

## CHAPITRE X

### Paires de Cooper et introduction à la théorie BCS

#### I Introduction

BCS, du nom de ses auteurs John Barden, Leon Cooper et John Robert Schrieffer, est la théorie microscopique de la supraconductivité.

Selon cette théorie, sous l'effet d'un terme d'attraction, les électrons se groupent par paires (ce qui était apparu dans le quantum de flux), l'énergie d'une paire étant inférieure à la somme des énergies de deux électrons non appariés. Il se forme alors, un peu comme dans les molécules, des états liants et des états antiliants séparés par un gap de largeur  $2\Delta$ .

Pour comprendre ce phénomène, nous procédons tout d'abord à un rappel succinct de mécanique quantique. Nous présentons ensuite la théorie des électrons libres (non interagissants) puis celle de paires isolées. Nous montrons comment l'interaction attractive crée un gap en énergie et quelles sont ses conséquences sur la conductivité électrique.

Gardez en mémoire qu'il s'agit d'un comportement collectif.

#### II Rappel de théorie quantique

i) A toute grandeur physique  $\mathcal{A}$  correspond un opérateur  $\hat{\mathbf{A}}$  hermitien (à valeurs propres réelles).

ii) Les seuls résultats de mesure possibles de la grandeur physique  $\mathcal{A}$  sont les valeurs propres  $a_n$  de l'opérateur  $\hat{\mathbf{A}}$ :

$$\hat{\mathbf{A}} \varphi_n(\mathbf{r}) = a_n \varphi_n(\mathbf{r})$$

Les fonctions propres  $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}$  forment une base discrète ou continue de l'espace E des fonctions d'onde. (dans ce dernier cas l'indice n est remplacé par un indice continu)

Toute fonction d'onde peut se développer sur la base des  $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}$  selon:

$$\psi(\mathbf{r},t) = \sum_n c_n(t) \varphi_n(\mathbf{r})$$

iii) Si on effectue une mesure la grandeur physique  $\mathcal{A}$  sur un système décrit par une fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r},t)$  qui se développe sur la base des fonctions propres de l'opérateur

associé comme indiqué ci-dessus, on trouve comme résultat la valeur propre  $a_n$  avec la probabilité  $c_n^2$ .

Dans le cas particulier où la fonction d'onde avant mesure est l'une des fonctions propres de  $\hat{\mathbf{A}}$ , le résultat est prévisible à coup sûr.

iv) L'équation d'évolution spatio-temporelle de la fonction d'onde obéit à l'équation de Schrödinger:

$$\hat{\mathbf{H}} \psi = i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

où  $\hat{\mathbf{H}}$  est l'opérateur associé à la grandeur physique énergie. (opérateur hamiltonien)

v) Si le résultat d'une mesure de  $\mathcal{A}$  est  $a_\ell$ , alors, juste après la mesure, la fonction d'onde devient  $\varphi_\ell(\mathbf{r})$ , quelque qu'il ait été la forme de la fonction d'onde avant la mesure. Cela signifie aussi que, si un résultat de mesure est  $a_\ell$ , le résultat d'une mesure effectuée immédiatement après est à coup sûr  $a_\ell$ . C'est ce que l'on appelle la réduction du paquet d'onde.

La conséquence de ce postulat est le principe d'incertitude.

#### Grandeurs physiques compatibles

Soient  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$  deux grandeurs physiques auxquelles sont associés les opérateurs hermitiens  $\hat{\mathbf{A}}$  et  $\hat{\mathbf{B}}$ . Si  $\hat{\mathbf{A}}$  et  $\hat{\mathbf{B}}$  commutent, il existe une base de fonctions propres  $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}$  communes à ces deux opérateurs telle que:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{A}} \varphi_n(\mathbf{r}) &= a_n \varphi_n(\mathbf{r}) \\ \hat{\mathbf{B}} \varphi_n(\mathbf{r}) &= b_n \varphi_n(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Supposons qu'un premier résultat de la mesure de  $\mathcal{A}$  soit  $a_\ell$ . Après cette mesure, la fonction d'onde est  $\varphi_\ell$ . Si on mesure  $\mathcal{B}$  de nouveau, on obtient  $a_\ell$  à coup sûr. Si on mesure  $\mathcal{B}$ , on obtient  $b_\ell$  à coup sûr et dans chacun des cas la fonction d'onde restera  $\varphi_\ell$ . Cela signifie que dorénavant quelques que soient les séquences de mesure, on obtiendra  $a_\ell$  et  $b_\ell$  à coup sûr.

Plus généralement, si deux grandeurs physiques sont associées à des opérateurs qui commutent, il existe des états quantiques (les fonctions propres communes) pour lesquelles les résultats de mesures successives des grandeurs physiques sont prévisibles à coup sûr.

En langage matriciel, les opérateurs associés à des grandeurs physiques compatibles sont diagonalisables simultanément.

**Grandeurs physiques non compatibles**

Si deux grandeurs physiques sont associées à des opérateurs  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  qui ne commutent pas ( $[\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}] \neq 0$ ), les opérateurs ne présentent pas d'ensemble commun de fonctions propres:

$$\hat{A} \varphi_n = a_n \varphi_n$$

$$\hat{B} \phi_\nu = b_\nu \phi_\nu$$

Une mesure de  $\mathcal{B}$  effectuée sur le système décrit par une fonction propre  $\varphi_\ell$  de  $\hat{A}$  (juste après une mesure de  $\mathcal{A}$ ) donne une des valeurs propres de  $\hat{B}$  avec une probabilité liée à la décomposition de  $\varphi_\ell$  sur la base des fonctions propres de  $\hat{B}$ . Si la décomposition de  $\varphi_\ell$  est:

$$\varphi_\ell = \sum_{\nu} c_\nu^\ell \phi_\nu$$

la probabilité de trouver  $b_\lambda$  est  $(c_\lambda^\ell)^2$ . Si  $b_\lambda$  est trouvé, la fonction d'onde devient  $\phi_\lambda$ . Le résultat d'une seconde mesure de  $\mathcal{B}$  est  $b_\lambda$  coup sûr mais le résultat d'une nouvelle mesures de  $\mathcal{A}$  n'est plus prévisible à coup sûr: il faut décomposer  $b_\lambda$  sur la base des fonctions propres de  $\mathcal{A}$ .

Ainsi, il n'existe pas d'états (sauf de manière accidentelle) tels que les résultats de mesure de  $\mathcal{A}$  et de  $\mathcal{B}$  soient prévisibles à coup sûr.

En langage matriciel, les opérateurs associés à des grandeurs physiques compatibles ne sont pas diagonalisables simultanément.

**Grandeurs conjuguées**

On dit que des grandeurs physiques  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$  sont conjuguées si les opérateurs associés à ces grandeurs obéissent à la relation de commutation:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i \hbar$$

Soit  $\psi$  la fonction d'onde du système à un instant donné: elle se développe suivant:

$$\psi = \sum_n c_n \varphi_n \quad \text{ou} \quad \psi = \sum_\nu c_\nu \phi_\nu$$

Si, le système étant décrit par  $\psi$ , on effectue une mesure de  $\mathcal{A}$ , on trouve  $a_n$  avec la probabilité  $|c_n|^2$

Si, le système étant décrit par la même fonction  $\psi$ , on effectue une mesure de  $\mathcal{B}$  on trouve  $b_\nu$  avec la probabilité  $|c_\nu|^2$ .

Dit autrement,  $|c_n|^2$  et  $|c_\nu|^2$  représentent les distributions statistiques des résultats de mesure de  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$ , de systèmes identiques, tous décrits par  $\psi$  avant chaque mesure.

Elles sont caractérisées par les valeurs moyennes:

$$\langle a \rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n \quad \text{et} \quad \langle b \rangle = \sum_\nu |c_\nu|^2 b_\nu$$

Et les écarts quadratiques moyens:

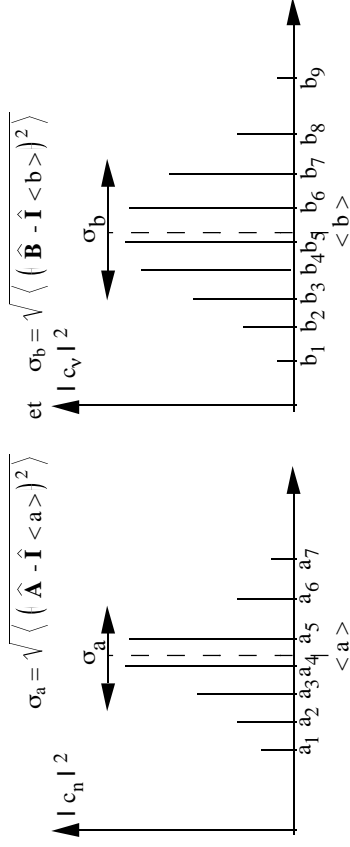


Figure 1: Distribution des résultats de mesures de A et de B effectuées sur une assemblée de particules toutes décrites par la même fonction d'onde

On montre que lorsque les grandeurs physiques sont conjuguées, les écarts quadratiques moyens représentant les étallements des résultats de mesures prévisibles de A et de B obéissent à:

$$\Delta a \Delta b \geq \frac{\hbar}{2}$$

Il s'agit de la relation d'Heisenberg.

Plus les résultats de mesures prévisibles de A sont ramassés autour de leur valeur moyenne, plus ceux de B sont étalés.

Le produit des écarts quadratiques moyens est supérieur à  $\frac{\hbar}{2}$ . Il est égal à  $\frac{\hbar}{2}$  lorsque le système est dans l'état fondamental.

vi) Principe de correspondance: lorsque les grandeurs physiques ont des équivalents classiques, les opérateurs se construisent en prenant leur expression classique des grandeurs physiques et en remplaçant les coordonnées de position et d'impulsion (celles déduites du formalisme lagrangien) par leurs opérateurs selon:

$$\hat{x} = x, \quad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

On peut vérifier que position et impulsion sont des grandeurs conjuguées.

Ainsi l'opérateur hamiltonien associé à l'énergie s'écrit:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r})$$

vii) Les opérateurs qui n'ont pas d'équivalent classique (par exemple de spin) doivent être devinés, puis justifiés au vu de leur capacité à rendre compte des résultats expérimentaux.

**III Effet d'un potentiel perturbateur**

Après l'énoncé et le rappel des principes, nous abordons un problème technique: celui de la modification d'un système et en particulier de ses niveaux d'énergie sous l'effet d'un potentiel additionnel. C'est un problème qui se rencontre très souvent en mécanique quantique, et de façon subtile en supraconductivité.

**III-1 Notation**

Nous commençons ce paragraphe par une présentation de "notations" qui vont venir considérablement alléger l'écriture. Les guillemets sont là pour rappeler que ce que nous présentons ici comme un simple jeu de notations va bien au-delà et prend une signification mathématique très précise dans le formalisme de Dirac de la mécanique quantique.

Un électron décrit par la fonction d'onde  $\varphi_n(\mathbf{r})$  sera dit dans l'état  $|n\rangle$ . Nous substituerons  $\varphi_n(\mathbf{r})$  à  $|n\rangle$ :

$$\varphi_n(\mathbf{r}) \text{ -----} \rightarrow |n\rangle$$

Il s'agit clairement d'êtres mathématiques différents puisque l'un,  $\varphi_n(\mathbf{r})$ , est une fonction alors que l'autre,  $|n\rangle$ , est un "état" quantique. Ces deux êtres appartiennent à des espaces vectoriels différents.

Une mesure de la grandeur physique  $\hat{A}$ , effectuée sur un électron dans l'état  $|n\rangle$  où décrit par la fonction d'onde  $\varphi_n(\mathbf{r})$  conduit au même résultat. On écrira donc:

$$\hat{A} \varphi_n(\mathbf{r}) = a_n \varphi_n(\mathbf{r}) \quad \hat{A} |n\rangle = a_n |n\rangle$$

$a_n$  est le même scalaire.

A l'opérateur  $\hat{A}$  qui s'applique sur  $\varphi_n(\mathbf{r})$ , on substitue l'opérateur  $\hat{A}$  qui s'applique sur  $|n\rangle$ .

Les  $\varphi_n(\mathbf{r})$  sont dans un espace vectoriel  $\mathcal{F}$  et les  $\hat{A}$  sont des opérateurs de cet espace. Les  $|n\rangle$  sont dans un espace vectoriel  $F$  et les  $\hat{A}$  sont des opérateurs de cet espace.

$\mathcal{F}$  et  $F$  sont définis sur le même corps  $C$  et sont isomorphes. Aussi si:

$$\varphi_n(\mathbf{r}) \text{ -----} \rightarrow |n\rangle \quad \text{et} \quad \varphi_m(\mathbf{r}) \text{ -----} \rightarrow |m\rangle$$

les produits scalaires  $(\varphi_m(\mathbf{r}), \varphi_n(\mathbf{r}))$  et  $(|m\rangle, |n\rangle)$  sont les mêmes. On notera:

$$\int \varphi_m^*(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle m | n \rangle$$

Pour obtenir le produit scalaire, il suffit d'appliquer  $\langle m |$  à gauche, au lieu de multiplier par  $\varphi_m^*(\mathbf{r})$  et d'intégrer.

Les éléments de matrice, qui sont eux aussi des scalaires, sont bien sûr identiques et:

$$\int \varphi_m^*(\mathbf{r}) \hat{A} \varphi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle m | \hat{A} | n \rangle = A_{mn}$$

Si  $\varphi_\alpha(\mathbf{r})$  est une fonction d'onde quelconque à laquelle correspond l'état  $|\alpha\rangle$ , la décomposition sur la base des fonctions  $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}$  ou des  $\{|n\rangle\}$  est la même.

$$\varphi_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_n c_n^\alpha \varphi_n(\mathbf{r}) \quad |\alpha\rangle = \sum_n c_n^\alpha |n\rangle$$

(Dès lors, nous écrirons les opérateurs agissant sur les  $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}$  ou sur les  $\{|n\rangle\}$  avec des lettres de même style: il ne devrait pas y avoir de confusion possible)

**III-2 Potentiel perturbateur : nouvelles énergies**

Considérons une particule d'hamiltonien  $\hat{H}_0$  dont les fonctions propres et valeurs propres sont connues.

$$\hat{H}_0 |n\rangle = \epsilon_n |n\rangle$$

Ajoutons un potentiel  $\hat{V}(\mathbf{r})$ . L'hamiltonien devient:  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$

Les nouvelles valeurs possibles de l'énergie sont les fonctions propres  $\{E_\alpha\}$  de  $\hat{H}$ , et les fonctions propres associées  $\phi_\alpha$ :

$$\hat{H} |\alpha\rangle = E_\alpha |\alpha\rangle$$

Les états propres  $|\alpha\rangle$  peuvent a priori se décomposer dans la base  $\{|n\rangle\}$  des fonctions propres de  $\hat{H}_0$  et s'écrire:

$$|\alpha\rangle = \sum_n c_n^\alpha |n\rangle$$

La recherche des états propres  $|\alpha\rangle$  revient à la détermination des  $c_n^\alpha$ . En remplaçant  $|\alpha\rangle$  par son expression et en multipliant scalairement les deux membres par un  $\langle m |$  fixé, il vient:

$$\langle m | (\hat{H}_0 + \hat{V}) \sum_n c_n^\alpha |n\rangle = \langle m | E_\alpha \sum_n c_n^\alpha |n\rangle$$

$$\sum_n c_n^\alpha \langle m | \hat{H}_0 |n\rangle + \sum_n c_n^\alpha \langle m | \hat{V} |n\rangle = E_\alpha \sum_n c_n^\alpha \langle m | n \rangle$$

et en tenant compte de  $\hat{H}_0 |n\rangle = \epsilon_n |n\rangle$  et de  $\langle m | n \rangle = \delta_{mn}$ , on obtient :

$$c_m^\alpha \epsilon_m + \sum_n c_n^\alpha \langle m | \hat{V} |n\rangle = E_\alpha c_m^\alpha$$

En donnant à m et n les valeurs successives possibles (pour l'illustration de 1 à 4) on obtient le système linéaire (l'indice  $\alpha$  a été omis):

$$\begin{pmatrix} (V_{11} + \epsilon_1) - E & V_{12} & V_{13} & V_{14} \\ V_{21} & (V_{22} + \epsilon_2) - E & V_{23} & V_{24} \\ V_{31} & V_{32} & (V_{33} + \epsilon_3) - E & V_{34} \\ V_{41} & V_{42} & V_{43} & (V_{44} + \epsilon_4) - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

si bien que la recherche des nouvelles valeurs de l'énergie E revient à la détermination des valeurs propres de la matrice hamiltonienne totale écrite dans la base  $ln$ . Les fonctions propres associées s'écrivent dans l'ancienne base et sont données par leurs composantes.

### III-3 Potentiel perturbateur : nouveaux états propres

Les fonctions (états) propres de l'énergie sont donc des combinaisons linéaires des anciennes fonctions (états) propres:

$$| \alpha \rangle = \sum_n c_n^{\alpha} | n \rangle$$

ce qui signifie que si la particule est dans l'état  $|\alpha\rangle$ , elle a une probabilité  $|c_n^{\alpha}|^2$  d'être trouvée dans l'état  $|n\rangle$ .

Si on voulait donner un sens dynamique, on pourrait dire que dans l'état  $|\alpha\rangle$ , d'énergie  $E_{\alpha}$ , la particule balaye les états  $|n\rangle$  avec une probabilité  $|c_n^{\alpha}|^2$  de s'y trouver.

On pourrait aussi se demander si parler des états  $|n\rangle$  conserve un sens. La réponse est nettement oui si les états  $|n\rangle$  sont les états propres d'une grandeur physique  $\hat{S}$  dont l'opérateur  $\hat{A}$  se diagonalise avec  $\hat{H}_0$  dans la base des  $|n\rangle$ , et qui n'est pas affecté par l'introduction du potentiel perturbateur  $\hat{V}$ . Après introduction du potentiel perturbateur,  $\hat{A}$  reste diagonalisé dans la base des  $|n\rangle$  alors que  $\hat{H}$  se diagonalise dans la base des  $|\alpha\rangle$ .

A la question: la particule se "trouvant au niveau d'énergie  $E_{\alpha}$ " (donc décrite par  $|\alpha\rangle$ ), quel est le résultat d'une mesure de la grandeur physique  $\hat{S}$ ? on apporte la réponse  $a_n$  avec une probabilité  $|c_n^{\alpha}|^2$ .

### III-4 Evolutions temporelles

Supposons que, à un instant donné, la particule soit représentée par la fonction d'onde  $\psi(r,t)$ , ou par l'état correspondant:

$$\psi(r,t) \longrightarrow |\psi(t)\rangle$$

On se pose la question de savoir comment la fonction d'onde ou l'état correspondant vont évoluer avec le temps. La réponse est connue: ils évolueront suivant l'équation de Schrödinger:

$$\hat{H} \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \longrightarrow \hat{H} |\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t}$$

où  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$  est la somme de l'hamiltonien non perturbé et du potentiel perturbateur.

Décomposons  $|\psi(t)\rangle$  dans la base des  $|n\rangle$ . Il vient:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle$$

et l'équation de Schrödinger s'écrit:

$$\sum_n c_n(t) \hat{H}_0 |n\rangle + \sum_n c_n(t) \hat{V} |n\rangle = i\hbar \sum_n \frac{dc_n(t)}{dt} |n\rangle$$

Multiplions scalairement par  $\langle m |$ . En tenant compte de:

$$\langle m | n \rangle = \delta_{mn} \quad \text{et} \quad \hat{H}_0 |n\rangle = \epsilon_n |n\rangle$$

il vient:

$$i\hbar \frac{dc_m}{dt} = c_n \epsilon_n + \sum_n c_n \langle m | \hat{V} | n \rangle$$

Aussi, si à l'instant t,  $|\psi(t)\rangle$  s'identifie à l'un des  $|n\rangle$ , soit  $c_n(t) = 1$ , l'équation de Schrödinger se ramène, si l'élément de matrice reste faible à:

$$i\hbar \frac{dc_m}{dt} = \langle m | \hat{V} | n \rangle c_n$$

Ce qui signifie que  $\frac{1}{i\hbar} \langle m | \hat{V} | n \rangle$  est l'amplitude de probabilité de passer de l'état  $|n\rangle$  à l'état  $|m\rangle$ .

On retrouve le rapprochement entre balayage d'états et modification des niveaux d'énergie.

## IV Exemple fondamental

### IV-1 Le potentiel

Examinons un exemple qui sera par la suite capital pour la compréhension de la supraconductivité. C'est celui où tous les éléments de matrice  $\langle m | \hat{V} | n \rangle = V_{mn}$  sont identiques et égaux à -V:

$$\langle m | \hat{V} | n \rangle = V_{mn} = -V$$

IV-2 Systèmes à énergies initiales égales

*Système à 3 états*

Commençons par traiter le cas d'un système décrit dans un espace d'états à 3 dimensions et ajoutons la contrainte supplémentaire que tous les  $\epsilon_n$  soient identiques et égaux à  $\epsilon$ .

La recherche des niveaux d'énergie revient à la détermination des valeurs propres du déterminant:

$$\begin{vmatrix} V+\epsilon - E & -V & -V \\ -V & -V+\epsilon - E & -V \\ -V & -V & V+\epsilon - E \end{vmatrix} = 0$$

soit à résoudre:

$$(E-\epsilon)^2 [ -3V - (E-\epsilon) ] = 0$$

dont les solutions sont:

$$E_\alpha = \epsilon - 3V \quad E_2 = E_3 = \epsilon$$

*Système à 4 états*

A 4 dimensions et en conservant les mêmes hypothèses, la recherche des valeurs propres conduit à:

$$(E-\epsilon)^3 [ 3V - (E-\epsilon) ] = 0$$

et de façon générale à N dimensions:

$$(E-\epsilon)^{N-1} [ -NV - (E-\epsilon) ] = 0$$

Les solutions sont donc:

$$E_\alpha = \epsilon - NV \quad E_2 = E_3 = \dots = E_N = \epsilon$$

*Règles de somme*

On peut vérifier 2 théorèmes généraux (règles de somme) des diagonalisations de matrice (qui ne constituent qu'un changement de base particulier):

- i) La trace de la matrice est conservée: la somme des valeurs propres est égale à la somme des éléments diagonaux de la matrice hamiltonienne.
- ii) la somme des carrés des valeurs propres est égale à la somme des carrés de tous les éléments de la matrice hamiltonienne.

*Caractéristiques du niveau liant*

Avec une telle matrice hamiltonienne, un état isolé des autres apparaît. Il correspond à une énergie  $E_\alpha = \epsilon - NV$ . Ce sera un état de basse énergie si  $V$  est négatif. Il se détachera d'autant plus des autres que  $N$  est grand.

On peut vérifier facilement que la fonction propre associée à cet état est une combinaison linéaire de même poids de tous les états  $|n\rangle$ .

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} (|1\rangle + |2\rangle + \dots + |n\rangle + \dots + |N\rangle)$$

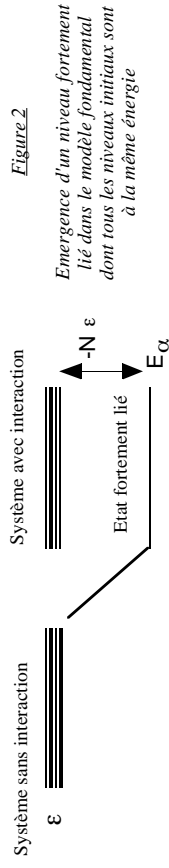


Figure 2

IV-3 systèmes à spectre d'énergies initiales

*Système à 4 états*

Envisageons le cas un peu plus général où les niveaux  $\epsilon_n$  sont séparés. En conservant les éléments non diagonaux égaux à  $-V$ , la recherche des nouvelles valeurs de l'énergie et des nouvelles fonctions propres revient à la résolution de:

$$\begin{pmatrix} (-V + \epsilon_1) - E & -V & -V & -V \\ -V & (-V + \epsilon_2) - E & -V & -V \\ -V & -V & (-V + \epsilon_3) - E & -V \\ -V & -V & -V & (-V + \epsilon_4) - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

et aux 4 équations:

$$\begin{aligned} V (c_1 + c_2 + c_3 + c_4) &= c_1 (\epsilon_1 - E) \\ V (c_1 + c_2 + c_3 + c_4) &= c_2 (\epsilon_2 - E) \\ V (c_1 + c_2 + c_3 + c_4) &= c_3 (\epsilon_3 - E) \\ V (c_1 + c_2 + c_3 + c_4) &= c_4 (\epsilon_4 - E) \end{aligned}$$

et à 4 relations de la forme:

$$\frac{c_1}{V} = \frac{(c_1 + c_2 + c_3 + c_4)}{\epsilon_1 - E}$$

dont la somme conduit à:

$$\frac{1}{\epsilon_1 - E} + \frac{1}{\epsilon_2 - E} + \frac{1}{\epsilon_3 - E} + \frac{1}{\epsilon_4 - E} = \frac{1}{V}$$

Dans le cas particulier où  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon_4 = \epsilon$ , on retrouve bien la solution trouvée précédemment  $E_\alpha = \epsilon - 4V$ , les autres ne pouvant être que 0 pour satisfaire aux deux règles de somme énoncées plus haut.

Si les  $\epsilon_i$  sont différents et vérifient :  $\epsilon_1 < \epsilon_2 < \epsilon_3 < \epsilon_4$ , il existe continue à exister un état d'énergie  $E_\alpha$  inférieur à  $\epsilon_1$  satisfaisant à  $0 < \epsilon_1 - E_\alpha < 4V$ .

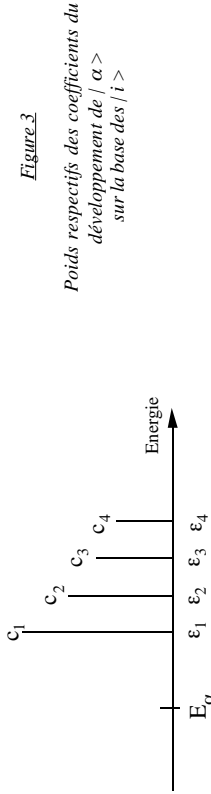


Figure 3

Poids respectifs des coefficients du développement de  $|\alpha\rangle$  sur la base des  $|i\rangle$

Les coefficients du développement  $|\alpha\rangle$  sur la base initiale satisfont à la relation:

$$c_1 = \sum_j \frac{c_j}{\epsilon_j - E_\alpha}$$

Comme représenté à la figure 3, les poids respectifs obéissent à :  $c_1 > c_2 > c_3 > c_4$

Notons une observation centrale:

L'état d'énergie  $E_\alpha$  correspond à un balayage des états d'énergie  $\epsilon_n$  avec néanmoins une plus grande probabilité (proportionnelle à  $c^2$ ) de présence sur les états  $|n\rangle$  de plus basse énergie  $\epsilon_n$ .

Cas général à quasi-continuum d'états

Les états de départ sont très nombreux et forment un quasi-continuum. L'interaction conduit au détachement d'un état fortement lié dont le niveau est  $\Delta$  en dessous de l'état le plus bas du quasi continuum.

Une représentation consiste à représenter le quasi-continuum par une boîte dont le fond est au niveau du plus bas niveau et sous laquelle, à  $-\Delta$ , se situe l'état lié.

Les états explorés lors du balayage sont, de façon privilégiée ceux de bas de quasi-continuum, ou comme nous le dirons plus tard de bas de bande.

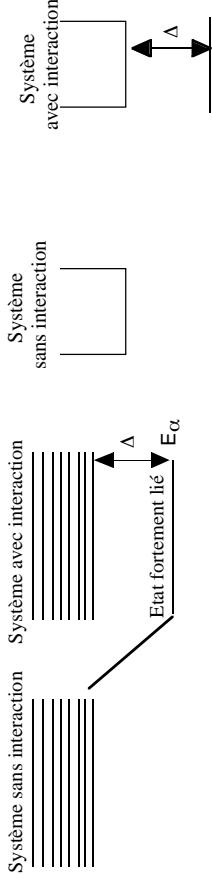


Figure 4 : Détachement d'un état fortement lié d'un quasi-continuum de niveaux d'énergie par suite de la perturbation de l'exemple fondamental

#### IV-4 Le fondamental de l'exemple fondamental

Cet exemple fondamental fait apparaître une optimisation de l'état liant qui apparaît comme le résultat d'un équilibre entre deux effets:

- abaissement de l'énergie par un processus de balayage du maximum de niveaux d'énergie. Il s'agit d'un effet de "délocalisation." assuré par le potentiel V
- coût énergétique de l'exploration des niveaux d'énergie élevée.

Il s'agit là du résultat essentiel de l'exemple fondamental!

#### V Théorie du gaz d'électrons libres

##### V-1 Puits de potentiel infini à une dimension

Considérons une particule, ici un électron, astreinte à demeurer entre les coordonnées 0 et L d'une boîte à 1 dimension. En terme de potentiel, on dira que la particule est soumise à un potentiel nul à l'intérieur de la boîte et à un potentiel infini à l'extérieur.

##### L'énergie

A l'intérieur de la boîte, la seule contribution à l'énergie est l'énergie cinétique  $p^2/2m$ . En vertu du principe de correspondance, l'équation aux valeurs propres de l'opérateur énergie s'écrit:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x) = \epsilon \varphi(x)$$

et en posant:

$$k^2 = \frac{2m\epsilon}{\hbar^2}$$

il vient:

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + k^2 \varphi(x) = 0$$

dont la solution est:

$$\varphi(x) = \alpha e^{i k x} + \beta e^{-i k x}$$

Avec les conditions aux limites  $\varphi(0) = \varphi(L) = 0$  on obtient:

$$\varphi_k(x) = A_k \sin kx \quad \text{et} \quad kL = n\pi$$

d'où la quantification de l'énergie:

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2}$$

La condition de normalisation  $\int_0^L \varphi_n^*(x) \varphi_m(x) dx = \delta_{nm}$  conduit à un facteur de normalisation

$A_k = \sqrt{\frac{2}{L}} e^{i\alpha}$  où  $e^{i\alpha}$  est un facteur de phase libre que en général on prend égal à 1, ce qui conduit aux solutions:

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

La condition de quantification impose  $n$  entier. En fait, on se restreint aux nombres entiers positifs car les nombres négatifs opposés conduisent à la même fonction d'onde puisque cela revient à changer son signe et donc uniquement sa phase qui est a priori arbitraire.

### Densité d'états

Considérons un solide unidimensionnel macroscopique tel que  $L=1\text{cm}$ . La différence d'énergie entre les niveaux des états  $|n\rangle$  et  $|n+1\rangle$  est typiquement  $10^{-13}\text{eV}$ .

Si, dans ce solide, les atomes sont séparés de  $2\text{\AA}$  et libèrent chacun 1 électron, le nombre total d'électrons est de  $5 \cdot 10^7$ . En plaçant, en vertu du principe d'exclusion de Pauli, deux électrons de spins opposés sur chaque niveau d'énergie en commençant par les plus bas, on atteint l'ordre  $n = n_f = 2.5 \cdot 10^7$  dont l'énergie correspond à  $\epsilon_f = 2.37\text{eV}$ . A cet ordre, l'espacement entre deux niveaux d'énergie est typiquement  $10^{-7}\text{eV}$ , ce qui est équivalent à  $10^{-3}\text{K}$ .

Plutôt que de dénombrer les niveaux d'énergie un à un, il devient plus raisonnable de décrire leur structure en terme de nombre de niveaux entre les énergies  $\epsilon$  et  $\epsilon+d\epsilon$ ; plus précisément, nous introduisons la densité d'état  $g(\epsilon)$  telle que:

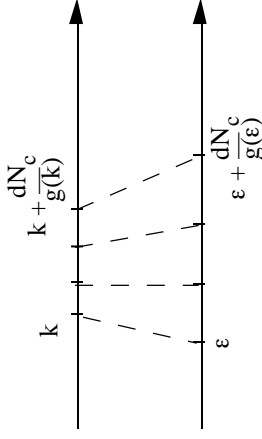
$$dN_c = g(\epsilon) d\epsilon = \text{Nombre de cases quantiques entre } \epsilon \text{ et } \epsilon+d\epsilon$$

A la notion de niveaux d'énergie, nous avons substitué celle de cases quantiques, c'est à dire de cases dans lesquelles on peut placer un électron et un seul. La raison en est que de façon générale, un niveau d'énergie peut abriter plusieurs cases quantiques, ne serait-ce qu'en raison du spin de l'électron.

En fait, la distribution de cases quantiques est plus simple à définir en fonction de  $k$  puisque la répartition des états est régulière: deux valeurs de  $k$  successives possibles:  $k_n$  et  $k_{n+1}$  sont séparées de  $\frac{\pi}{L}$  et puisque, à chaque valeur de  $k$  possibles correspondent deux cases quantiques, le nombre de cases quantiques entre  $k$  et  $k+dk$  est:

$$dN_c = \frac{2L}{\pi} dk = g(k) dk \quad \Rightarrow \quad g(k) = \frac{2L}{\pi}$$

Il est alors simple de revenir à  $g(\epsilon)$  où, de la même façon,  $\Delta\epsilon = \frac{1}{g(\epsilon)}$  est l'espacement moyen en  $\epsilon$  entre deux cases quantiques.



Si il y a  $dN_c$  cases quantiques entre  $k$  et  $k + \frac{dN_c}{g(k)}$ , il en existe  $dN_c$  entre  $\epsilon(k)$  et  $\epsilon(k + \frac{dN_c}{g(k)})$ , soit en effectuant le développement limité:

$$\epsilon(k + \frac{dN_c}{g(k)}) = \epsilon(k) + \frac{d\epsilon}{dk} \frac{dN_c}{g(k)}$$

Il existe  $dN_c$  cases quantiques par intervalle  $\epsilon(k + \frac{dN_c}{g(k)}) - \epsilon(k) = \frac{dN_c}{g(\epsilon)} = \frac{d\epsilon}{dk} \frac{dN_c}{g(k)}$

soit:

$$g(\epsilon) = g(k) \frac{dk}{d\epsilon}$$

et en remplaçant  $g(k)$  par sa valeur et en exprimant  $\frac{dk}{d\epsilon}$  en fonction de  $\epsilon$ :

$$g(\epsilon) = \frac{2\pi}{L} \frac{m}{\hbar^2} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m\epsilon}}$$

En général on exprime  $dN_c$  comme le nombre d'états entre  $k$  et  $k+dk$  et  $\epsilon$  et  $\epsilon+d\epsilon$  soit:

$$dN_c = g(k) dk = g(\epsilon) d\epsilon$$

ce qui conduit immédiatement aux relations ci dessus.

### V-2 Conditions aux limites cycliques de Born

Plutôt que de choisir les conditions aux limites annulant la fonction d'onde en 0 et  $L$ , il est souvent plus commode de choisir des conditions cycliques dites de Born. Ces conditions font du solide limité entre 0 et  $L$  un solide cyclique infini dont les fonctions d'onde électroniques satisfont à la condition:

$$\varphi(x + nL) = \varphi(x)$$

ce qui vient à refermer le solide sur lui-même.

En posant comme précédemment:

$$k^2 = \frac{2m\epsilon}{\hbar^2}$$

la solution générale  $\varphi(x) = \alpha e^{ikx} + \beta e^{-ikx}$  est inchangée, mais les conditions aux limites imposent:

$$\beta=0 \text{ et } kL = 2n\pi \quad \text{ou} \quad \alpha=0 \text{ et } kL = -2n\pi$$

qui se rassemblent sous:

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \frac{2n\pi}{L} x}$$

avec  $n$  entier positif, négatif ou nul.

et où l'énergie s'écrit:

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2 (2n)^2 \pi^2}{2mL^2}$$

Les nombres  $n$  peuvent être des entiers positifs ou négatifs et sont liés à  $k$  par:

$$k = \frac{2n\pi}{L}$$

L'espace moyen en  $k$  entre deux cases quantique est, compte tenu du spin de

$$\Delta k = \frac{1}{2} \frac{2\pi}{L}$$

### La quantité de mouvement

Les fonctions propres de l'opérateur impulsion  $\hat{\mathbf{p}}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$  sont les exponentielles

imaginaires  $\frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$ , puisque l'on a:

$$\hat{\mathbf{p}}_x \left( \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \right) = \hbar k \left( \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \right)$$

Ainsi avec les conditions cycliques de Born, il apparaît clairement que les fonctions propres de l'opérateur énergie  $\hat{\mathbf{H}}$  et de l'opérateur quantité de mouvement  $\hat{\mathbf{p}}_x$  sont identiques.  $\hat{\mathbf{H}}$  et  $\hat{\mathbf{p}}_x$  se diagonalisent dans la même base.

A un niveau d'énergie  $\epsilon_n$  sont associées 4 ondes planes: 2 sont associées à des électrons de spin opposés se déplaçant vers la droite ( $k_+$  et  $k_-$ ), deux le sont à des électrons se déplaçant vers la gauche ( $-k_+$  et  $-k_-$ ). L'énergie est 4 fois dégénérée.

A un niveau d'énergie correspondent 4 cases quantiques.

### Densité d'état

Si les énergies  $\epsilon_n$  ne sont pas données par les mêmes expressions et si les valeurs possibles de  $k$  sont différentes avec les conditions aux limites, la densité d'état, c'est-à-dire le nombre de cases quantiques entre deux énergies  $\epsilon$  et  $\epsilon+d\epsilon$  reste inchangée. La raison est que la multiplication de  $\Delta k$  par 2 est compensée par le fait que  $k$  peut être positif ou négatif

Pour la suite, nous utiliserons uniquement les conditions cycliques de Born dont l'intérêt est de faire apparaître très nettement l'impulsion.

(c'est beaucoup plus délicat avec les premières conditions aux limites)

### V-3 Electron libre à trois dimensions

A trois dimensions, le matériau devient un parallélépipède rectangle de côtés  $L_x, L_y, L_z$  et de volume  $\Omega$ . Un électron est soumis à un potentiel nul à l'intérieur de la boîte et infini à l'extérieur. L'équation aux valeurs propres s'écrit:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \varphi(x,y,z) = \epsilon \varphi(x,y,z)$$

ou en posant:

$$k^2 = \frac{2m\epsilon}{\hbar^2}$$

on obtient:

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \varphi(x,y,z) = k^2 \varphi(x,y,z)$$

dont on peut chercher des solutions à variables séparées sous la forme;

$$\varphi(x,y,z) = \varphi_1(x) \varphi_2(y) \varphi_3(z)$$

$$-\left( \frac{1}{\varphi_1(x)} \frac{\partial^2 \varphi_1(x)}{\partial x^2} \right) - \left( \frac{1}{\varphi_2(y)} \frac{\partial^2 \varphi_2(y)}{\partial y^2} \right) - \left( \frac{1}{\varphi_3(z)} \frac{\partial^2 \varphi_3(z)}{\partial z^2} \right) = k^2$$

ce qui conduit à:

$$\frac{\partial^2 \varphi_1(x)}{\partial x^2} = k_x^2 \varphi_1(x) \quad \text{avec} \quad k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$$

Cela est justifié par le fait que, si la somme de trois fonctions de trois variables indépendantes est égale à une constante, alors chacune des fonctions est elle-même égale à une constante.

En prenant des conditions cycliques dans les trois dimensions, on obtient les solutions:

$$\varphi_{k_x, k_y, k_z}(x,y,z) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

où  $k_x = \frac{2n_1\pi}{L_x}$ ,  $k_y = \frac{2n_2\pi}{L_y}$ ,  $k_z = \frac{2n_3\pi}{L_z}$  sont considérés comme les composantes d'un vecteur  $\mathbf{k}$ , les nombres  $n_1, n_2, n_3$  étant des nombres entiers positifs ou négatifs.

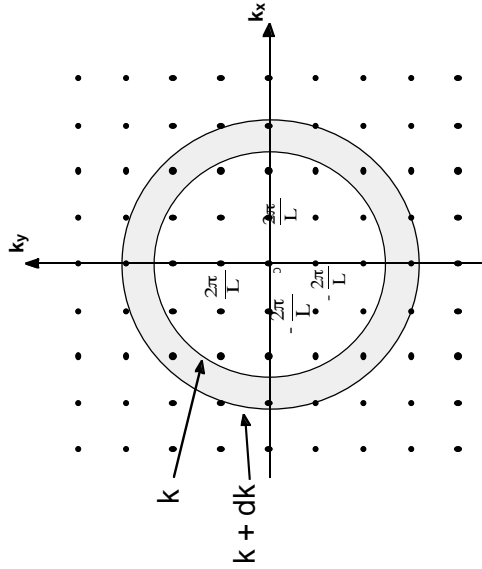


Figure 5

Chaque point représente un état susceptible d'accueillir un électron.

Le nombre d'états entre les sphères de rayons  $k$  et  $k+dk$  sont au nombre de  $g(k)dk$ .  $g(k)$  est la densité d'états en  $k$ .

Il apparaît comme précédemment que  $\hbar k_x, \hbar k_y$  et  $\hbar k_z$  sont les valeurs propres des opérateurs  $\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z$ .

### Densité d'état

Plaçons-nous dans l'espace des vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$ . A chaque point de composante  $k_x = \frac{2n_1\pi}{L_x}$ ,  $k_y = \frac{2n_2\pi}{L_y}$ ,  $k_z = \frac{2n_3\pi}{L_z}$  correspond un niveau d'énergie  $\epsilon_{\mathbf{k}}$ , qui peut être occupé par 2 électrons de spins opposés.

Les états de même  $k^2$  et donc de même  $k = |\mathbf{k}|$  correspondent aux mêmes niveaux d'énergie et un volume d'espace  $\mathbf{k}$  de  $\frac{8\pi}{3} k^3$  renferme deux cas quantiques  $|\mathbf{k}_\uparrow\rangle$  et  $|\mathbf{k}_\downarrow\rangle$ .

Compte tenu du spin qui multiplie par deux les états, le nombre d'états quantique  $dN_c$  dans un volume  $d\mathbf{k}$  est  $\frac{\Omega}{4\pi^3} d\mathbf{k}$ . La densité d'état  $g(\mathbf{k})$  est donnée par:

$$dN_c = g(\mathbf{k}) d\mathbf{k}$$

Le nombre d'états quantiques dont les normes de vecteur d'onde  $k$  sont comprises entre  $k$  et  $k+dk$  est donc:  $g(k)$  est la densité d'états en  $k$  (ne pas confondre avec  $g(\epsilon)$ ):

$$dN_c = \frac{\Omega}{4\pi^3} 4\pi k^2 dk = g(k) dk$$

En procédant comme au § V-1, on écrit:  $g(\epsilon) = g(k) \frac{dk}{d\epsilon}$ . En remplaçant les  $k$  par des  $\epsilon$ , il vient:

$$g(\epsilon) = \frac{\Omega}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon}$$

$dN_c = g(\epsilon) d\epsilon$  est le nombre d'états quantiques dont l'énergie est comprise entre  $\epsilon$  et  $\epsilon + d\epsilon$ .

### Uniformité de la distribution en $\mathbf{k}$

Il est important de noter que les valeurs possibles de  $\mathbf{k}$  sont régulièrement réparties dans l'espace des  $\mathbf{k}$  puisqu'elles sont situées aux noeuds d'un réseau de vecteurs de base:

$$a_x = \frac{2\pi}{L_x}, \quad a_y = \frac{2\pi}{L_y}, \quad a_z = \frac{2\pi}{L_z}$$

qu'on appelle le réseau réciproque. Les valeurs de  $\mathbf{k}$  possibles sont les vecteurs du réseau réciproque.

Aussi, il sera possible d'évaluer la somme  $\Sigma$  des valeurs  $u(\mathbf{k})$  que prend une fonction aux noeuds  $\mathbf{k}$  du réseau réciproque, en passant à l'intégrale de la fonction continue  $u(\mathbf{k})$  en écrivant:

$$\sum_{\mathbf{k}} u(\mathbf{k}) = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int u(\mathbf{k}) d\mathbf{k}$$

résultat de:

$$\sum_{\mathbf{k}} u(\mathbf{k}) = \int g(\mathbf{k}) u(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int u(\mathbf{k}) d\mathbf{k}$$

Multiplier par 2 si on somme sur les états de spin.

V-4 k un bon nombre quantique

On dit souvent que  $\mathbf{k}$  est un *bon nombre quantique* car la fonction d'onde décrite par ce vecteur d'onde est à la fois fonction propre de l'opérateur énergie et de l'opérateur quantité de mouvement.  $|\mathbf{k}\rangle$  est valeur propre de  $\hat{\mathbf{H}}$  et de  $\hat{\mathbf{P}}$  (plus exactement de chacune de ses composantes):

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}} |\mathbf{k}\rangle &= \epsilon_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle \\ \hat{\mathbf{P}} |\mathbf{k}\rangle &= \hbar \mathbf{k} |\mathbf{k}\rangle \end{aligned}$$

Dans la base  $|\mathbf{k}\rangle$ ,  $\hat{\mathbf{H}}$  et  $\hat{\mathbf{P}}$  sont diagonaux simultanément.

$$\hat{\mathbf{H}} = \begin{pmatrix} \epsilon_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_1 \end{pmatrix} \quad \hat{\mathbf{P}} = \hbar \begin{pmatrix} -\mathbf{k}_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{k}_3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\mathbf{k}_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{k}_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\mathbf{k}_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{k}_1 \end{pmatrix}$$

Il y a dégénérescence systématique de l'énergie puisque à deux vecteurs d'onde opposés correspond la même énergie cinétique.

Il est très important de remarquer que niveaux d'énergie et vecteurs d'onde possible se correspondent de façon biunivoque (à la dégénérescence près)

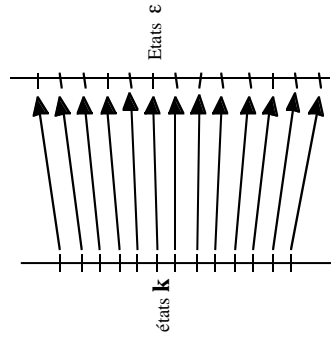


Figure 6

A chaque  $\mathbf{k}$  correspond une énergie  $\epsilon$ .  
Le nombre d'états entre  $\epsilon$  et  $\epsilon + d\epsilon$  est égal à  $g(\epsilon) d\epsilon$   
 $g(\epsilon)$  est la densité d'états en énergie.  
 $g(\epsilon) d\epsilon = g(\mathbf{k}) d\mathbf{k}$

V-5 Fonction d'onde quelconque et principe d'incertitude

Une particule décrite par une onde plane de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  bien précis est complètement délocalisée car sa probabilité de présence est uniforme dans tout l'espace.

Une particule décrite par une fonction d'onde quelconque  $\psi(\mathbf{r})$  peut être représentée par une combinaison linéaire des fonctions  $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  qui forment une base:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{----->} \quad |\varphi\rangle = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle$$

$c_{\mathbf{k}}$  s'obtient en multipliant scalairement par  $\langle \mathbf{k}' |$ :

$$\langle \mathbf{k}' | \varphi \rangle = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k}' | \mathbf{k} \rangle = c_{\mathbf{k}'}$$

soit en utilisant les fonctions d'onde:

$$c_{\mathbf{k}} = \int \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int \varphi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

$c_{\mathbf{k}}$  apparaît comme la transformée de Fourier de  $\varphi(\mathbf{r})$  pour la valeur  $\mathbf{k}$  du vecteur du réseau réciproque.

En général,  $c_{\mathbf{k}}$  est centré sur un vecteur d'onde  $\mathbf{k}_0$  et s'étale sur  $\Delta\mathbf{k}$  ( $\Delta k_x, \Delta k_y, \Delta k_z$ ). La probabilité de présence est centrée au point  $\mathbf{r}_0$  et s'étale sur  $\Delta\mathbf{r}$  ( $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ ) telle que:

$$\Delta k_x \Delta x = \hbar, \quad \Delta k_y \Delta y = \hbar, \quad \Delta k_z \Delta z = \hbar$$

C'est le principe d'incertitude.

V-6 Transformée de Fourier

Profitons des relations pour rappeler quelques résultats de transformée de Fourier dont le principe est simple mais qui, selon les auteurs, sont définies différemment.

Partons de deux relations vues plus haut:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad c_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int \varphi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

$c_{\mathbf{k}}$  sont les valeurs de  $c(\mathbf{k})$  aux noeuds du réseau. Si on passe à la fonction continue, compte tenu de:

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \frac{\Omega}{8\pi^2} \int f(\mathbf{k}) d\mathbf{k}$$

il vient:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{8\pi^3} \int (\sqrt{\Omega} c(\mathbf{k})) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{k}$$

$$\sqrt{\Omega} c(\mathbf{k}) = \int \varphi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

et en définissant

$$\sqrt{\Omega} c(\mathbf{k}) = \varphi(\mathbf{k})$$

on obtient les relations habituelles de transformée de Fourier:

$$\varphi(\mathbf{k}) = \int \varphi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi^3} \int \varphi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{k}$$

Ces définitions de transformée de Fourier sont celles utilisées par les physiciens du solide et, en remplaçant  $i$  en  $-i$ , par les neutroniciens qui en font un usage important.

Les mathématiciens, cristallographes, physiciens de la mécanique quantique utilisent chacun sa définition, essentiellement en répartissant différemment les  $8\pi^3$  ou en explicitant un  $2\pi$  dans le facteur de phase. Il s'ensuit une confusion certaine, d'autant plus que cela a des incidences sur la définition du produit de convolution et sur la définition de la distribution de Dirac.

Avec nos conventions de définition, nous avons les relations:

$$\int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{q}) \quad \text{et} \quad \int f(\mathbf{k}) \delta(\mathbf{k}-\mathbf{q}) d\mathbf{k} = f(\mathbf{q})$$

(le première relation étant la transformée de Fourier de 1, qui n'a de sens précis que dans le cadre de la théorie des distributions de Schwartz)

### V-7 Potentiel

Considérons le cas où les électrons de la boîte sont soumis à un potentiel additionnel  $V(\mathbf{r})$  auquel correspond l'opérateur  $\hat{V}$ . Suivant le § III-2, les éléments de matrice du potentiel s'écrivent dans la base  $|\mathbf{k}\rangle$  qui diagonalise à la fois la quantité de mouvement et l'énergie cinétique:

$$\langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = V(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$$

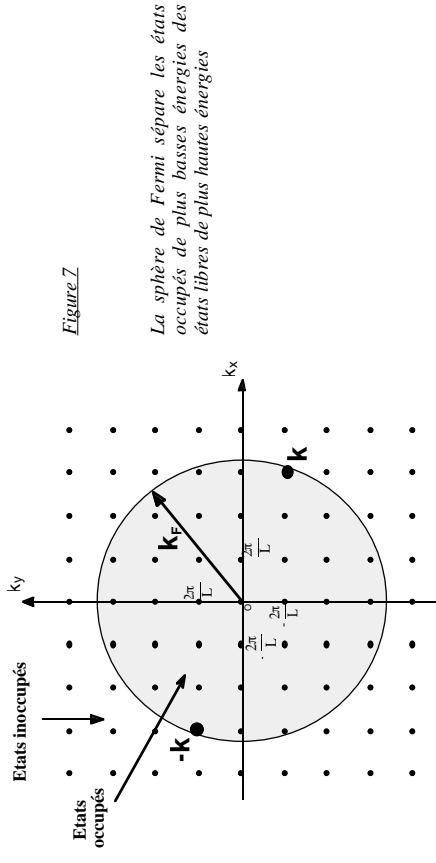
C'est la transformée de Fourier du potentiel  $\frac{V(\mathbf{r})}{\Omega}$  pour la variable  $(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$

$$V(\mathbf{r}) = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int V(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{k}$$

### VI Gaz d'électrons libres dans l'état normal

Jusqu'à présent, nous avons parlé des états en  $\mathbf{k}$  ou en énergie auxquels pouvaient prétendre les particules et ici les électrons.

Les électrons étant de spin demi-entier (1/2) se comportent comme des fermions et on ne peut en placer qu'un par état quantique. On place les  $N$  électrons dont on dispose sur les d'énergie les plus bas, c'est-à-dire ceux qui ont des  $k = |\mathbf{k}|$  les plus faibles. On place ainsi tous les électrons jusqu'à épuisement et le vecteur d'onde auquel on arrive alors est appelé  $k_F$ , vecteur d'onde de Fermi. On appelle cela la mer de Fermi.



On a ainsi:

$$N = \int_0^{k_F} dN_c = \int_0^{k_F} g(k) dk = \frac{\Omega}{\pi^2} \frac{k_F^3}{3}$$

qui conduit à l'expression du vecteur d'onde de Fermi:

$$k_F = \left( \frac{3\pi^2 N}{\Omega} \right)^{1/3}$$

Il lui correspond l'énergie de Fermi:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{\Omega} \right)^{2/3}$$

On peut vérifier aisément que la densité d'états au niveau de Fermi  $g(\epsilon_F)$ :

$$g(\epsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{\epsilon_F}$$

L'électron situé dans la case quantique  $\mathbf{k}$  possède une quantité de mouvement  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$  et une vitesse  $\mathbf{v}$  telle que  $\mathbf{p} = m \mathbf{v}$ . Leur énergie est  $\epsilon = 1/2 m v^2$ , ce qui montre bien qu'en l'absence de potentiel d'interaction, elle est d'origine purement cinétique.

Les électrons situés au niveau de Fermi présentent les plus grandes quantités de mouvement  $p_F$  et les plus grandes vitesses  $v_F$ .

$$p_F = \hbar k_F = m v_F \quad \epsilon_F = \frac{1}{2} m v_F^2$$

## VI Système à deux électrons

### VI-1 Caractères généraux

Nous n'avons jusqu'à présent considéré que des systèmes composés d'une seule particule. Cette particule est décrite par une fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r})$ .  $|\psi(\mathbf{r})|^2$  est la densité de probabilité de trouver la particule au point  $\mathbf{r}$ .

Examinons maintenant un système composé de deux particules repérées par les indices 1 et 2. La fonction d'onde d'un système à deux particules s'écrit de façon générale  $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , où  $|\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2$  est la densité de probabilité de trouver la particule 1 en  $\mathbf{r}_1$  et de trouver en même temps la particule 2 en  $\mathbf{r}_2$ .

La densité de probabilité de trouver la particule 2 en  $\mathbf{r}_2$  quelque soit la position de la particule 1 est:

$$\int |\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1$$

et la condition de normalisation devient:

$$\iint |\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 1$$

L'hamiltonien qui s'écrit sous la forme  $\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  comprend en général:

- l'énergie cinétique de chacune des particules  $\hat{H}_0(\mathbf{r}_1)$ ,  $\hat{H}_0(\mathbf{r}_2)$ .
- l'énergie potentielle de chacune des particules avec l'extérieur  $\hat{U}(\mathbf{r}_1)$  et  $\hat{U}(\mathbf{r}_2)$
- un terme d'interaction entre les deux particules  $\hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ .

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}_0(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_0(\mathbf{r}_2) + \hat{U}(\mathbf{r}_1) + \hat{U}(\mathbf{r}_2) + \hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

et l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien s'écrit

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \epsilon \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

$\epsilon$  est l'énergie du système composé des deux particules.

### VI-2 Particules non interagissantes

En l'absence de terme d'interaction, l'hamiltonien se réduit à la somme de deux termes, fonctions indépendantes de chacune des particules:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}_0(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_0(\mathbf{r}_2)$$

L'absence de termes mixtes permet de rechercher des solutions à variables séparées du type (on aurait pu ajouter les termes  $\hat{U}(\mathbf{r}_1) + \hat{U}(\mathbf{r}_2)$ ):

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = u(\mathbf{r}_1) v(\mathbf{r}_2)$$

où les  $u(\mathbf{r}_1)$  et  $v(\mathbf{r}_2)$  sont des fonctions a priori quelconques qui restent à déterminer.

Il vient en effet:

$$[\hat{H}_0(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_0(\mathbf{r}_2)] [u(\mathbf{r}_1) v(\mathbf{r}_2)] = \epsilon [u(\mathbf{r}_1) v(\mathbf{r}_2)]$$

et en divisant par

$$[u(\mathbf{r}_1) v(\mathbf{r}_2)]$$

on obtient:

$$\frac{\hat{H}_0(\mathbf{r}_1) u(\mathbf{r}_1)}{u(\mathbf{r}_1)} + \frac{\hat{H}_0(\mathbf{r}_2) v(\mathbf{r}_2)}{v(\mathbf{r}_2)} = \epsilon$$

Poursuivons avec les notations de Dirac:

$$[\hat{H}_{01} + \hat{H}_{02}] (|u_{>1} \rangle |v_{>2} \rangle) = \epsilon (|u_{>1} \rangle |v_{>2} \rangle)$$

$$\frac{\hat{H}_{01} |u_{>1} \rangle}{|u_{>1} \rangle} + \frac{\hat{H}_{02} |v_{>2} \rangle}{|v_{>2} \rangle} = \epsilon$$

La somme de deux "fonctions" de variables indépendantes étant égale à une constante, chacune des fonctions est elle-même égale à une constante. Il s'ensuit:

$$\hat{H}_{01} |u_{>1} \rangle = \epsilon_u |u_{>1} \rangle \quad \hat{H}_{02} |v_{>2} \rangle = \epsilon_v |v_{>2} \rangle \quad \epsilon = \epsilon_u + \epsilon_v$$

Aussi les  $u(\mathbf{r}_1)$  et  $v(\mathbf{r}_2)$ , à priori quelconques, sont les fonctions propres  $\varphi_n(\mathbf{r}_1)$  et  $\varphi_m(\mathbf{r}_2)$  de l'énergie cinétique à une particule. Les fonctions propres de l'hamiltonien sont donc:

$$\phi_{nm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_n(\mathbf{r}_1) \varphi_m(\mathbf{r}_2) \quad |nm\rangle_{12} = |n\rangle_1 |m\rangle_2$$

L'énergie du système à deux particules que l'on notera  $\epsilon_{nm}$  est la somme des énergies  $\epsilon_n$  et  $\epsilon_m$  à une particule.

Une fonction d'onde quelconque s'écrit comme combinaison linéaire des fonctions propres  $\phi_{nm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  de l'hamiltonien  $\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}_0(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_0(\mathbf{r}_2)$ :

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{nm} c_{nm} \phi_{nm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{nm} c_{nm} \varphi_n(\mathbf{r}_1) \varphi_m(\mathbf{r}_2)$$

$$|\phi\rangle_{12} = \sum_{nm} c_{nm} |nm\rangle_{12} = \sum_{nm} c_{nm} |n\rangle_1 |m\rangle_2$$

Cette description à deux particules indépendantes revient à "placer" deux particules sur les niveaux d'énergie à une seule particule. En effet si le système est décrit par  $|nm\rangle_{12}$ , on peut dire que la particule 1 est située sur le niveau d'énergie  $n$ , la particule 2 sur le niveau d'énergie  $m$  et l'énergie totale vaut:  $\epsilon_{nm} = \epsilon_n + \epsilon_m$

VI-3 Indiscernabilité

Si les particules sont indiscernables, il est équivalent de placer la particule 1 sur  $|n\rangle$  et 2 sur  $|m\rangle$  ou de placer 2 sur  $|n\rangle$  et 1 sur  $|m\rangle$ . On peut vérifier que:

$$|nm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [ (|n>_1 |m>_2) \pm (|m>_1 |n>_2) ]$$

est fonction propre de  $\hat{H}_0(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_0(\mathbf{r}_2)$  pour la valeur propre  $\epsilon_n + \epsilon_m = \epsilon_{nm}$ .

Le signe - est réservé aux fermions. Il interdit de faire  $m=n$ , c'est-à-dire de placer deux particules sur la même case quantique. C'est le principe d'exclusion de Pauli.

$$|mm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |n>_1 & |n>_2 \\ |m>_1 & |m>_2 \end{vmatrix}$$

Le signe + est réservé aux bosons.

Si les états à une particule sont  $|n\rangle, |m\rangle, |p\rangle, |q\rangle, |r\rangle, \dots$ , les états à deux particules sont:

$$|mm\rangle, |mp\rangle, |mq\rangle, |nr\rangle, \dots, |mpq\rangle, |lmq\rangle, |lmr\rangle, \dots, |lpq\rangle, |lpr\rangle, \dots$$

Pour la suite, nous oublions cet aspect, cela pour deux raisons:

- la première est que c'est sans incidence notable dans le phénomène de supraconductivité. Tout au plus le signalera t-on quand cela sera utile.
- la seconde est que c'est beaucoup plus simple. Dans une première approche, la lourdeur qu'entraînerait cette prise en compte viendrait sans doute masquer les phénomènes physiques.

On écrira donc:

$$|nm\rangle = |mm\rangle_{12} = |n>_1 |m>_2$$

VI-4 système de 2 particules dans une boîte

Nous considérons le cas de particules dans une boîte, astreintes aux conditions cycliques de Born.

Nous avons vu que les fonctions propres de la quantité de l'impulsion et de l'énergie étaient communes :

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} \longrightarrow |\mathbf{k}\rangle$$

sont fonctions propres (états propres) des opérateurs impulsion et énergie pour les valeurs propres respectives de  $\hbar\mathbf{k}$  et  $\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ .

Les fonctions propres et états propres de l'énergie du système à deux particules sont:

$$\phi_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\Omega} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_2} \longrightarrow |\mathbf{k}, \mathbf{k}'\rangle$$

pour la valeur propre:

$$\epsilon_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}$$

Il y a de nouveau correspondance entre niveaux d'énergie  $\epsilon_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$  et états  $|\mathbf{k}, \mathbf{k}'\rangle$ .

VII Particules en interaction

VII-1 Système à 2 particules en interaction

L'opérateur hamiltonien d'un système de deux particules en interaction s'écrit:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}_0(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_0(\mathbf{r}_2) + \hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

que, en notation de Dirac, on écrira:

$$\hat{H}_{12} = \hat{H}_{01} + \hat{H}_{02} + \hat{V}$$

La recherche des niveaux d'énergie revient à résoudre l'équation aux valeurs propres:

$$\hat{H}_{12} |\alpha\rangle = E_{\alpha} |\alpha\rangle$$

L'état  $|\alpha\rangle$ , état à deux particules (fonction d'onde associée  $\phi_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ), peut se décomposer dans la base des états propres de l'hamiltonien  $\hat{H}_{01} + \hat{H}_{02}$  du système de deux particules noninteragissantes suivant:

$$|\alpha\rangle = \sum_{nm} c_{nm}^{\alpha} |nm\rangle = \sum_{nm} c_{nm}^{\alpha} |n\rangle |m\rangle$$

On procède alors comme au § III-2, en multipliant scalairement à gauche par un état propre particulier  $\langle ps |$  de  $\hat{\mathbf{H}}_{01} + \hat{\mathbf{H}}_{02}$ :

$$\langle ps | \langle sl | \left[ (\hat{\mathbf{H}}_{01} + \hat{\mathbf{H}}_{02} + \hat{\mathbf{V}}_{12}) \sum_{nm} c_{nm} |n\rangle |m\rangle \right] = E_\alpha \sum_{nm} c_{nm} |n\rangle |m\rangle$$

d'où l'on obtient:

$$c_{ps}^\alpha \epsilon_{ps} + \sum_{nm} c_{ps} < ps | V | nm \rangle = c_{ps}^\alpha E_\alpha$$

Il s'agit d'une équation aux valeurs propres identique à celle de § III-2. La modification essentielle est que les états de départ sont repérés par 2 indices au lieu d'un.

$\langle V_{1,2,12} + \epsilon_{12} \rangle$	$\langle 2   V   13 \rangle$	$\langle 2   V   14 \rangle$	$\langle 2   V   23 \rangle$	$\langle 2   V   24 \rangle$	$\langle 2   V   34 \rangle$
$\langle 3   V   12 \rangle$	$(V_{1,3,13} + \epsilon_{13})$	$\langle 3   V   14 \rangle$	$\langle 3   V   23 \rangle$	$\langle 3   V   24 \rangle$	$\langle 3   V   34 \rangle$
$\langle 4   V   12 \rangle$	$\langle 4   V   13 \rangle$	$(V_{1,4,14} + \epsilon_{14})$	$\langle 4   V   13 \rangle$	$\langle 4   V   13 \rangle$	$\langle 4   V   13 \rangle$
$\langle 23   V   12 \rangle$	$\langle 23   V   13 \rangle$	$\langle 23   V   14 \rangle$	$(V_{23,23} + \epsilon_{23})$	.	.
$\langle 24   V   12 \rangle$	.	.	.	.	.
$\langle 34   V   12 \rangle$	$\langle 34   V   13 \rangle$	$\langle 34   V   14 \rangle$	$\langle 34   V   23 \rangle$	$\langle 34   V   24 \rangle$	$(V_{34,34} + \epsilon_{34})$

VII-2 Eléments de matrice du potentiel

Dans un système à une particule, l'élément matriciel  $\langle m | V | n \rangle$  a été interprété comme l'amplitude de transfert de la particule de l'état  $|n\rangle$  vers l'état  $|m\rangle$ .

Ici, l'élément de matrice  $\langle ps | V | nm \rangle$  est interprété comme l'amplitude de transfert d'un état où la particule 1 est dans  $|n\rangle$  et la particule 2 est dans l'état  $|m\rangle$  vers un second état où la particule 1 est dans  $|p\rangle$  et la particule 2 est dans l'état  $|s\rangle$ .

En terme de fonction d'onde, et pour un système où dans l'état non perturbé les fonctions d'onde sont des ondes planes, l'élément de matrice s'écrit:

$$\langle ps | V | nm \rangle = \frac{1}{\Omega} \iiint e^{-ik_p \cdot r_1} e^{ik_s \cdot r_2} V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) e^{ik_n \cdot r_1} e^{ik_m \cdot r_2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

et, si on remplace  $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$  par sa décomposition de Fourier:

$$V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int V(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d\mathbf{q}$$

on obtient une séparation des intégrales sur les variables  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$ :

$$\frac{1}{\Omega} \int V(\mathbf{q}) \int e^{i(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_p + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 \int e^{i(\mathbf{k}_m - \mathbf{k}_s - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}_2} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{q}$$

En tenant compte des relations mathématiques relatives à la distribution de Dirac:

$$\int e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \quad \text{et} \quad \int f(\mathbf{k}) \delta(\mathbf{k} - \mathbf{q}) d\mathbf{k} = f(\mathbf{q})$$

Il vient :

$$\langle pq | V | nm \rangle = \frac{1}{\Omega} \int V(\mathbf{q}) \delta(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_p + \mathbf{q}) \delta(\mathbf{k}_m - \mathbf{k}_s - \mathbf{q}) d\mathbf{q} = V(\mathbf{q}) \quad \text{avec:} \quad \begin{cases} \mathbf{k}_p = \mathbf{k}_n + \mathbf{q} \\ \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_m - \mathbf{q} \end{cases}$$

ce qui peut se schématiser ainsi:

- deux électrons d'impulsions  $\hbar\mathbf{k}_n$  et  $\hbar\mathbf{k}_m$  se déplacent librement
- ils interagissent en échangeant un vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  et une impulsion  $\hbar\mathbf{q}$
- ils repartent respectivement avec les impulsions  $\hbar(\mathbf{k}_n + \mathbf{q})$  et  $\hbar(\mathbf{k}_m - \mathbf{q})$ .

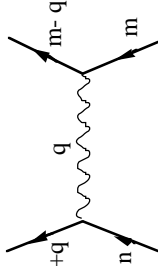


Figure 8

Diagramme d'interaction entre deux particules

L'impulsion totale est conservée :  $\hbar\mathbf{k}_n + \hbar\mathbf{k}_m = \hbar\mathbf{k}_p + \hbar\mathbf{k}_s$ . Il y a seulement échange d'une quantité de mouvement  $\hbar\mathbf{q}$ .

Les éléments de matrice qui n'obéissent pas à cette condition sont a priori nuls.

Cette condition provient du fait que le potentiel ne dépend que du vecteur  $(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$  qui sépare les deux particules. Les deux électrons apparaissent comme un système isolé avec seulement des forces intérieures. Ce système ne peut pas échanger de la quantité de mouvement et de l'énergie avec l'extérieur.

Tout au plus son énergie peut fluctuer d'une valeur  $\Delta E$  pendant un temps  $\Delta t$  tel que  $\Delta E \Delta t = \hbar$

Et le spin

L'état d'un électron est en fait caractérisé par son vecteur  $\mathbf{k}$  et par son spin  $|\uparrow\rangle$  ou  $|\downarrow\rangle$ . Il sera donc repéré par:

$$|\mathbf{k}_n \uparrow\rangle \quad \text{ou} \quad |\mathbf{k}_n \downarrow\rangle$$

Les états de deux particules seront représentés par des éléments du type:

$$| \mathbf{k}_n \uparrow \mathbf{k}_m \uparrow \rangle \text{ ou } | \mathbf{k}_n \uparrow \mathbf{k}_m \downarrow \rangle$$

et les éléments de matrice seront du type:

$$\langle \mathbf{k}_p \uparrow \mathbf{k}_q \downarrow | V | \mathbf{k}_n \uparrow \mathbf{k}_m \downarrow \rangle \text{ ou } \langle \mathbf{k}_p \uparrow \mathbf{k}_q \downarrow | V | \mathbf{k}_n \uparrow \mathbf{k}_m \uparrow \rangle \text{ etc....}$$

La prise en considération du spin double les états à une particule, multiplie par 4 les états à deux particules et par 16 le nombre d'éléments de matrice.

Très souvent cependant, le potentiel ne dépend pas du spin et, lors de l'interaction, chaque électron conserve son spin.

### VIII Potentiel d'interaction de la supraconductivité.

#### VIII-1 Définition du zéro des énergies

Les états  $\mathbf{k}$  qui participent à la supraconductivité étant situés au voisinage immédiat du niveau de Fermi, il apparaît beaucoup plus simple de donner les niveaux d'énergie qui leur correspondent ( dans l'état normal) en référence au niveau de Fermi. On note cette énergie  $\xi_k$ :

$$\xi_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

En première approximation, dans la mesure où  $k$  reste très proche de  $k_F$ :

$$\xi_k = \frac{\hbar^2 [k_F + (k - k_F)]^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_F}{m} (k - k_F)$$

Il est positif si  $k > k_F$  et négatif si  $k < k_F$ .

#### VIII-2 L'échange de phonon

Comme nous le verrons plus loin, la supraconductivité requiert un potentiel attractif (qui donne des éléments de matrice -V).

Le potentiel attractif retenu en BCS est celui dû au couplage indirect par l'intermédiaire d'un phonon.

Le mécanisme est symbolisé par le diagramme d'interaction:

- un électron d'impulsion  $\hbar \mathbf{k}_m$  excite un phonon de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  en lui abandonnant une impulsion  $\hbar \mathbf{q}$ : son impulsion devient  $\hbar (\mathbf{k}_m - \mathbf{q})$
- le phonon de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  se propage librement

-le phonon se trouve abordé après un temps  $\Delta t$  par un électron d'impulsion initiale  $\hbar \mathbf{k}_n$  et qui poursuit son chemin avec une impulsion  $\hbar (\mathbf{k}_n + \mathbf{q})$ .

L'excitation et l'absorption du phonon sont effectuées par interaction électrostatique entre l'électron et les atomes du cristal. L'électron négatif déplace les ions positifs du cristal en engendrant un phonon. A l'inverse, des ions en mouvement modifient la trajectoire d'un électron et lui cèdent la quantité de mouvement élémentaire d'un phonon.

Le couplage entre électrons par les phonons a été examiné en détail par H. Fröhlich. C'est une tâche assez complexe et qui requiert la technique de la seconde quantification à deux types de particules: électrons et phonons. Nous en donnerons simplement le résultat essentiel:

i) Les seuls éléments de matrice non nuls sont ceux du type:

$$\langle \mathbf{k}' \uparrow - \mathbf{k}' \downarrow | V | \mathbf{k} \uparrow - \mathbf{k} \downarrow \rangle = V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$$

c'est-à-dire ceux qui couplent des états à deux particules dont les vecteurs d'onde et les spins sont opposés.

Un état à deux particules de type  $|\mathbf{k} \uparrow - \mathbf{k} \downarrow\rangle$  est appelé "état de paire". Les électrons qui l'occupent forment une paire de Cooper.

Cette interaction efficace est représentée à la figure 9. La ligne de phonon est représentée oblique pour rappeler le caractère temporel de l'interaction. l'électron de vecteur d'onde  $\mathbf{k}' \uparrow$  engendre un phonon de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$ , qui est annihilé par l'électron de vecteur d'onde  $\mathbf{k}' \downarrow$  à un temps ultérieur.

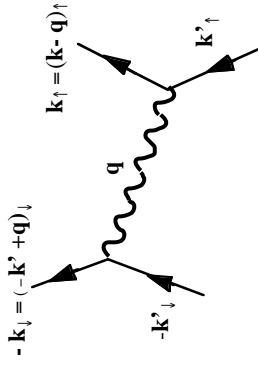


Figure 9.

Interactions dont lieu au phénomène de supraconductivité.  
L'inclinaison du phonon de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  est oblique pour symboliser le caractère temporel de l'interaction. Le temps s'écoule de bas en haut.

ii) L'interaction entre électron étant portée par les phonons dont l'énergie n'excède pas l'énergie de Debye  $\hbar \omega_D$ , seuls les électrons contenus dans un gamme d'énergie  $\hbar \omega_D$  au dessus du niveau de Fermi seront concernés par l'interaction. L'hypothèse la plus simple consiste à admettre que seuls les états  $\mathbf{k}$  satisfaisant simultanément aux conditions:

$$|\xi_k| < \hbar \omega_D \text{ et } |\xi_{\mathbf{k}}| < \hbar \omega_D$$

Conduisent à des éléments de matrice seront non nuls. Le modèle le plus simple retenu par Bardeen consiste à écrire que tous les éléments de matrices  $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  satisfaisant à ces conditions sont égaux à  $-V$  ( potentiel d'interaction négatif)

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V & \text{si } |\xi_{\mathbf{k}}| < \hbar \omega_D \text{ et } |\xi_{\mathbf{k}'}| < \hbar \omega_D \\ 0 & \text{autrement} \end{cases}$$

VIII-3 Illustration sur un système à 4 états d'électrons individuels

Reprenons le système à deux électrons en nous limitant à 4 états à une particule

$$|1\rangle = |k_{\uparrow}\rangle, |2\rangle = |k_{\downarrow}\rangle, |3\rangle = |k'_{\uparrow}\rangle, |4\rangle = |k'_{\downarrow}\rangle$$

et 6 états à deux particules:

$$|12\rangle = |k_{\uparrow}, -k_{\downarrow}\rangle, |13\rangle = |k_{\uparrow}, k'_{\uparrow}\rangle \text{ etc....}$$

Admettons que  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{k}'$  satisfassent aux conditions ci dessus.

Il est simple de vérifier que la matrice hamiltonienne écrite dans la base

$$|12\rangle, |13\rangle, |14\rangle, |23\rangle, |24\rangle, |34\rangle$$

se réduit à:

$$\begin{vmatrix} (2\varepsilon - V) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -V \\ 0 & \varepsilon + \varepsilon' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon + \varepsilon' & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon + \varepsilon' & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon + \varepsilon' & 0 & 0 \\ -V & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (2\varepsilon' - V) \end{vmatrix}$$

qu'il est possible de réarranger en 2 blocs: un premier bloc sans éléments non-diagonaux et un bloc d'états de paires avec des éléments non-diagonaux.

$$\begin{vmatrix} \varepsilon + \varepsilon' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon + \varepsilon' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon + \varepsilon' & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon + \varepsilon' & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon + \varepsilon' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\varepsilon - V & -V \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -V & 2\varepsilon' - V \end{vmatrix}$$

Les niveaux d'énergies possibles d'un groupe de deux électrons seront donc d'une part les 4 niveaux d'énergie  $\varepsilon + \varepsilon'$  d'autre part les niveaux  $E_{\alpha}, E_{\beta}$  provenant de la diagonalisation du bloc de paires.

Aux niveaux d'énergie ( $\varepsilon + \varepsilon'$ ) correspondent les états  $|13\rangle, |14\rangle, |23\rangle, |24\rangle$  alors qu'aux niveaux  $E_{\alpha}$  et  $E_{\beta}$  correspondent des combinaisons linéaires de  $|12\rangle$  et  $|34\rangle$ .

Si on se réfère à l'exemple fondamental §III-5, l'un des niveaux d'énergie  $E_{\alpha}$  est bien inférieur à  $2\varepsilon$  et  $2\varepsilon'$ .

Dans le cas particulier  $\varepsilon = \varepsilon'$ , on a précisément:

$$E_{\beta} = 2\varepsilon \quad | \beta \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} ( | 12 \rangle - | 34 \rangle )$$

et :

$$E_{\alpha} = 2\varepsilon - 2V \quad | \alpha \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} ( | 12 \rangle + | 34 \rangle )$$

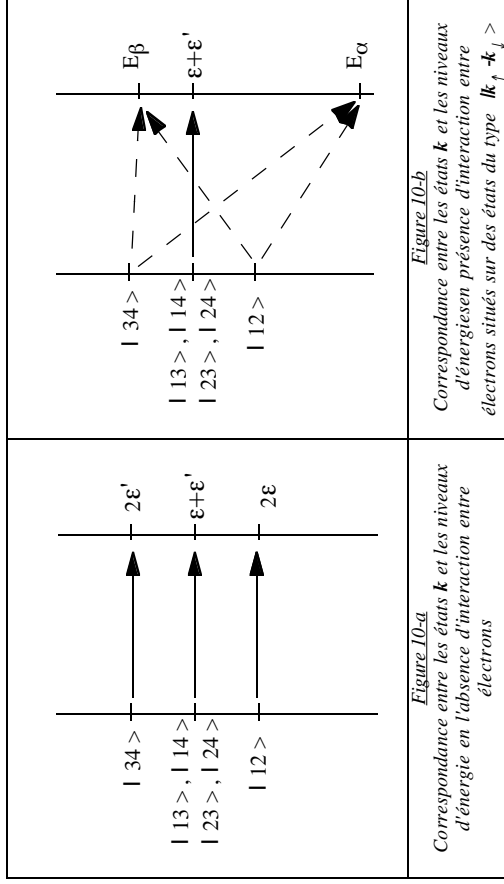


Figure 10-a  
Correspondance entre les états  $\mathbf{k}$  et les niveaux d'énergie en l'absence d'interaction entre électrons

Figure 10-b  
Correspondance entre les états  $\mathbf{k}$  et les niveaux d'énergie en présence d'interaction entre électrons situés sur des états du type  $|k_{\uparrow}, -k_{\downarrow}\rangle$

Si deux électrons sont à placer, ils le seront sur l'état d'énergie  $|\alpha\rangle$  et ils "feront des aller et retour" incessants entre les états  $|k_{\uparrow}, -k_{\downarrow}\rangle$  et  $|k'_{\uparrow}, -k'_{\downarrow}\rangle$

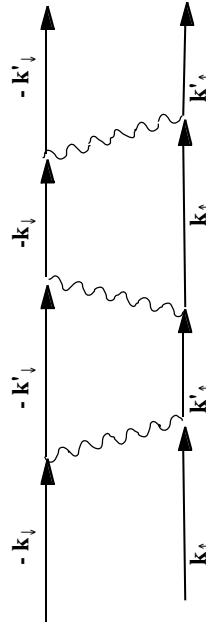


Figure 11: dynamique d'une paire balayant 2 états de paires. Le temps s'écoule de gauche à droite.

VIII-2 puis sur un système à 12 états d'électrons individuels

poursuivons l'examen de l'exemple à dimension réduite en passant à 12 états à un électron soit:

$$\begin{aligned} &|k_{\uparrow}\rangle, |k_{\downarrow}\rangle, |k_{\uparrow}\rangle, |k_{\downarrow}\rangle, \\ &|k'_{\uparrow}\rangle, |k'_{\downarrow}\rangle, |k'_{\uparrow}\rangle, |k'_{\downarrow}\rangle, \\ &|k''_{\uparrow}\rangle, |k''_{\downarrow}\rangle, |k''_{\uparrow}\rangle, |k''_{\downarrow}\rangle, \end{aligned}$$

Il y a 12 x 11/2 = 66 états à deux particules, parmi lesquels seulement 6 états de paires:

$$|k_{\uparrow} - k_{\downarrow}\rangle, |k_{\uparrow} - k'_{\downarrow}\rangle, |k'_{\uparrow} - k_{\downarrow}\rangle, |k'_{\uparrow} - k'_{\downarrow}\rangle, |k''_{\uparrow} - k_{\downarrow}\rangle, |k''_{\uparrow} - k'_{\downarrow}\rangle$$

Les autres sont des états à deux particules qui ne sont pas des états de paires.

Puisque seuls les éléments de matrice entre états de paires sont non nuls, la matrice hamiltonienne présente deux blocs: l'un diagonal à 60 dimensions, l'autre non diagonal à 6 dimensions.

Pour faire simple, supposons de plus que les énergies  $\epsilon' = \epsilon'' = \epsilon''' = \epsilon$ :

$$\begin{pmatrix} 2\epsilon & 0 & \cdot & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2\epsilon & \cdot & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & 2\epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2\epsilon - V & \cdot & -V & -V & \cdot & -V & -V & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & 2\epsilon - V & -V & -V & \cdot & 2\epsilon - V & -V \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -V & \cdot & 2\epsilon - V & -V & \cdot & 2\epsilon - V \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -V & \cdot & -V & 2\epsilon - V \end{pmatrix}$$

Le bloc non diagonal est de type de celui de l'exemple fondamental du § IV. Sa diagonalisation conduit à:

$$\begin{pmatrix} 2\epsilon & 0 & \cdot & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2\epsilon & \cdot & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & 2\epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2\epsilon & \cdot & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & 2\epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & 2\epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & 2\epsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & 2\epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & 2\epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & 2\epsilon - 6V \end{pmatrix}$$

Il est remarquable qu'il apparaît un niveau d'énergie  $E_{\alpha} = 2\epsilon - 6V$  qui est un état très liant. L'énergie de liaison est égale à  $-V$  multiplié par le nombre d'états de paires **accessibles** à la paire d'électrons.

A température nulle, les deux électrons se placeront dans l'état de plus basse énergie, c'est-à-dire dans l'état de paire liant  $|\alpha\rangle$ :

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} [ |k_{\uparrow} - k_{\downarrow}\rangle + |k'_{\uparrow} - k_{\downarrow}\rangle + |k'_{\uparrow} - k'_{\downarrow}\rangle + |k''_{\uparrow} - k_{\downarrow}\rangle + |k''_{\uparrow} - k'_{\downarrow}\rangle + |k''_{\uparrow} - k''_{\downarrow}\rangle ]$$

Dans un tel système, 2 paires peuvent coexister, à condition bien sûr de ne pas occuper simultanément un même état de paire. Le schéma ci-dessous montre quel pourrait être le parcours de deux paires qui coexisteraient.

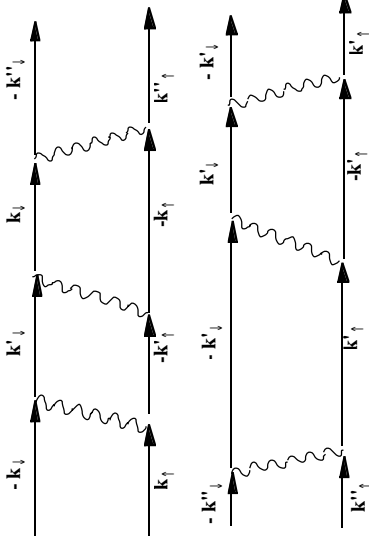


Figure 12

*dynamique de 2 paires de Cooper balayant 6 états de paires. Le temps s'écoule de gauche à droite. Vérifier que aucun état à un électron n'est jamais doublement occupé.*

On peut quelques remarques qui se révéleront importantes par la suite:

i) Il est difficile de faire effectivement coexister 6 paires sur 6 états de paires car il faudrait que toutes les paires changent simultanément d'état de paires: ce qui est peu probable. Les paires resteraient durablement coincées sur leur état de paires et ne balayeraient plus les états de paires, ce qui détruirait le ressort de l'abaissement de l'énergie du niveau  $E_{\alpha}$ . Mettre 6 paires sur 6 états de paires semble favorable puisque on gagne 6 fois l'énergie  $\alpha$ , mais ce peut être défavorable car le niveau  $\alpha$  est moins liant.

Il semble donc important qu'il y ait simultanément des états de paire vide et occupés.

ii) Il serait très dommageable de briser une paire de Cooper car les deux électrons individuels libérés, en se plaçant sur deux états quelconques par exemple  $|k_{\uparrow}\rangle$  et  $|k'_{\downarrow}\rangle$ , viendraient bloquer deux états de paires ici:  $|k_{\uparrow} - k_{\downarrow}\rangle$  et  $|k'_{\uparrow} - k'_{\downarrow}\rangle$ . On perdrait sur deux tableaux: d'une part il y aurait une paire de Cooper de moins, d'autre part les paires restantes

ne poursuait plus balayer que 4 états au lieu de 6, ce qui atténuerait d'autant l'énergie de liaison de chaque paire: chaque paire brisée diminue l'énergie de liaison des paires restantes.

**IX Instabilité d'une paire au niveau de Fermi**

Le premier pas de compréhension de la supraconductivité fut de montrer que, en présence de l'interaction attractive, deux électrons ajoutés à la mer de Fermi formaient une paire de Cooper et se plaçaient dans un état lié.

**IX-1 Modèle**

Considérons un métal à 0K. Plaçons les électrons de conduction dans les plus bas niveaux d'énergie, jusqu'au niveau de Fermi  $\epsilon_F$ . Au-dessus de  $\epsilon_F$  tous les niveaux sont vides. En dessous, tous sont occupés .

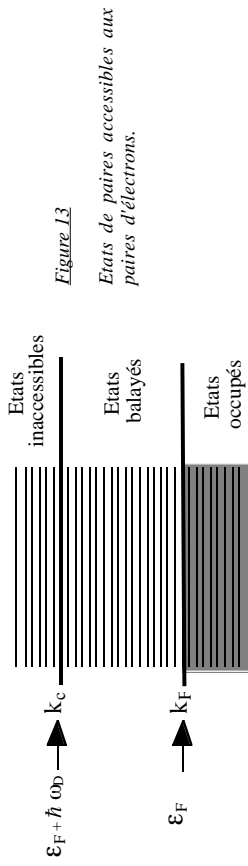


Figure 13

Etats de paires accessibles aux paires d'électrons.

Comme dans l' exemple fondamental, la paire de Cooper a à sa disposition un grand nombre d'états et ici, tous les états de paire dont les vecteur d'onde sont compris entre  $k_F$  et un vecteur d'onde  $k_C$ .  $k_C$  est le vecteur d'onde pour lequel  $\zeta_k$  est  $\hbar\omega_D$ . Il obéit à la relation:

$$\zeta_k = \hbar\omega_D = \frac{\hbar^2 k_F^2}{m} (k_C - k_F)$$

Un identification des limites de vecteurs d'onde accessibles est présentée au tableau I.

Etats accessibles au balayage de paires	vecteur d'onde	Niveau d'énergie à un électron	Niveau d'énergie à un électron avec 0 à $k_F$
Borne inférieure	$k_F$	$\epsilon_F$	0
Borne supérieure	$k_C$	$\epsilon_F + \hbar\omega_D$	$\hbar\omega_D$

Tableau I : Borne des états de vecteurs d'onde accessible au balayage de paire et leurs équivalence en niveau d'énergie non perturbé à un électron

La situation est formellement proche de celle de l'exemple précédent sauf que l'on dispose de beaucoup plus de niveaux et que les énergies des niveaux de départ sont différents et forment un continuum (comme dans le cas plus général de l'exemple fondamental du § IV-3)

Dans la base initiale, le bloc diagonal présente un continuum de niveaux de paires dont l'énergie est comprise entre  $2\epsilon_F$  et  $2\epsilon_C$ . La recherche des niveaux d'énergie conduit à la détermination des énergies d'états de paires E telles que:

$$\begin{pmatrix} 2\epsilon_C - V & -V & -V & -V & -V \\ -V & \cdot & -V & -V & -V \\ -V & -V & 2\epsilon_k - V & -V & -V \\ -V & -V & -V & 2\epsilon_k - V & -V \\ -V & -V & -V & -V & 2\epsilon_F - V \end{pmatrix}$$

Les énergies possibles de la paire sont solution de:

$$\begin{pmatrix} 2\zeta_C - V - E & -V & -V & -V & -V \\ -V & \cdot & -V & -V & -V \\ -V & -V & 2\zeta_k - V - E & -V & -V \\ -V & -V & -V & 2\zeta_k - V - E & -V \\ -V & -V & -V & -V & 2\zeta_F - V - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_C \\ \cdot \\ c_k \\ c_k \\ c_F \end{pmatrix} = 0$$

**IX-2 Niveau fortement liant**

Le système d'équations ci-dessus est celui du cas général de l'exemple fondamental. Il existe une solution d'énergie E inférieure à la plus basse des énergies  $2\zeta_k$ . Le plus bas niveau d'énergie étant  $\zeta_F = 0$ , E peut se noter  $-\Delta$  et obéit à la relation généralisée du paragraphe IV-2:

$$\frac{1}{V} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2 \zeta_{\mathbf{k}} + \Delta}$$

qui devient en passant de la somme  $\Sigma$  à l'intégrale:

$$\frac{1}{V} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{k_F}^{k_C} \frac{dk}{\zeta(k) + \Delta}$$

Effectuons un changement de variable ci-dessous (il est possible parce que il y a correspondance entre les  $\mathbf{k}$  et les  $\zeta_{\mathbf{k}}$  des électrons normaux):

**IX-3 Etat de plus basse énergie**

L'état propre de plus basse énergie de paires se décompose dans la base des états de paires suivant:

$$|\alpha\rangle = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}_{\uparrow} - \mathbf{k}_{\downarrow}\rangle$$

avec si on généralise le résultat du § III-5:

$$c_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2\xi_{\mathbf{k}} + \Delta} \left( \sum_{\mathbf{k}' = \mathbf{k}_c}^{\mathbf{k}' = \mathbf{k}_F} c_{\mathbf{k}'} \right) = \frac{K}{2\xi_{\mathbf{k}} + \Delta}$$

où K peut être déduit par normalisation:

$$\sum_{\mathbf{k} = \mathbf{k}_c}^{\mathbf{k} = \mathbf{k}_F} c_{\mathbf{k}}^2 = 1$$

On obtient une distribution de  $c_{\mathbf{k}}$  telle que celle représentée sur la figure 14.

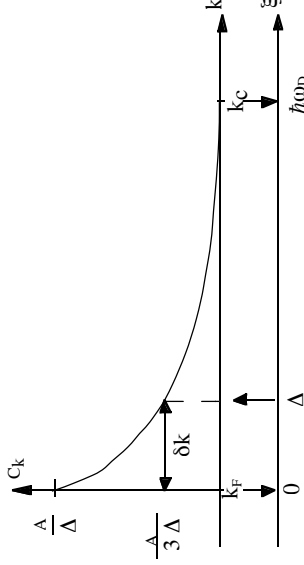


Figure 14

Profil d'amplitude de probabilité de présence d'une paire d'électrons sur les états de paires du domaine [k<sub>F</sub>, k<sub>C</sub>]

Cette distribution présente une longue queue car elle décroît en loi de puissance, cependant les états sont concentrés sur un domaine de  $\delta k$  bien inférieur à  $k_C - k_F$ . Cet intervalle  $\delta k$  correspond en énergie (dans le modèle d'électrons libres) à  $\Delta$ .

La concentration de  $c_{\mathbf{k}}$  sur le domaine  $\delta k < k_C - k_F$  justifie a posteriori la coupure abrupte à  $k_C$  qui est loin de cette zone.

**IX-4 Le fondamental de l'exemple fondamental**

Cette situation correspond parfaitement à celle que nous avons récapitulé au § IV-4 puisque nous retrouvons:

- variable  $k \rightarrow \xi$
- borne inférieure  $k_F \rightarrow \xi_F = 0$
- borne supérieure  $k_C \rightarrow \xi_F + \hbar \omega = \hbar \omega_D$
- élément différentiel  $dk \rightarrow d\xi = \frac{8\pi^3}{\Omega} \frac{1}{g(\epsilon_F)} dk$

En effet, vu la faible différence d'énergie entre  $\epsilon_F$  et  $\epsilon_c$ ,  $\epsilon_F$  est de l'ordre de 5eV alors que  $\hbar \omega_D$  est de l'ordre de 20 meV, on peut considérer que dans cette faible gamme d'énergie la densité d'état  $g(\xi)$  est constante entre et  $g(\epsilon_F)$

Il vient:

$$\frac{1}{V} = g(\epsilon_F) \int_0^{\hbar \omega_D} \frac{d\xi}{2\xi + \Delta} = \frac{g(\epsilon_F)}{2} \ln \left( \frac{\Delta + 2\hbar \omega_D}{\Delta} \right)$$

sachant que la supraconductivité est détruite à quelques K alors que la température de Debye est supérieure à 100K. On peut donc supposer que l'énergie de liaison d'une paire  $\Delta \ll 2\hbar \omega_D$ , ce qui conduit à :

$$\frac{1}{V} = \frac{g(\epsilon_F)}{2} \ln \left( \frac{2\hbar \omega_D}{\Delta} \right)$$

et à l' "énergie de liaison" de paire:

$$\Delta = 2\hbar \omega_D \exp \left( - \frac{2}{V g(\epsilon_F)} \right)$$

	T <sub>c</sub> (K)	2ħω <sub>D</sub> (meV)	2 Δ(0) (meV)	2 Δ(0) k <sub>B</sub> T <sub>c</sub>	g(ε <sub>F</sub> ) / eV	λ V g(ε <sub>F</sub> )
Al	1.2	74	0.35	3.4		
Pb	7.2	17.9	2.7	4.3	1.55	1.55
Nb	9.3	48.6	3.0	3.8	2.0	0.85
Nb <sub>3</sub> Sn (A15)	18.1		4.7	3.0		1.67
Rb <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	29		7.5	3.0	10.9	0.61
Y Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	87		30	4.0	2	0.2
Hg Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	131		48	4.3		0.3

Tableau II Quelques valeurs numériques relatives à BCS

- abaissement de l'énergie par un processus de balayage du maximum d'états de paires |  $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$  >. Il s'agit d'un effet de "délocalisation." assuré par le potentiel V.
- coût énergétique de l'exploration des niveaux d'énergie élevé. Il s'agit clairement ici d'un coût en énergie cinétique.

**IX-5 Extension d'une paire**

Au voisinage du niveau de Fermi, nous avons:

$$\delta k = \frac{dk}{d\varepsilon} \Big|_{\varepsilon_F} \Delta = \frac{dk}{d\varepsilon} \Big|_{\varepsilon_F} \frac{m \Delta}{\hbar^2 k_F}$$

Si  $\delta k$  est "l'étalement des résultats de mesure de  $k$ , l'étalement des résultats de mesure de  $\delta r$ , distance entre les deux électrons d'une paire est tel que: (voir chapitre VI §I-2 le problème à 2 corps en mécanique quantique) (GEN-p.114)

$$\delta r \delta k \approx 1$$

$$\delta r = \frac{\hbar^2 k_F}{m \Delta} = \frac{\hbar v_F}{m \Delta} = \frac{\hbar v_F}{\Delta}$$

Cette longueur est la distance moyenne entre les électrons d'une même paire. C'est la longueur de cohérence de la paire:

$$\xi \approx \frac{\hbar v_F}{\Delta}$$

Le temps d'interaction entre 2 électrons d'une paire est le temps nécessaire au phonon pour se déplacer de l'un à l'autre des électrons. Si les phonons se déplacent à la vitesse du son  $v_D$  (de l'ordre de  $2 \cdot 10^3$  m/s):

$$\delta t = \frac{\hbar v_F}{\Delta v_D}$$

	Vitesse de Fermi $v_F$ ( $10^6$ m/s)	$2 \Delta$	$\xi \approx \frac{\hbar v_F}{\Delta}$ (nm)	$\xi$ (nm)
Al	2.02	0.35		550
Pb	1.57	2.7		82
Nb		3.0		39
NbTi				4
Nb <sub>3</sub> Sn				3
Y Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>				1.8
MgB <sub>2</sub>				

**X Esquisse de la théorie BCS**

**X-1 D'une paire à un ensemble de paires.**

Les deux électrons qui se sont détachés du niveau de Fermi pour balayer les états de paires supérieurs ayant vu leur énergie abaissée, tout incite une seconde paire puis une troisième paire, etc., à faire de même et voir chacune d'elle son énergie abaissée.

Cela ne pourra se produire indéfiniment car les paires doivent balayer simultanément les états de paires et finissent par se "gêner".

On arrive à une situation optimale où un certain nombre de paires émergent balait les états vides au voisinage du niveau de Fermi qui sont:

- au-dessus du niveau de Fermi les états initialement vides dont il faut retrancher ceux qui sont occupés par d'autres paires.
- en-dessous du niveau de Fermi les états libérés par des paires qui sont parties explorer des états situés au-dessus du niveau de Fermi.

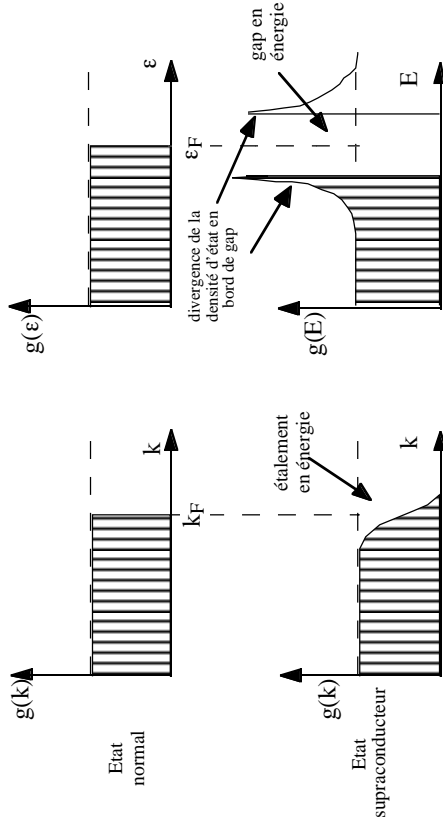


Figure 14. Densités d'états en vecteur d'onde et en énergie de l'état normal et de l'état supraconducteur

Si, dans un métal normal, les niveaux situés en dessous de  $k_F$  sont occupés et ceux situés au dessus de  $k_F$  sont vides, il n'en est plus de même dans l'état supraconducteur puisque, sur un certain  $\delta k$ , le remplissage est partiel. Le  $\delta k$  est l'intervalle de  $k$  balayé par les

paires dans lequel il doit y avoir des états occupés (sinon il n'y aurait pas de paires) et des états vides (inon les paires ne pourraient pas passer d'un état  $(\mathbf{k}', -\mathbf{k}')$  à un état  $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$ )

$\delta k$  correspond à  $\delta \zeta \approx 2\Delta$  soit:  $\delta k \approx \frac{\Omega}{8\pi^3} g(\epsilon_F) 2\Delta$ . La répartition en énergie présente un profil très différent avec ouverture d'un gap de largeur  $2\Delta$ . Le nombre de paires  $N_{ba}$  qui balaient les états mi-vides mi-occupés est donc égal à  $N_{ba} = \frac{1}{2} g(\epsilon_F) 2\Delta$ .

Les états toujours vides ou toujours occupés avec une probabilité 1 sont sans effet sur le processus d'abaissement de l'énergie. Un état participant à la supraconductivité doit pouvoir contenir des paires, et pouvoir en accueillir. On peut introduire une fonction de "participation à la supraconductivité" comme le produit de la probabilité pour un état d'être occupé, multiplié par sa probabilité d'être vide. En fait on en prendra les amplitudes de probabilités qui sont a priori complexes, avec:

$$v_k^2, \text{ la probabilité pour un état de paire d'être occupé}$$

$$u_k^2, \text{ la probabilité pour un état de paire d'être vide}$$

$$\text{et } \sqrt{u_k^2 + v_k^2} = 1$$

On définit la fonction  $F(\mathbf{k})$ , amplitude de condensation dans l'état  $\mathbf{k}$  comme:

$$F(\mathbf{k}) = F_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}$$

Cette fonction s'étale sur le même  $\delta k$  qui correspond à  $\delta \zeta \approx 2\Delta$ .

### X-2 Ce que l'on peut faire sans la technique à N corps

Mais l'idée essentielle reste celle du balayage des états  $\mathbf{k}$  avec ouverture d'un gap dans le spectre en énergie.

Les densités d'état en  $\mathbf{k}$  et en énergie sont très différentes car les opérateurs dont elles sont valeurs propres ne commutent plus.

Le choix du potentiel d'interaction avec sa coupure est reprise dans la théorie BCS complète, même si on imagine bien que le modèle peut être fortement amélioré.

Le traitement devient très complexe car il faut traiter les  $N_{ba}$  paires simultanément et c'est techniquement assez difficile, ou du moins cela demande la mise en oeuvre de nouveaux outils et en particulier celui de la seconde quantification, ce qui demanderait beaucoup de temps. Au prochain chapitre, nous présentons un traitement intermédiaire.

Cependant, outre l'extension d'une paire et la longueur de cohérence, nous allons voir que le modèle de Cooper du niveau d'énergie d'une paire seule permet de comprendre l'énergie de l'état fondamental et le champ critique, la température critique  $T_c$  et la densité de courant critique (la densité de courant critique intrinsèque  $J_c$  du chapitre III).

## XI Etat fondamental

### XI-1 Energie de l'état fondamental

Si on appelle  $E_N$  l'énergie de l'état normal et  $E_{BG}$  l'énergie de l'état supraconducteur fondamental BG pour background), l'abaissement d'énergie est:

$E_{BG} - E_N =$  nombre de paires qui balaient ( $N_{ba} = \Delta g(\epsilon_F)$ ) multiplié par l'énergie gagnée en moyenne par chaque paire:

$$E_{BG} - E_N = -g(\epsilon_F) \Delta \frac{\Delta}{2} = -g(\epsilon_F) \frac{\Delta^2}{2}$$

Cette valeur d'énergie de condensation est le résultat BCS. On peut se convaincre du facteur 1/2 si on admet que  $\Delta$  est l'énergie de condensation de la première paire et que les suivantes gagnent moins.

### XI-2 Champ critique et enthalpie libre de condensation

Cette énergie n'est autre que l'énergie de condensation que nous avons dégagée dans le traitement thermodynamique et qui à 0K s'identifie à l'enthalpie libre.

$$\frac{\mu_0 H_c^2}{2} = g(\epsilon_F) \frac{\Delta^2}{2} \quad \text{ou}$$

Comme nous allons le voir dans le prochain paragraphe,  $\Delta$  dépend de la température et donc avec lui le champ critique:

$$H_c(T) = \sqrt{\frac{g(\epsilon_F)}{\mu_0}} \Delta(T)$$

Il apparaît que  $H_c$  et  $\xi$  s'expriment tous deux en fonction de  $\Delta$  et donc en éliminant  $\Delta$ , l'un en fonction de l'autre. Avec:

$$\xi \approx \frac{\hbar v_F}{\Delta}, \quad g(\epsilon_F) = \frac{3N}{2\epsilon_F} \quad \epsilon_F = \frac{1}{2} m v_F^2 \quad \phi_0 = \frac{h}{q} \quad \lambda^2 = \frac{\mu_0 n q^2}{m}$$

on aboutit à:

$$H_c = \frac{\phi_0}{\mu_0 \lambda} \frac{\sqrt{3}}{2\xi}$$

qui est très proche de l'expression trouvée en théorie de Ginzburg-Landau:

$$H_c = \frac{\phi_0}{2\pi \sqrt{2} \mu_0 \xi(T) \lambda(T)}$$

Qui est une relation très proche..... impressionnant!

## XII Température critique

### XII-1 Effet d'électrons célibataires

Par excitation thermique, un électron célibataire peut occuper un des états  $\mathbf{k}$  ( $\mathbf{k}_{oc}$ ) compris entre  $k_F$  et  $k_c$  dans le modèle de la paire unique. Dans le modèle BCS, ce serait un des états  $\mathbf{k}$  partiellement vides et partiellement occupés réservés au balayage de paires. Cette occupation a pour effet majeur de retirer l'état de paire  $|\mathbf{k}_{oc} - \mathbf{k}_{oc}\rangle >$  des états que peuvent balayer les paires. Disposant de moins d'états à balayer, les paires de Cooper voient leur énergie de liaison amoindrie et le coût énergétique pour le système.

Le coût énergétique est de l'ordre de  $\Delta$ ; en fait il dépend de  $\mathbf{k}$  et s'écrit :

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}$$

### XII-2 Effet de la température

Placer un électron célibataire sur un état  $\mathbf{k}$ , c'est augmenter l'énergie du système de  $E_{\mathbf{k}}$  et c'est donc une excitation du système.

Une telle excitation d'énergie  $E_{\mathbf{k}}$  se produit à une température  $T$  avec une probabilité  $f(E_{\mathbf{k}}) = f_{\mathbf{k}}$  qui dépend de la statistique à laquelle obéissent les excitations. Les excitations sont ici des électrons célibataires qui se comportent comme des fermions et on a donc:

$$f(E_{\mathbf{k}}) = f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{1 + \frac{E_{\mathbf{k}}}{k_B T}} = \frac{1}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2} \left( 1 + \frac{\Delta}{k_B T} \right)}$$

Les électrons célibataires occupent de plus en plus de niveaux que ne peuvent plus balayer les paires, ce qui fait décroître le gap  $\Delta$ . Mais si le gap décroît,  $f_{\mathbf{k}}$  croît, s'étale et amplifie le phénomène de réduction du gap. Dans le même temps, l'amplitude de condensation  $F_{\mathbf{k}}$  se ramasse.

L'effet devient divergent lorsque les étalements de  $F_{\mathbf{k}}$  et de  $f_{\mathbf{k}}$  se rejoignent puisque les états susceptibles de balayage sont occupés par des électrons célibataires. On imagine que cela se produit à une température proche de  $\Delta = kT$ .

En théorie BCS où la fonction  $F_{\mathbf{k}}$  s'introduit naturellement, la fermeture du gap et la perte de la supraconductivité se produisent à une température  $T_c$  telle que:

$$2 \Delta(0) = 3.52 k_B T_c$$

où  $\Delta(0)$  est la largeur du gap à 0K.

On en déduit aussi l'évolution thermique  $\Delta(T)$  de la largeur du gap (figure).  $\Delta(T)$  varie très lentement à basse température jusqu'à ce que l'effet d'avalanche se produise et que  $\Delta(T)$  tombe rapidement à 0.

Au voisinage de  $T_c$ :

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = 1.74 \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2}$$

### XII-3 Température critique et champ critique

La température critique  $T_c$  et le champ critique à  $T=0$  sont tous deux liés à  $\Delta(0)$  puisque:

$$2 \Delta(0) = 3.52 k_B T_c \quad \text{et} \quad H_c(0) = \sqrt{\frac{g(\epsilon_F)}{\mu_0}} \Delta(0)$$

En tenant compte de l'expression de la chaleur spécifique  $\gamma$  du gaz d'électron (dans l'état normal) :

$$\gamma = \frac{2 k_B}{3 \pi^2} g(\epsilon_F)$$

On attend la nouvelle relation (ROS-p.134)

$$\frac{H_c(0)}{T_c} = \sqrt{\frac{0.47 \gamma}{\mu_0}}$$

## XIII Densité de courant critique

### XIII-1 Résistivité électrique des métaux normaux

#### *Distribution des vitesses en champ électrique nul*

En l'absence de champ électrique, les électrons de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  occupent les états correspondant à  $|\mathbf{k}| < k_F$ . La distribution des quantités de mouvement des électrons  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$  et

la distribution des vitesses  $\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m}$  suivent celle de  $\mathbf{k}$ . Les électrons situés à  $k_F$  atteignent une vitesse d'environ  $10^6 \text{m/s}$ .

Mais les vitesses sont distribuées isotropiquement et la vitesse moyenne de déplacement des électrons est nulle :  $\langle \mathbf{v} \rangle = 0$

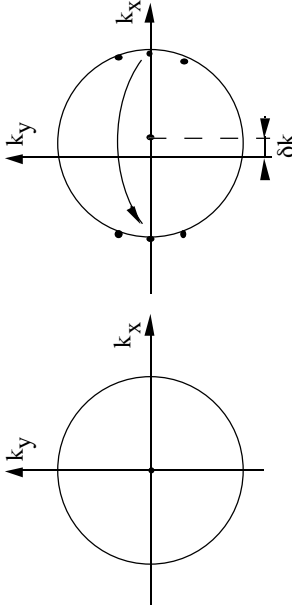


Figure 15: Déplacement de la sphère de Fermi sous l'effet d'un champ électrique. Dans l'état normal, la sphère garde un déplacement  $\delta k$  constant en raison de la diffusion d'électrons de l'avant de la sphère vers l'arrière

Distribution des vitesses en champ électrique nul, sans "viscosité"

Sous l'effet d'un champ électrique  $\mathbf{E}$  dirigé suivant  $Ox$ , les électrons subissent une accélération telle que:

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} t$$

Au bout d'un temps  $t$ , chacun des vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$  a crû de  $\delta \mathbf{k} = \frac{q\mathbf{E}}{\hbar} t$

ce  $\delta \mathbf{k}$  est le même, en intensité et en direction, pour tous les électrons qui acquièrent donc une vitesse d'entraînement:

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{\hbar \delta \mathbf{k}}{m} = \frac{q\mathbf{E}}{m} t$$

et à la vitesse  $\langle \mathbf{v} \rangle$  est associée la densité de courant:

$$\mathbf{j} = nq \langle \mathbf{v} \rangle$$

On retrouve que sans "viscosité", la densité de courant  $\mathbf{j}$  croît avec le temps. Cela se traduit par un déplacement linéaire en temps de la sphère de Fermi.

Distribution des vitesses à l'équilibre.

Il est bien connu que, dans un métal normal, la densité de courant ne croît pas avec le temps mais qu'au bout d'un temps très faible ( $10^{-13} \text{s}$ ) elle se stabilise à une valeur:

$$\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}$$

où  $\rho$  est la résistivité électrique.

Cela signifie que  $\delta \mathbf{k}$  atteint une valeur limite au bout du temps  $\tau$ .

Corrélativement cela signifie que, si on coupe le champ électrique à un instant donné, la sphère de Fermi revient à sa position initiale au bout du temps  $\tau$ .

Le mécanisme généralement admis est celui représenté à la figure 15. Selon ce schéma, les électrons situés en front de sphère de Fermi sont diffusés vers l'arrière sous par effet des impuretés ou des phonons. La sphère de Fermi apparaît comme immobile lorsque le déplacement du au champ électrique est compensé par la diffusion vers l'arrière.

Un électron qui passe de l'avant à l'arrière voit son énergie varier puisque:

-Energie avant transition:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k_F + \delta k)^2$$

- Energie après transition:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k_F - \delta k)^2$$

(La variation d'énergie est négative et le processus est favorable).

### XIII-2.Supraconductivité

En champ nul, les électrons situés au voisinage du niveau de Fermi sont groupés en paires de vecteurs d'onde opposés:  $|\mathbf{k} - \mathbf{k}\rangle$  il y a balayage  $|\mathbf{k} - \mathbf{k}\rangle \rightarrow \dots \rightarrow |\mathbf{k}' - \mathbf{k}'\rangle$ . La paire noire  $|\mathbf{k} - \mathbf{k}\rangle$  de la figure 16-a devient la paire blanche  $|\mathbf{k}' - \mathbf{k}'\rangle$

Sous l'effet d'un champ électrique, comme dans un métal normal, la sphère se déplace de  $\delta \mathbf{k}$  et la densité de courant augmente. La paire devient  $|\mathbf{k} + \delta \mathbf{k}, -\mathbf{k} + \delta \mathbf{k}\rangle$  dans le référentiel fixe et reste  $|\mathbf{k} - \mathbf{k}\rangle$  dans le référentiel entraîné ( figure 17-a).

Comme dans un métal normal, les électrons interagissent avec les défauts et les phonons et sont diffusés. L'interaction avec les phonons conduit au balayage  $|\mathbf{k} + \delta \mathbf{k}, -\mathbf{k} + \delta \mathbf{k}\rangle \rightarrow \dots \rightarrow |\mathbf{k}' + \delta \mathbf{k}, -\mathbf{k}' + \delta \mathbf{k}\rangle$  qui ne change en rien la vitesse de déplacement global de la sphère car la vitesse d'entraînement de la sphère n'est pas modifiée ( $\delta \mathbf{k}$  est systématiquement ajouté)

l'absence de champ électrique la sphère relaxe vers sa position initiale centrée en 0 et le courant s'amortit.

On appelle

$E_0$  l'énergie des deux électrons avant la diffusion.

$E_a$  l'énergie après diffusion selon le processus de la figure 17-a

$E_b$  l'énergie après diffusion selon le processus de la figure 17-b

Le processus qui est se réalisera sera celui qui conduira à la plus faible énergie

Ce sera (a) si  $E_a - E_0 < E_b - E_0$  résistivité nulle , état supraconducteur.

Ce sera (b) si  $E_b - E_0 < E_a - E_0$  résistivité non nulle, état normal.

Voyons laquelle des deux possibilités est la plus favorable.

-Avant diffusion l'énergie est :

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_F + \delta k)^2 + \frac{\hbar^2}{2m} (k_F - \delta k)^2 - 2\Delta$$

( $2\Delta$  est l'énergie de condensation de la paire)

-Après diffusion sans brisure de la paire (processus a) l'énergie est inchangée.

$$E_a - E_0 = 0$$

-Après diffusion d'un électron et brisure de la paire (processus b), l'énergie devient:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k_F - \delta k)^2 + \frac{\hbar^2}{2m} (k_F - \delta k)^2$$

et la variation d'énergie est (au premier ordre en  $\delta k$ , ce qui est amplement justifié)

$$E_b - E_0 = -2 \frac{\hbar^2 k_F}{m} \delta k + 2 \Delta$$

Ce qui signifie que si  $E_b - E_0 < E_c - E_0$  si:  $\delta k < \frac{m \Delta}{\hbar^2 k_F}$

La supraconductivité ne peut supporter qu'une valeur limite de  $\delta k$ , soit une valeur limite de  $v = \frac{\hbar \delta k}{m}$  et un valeur limite de  $j = nqv$ .

Cette valeur limite est le courant critique qui s'écrit donc:

$$J_c = \frac{n q \Delta}{\hbar k_F}$$

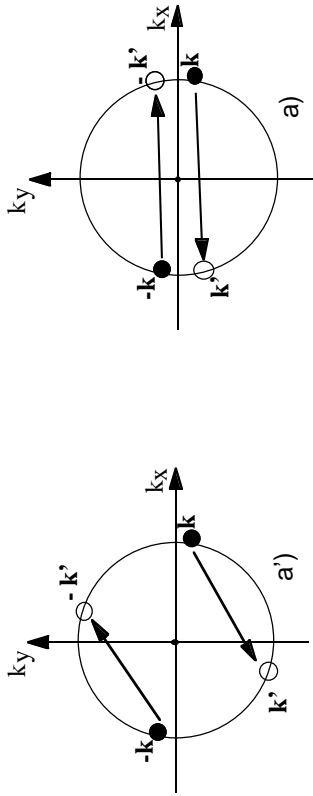


Figure 16.: Exemples de processus de balayage  $|k - k\rangle$  ----->  $|k' - k'\rangle$ .

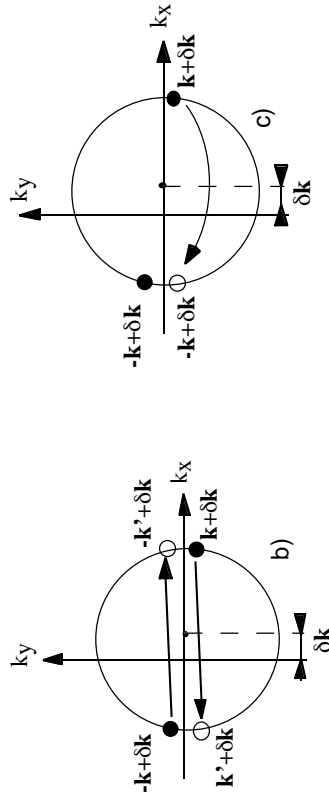


Figure 17 processus de diffusion en deçà (a) et au delà (b) de la densité de courant critique

a) Diffusion simultanée à l'avant et à l'arrière.:

$|k + \delta k, -k + \delta k\rangle$  ----->  $|k' + \delta k, -k' + \delta k\rangle$

La sphère reste déplacée (et un courant circule)

en l'absence même de champ électrique

b) La paire  $|k + \delta k, -k + \delta k\rangle$  s'est brisée, avec

diffusion de l'électron le plus en avant avant vers

l'arrière. Le centre de la sphère se relaxe vers 0.

En l'absence de champ électrique, le courant s'amortit.

En fait cet effet de translation générale sans modification de balayage des états de paire est une possibilité.

Une autre possibilité ( figure 17-b) est que lors de l'interaction avec une impureté ou un phonon, la paire se brise et que l'électron qui était le plus à l'avant passe à l'arrière. Sous champ électrique, cela produit un ralentissement du déplacement de la sphère de Fermi. En