Description par des fonctions d'onde

On peut aussi représenter les kets par des fonctions d'onde. Pour un spin  $\frac{1}{2}$ , la variable  $\sigma$  peut prendre 2 valeurs, disons  $\frac{1}{2}$  et  $-\frac{1}{2}$ . On peut alors définir deux

fonctions d'onde par :

$$\begin{cases} \eta_{+\frac{1}{2}}(\frac{1}{2}) = 1 & \eta_{+\frac{1}{2}}(-\frac{1}{2}) = 0 \\ \eta_{-\frac{1}{2}}(\frac{1}{2}) = 0 & \eta_{-\frac{1}{2}}(-\frac{1}{2}) = 1 \end{cases}$$

ou, de façon plus condensée,

$$\eta_{\sigma_1}(\sigma) = \delta_{\sigma\sigma_1}$$

Ces fonctions constituent une base orthonormée :

$$\sum_{\sigma} \eta_{\sigma_1}^*(\sigma) \eta_{\sigma_2}(\sigma) = \delta_{\sigma_1\sigma_2} \quad (\text{à vérifier})$$

Dans cette base, les opérateurs  $S^x$ ,  $S^y$  et  $S^z$  agissent selon :

$$\begin{cases} S^z \eta_{\sigma} = \hbar \sigma \eta_{\sigma} \\ S^x \eta_{\sigma} = \frac{\hbar}{2} \eta_{-\sigma} \\ S^y \eta_{\sigma} = i \hbar \sigma \eta_{-\sigma} \end{cases}$$

Les fonctions propres sont donc repérées par deux indices :

$$\varphi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}, \sigma') = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \eta_{\sigma}(\sigma')$$

Les opérateurs création et annihilation s'écrivent donc :

$$c_{\mathbf{k}\sigma}^+ \quad \text{et} \quad c_{\mathbf{k}\sigma}$$

Les opérateurs champs sont de même définis par :

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}, \sigma) &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma'} \varphi_{\mathbf{k}\sigma'}(\mathbf{r}, \sigma) c_{\mathbf{k}\sigma'} \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma'} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \delta_{\sigma\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma'} \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} c_{\mathbf{k}\sigma} \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) c_{\mathbf{k}\sigma} \end{aligned}$$

De même,

$$\Psi^+(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) c_{\mathbf{k}\sigma}^+$$

## A.5.2 Opérateurs

Il y a deux opérateurs à un corps :

**Energie cinétique**

$$H_{\text{cin}} = \sum_i -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \equiv \sum_i -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m}$$

$$\Delta_i \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z_i^2}$$

**Energie potentielle**

$$H_{\text{pot}} = \sum_i U(\mathbf{r}_i)$$

$U(\mathbf{r}_i)\varphi$  est juste le produit par la fonction  $U(\mathbf{r})$  calculée au point  $\mathbf{r}_i$ .

Par ailleurs, la répulsion coulombienne conduit à un terme à deux corps :

$$H_{\text{Coulomb}} = \frac{1}{2} \sum_{ij} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$$

Le facteur  $\frac{1}{2}$  a été introduit pour ne compter qu'une seule fois chaque paire.

**A.5.3 Hamiltonien en seconde quantification**

$$H_{\text{cin}} = \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \sigma_1 \sigma_2} c_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}^+ c_{\mathbf{k}_2 \sigma_2} \int d\mathbf{r} \sum_{\sigma} \varphi_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}^*(\mathbf{r}, \sigma) \left( -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} \right) \varphi_{\mathbf{k}_2 \sigma_2}(\mathbf{r}, \sigma)$$

$$\text{or } \begin{aligned} \varphi_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}^*(\mathbf{r}, \sigma) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} \delta_{\sigma \sigma_1} \\ \varphi_{\mathbf{k}_2 \sigma_2}(\mathbf{r}, \sigma) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} \delta_{\sigma \sigma_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow H_{\text{cin}} &= \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \sigma} c_{\mathbf{k}_1 \sigma}^+ c_{\mathbf{k}_2 \sigma} \int \frac{d\mathbf{r}}{\Omega} e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_2^2}{2m} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} \\ &= \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \sigma} c_{\mathbf{k}_1 \sigma}^+ c_{\mathbf{k}_2 \sigma} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_2^2}{2m} \delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \end{aligned}$$

$$H_{\text{cin}} = \sum_{\mathbf{k} \sigma} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} c_{\mathbf{k} \sigma}^+ c_{\mathbf{k} \sigma}$$

$$\begin{aligned} H_{\text{pot}} &= \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \sigma_1 \sigma_2} c_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}^+ c_{\mathbf{k}_2 \sigma_2} \int \frac{d\mathbf{r}}{\Omega} \sum_{\sigma} e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} U(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} \delta_{\sigma \sigma_1} \delta_{\sigma \sigma_2} \\ &= \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \sigma} c_{\mathbf{k}_1 \sigma}^+ c_{\mathbf{k}_2 \sigma} \int \frac{d\mathbf{r}}{\Omega} e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} U(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} \end{aligned}$$

Définissons la transformée de Fourier du potentiel par :

$$\tilde{U}(\mathbf{k}) = \int \frac{d\mathbf{r}}{\Omega} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} U(\mathbf{r})$$

On en déduit :

$$H_{\text{pot}} = \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \sigma} c_{\mathbf{k}_1 \sigma}^+ c_{\mathbf{k}_2 \sigma} \tilde{U}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$$

ou encore :

$$H_{\text{pot}} = \sum_{\mathbf{k} \mathbf{q} \sigma} \tilde{U}(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q} \sigma}^+ c_{\mathbf{k} \sigma}$$

L'opérateur :

$$\rho_{-\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k} \sigma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q} \sigma}^+ c_{\mathbf{k} \sigma}$$

est la transformée de Fourier de l'opérateur densité. En effet,

$$\begin{cases} \rho_{\mathbf{q}} &= \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \\ \rho(\mathbf{r}) &= \sum_{\sigma} \Psi^+(\mathbf{r}, \sigma) \Psi(\mathbf{r}, \sigma) \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \rho_{\mathbf{q}} &= \int \frac{d\mathbf{r}}{\Omega} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \sigma} e^{-i\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}_2\cdot\mathbf{r}} c_{\mathbf{k}_1 \sigma}^+ c_{\mathbf{k}_2 \sigma} \\ &= \sum_{\mathbf{k} \sigma} c_{\mathbf{k} \sigma}^+ c_{\mathbf{k}+\mathbf{q} \sigma} \end{aligned}$$

On peut donc écrire :

$$H_{\text{pot}} = \sum_{\mathbf{q}} \tilde{U}(\mathbf{q}) \rho_{-\mathbf{q}}$$

$$\begin{aligned} H_{\text{Coul}} &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4 \\ \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4}} c_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}^+ c_{\mathbf{k}_2 \sigma_2}^+ c_{\mathbf{k}_3 \sigma_3} c_{\mathbf{k}_4 \sigma_4} \\ &\cdot \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \sum_{\sigma \sigma'} \varphi_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}^*(\mathbf{r}, \sigma) \varphi_{\mathbf{k}_2 \sigma_2}^*(\mathbf{r}', \sigma') V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}_3 \sigma_3}(\mathbf{r}', \sigma') \varphi_{\mathbf{k}_4 \sigma_4}(\mathbf{r}, \sigma) \end{aligned}$$

L'intégrale s'écrit :

$$\int \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}{\Omega^2} V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}_2\cdot\mathbf{r}'} e^{i\mathbf{k}_3\cdot\mathbf{r}'} e^{i\mathbf{k}_4\cdot\mathbf{r}} \underbrace{\sum_{\sigma \sigma'} \delta_{\sigma_1 \sigma} \delta_{\sigma_2 \sigma'} \delta_{\sigma_3 \sigma'} \delta_{\sigma_4 \sigma}}_{\delta_{\sigma_1 \sigma_4} \delta_{\sigma_2 \sigma_3}}$$

ou encore, en posant  $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$  :

$$\begin{aligned} &\int \frac{d\mathbf{R} d\mathbf{r}'}{\Omega^2} V(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k}_1\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{r}')} e^{-i\mathbf{k}_2\cdot\mathbf{r}'} e^{i\mathbf{k}_3\cdot\mathbf{r}'} e^{i\mathbf{k}_4\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{r}')} \\ &= \underbrace{\int \frac{d\mathbf{R}}{\Omega} V(\mathbf{R}) e^{-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4)\cdot\mathbf{R}}}_{\tilde{V}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4)} \underbrace{\int \frac{d\mathbf{r}'}{\Omega} e^{-i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4)\cdot\mathbf{r}'}_{\delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4}} \end{aligned}$$

$$H_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} \tilde{V}(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}$$

A l'aide des opérateurs densité, cela peut encore s'écrire :

$$H_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{V}(\mathbf{q}) (\rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} - N)$$

N.B. : Cette expression est valable avec la définition  $\tilde{V}(\mathbf{q}) = \int \frac{d\mathbf{r}}{\Omega} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r})$ .

Si on définit :

$$V(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r})$$

ce qui pour le potentiel coulombien, conduit à  $V(\mathbf{q}) = \frac{4\pi e^2}{\mathbf{q}^2}$ , alors l'hamiltonien en seconde quantification s'écrit :

$$H_1 = \frac{1}{2\Omega} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} V(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}$$

C'est cette forme qu'on utilisera par la suite. La transformée de Fourier inverse s'écrit alors :

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$$

soit, pour le potentiel coulombien :

$$\frac{e^2}{r} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{\mathbf{q}^2} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$$

Voir le chapitre sur la réponse linéaire pour la compatibilité des notations.

# Annexe B

## Théorie de la réponse linéaire

### B.1 Introduction

De façon très générale, les renseignements tirés des expériences consistent à mesurer les réponses d'un système à une excitation extérieure. Plus précisément, on mesure une observable en présence d'une perturbation extérieure. Si la perturbation est "petite", ce qui est indispensable si l'on souhaite mesurer les propriétés du système non perturbé, on peut se limiter au premier terme dans le développement de la réponse en puissances de l'excitation. Le premier terme non nul est souvent le terme linéaire. Le calcul de ce terme fait l'objet de la théorie générale de la réponse linéaire.

On considère donc un système décrit par l'hamiltonien

$$H' = H + \delta H(t)$$

où  $\delta H(t)$  est la perturbation et  $H$  est l'hamiltonien sans perturbation (mais avec interaction).

### B.2 Les représentations de la mécanique quantique

On a vu que la description d'un système à plusieurs particules se faisait beaucoup plus simplement à l'aide d'opérateurs que de fonctions d'onde. Mais l'évolution d'un système est en général décrite par l'évolution de sa fonction d'onde. Il faut donc adapter le formalisme habituel pour transférer cette dépendance temporelle aux opérateurs. Dans un premier temps, on supposera  $H$  indépendant de  $t$ . On peut utiliser trois représentations équivalentes de la mécanique quantique.

### B.2.1 $H$ indépendant du temps

#### Représentation de Schrödinger

Dans cette représentation, les observables sont des opérateurs donnés une fois pour toutes. L'évolution du système est entièrement contenue dans l'évolution de l'état du système, qui se fait suivant l'équation :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_S(t) \rangle = H |\phi_S(t) \rangle$$

Pour simplifier les expressions, on pose dans tout cet appendice  $\hbar = 1$ . L'équation du mouvement s'écrit donc :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_S(t) \rangle = H |\phi_S(t) \rangle$$

et s'intègre en :

$$|\phi_S(t) \rangle = e^{-iHt} |\phi_S(0) \rangle$$

#### Représentation de Heisenberg

Dans cette représentation,  $|\Psi_H\rangle = |\phi(0)\rangle$  est indépendant du temps. Par ailleurs, on veut bien sûr que la dépendance temporelle de la valeur moyenne des observables ne dépende pas de la représentation. Les observables  $O_H(t)$  doivent donc dépendre du temps :

$$\langle \Psi_{1H} | O_H(t) | \Psi_{2H} \rangle = \langle \phi_1(t) | O_S | \phi_2(t) \rangle = \langle \phi_1(0) | e^{iHt} O_S e^{-iHt} | \phi_2(0) \rangle$$

Ces équations sont satisfaites si

$$O_H(t) = e^{iHt} O_S e^{-iHt}$$

L'équation du mouvement pour  $O_H(t)$  s'écrit :

$$i \frac{\partial}{\partial t} O_H(t) = i (iH O_H(t) + e^{iHt} O_S (-iH) e^{-iHt})$$

$$\Rightarrow i \frac{\partial}{\partial t} O_H(t) = [O_H(t), H]$$

#### Remarques

1. Il est souvent plus simple de calculer le commutateur que les exponentielles, et d'intégrer l'équation différentielle correspondante.

2. Remarquer l'analogie avec la formulation hamiltonienne de la mécanique classique :

$$\frac{df}{dt} = \{f, H\} + \frac{\partial f}{\partial t}$$

soit

$$\frac{df}{dt} = \{f, H\}$$

si  $f$  ne dépend pas explicitement du temps. Le crochet de Poisson en mécanique classique joue le même rôle que le commutateur en mécanique quantique.

### Représentation interaction

Il est souvent utile de décomposer l'hamiltonien en deux parties :

$$H = H_0 + H_1$$

et de transformer une partie seulement de la dépendance temporelle de  $H$  dans l'opérateur. C'est ce qu'on appelle la représentation interaction (ou intermédiaire)

$$\begin{cases} O_I(t) &= e^{iH_0 t} O_S e^{-iH_0 t} \\ |\phi_I(t)\rangle &= e^{iH_0 t} e^{-iHt} |\phi_S(0)\rangle = e^{iH_0 t} |\phi_S(t)\rangle \end{cases}$$

Dans ce cas,

$$\begin{aligned} \langle \phi_{1I}(t) | O_I(t) | \phi_{2I}(t) \rangle &= \langle \phi_S(t) | e^{-iH_0 t} e^{iH_0 t} O_S e^{-iH_0 t} e^{iH_0 t} | \phi_S(t) \rangle \\ &= \langle \phi_S(t) | O_S | \phi_S(t) \rangle \end{aligned}$$

**Remarque** La représentation interaction dépend de la décomposition de l'hamiltonien. Par exemple, en théorie de la réponse linéaire à une perturbation  $\delta H$ , il est commode de découpler l'hamiltonien suivant :

$$\begin{array}{ccc} H & + & \delta H \\ \downarrow & & \downarrow \\ \text{"}H_0\text{"} & & \text{"}H_1\text{"} \end{array}$$

**Equations du mouvement** :

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} |\phi_I(t)\rangle &= i (iH_0 e^{iH_0 t} e^{-iHt} - i e^{iH_0 t} H e^{-iHt}) |\phi_S(0)\rangle \\ &= e^{iH_0 t} (H - H_0) e^{-iH_0 t} e^{iH_0 t} e^{-iHt} |\phi_S(0)\rangle \end{aligned}$$

soit

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\phi_I(t)\rangle = H_{1I}(t) |\Phi_I(t)\rangle$$

Par ailleurs,

$$i \frac{\partial}{\partial t} O_I(t) = [O_I(t), H_0] \quad \text{par analogie avec le calcul Heisenberg}$$



**Opérateur d'évolution** Il est commode d'introduire l'opérateur d'évolution  $U_I(t)$  défini par :

$$|\phi_I(t)\rangle = U_I(t)|\Phi(0)\rangle$$

D'après la définition de  $|\phi_I(t)\rangle$ , il est donné par :

$$U_I(t) = e^{iH_0t}e^{-iHt}$$

Il satisfait donc l'équation d'évolution :

$$\frac{\partial}{\partial t}U_I(t) = -iH_{1I}(t)U_I(t)$$

avec la condition initiale :

$$U_I(0) = \mathbb{1}$$

**Développement en série** Si  $H_1$  est une perturbation, il est commode d'effectuer un développement en série de l'opérateur d'évolution en intégrant formellement l'équation précédente et en itérant :

$$U_I(t) - U_I(0) = -i \int_0^t dt_1 H_{1I}(t_1) U_I(t_1)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow U_I(t) &= \mathbb{1} - i \int_0^t dt_1 H_{1I}(t_1) U_I(t_1) \\ &= \mathbb{1} - \int_0^t dt_1 H_{1I}(t_1) + (-i)^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 H_{1I}(t_1) H_{1I}(t_2) U_I(t_2) \\ U_I(t) &= \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{+\infty} (-i)^n \int_0^t dt_1 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n H_{1I}(t_1) \dots H_{1I}(t_n) \end{aligned}$$

Dans cette expression,  $t > t_1 > \dots > t_n > 0$ .

Cette expression peut être mise sous une forme plus symétrique en introduisant l'opérateur *chronologique* :

$$T(O(t_{P(1)})O(t_{P(2)})\dots O(t_{P(n)})) = O(t_1)\dots O(t_n) \quad \text{si } t_1 > t_2 > \dots > t_n$$

où  $P$  est une permutation quelconque de  $\{1, \dots, n\}$ . Alors

$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n H_{1I}(t_1) \dots H_{1I}(t_n) = \frac{1}{n!} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \dots \int_0^t dt_n T(H_{1I}(t_1) \dots H_{1I}(t_n))$$

On en déduit l'expression :

$$U_I(t) = \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_0^t dt_1 \dots \int_0^t dt_n T(H_{1I}(t_1) \dots H_{1I}(t_n))$$

que l'on écrit sous la forme (c'est une définition!) :

$$U_I(t) = T \exp \left( -i \int_0^t dt' H_{1I}(t') \right)$$

Attention : on ne peut pas calculer l'exponentielle  $\exp \left( -i \int_0^t dt' H_{1I}(t') \right)$ , puis en déduire  $U_I(t)$  ! Ce n'est vrai que si  $H_1$  commute avec  $H_0$ , puisqu'alors  $H_{1I}(t_1)$  commute avec  $H_{1I}(t_2)$  (en réalité  $H_{1I}(t) = H_1$  dans ce cas).

Matrice S : Pour décrire l'évolution d'un système entre deux instants  $t$  et  $t'$  tous deux différents de 0, on introduit la matrice  $S_I$  telle que :

$$\phi_I(t) = S_I(t, t') \phi_I(t') \Rightarrow S_I(t, t') = U_I(t) U_I^\dagger(t')$$

Elle a les propriétés suivantes :

- $S_I(t, t) = \mathbb{1}$
- $S_I^\dagger(t, t') = S_I(t', t)$
- $S_I(t, t') S_I(t', t'') = S_I(t, t'')$
- $\frac{\partial}{\partial t} S_I(t, t') = -i H_{1I}(t) S_I(t, t')$
- $S_I(t, t') = T \left( \exp \left( -i \int_{t'}^t dt_1 H_{1I}(t_1) \right) \right)$

## B.2.2 $H$ dépendant du temps

### Schrödinger

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} |\phi_S(t)\rangle &= H_S(t) |\phi_S(t)\rangle \\ \Rightarrow |\phi_S(t)\rangle &= U_S(t) |\phi_S(0)\rangle \end{aligned}$$

$U_S(t)$  satisfait l'équation :

$$i \frac{\partial}{\partial t} U_S(t) = H_S(t) U_S(t)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow U_S(t) &= \mathbb{1} - i \int_0^t H_S(t_1) U_S(t_1) dt_1 \\ &= \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{+\infty} (-i)^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n H_S(t_1) \dots H_S(t_n) \\ &= \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \dots \int_0^t dt_n T [H_S(t_1) \dots H_S(t_n)] \\ U_S(t) &= T \left[ \exp \left( -i \int_0^t dt' H_S(t') \right) \right] \end{aligned}$$

Cas particulier :

Si  $H_S$  est indépendant du temps, le  $T$  produit est inutile car les  $H_S(t_i)$  commutent

$$\Rightarrow U_S(t) = \exp(-iH_S t)$$

### Heisenberg

$$O_H(t) = U_S^+(t)O_S U_S(t) \quad , \quad H_H(t) = U_S^+(t)H_S(t)U_S(t)$$

$$\frac{\partial O_H}{\partial t} = \frac{\partial U_S^+(t)}{\partial t} O_S U_S(t) + U_S^+(t) O_S \frac{\partial U_S}{\partial t}$$

or  $\frac{\partial U_S}{\partial t} = -iH_S(t)U_S$  et  $\frac{\partial U_S^+}{\partial t} = iU_S^+(t)H_S(t)$

$$\Rightarrow \frac{\partial O_H}{\partial t} = iU_S^+(t)H_S(t)U_S U_S^+ O_S U_S(t) - iU_S^+(t)O_S U_S U_S^+ H_S(t)U_S(t)$$

$$\Rightarrow i \frac{\partial O_H(t)}{\partial t} = [O_H(t), H_H(t)]$$

### Représentation interaction

$$H_S(t) = H_0(t) + H_1(t)$$

$$O_I(t) = U_0^+(t)O_S U_0(t)$$

$$|\phi_I(t)\rangle = U_0^+ U_S |\phi_S(0)\rangle = U_0^+ |\phi_S(t)\rangle$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\phi_I(t)\rangle = i \frac{dU_0^+}{dt} |\phi_S(t)\rangle + U_0^+ H_S(t) |\phi_S(t)\rangle$$

$$i \frac{\partial U_0^+}{\partial t} = -U_0^+(t)H_0(t)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow i \frac{\partial}{\partial t} |\phi_I(t)\rangle &= U_0^+(t)(-H_0(t) + H_S(t)) |\phi_S(t)\rangle \\ &= U_0^+(t)H_1(t) |\phi_S(t)\rangle \\ &= U_0^+(t)H_1(t)U_0(t) |\phi_I(t)\rangle \end{aligned}$$

soit

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\phi_I(t)\rangle = H_{1I}(t) |\phi_I(t)\rangle$$

$$i \frac{\partial O_I}{\partial t} = [O_I(t), H_{0I}(t)]$$

Opérateur d'évolution : on définit  $U_I(t)$  par :

$$|\phi_I(t)\rangle = U_I(t)|\Phi(0)\rangle$$

Soit  $U_I(t) = U_0^+(t)U_S(t)$ . Comme  $i\frac{\partial}{\partial t}|\phi_I(t)\rangle = H_{1I}(t)|\phi_I(t)\rangle$ , on a :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}U_I(t) = -iH_{1I}(t)U_I(t)}$$

Le développement en perturbation s'en déduit immédiatement.

Conclusion : les propriétés établies dans le cas où l'hamiltonien ne dépend pas du temps restent valables à condition de remplacer  $e^{-iHt}$  par  $U_S(t)$ , etc...

### B.3 Réponse à une perturbation

Revenons à notre problème initial. L'hamiltonien qui nous intéresse est la somme d'un hamiltonien supposé indépendant du temps  $H$  et d'une perturbation dépendant du temps  $\delta H(t)$  :

$$H' = H + \delta H(t)$$

On veut calculer la dépendance temporelle de la valeur moyenne d'une observable  $B$  :

$$\langle B \rangle (t) \equiv \langle \phi_S(t) | B | \phi_S(t) \rangle$$

Pour cela, on va passer en représentation interaction :

$$\langle B \rangle (t) = \langle \Phi_I(t) | B_I(t) | \Phi_I(t) \rangle$$

On suppose que la perturbation est branchée adiabatiquement depuis  $t = -\infty$  où  $\delta H(t = -\infty) = 0$

$$\Rightarrow \Phi_I(t) = S_I(t, -\infty)\Phi_I(-\infty) \quad \text{et} \quad \Phi_I(-\infty) = \Phi_0$$

avec

$$S_I(t, -\infty) = T \left[ \exp \left( -i \int_{-\infty}^t dt_1 \delta H_I(t_1) \right) \right]$$

$$\Rightarrow \langle B \rangle (t) = \langle \phi_0 | S(t, -\infty)^+ B_I(t) S(t, -\infty) | \phi_0 \rangle$$

Limitons-nous aux termes linéaires en  $\delta H_I$

$$\begin{aligned} \langle B \rangle (t) &\simeq \langle \phi_0 | \left( 1 + i \int_{-\infty}^t dt_1 \delta H_I(t_1) \right) B_I(t) \left( 1 - i \int_{-\infty}^t dt_1 \delta H_I(t_1) \right) | \phi_0 \rangle \\ &\simeq \langle \phi_0 | B_I(t) | \phi_0 \rangle + i \langle \phi_0 | \int_{-\infty}^t dt_1 \delta H_I(t_1) B_I(t) | \phi_0 \rangle \\ &\quad - i \langle \phi_0 | B_I(t) \int_{-\infty}^t dt_1 \delta H_I(t_1) | \phi_0 \rangle \end{aligned}$$

d'où, au premier ordre,

$$\langle B \rangle (t) = \langle \phi_0 | B_I(t) | \phi_0 \rangle + i \int_{-\infty}^t \langle \phi_0 | [\delta H_I(t_1), B_I(t)] | \phi_0 \rangle dt_1$$

Mais  $|\phi_0\rangle$  est le fondamental de  $H$

$$\Rightarrow e^{-iHt}|\phi_0\rangle = e^{-iE_0t}|\phi_0\rangle$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle \phi_0 | B_I(t') | \phi_0 \rangle &= \langle \phi_0 | e^{iHt'} B_S e^{-iHt'} | \phi_0 \rangle \\ &= \langle \phi_0 | e^{iE_0t'} B_S e^{-iE_0t'} | \phi_0 \rangle \\ &= \langle \phi_0 | B_S | \phi_0 \rangle \end{aligned}$$

Notons  $B_0 \equiv \langle \phi_0 | B_S | \phi_0 \rangle$  la valeur moyenne de l'observable  $B$  dans l'état non perturbé. On a donc :

$$\langle B \rangle (t) = B_0 + i \int_{-\infty}^t \langle \phi_0 | [\delta H_I(t_1), B_I(t)] | \phi_0 \rangle dt_1$$

Supposons que  $\delta H(t)$  soit de la forme

$$\begin{aligned} \delta H(t) &= AF(t), \quad A : \text{opérateur}, F : \text{fonction} \\ \Rightarrow \delta H_I(t) &= A_I(t)F(t) \end{aligned}$$

On a alors :

$$\langle B \rangle (t) - B_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} F(t') \chi_{AB}(t, t') dt'$$

$$\text{avec } \chi_{AB}(t, t') = i \langle \phi_0 | [A_I(t'), B_I(t)] | \phi_0 \rangle \theta(t - t')$$

Mais si  $H$  est indépendant du temps,  $\chi_{AB}$  ne dépend que de  $t - t'$ . En effet,

$$\begin{aligned} \langle \phi_0 | [A_I(t'), B_I(t)] | \phi_0 \rangle &= \langle \phi_0 | [e^{iHt'} A_S e^{-iHt'}, e^{iHt} B_S e^{-iHt}] | \phi_0 \rangle \\ &= \langle \phi_0 | e^{iHt'} A_S e^{iH(t-t')} B_S e^{-iHt} | \phi_0 \rangle \\ &\quad - \langle \phi_0 | e^{iHt} B_S e^{-iH(t-t')} A_S e^{-iHt'} | \phi_0 \rangle \end{aligned}$$

Or

$$\begin{aligned} \langle \phi_0 | e^{iHt'} A_S e^{iH(t-t')} B_S e^{-iHt} | \phi_0 \rangle &= \langle \phi_0 | e^{iE_0t'} A_S e^{iH(t-t')} B_S \underbrace{e^{-iHt} e^{iHt'}}_{e^{-iH(t-t')}} \underbrace{e^{-iHt}}_{e^{-iE_0t'}} | \phi_0 \rangle \\ &= \langle \phi_0 | A_I(0) B_I(t-t') | \phi_0 \rangle \end{aligned}$$

Idem pour le deuxième terme.

Ainsi,

$$\langle B \rangle (t) - B_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} F(t') \chi_{AB}(t-t') dt'$$

On reconnaît le produit de convolution de deux fonctions. Comme la transformée de Fourier d'un produit de convolution est le produit des transformées de Fourier, il vient :

$$\Rightarrow \langle B \rangle (\omega) = F(\omega) \chi_{AB}(\omega) + B_0 \delta(\omega)$$

Décomposition spectrale :

Désignons par  $|\phi_n \rangle$  les états stationnaires de  $H$  d'énergie  $E_n$ , et posons :

$$\begin{aligned} \omega_{n0} &= E_n - E_0 \\ A_{0n} &= \langle \phi_0 | A | \phi_n \rangle \end{aligned}$$

On a :

$$\begin{aligned} \chi_{AB}(t-t') &= i\theta(t-t') \left[ \langle \phi_0 | e^{iHt'} A e^{-iHt'} \underbrace{\sum_n |\phi_n \rangle \langle \phi_n|}_{\text{identité}} e^{iHt} B e^{-iHt} | \phi_0 \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \phi_0 | e^{iHt} B e^{-iHt} \underbrace{\sum_n |\phi_n \rangle \langle \phi_n|}_{\text{identité}} e^{iHt'} A e^{-iHt'} | \phi_0 \rangle \right] \end{aligned}$$

$$\chi_{AB}(t-t') = i\theta(t-t') \sum_n \left[ A_{0n} B_{n0} e^{i\omega_{n0}(t-t')} - A_{n0} B_{0n} e^{-i\omega_{n0}(t-t')} \right]$$

Transformée de Fourier :

Comme  $\chi_{AB}(t-t')$  ne tend pas nécessairement vers 0 de façon assez rapide lorsque  $t \rightarrow +\infty$ , la transformée de Fourier est *définie* par :

$$\chi_{AB}(\omega) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{AB}(t) e^{i\omega t} e^{-\delta t} dt$$

où on a introduit un facteur de convergence  $e^{-\delta t}$ .

Calculons cette transformée de Fourier en utilisant la décomposition spectrale :

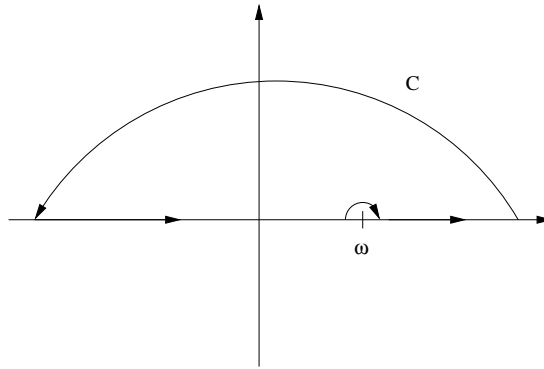
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \theta(t) e^{i\omega t} e^{-i\omega_{n0}t} e^{-\delta t} dt = \int_0^{+\infty} e^{i(\omega - \omega_{n0} + i\delta)t} dt = \frac{-1}{i(\omega - \omega_{n0} + i\delta)}$$

$$\Rightarrow \chi_{AB}(\omega) = \sum_n \frac{A_{n0} B_{0n}}{\omega - \omega_{n0} + i\delta} - \frac{A_{0n} B_{n0}}{\omega + \omega_{n0} + i\delta}$$

Les pôles de  $\chi_{AB}(\omega)$  sont à  $\omega = \pm\omega_{n0} - i\delta$ .

La fonction  $\chi_{AB}(\omega)$  est donc analytique dans le demi-plan supérieur. Il en découle plusieurs propriétés intéressantes. Par exemple, considérons l'intégrale

$$\underbrace{O}_{\text{fct analytique}} = \int_C \frac{\chi_{AB}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$



Le demi-cercle à l'infini donne une contribution nulle et le demi-cercle autour de  $\omega$  donne  $-i\pi\chi_{AB}(\omega)$  (- car le cercle est dans le mauvais sens,  $i\pi$  et pas  $2i\pi$  car c'est un demi-cercle ).

$$\Rightarrow PP \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi_{AB}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = i\pi\chi_{AB}(\omega)$$

Prenons la partie réelle et la partie imaginaire de cette équation. Il vient :

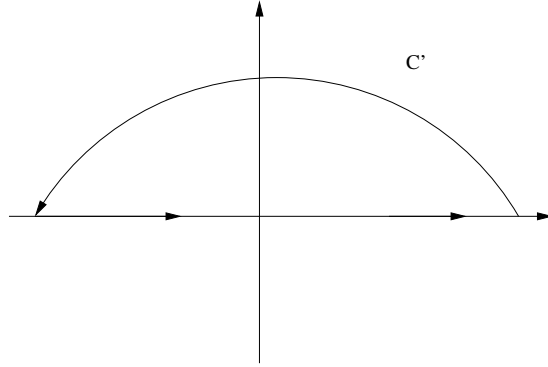
$$\text{Kramers - Kronig} \begin{cases} \text{Im}\chi_{AB}(\omega) = -\frac{1}{\pi} PP \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{Re}\chi_{AB}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \\ \text{Re}\chi_{AB}(\omega) = \frac{1}{\pi} PP \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{Im}\chi_{AB}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \end{cases}$$

Par ailleurs, la décomposition spectrale nous indique que

$$\chi_{AB}(\omega) \sim \frac{1}{\omega} \langle \phi_0 | [B, A] | \phi_0 \rangle \quad \text{quand } \omega \rightarrow +\infty$$

$$\begin{aligned} \int_{C'} \chi_{AB}(\omega') d\omega' &= 0 \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{AB}(\omega') d\omega' + \int_{C'-\mathbb{R}} \chi_{AB}(z) dz \end{aligned}$$

Avec  $z = re^{i\theta}$ ,  $dz = rid\theta e^{i\theta}$



$$\begin{aligned} \frac{1}{z} dz &= id\theta \Rightarrow \int_{C'-\mathbb{R}} \frac{dz}{z} = i\pi \\ \Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{AB}(\omega') d\omega' &= -i\pi \langle \phi_0 | [B, A] | \phi_0 \rangle \end{aligned}$$

## B.4 Fonction diélectrique

Définition : S'il se produit une petite fluctuation de charge dans le système, le potentiel associé va polariser les électrons, créant ainsi une réponse du système. Si la fluctuation est petite, on peut étudier la réponse linéaire :

$$\rho^{ind}(\vec{x}, t) = \int dt' \int d\vec{x}' \phi_{\rho, \rho}(\vec{x} - \vec{x}', t - t') \delta\rho(\vec{x}', t')$$

Il est plus usuel d'introduire la "fonction diélectrique" définie par

$$\delta\rho(\vec{x}, t) = \int dt' \int d\vec{x}' \epsilon(\vec{x} - \vec{x}', t - t') \rho^{tot}(\vec{x}', t')$$

ou, en transformée de Fourier,

$$\delta\rho(\vec{k}, \omega) = \epsilon(\vec{k}, \omega) \rho^{tot}(\vec{k}, \omega)$$



En effet, dans l'électrodynamique des corps macroscopiques, on distingue le "champ de déplacement"  $\vec{D}$  dû aux charges additionnelles et le champ électrique  $\vec{E}$  dû à toutes les charges :

$$\begin{cases} \operatorname{div} \vec{E} = \rho^{tot}(\vec{x}, t) & (\epsilon_0 = 1) \\ \operatorname{div} \vec{D} = \delta\rho(\vec{x}, t) \end{cases}$$

soit, en transformée de Fourier,

$$\begin{cases} i\vec{k} \cdot \vec{E}(\vec{k}, \omega) = \rho^{tot}(\vec{k}, \omega) \\ i\vec{k} \cdot \vec{D}(\vec{k}, \omega) = \delta\rho(\vec{k}, \omega) \end{cases}$$

Si l'on dénote par  $D_L(\vec{k})$  et  $E_L(\vec{k})$  les composantes longitudinales, c'est-à-dire parallèles à  $\vec{k}$ , de  $\vec{D}(\vec{k})$  et  $\vec{E}(\vec{k})$ , on a donc :

$$D_L(\vec{k}, \omega) = \epsilon(\vec{k}, \omega) E_L(\vec{k}, \omega)$$

ou encore :

$$D_L(\vec{x}, t) = \int dt' \int d\vec{x}' \epsilon(\vec{x} - \vec{x}', t - t') E_L(\vec{x}', t')$$

ce qui est la définition habituelle de la fonction diélectrique.

En transformée de Fourier, on a donc

$$\begin{cases} \rho^{ind}(\vec{k}, \omega) = \phi_{\rho, \rho}(\vec{k}, \omega) \delta\rho(\vec{k}, \omega) \\ \delta\rho(\vec{k}, \omega) = \epsilon(\vec{k}, \omega) [\rho^{ind}(\vec{k}, \omega) + \delta\rho(\vec{k}, \omega)] \\ D_L(\vec{k}, \omega) = \epsilon(\vec{k}, \omega) E_L(\vec{k}, \omega) \end{cases}$$

Pour faire le lien avec la théorie générale, on remarque que :

$$\begin{aligned} \delta H(t) &= \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta\rho(\vec{r}', t) \\ \text{avec } \rho_{\vec{q}} &= \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \Rightarrow \rho(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{q}} \rho_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \\ \text{et } \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{q}} \frac{4\pi e^2}{q^2} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \\ \text{soit } \delta H(t) &= \frac{1}{\Omega^3} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \sum_{q_1 q_2 q_3} \rho_{\vec{q}_1} e^{i\vec{q}_1 \cdot \vec{r}} \frac{4\pi e^2}{q_2^2} e^{-i\vec{q}_2 \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \delta\rho_{\vec{q}_3} e^{i\vec{q}_3 \cdot \vec{r}'} \end{aligned}$$

d'où finalement :

$$\boxed{\delta H(t) = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{q'} \rho(-\vec{q}') \frac{1}{q'^2} \delta\rho(\vec{q}', t)}$$

Cette perturbation est la somme sur  $\vec{q}'$  de perturbations ayant la formule habituelle avec

$$A = \rho(-\vec{q}') \quad \text{et} \quad F(t) = \frac{4\pi e^2}{q'^2 \Omega} \delta\rho(\vec{q}', t)$$

A l'approximation linéaire, la réponse est la somme des réponses à chacune des composantes, qui s'écrivent :

$$\langle \rho(\vec{q}, t) \rangle = i \frac{4\pi e^2}{\Omega} \int_{-\infty}^t \langle \phi_0 | [\rho_I(-\vec{q}', t'), \rho_I(\vec{q}, t)] | \phi_0 \rangle \delta\rho(\vec{q}', t') \frac{dt'}{q'^2}$$

Mais pour un système invariant par translation, la valeur moyenne est nulle sauf si  $\vec{q} = \vec{q}'$ . La réponse totale vaut donc :

$$\langle \rho(\vec{q}, t) \rangle = i \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \int_{-\infty}^t \langle \phi_0 | [\rho_I(-\vec{q}, t'), \rho_I(\vec{q}, t)] | \phi_0 \rangle \delta\rho(\vec{q}, t') dt'$$

On en déduit que

$$\phi_{\rho, \rho}(\vec{q}, t - t') = \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \chi_{\rho_{-\vec{q}}, \rho_{\vec{q}}}(t - t')$$

et, puisque

$$\epsilon^{-1} = \frac{\rho^{ind} + \delta\rho}{\delta\rho} = 1 + \frac{\rho^{ind}}{\delta\rho}$$

on a finalement :

$$\frac{1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \chi_{\rho_{-\vec{q}}, \rho_{\vec{q}}}(\omega).$$