

ÉCOLE POLYTECHNIQUE
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

PHYSIQUE À BASSE DIMENSION

CONDUCTEURS QUASI-UNIDIMENSIONNELS

Gilles Montambaux

Édition 2000

Cet enseignement de physique de quatre blocs est parallèle à celui de chimie consacré aux assemblages moléculaires cristallins. Le but de ce cours est de présenter quelques aspects de la richesse des propriétés physiques liées au caractère unidimensionnel de ces assemblages.

Ce cours de physique se situe donc à l'interface de la physique et de la chimie. Il présente quelques notions très classiques de physique des solides et utilise largement des éléments de mécanique quantique et de physique statistique. Une relecture du cours de mécanique quantique n'est d'ailleurs pas inutile, en particulier la théorie des perturbations dont quelques éléments sont rappelés très brièvement en appendice de ce polycopié. Par ailleurs ce cours est aussi l'occasion de passer rapidement en revue quelques aspects de la supraconductivité.

La physique à basse dimension

Avant-propos

Si la plupart des propriétés physiques qui nous sont familières évoluent dans un monde à trois dimensions, certains systèmes physiques ont des propriétés tout à fait distinctes à des dimensions différentes de trois. Explorer ces dimensions aurait pu sembler impossible il y a quelques (dizaines d') années. Grâce aux progrès de la chimie, de l'électronique, on sait maintenant réaliser des structures qui sont parfaitement bi- ou uni-dimensionnelles.

Dans les années 70, on a compris que la physique des transitions de phase, par exemple la transition liquide-gaz ou la transition paramagnétique-ferromagnétique, dépendait de façon essentielle de la dimension d'espace. Près d'un point critique, les fluctuations entre les deux phases ("du liquide dans du gaz ou du gaz dans du liquide") deviennent très importantes (cf. l'opalescence critique pour la transition liquide-gaz) et conditionnent l'évolution des propriétés du système au voisinage de ce point critique. On conçoit en effet que la façon dont ces fluctuations se propagent dépende de la dimension et qu'elles sont plus importantes aux basses dimensions (par exemple, à une dimension, il n'existe pas de phase ordonnée, ainsi qu'on le verra à la fin de ce cours). Ce sont ces fluctuations qui rendent la compréhension des transitions de phase difficile et on sait par exemple qu'aux dimensions supérieures ou égales à 4, ces fluctuations jouent un rôle négligeable. Théoriquement, on peut même calculer le comportement d'une transition de phase pour des dimensions intermédiaires. Par exemple la dimension 3 peut être décrite par un développement en " $4-\epsilon$ " autour de la dimension 4 où le problème est soluble. Si la réalisation de systèmes physiques en dimensions supérieures à 3 ne reste que conceptuelle, celle de systèmes de dimension inférieure à 3 est possible. Quelques exemples : des atomes adsorbés sur une surface réalisent une couche bidimensionnelle qui, selon sa densité, peut être liquide ou solide ; l'Hélium 4, adsorbé sur une surface de graphite, peut devenir superfluide à basse température mais la nature de la suprafluidité n'est pas la même qu'en dimension 3. On sait fabriquer des couches monomoléculaires de cristaux liquides, réalisation d'un liquide ou d'un solide bidimensionnel. Pour ces exemples bidimensionnels, les transitions de phases ont une nature différente de ce qu'elles sont à 3d. Par exemple il ne peut pas exister de véritable solide à $d=2$, au sens où les atomes ne peuvent pas occuper les sites équidistants d'un réseau régulier. On sait aussi réaliser des systèmes magnétiques à 2d et même à 1d ("les chaînes de spin" ou les "échelles de spin" lorsque plusieurs chaînes sont couplées).

Les propriétés électroniques sont aussi fondamentalement différentes à une ou deux dimensions. Par exemple si l'interaction coulombienne peut être négligée en première approximation

pour décrire la plupart des propriétés physiques de métaux à 3 dimensions, celle-ci joue un rôle crucial à 1d. En particulier on ne peut même plus définir une distribution de Fermi comme on le fait à 3d. Les propriétés nouvelles de ce système électronique 1d, appelé liquide de Luttinger, sont étudiées depuis le début des années 80 et sont maintenant bien comprises. La réalisation expérimentale du liquide de Luttinger reste difficile et il n'est pas encore sûr que ses propriétés nouvelles aient été mises en évidence expérimentalement. La fabrication récente de structures semiconductrices où les électrons restent confinés dans un puits de potentiel unidimensionnel, ou celle des nanotubes de carbone où la relation de dispersion très particulière fait que les états électroniques ne peuvent qu'être unidimensionnels, permettra sans doute de mettre en évidence de façon spectaculaire ces propriétés nouvelles.

Si cette physique nouvelle du liquide d'électrons (un liquide et non un gaz puisque les interactions sont importantes) est relativement bien comprise à une dimension, le passage continu de la dimension 1 aux dimensions supérieures est encore mal compris. Comment passe-t-on d'un liquide de Luttinger à un liquide de Fermi? Comment décrire des chaînes unidimensionnelles couplées, une situation réalisée dans les conducteurs organiques? Quelles sont les propriétés du liquide d'électrons en dimension deux? Cette question est essentielle pour la compréhension des nouveaux supraconducteurs à haute température critique, qui sont constitués de plans conducteurs faiblement couplés.

Tout à fait remarquable est le comportement du liquide électronique à 2d, en présence d'un champ magnétique fort. Cette situation est réalisée à l'interface de semiconducteurs dopés différemment. Sous champ fort, les degrés de liberté cinétiques deviennent gelés et les interactions jouent alors le rôle prédominant, conduisant à un nouvel état du liquide électronique où les excitations élémentaires ne sont plus des excitations impliquant des électrons indépendants mais des états corrélés de plusieurs électrons. Tout se passe alors comme si le liquide était constitué de particules de charge fractionnaire! Ces particules ont été récemment directement mises en évidence par des expériences où on mesure le bruit, c'est-à-dire les variations aléatoires de courant dues au caractère discret de la charge.

Un autre paramètre peut modifier de façon importante le comportement du liquide électronique, c'est le désordre. Un métal ou un semiconducteur ne sont jamais purs et les électrons se déplacent donc dans un potentiel aléatoire dû à la présence d'impuretés (imperfections cristallines, atomes étrangers,...) . Si ce potentiel devient trop fort, les électrons peuvent devenir localisés par le potentiel, c'est-à-dire que les états propres ne sont plus des ondes planes ou des états étendus dans l'espace mais des états ayant une extension limitée. On a pu montrer au début des années 80 que s'il existe à 3d une transition entre régime étendu et régime localisé quand on augmente le désordre, aux dimensions inférieures tous les états restent localisés. Or

très récemment a été mise en évidence l'existence d'une transition métal-isolant qui contredit donc les prédictions de la théorie. Cette transition est pour l'instant inexplicée mais on soupçonne que les interactions électroniques, jusque là négligées dans le mécanisme de la transition, jouent un rôle essentiel.

On voit ainsi, dans les exemples qui ont été esquissés, que la dimension d'espace conditionne de façon essentielle les propriétés électroniques, et que les interactions entre électrons jouent un rôle déterminant aux basses dimensions.

Le but de cette introduction et de ces exemples cités en vrac n'est évidemment pas de présenter le détail de toutes ces propriétés nouvelles révélées par la basse dimension, mais simplement de broser un tableau impressionniste destiné à suggérer l'extraordinaire variété de ces nouveaux phénomènes.

Les quatre blocs de ce cours sont beaucoup plus modestes. On ne présentera que quelques propriétés remarquables de conducteurs organiques qui ont un caractère unidimensionnel marqué. On se limitera aux propriétés qui n'impliquent pas de façon cruciale le rôle des interactions électroniques, ou alors de façon simplement phénoménologique.

Un premier bloc est une présentation générale de conducteurs quasi-1d et des propriétés qui permettent de mesurer ce caractère unidimensionnel. Les conducteurs organiques se présentent souvent comme un ensemble de chaînes ou de plans conducteurs faiblement couplés. Ils ont été étudiés au début pour leur caractère métallique important et l'espoir qu'il devienne supraconducteur, ce qui est le cas de beaucoup d'entre eux, mais à basse température. On abordera donc quelques propriétés générales des supraconducteurs en essayant de comprendre pourquoi la basse dimension peut jouer un rôle important. Outre la supraconductivité, les conducteurs quasi-1d présentent un ensemble de phénomènes fondamentaux tout à fait originaux. La deuxième partie de ce cours décrira la transition de Peierls qui sépare à basse température une phase métallique d'une phase isolante caractérisée par une modulation de la charge électronique appelée "Onde de Densité de Charge". La thermodynamique de cette transition permettra d'aborder la thermodynamique de la phase supraconductrice et de comprendre quelques éléments de la théorie "BCS" dont la description est plus difficile mais présente de nombreuses analogies avec celle de la phase onde de densité. On essaiera de comprendre comment ces propriétés sont liées à l'aspect unidimensionnel et ce qui peut changer lorsque les chaînes conductrices deviennent fortement couplées. Enfin on abordera les propriétés de transport non-linéaire remarquables liées au "glissement des Ondes de Densité de Charge".

Table des matières

1	Introduction. Pourquoi l'étude des conducteurs de basse dimensionalité? Qu'y a-t-il de spécial à une dimension ?	11
2	Présentation des conducteurs organiques quasi-1D	17
2.1	Des conducteurs anisotropes	17
2.2	La structure de bande	17
2.3	La surface de Fermi	21
2.4	La conductivité	23
3	La supraconductivité	27
3.1	Bref aperçu historique	27
3.2	Principales caractéristiques des supraconducteurs	28
3.3	Description phénoménologique : électrodynamique des supraconducteurs	33
3.4	Aperçu de la description microscopique : la théorie BCS	35
3.5	Les supraconducteurs quasi-1D	37
4	La phase "Onde de Densité de Charge"	39
4.1	Le mécanisme	40
4.1.1	Effet d'un potentiel périodique	41
4.1.2	Gain d'énergie électronique	42
4.1.3	Coût d'énergie élastique	43
4.2	La phase Onde de Densité de Charge	44
4.2.1	$T = 0K$	44
4.2.2	$T \neq 0K$: Thermodynamique de la phase Onde de Densité de Charge	45
4.2.3	Quelques mises en évidence expérimentales	47
4.3	Effets précurseurs	49
4.3.1	La susceptibilité de la phase métallique	49
4.3.2	Anomalie de Kohn	53
4.4	Onde de Densité dans un conducteur quasi-unidimensionnel	54
4.5	Glissement des Ondes de Densité de Charge	57
5	La phase Onde de Densité de Spin	61
6	Absence de phase ordonnée à une dimension	63
7	Conclusions	65

8 Exercices et appendices	67
8.1 Densité d'états d'électrons libres à d dimensions.	67
8.2 Surfaces de Fermi fermées et ouvertes	68
8.3 Susceptibilité	68
8.3.1 Expression générale de la susceptibilité	68
8.3.2 Susceptibilité à $T = 0$ d'un gaz d'électrons libres à d dimensions	69
8.3.3 Susceptibilité à 1D et $T \neq 0K$	70
9 Rappels	71
9.1 Rappels élémentaires sur la théorie des perturbations	71
9.2 Théorème de Bloch	72
9.3 Les phonons	72
10 Problèmes	75
10.1 Problème de Contrôle 1997	75
10.2 Problème de Contrôle 1998	81
10.3 Problème de Contrôle 1999	88

1 Introduction. Pourquoi l'étude des conducteurs de basse dimensionalité? Qu'y a-t-il de spécial à une dimension?

Parler de "conducteur organique" n'est certainement pas intuitif et le mot "organique" évoque certainement plus facilement des matières plastiques isolantes que des conducteurs. Un des buts de ce cours est de comprendre comment des arrangements moléculaires organiques peuvent avoir des propriétés très conductrices.

Par ailleurs, par la structure de ces empilements moléculaires, de nombreux conducteurs organiques ont une structure anisotrope. L'objet de ce cours est de décrire quelques propriétés physiques de tels conducteurs, auxquels l'arrangement moléculaire confère une structure très unidimensionnelle, c'est-à-dire que le recouvrement des orbitales est beaucoup plus important le long d'une direction privilégiée.



FIG. 1 – Architecture de quelques composés organiques a) quasi-unidimensionnel : $(TMTSF)_2X$, b) quasi-bidimensionnel : $(BEDT - TTF)_2I_3$, c) tridimensionnel : K_3C_{60}

On voit sur la figure 1 qu'il existe aussi des composés organiques ayant des structures bi- ou tridimensionnelles. Leurs propriétés physiques ne seront pas abordées dans ce cours.

Les composés organiques peuvent être d'excellents conducteurs, comme le montre la figure (2). Par ailleurs, certains peuvent même devenir supraconducteurs. La recherche de la supraconductivité et l'espoir qu'elle se manifeste à des températures élevées furent certainement la raison essentielle pour l'étude des conducteurs quasi-unidimensionnels. À la suite d'arguments théoriques présentés dans les années 60, la synthèse et l'étude des composés quasi-

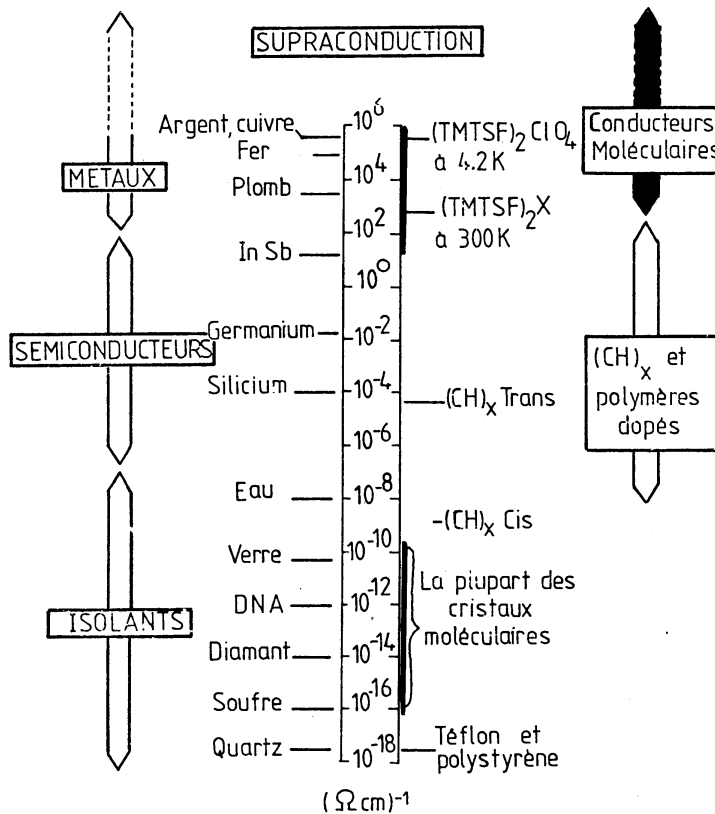


FIG. 2 – Échelle de conductivité, des isolants aux conducteurs. On voit que les organiques sont de très bons conducteurs.

unidimensionnels (quasi-1D) s'est beaucoup développée dans les années 70, jusqu'à la découverte de la supraconductivité dans un composé organique en 1979, à Orsay.

Pour l'instant, la plus haute température critique T_c , c'est-à-dire en dessous de laquelle la supraconductivité se manifeste, ne dépasse pas 10K dans des composés organiques bidimensionnels, ce qui est inférieur à la T_c de certains métaux ou alliages métalliques simples, sans parler des supraconducteurs dits "à haute température critique" découverts à partir de 1986, et dont la T_c atteint jusqu'à 135K. Ces supraconducteurs à haute T_c sont d'ailleurs des systèmes de basse dimensionalité, leurs propriétés électroniques ayant un caractère bidimensionnel très marqué. Malheureusement, l'étude de leurs propriétés, encore largement incomprises, dépasserait largement le cadre de ce cours. Par ailleurs des composés organiques tridimensionnels (fig. 1c) construits à base de molécules de C_{60} sont supraconducteurs jusqu'à une trentaine de Kelvins.

Nous nous bornerons ici à l'étude de systèmes dont les propriétés physiques reflètent un caractère unidimensionnel, bien que pour l'instant ils ne soient pas les plus intéressants du point

de vue de la supraconductivité.

Mais il se trouve que ces composés offrent une richesse extraordinaire d'arrangements moléculaires possibles. D'autre part, si la quête de la supraconductivité a été la raison première de leur étude, la richesse des propriétés physiques liées à l'unidimensionalité justifie pleinement qu'on s'y intéresse. En particulier, une propriété importante des conducteurs quasi-1D est la formation d'une phase isolante à basse température, appelée **Onde de Densité de Charge**, qui peut apparaître au lieu de la phase supraconductrice. Les conséquences physiques sont évidemment bien différentes... Il s'agira donc d'essayer de comprendre comment phases supraconductrice et isolante rentrent en compétition, et comment éviter la formation de cette phase isolante. Par ailleurs, nous verrons que cette phase isolante présente de nombreuses propriétés physiques intéressantes.

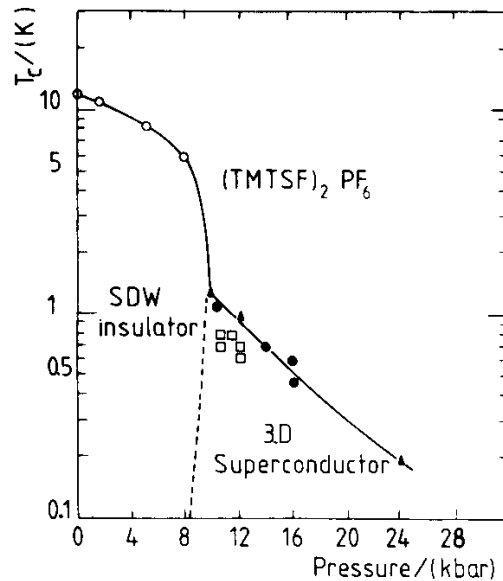


FIG. 3 – Diagramme de phase d'un conducteur quasi-1D typique, le $(TMTSF)_2PF_6$ ($SDW = Spin Density Wave = Onde de Densité de Spin = ODS$).

Cette compétition entre différents états fondamentaux possibles à basse température est une caractéristique des systèmes électroniques quasi-unidimensionnels. Par exemple la figure (3) montre le diagramme de phases température-pression du composé $(TMTSF)_2PF_6$. À basse température, la phase métallique devient instable et à pression ambiante, il se forme une phase **Onde de Densité de Spin**, autre forme de phase peu conductrice. Cette phase est déstabilisée par l'application d'une pression et fait place, au-dessus de 9 kbars, à une phase supraconductrice.

La compréhension de ce diagramme de phase typique est la motivation de ce cours et lui servira de fil conducteur (sans jeu de mots...). On abordera les aspects suivants :

- Structure de bande et nature du transport électronique dans un système anisotrope
- Quelques aspects de la supraconductivité
- Pourquoi chercher la supraconductivité dans des conducteurs quasi-unidimensionnels ?
- Nature des phases Onde de Densité de Charge ou de Spin
- Transport non-linéaire dans ces nouvelles phases

Les composés organiques ne sont évidemment pas les seuls composés quasi-1D. Pour être complet, il faut citer ici trois grandes classes de composés inorganiques quasi-unidimensionnels :

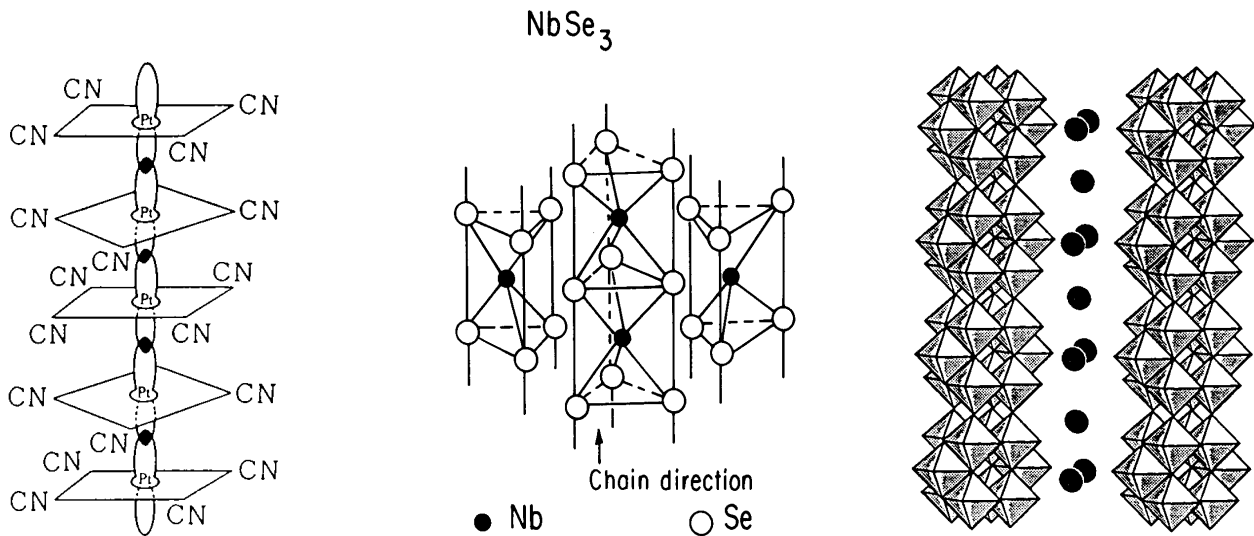


FIG. 4 – Composés inorganiques quasi-unidimensionnels : a) KCP , b) $NbSe_3$, c) $K_{0.3}MoO_3$

- Les composés à chaînes de platine.

Ces composés sont constitués de chaînes d'atomes de platine dont les orbitales d se recouvrent fortement. Le plus fameux est le $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3.2H_2O$, appelé aussi KCP ou sel de Krogmann (figure 4).

- Les chalcogénures de métaux de transition

Les métaux de transition tels que $M = Nb$ ou Ta combinés avec le soufre ou le sélénium ($X = S$ ou Se) forment des assemblages linéaires de prismes MX_6 (figure 4).

- Les bronzes de métaux de transition

Ce nom désigne certaines phases d'oxydes de métaux de transition. Par exemple $K_{0.3}MoO_3$ est fait d'empilements d'octaèdres MoO_6 assemblés en chaînes séparées par des ions K^+ (figure 4).

Tout ces composés sont de bons conducteurs très anisotropes et présentent des phases isolantes de type Onde de Densité de Charge avec des propriétés remarquables de transport non-linéaire, découvertes pour la première fois au début des années 80 dans le $NbSe_3$.

Enfin, on ne décrira dans ce cours que les propriétés des cristaux moléculaires quasi-1D. On laissera de côté toute la physique aussi très intéressante des polymères conducteurs tels que le polyacétylène dopé auquel l'arrangement polymérique confère aussi des propriétés de transport remarquable.

On ne rappellera ici que très rapidement la structure des empilements moléculaires. Pour plus de détails, se reporter au cours de P. Batail.

2 Présentation des conducteurs organiques quasi-1D

2.1 Des conducteurs anisotropes

Rappelons simplement ici la structure de quelques molécules aromatiques constituant des conducteurs organiques quasi-1D (fig. 5). Dans le cristal, à cause de leur forme plane, ces molécules s'empilent "comme des assiettes" et cet arrangement en colonnes implique un recouvrement des orbitales π important le long des colonnes et donc une délocalisation des électrons et une conduction plus importante le long des colonnes que dans les directions perpendiculaires (figs. 6,7)¹. La famille la plus étudiée est celle des sels dits de Bechgaard, de formule simplifiée $(TMTSF)_2X$. *TMTSF* est une molécule de Tétra-Méthyl-Tétra-Séléna-Fulvalène (fig.6). Le cristal est constitué d'un empilement de telles molécules entre lesquelles s'intercalent des anions X monovalents tels que AsF_6 , PF_6 , ClO_4 ou ReO_4 . Nous allons voir un peu plus loin le rôle de ces anions.

Il s'agit maintenant de décrire quantitativement cette anisotropie en modélisant la structure de bande de tels composés et en la reliant à l'anisotropie de conductivité.

2.2 La structure de bande

À cause de leur architecture, les composés organiques tels que *TTF-TCNQ* ou $(TMTSF)_2X$ présentent des propriétés électroniques anisotropes. Afin de décrire la structure de bande de ces composés, il est commode d'utiliser l'approximation des liaisons fortes (tight binding). Elle consiste à écrire les solutions de l'équation de Schrödinger sous la forme d'une Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (LCAO)

$$|\phi_{\mathbf{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} |\phi_j\rangle \quad (1)$$

où $|\phi_j\rangle$ est une orbitale centrée sur l'atome j , état propre du hamiltonien \mathcal{H}_0 d'un atome seul, avec l'énergie ϵ_0 . N est le nombre de sites atomiques. Dans la représentation d'espace, $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) = \langle \mathbf{r} | \phi_j \rangle$ et par conséquent :

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

On suppose que les recouvrements entre orbitales atomiques sont suffisamment faibles : $\langle \phi_j | \phi_{j'} \rangle = \delta_{jj'}$, de sorte que les fonctions d'onde $\phi_{\mathbf{k}}$ sont normalisées.

¹Les orbitales qui se recouvrent sont des orbitales π formées par hybridation des orbitales p_z , voir cours de P. Batail.

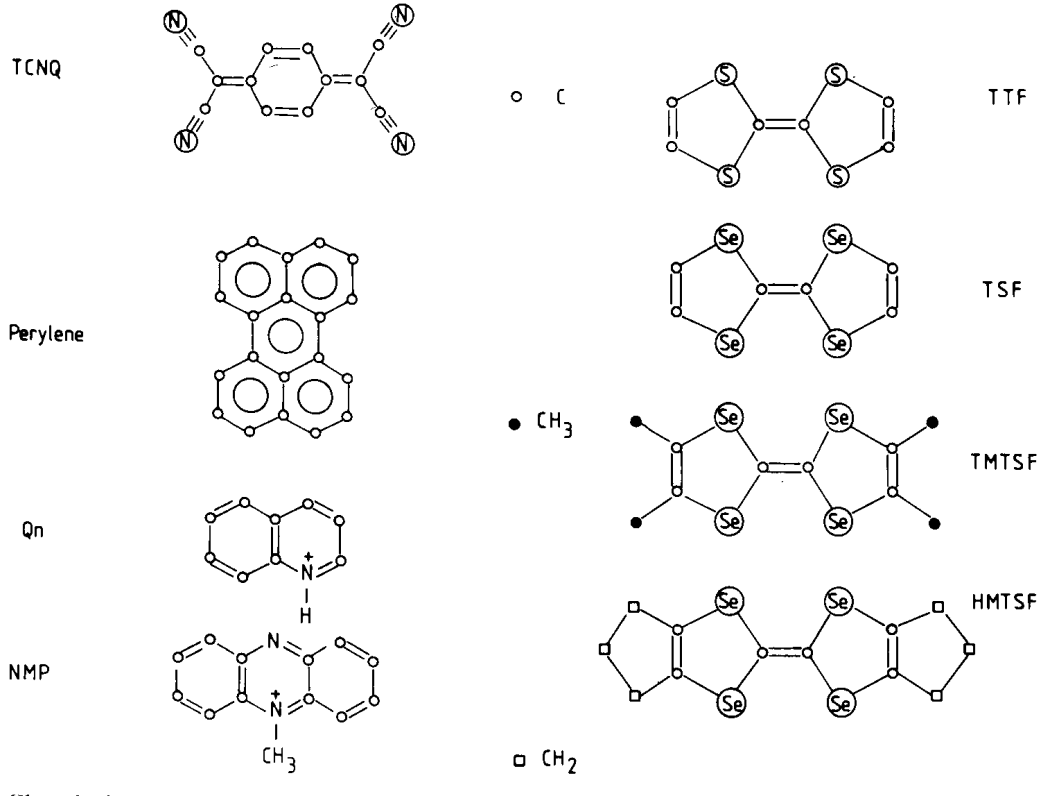


FIG. 5 — Quelques molécules aromatiques, constituants élémentaires de conducteurs quasi-unidimensionnels

L'énergie associée s'écrit donc :

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \langle \phi_{\mathbf{k}} | \mathcal{H} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{jj'} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} \langle \phi_{j'} | \mathcal{H} | \phi_j \rangle$$

Le hamiltonien \mathcal{H} peut s'écrire comme la somme du hamiltonien atomique \mathcal{H}_0 , dont $|\phi_j\rangle$ est état propre, plus un faible potentiel du aux atomes voisins. Par conséquent, en bonne approximation,

$$\langle \phi_j | \mathcal{H} | \phi_j \rangle \sim \langle \phi_j | \mathcal{H}_0 | \phi_j \rangle = \epsilon_0$$

et $\langle \phi_j | \mathcal{H} | \phi_{j'} \rangle$ décroît rapidement avec la distance $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}$. En fait un calcul complet montre que cette intégrale, dite intégrale de transfert, décroît exponentiellement avec cette distance. Une très bonne approximation consiste à supposer que seule l'intégrale de transfert entre premiers voisins est non nulle. À une dimension, on la notera :

$$\langle \phi_{j+1} | \mathcal{H} | \phi_j \rangle = -t \quad .$$

L'énergie $\epsilon(\mathbf{k})$ devient donc, si on prend comme origine des énergies, l'énergie $\epsilon_0 = 0$ d'un état atomique :

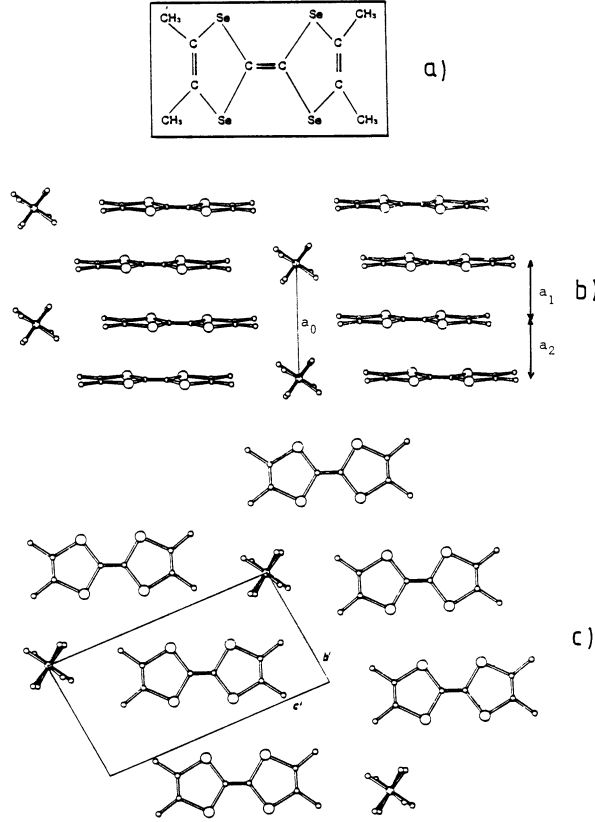


FIG. 6 – Empilement moléculaire dans les sels $(TMTSF)_2X$: a) molécule $TMTSF$, b) vue depuis une direction perpendiculaire aux chaînes, c) vue le long de l'axe des chaînes.

$$\epsilon(\mathbf{k}) = -2t \cos ka \quad (2)$$

a étant la distance entre premiers voisins.

En généralisant au cas d'un réseau cubique anisotrope à trois dimensions, où les sites sont alors repérés par trois entiers (j_x, j_y, j_z) , l'intégrale de transfert dépend de la direction. Notons :

$$\begin{aligned} t_a &= \langle \phi_{j_x, j_y, j_z} | \mathcal{H} | \phi_{j_x+1, j_y, j_z} \rangle \\ t_b &= \langle \phi_{j_x, j_y, j_z} | \mathcal{H} | \phi_{j_x, j_y+1, j_z} \rangle \\ t_c &= \langle \phi_{j_x, j_y, j_z} | \mathcal{H} | \phi_{j_x, j_y, j_z+1} \rangle \end{aligned}$$

La relation de dispersion $\epsilon(\mathbf{k})$ devient donc :

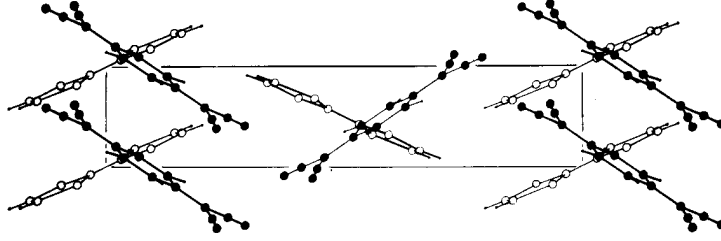


FIG. 7 – Empilement moléculaire dans le TTF – TCNQ

$$\epsilon(\mathbf{k}) = -2t_a \cos(k_x a) - 2t_b \cos(k_y b) - 2t_c \cos(k_z c) \quad (3)$$

où a, b, c sont les distances entre premiers voisins dans les trois directions.

Ce qui caractérise les conducteurs quasi-unidimensionnels, c'est précisément l'anisotropie de ces intégrales de transfert puisque le recouvrement entre orbitales est très différent dans les trois directions. Par exemple, dans les sels de Bechgaard $(TMTSF)_2X$, on a pu estimer :

$$\begin{aligned} t_a &= 3000K \\ t_b &= 300K \\ t_c &= 10K \end{aligned}$$

On rappelle que $1K \simeq 10^{-4} eV/k_B$. Le couplage dans la direction c est tellement faible qu'on le négligera la plupart du temps et qu'on considérera par simplicité des relations de dispersion à deux dimensions.

Connaissant la structure de bande, il nous reste à connaître le remplissage de cette bande. En effet, de ce remplissage dépend le caractère métallique ou isolant d'un système électronique. Considérons plus précisément les cas des conducteurs de la famille $(TMTSF)_2X$. Dans chaque molécule $TMTSF$, la dernière orbitale remplie est doublement occupée, mais chaque anion monovalent $X = ClO_4, PF_6, ReO_4, AsF_6, \dots$ prend un électron de sorte qu'il manque un électron pour deux molécules $TMTSF$. On dit aussi qu'il y a un trou pour deux molécules $TMTSF$. La bande formée par le recouvrement des orbitales des molécules $TMTSF$, au lieu d'être complètement remplie ce qui correspondrait à deux électrons par $TMTSF$ devient donc 3/4 remplie. C'est pourquoi ces composés sont des métaux. On dit qu'il y a eu **transfert de charge** entre les molécules $TMTSF$ et les anions. Les molécules $TMTSF$ sont appelées molécules **donneuses** et les anions sont appelés **accepteurs**. C'est le mécanisme de transfert de charge qui

permet de vider partiellement la bande et de la rendre conductrice. De même parmi les molécules de la figure (5), *TCNQ* est une molécule acceptrice, le pérylène, le quinolinium (*Qn*), *NMP*, *TMTSF* et *HMTSF* sont des molécules donneuses.

2.3 La surface de Fermi

La figure (8) montre la forme des courbes d'égalité d'énergie dans l'espace réciproque (l'espace des vecteurs d'ondes), pour une relation de dispersion bidimensionnelle telle que (3) (comme on vient de le mentionner, on néglige le couplage t_c entre plans). Pour un remplissage électronique donné, l'une de ces courbes est remarquable, c'est la surface de Fermi, définie par :

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_F$$

où ϵ_F est l'énergie de Fermi. Comme nous le verrons, de nombreuses propriétés physiques sont déterminées par la forme de la surface de Fermi.

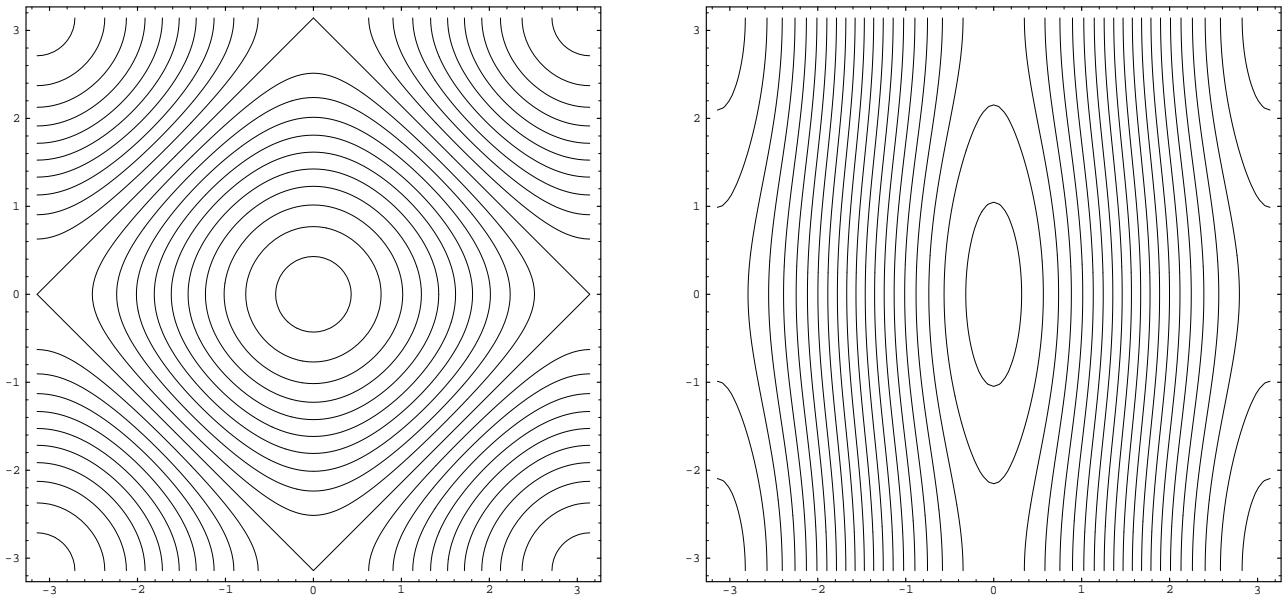


FIG. 8 – Surfaces de Fermi de conducteurs bidimensionnels isotrope et anisotrope, dans l'espace réciproque de coordonnées k_x/a et k_y/b .

Considérons deux cas extrêmes. Dans le premier cas, $t_b = t_a$, $b = a$, ce qui correspond à un métal **isotrope**. À faible remplissage ($k_x a \ll \pi$, $k_y a \ll \pi$), on peut développer la relation de dispersion (3) qui devient

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = -4t_a + t_a a^2 \mathbf{k}^2 \quad ,$$

relation de dispersion de la forme :

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = -4t_a + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}$$

On retrouve donc une relation de dispersion d'électrons libres avec une masse effective $m^* = \frac{\hbar^2}{2t_a a^2}$, et pour lesquels les courbes iso-énergie sont des cercles. À plus grand remplissage, les cercles sont déformés et dans le cas du demi-remplissage, la surface de Fermi devient un carré.

Le cas qui nous intéresse plus particulièrement ici est le cas **très anisotrope** où t_b est de l'ordre de $t_a/10$ et $b \neq a$. À faible remplissage, on peut encore développer la relation de dispersion :

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = -2(t_a + t_b) + t_a a^2 k_x^2 + t_b b^2 k_y^2$$

qui a la forme :

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = -2(t_a + t_b) + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_a^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_b^*}$$

La relation de dispersion à faible remplissage peut donc être décrite par des électrons libres mais avec une anisotropie de masse effective. Les lignes iso-énergie sont des ellipses. À plus fort remplissage, la surface de Fermi a maintenant une topologie très différente du cas isotrope. Elle est **ouverte** (voir exercice 8.2).

Ici, les conducteurs que nous considérons ont une bande 3/4 remplie. Pour ce remplissage, la surface de Fermi est ouverte et elle est constituée de deux nappes gondolées. En l'absence de couplage entre chaînes ($t_b = 0$) la surface de Fermi serait constituée de deux plans.

On verra que c'est cette forme toute particulière de la surface de Fermi qui est à l'origine de l'apparition d'une phase isolante à basse température dans les conducteurs quasi-1D.

Pour un tel système très anisotrope, il sera utile de modéliser la relation de dispersion de la façon suivante : au lieu de garder une fonction périodique le long de la direction x de plus grande conductivité, on linéarise cette relation autour du niveau de Fermi. Les propriétés physiques telles que conductivité ou instabilités de la phase métallique que nous étudierons plus tard, ne dépendent que du voisinage de la surface de Fermi. Ainsi, nous prendrons (fig. 9) :

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_F + \hbar v_F (|k_x| - k_F) - 2t_b \cos(k_y b) \quad (4)$$

où l'énergie de Fermi est reliée au vecteur d'onde de Fermi par $\epsilon_F = -2t_a \cos k_F a$ et la vitesse de Fermi est égale à $v_F = -2 \frac{t_a a}{\hbar} \sin k_F a$. Pour une bande 3/4 remplie, $k_F a = 3\pi/4$. Par conséquent, $v_F = \sqrt{2} \frac{t_a a}{\hbar}$.

avant de subir une collision. Il existe donc un courant dans la direction x , donné par² :

$$j_x = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} e \Delta v_x f_{\mathbf{k}} = \frac{2}{V} \frac{e^2 E \tau}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial v_x}{\partial k_x} f_{\mathbf{k}} = \frac{2}{V} \frac{e^2 E \tau}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}} v_x \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial k_x} \right)$$

Par ailleurs,

$$\left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial k_x} \right) = \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) \frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_x} = \hbar v_x \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right)$$

Enfin, dans la limite où la température est faible devant la température de Fermi, ce qui est le cas à température ambiante et en dessous, le facteur de Fermi est discontinu et sa dérivée devient :

$$-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} = \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_F)$$

de sorte que le courant est égal à :

$$j_x = \frac{2}{V} e^2 E \tau \sum_{\mathbf{k}} v_x^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_F)$$

ou, plus simplement³ :

$$\sigma_i = e^2 \tau \rho(\epsilon_F) \langle v_i^2 \rangle \quad (5)$$

où $\rho(\epsilon_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi et $\langle v_i^2 \rangle$ est la vitesse quadratique moyenne dans la direction i :

$$\begin{aligned} \langle v_x^2 \rangle &= v_F^2 = 2 \left(\frac{t_a a}{\hbar} \right)^2 \\ \langle v_y^2 \rangle &= \frac{1}{\hbar^2} \left\langle \left(\frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_y} \right)^2 \right\rangle = 4 \frac{t_b^2 b^2}{\hbar^2} \langle \cos^2(k_y b) \rangle = 2 \left(\frac{t_b b}{\hbar} \right)^2 \end{aligned}$$

²Pour une particule libre on aurait $\frac{\partial v_x}{\partial k_x} = \hbar/m$ et donc $\Delta v_x = eE\tau/m$ et par conséquent.

$$j_x = \frac{2}{V} \frac{e^2 \tau}{m} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} = n \frac{e^2 \tau}{m} E$$

³Pour des électrons libres à d dimensions, $\langle v_i^2 \rangle = v_F^2/d$ et le nombre d'électrons par unité de volume n est relié à la densité d'états par

$$n = \frac{2}{d} \rho(\epsilon_F) \epsilon_F \quad .$$

On retrouve ainsi la formule de Drude pour la conductivité

$$\sigma = n \frac{e^2 \tau}{m}$$

Ainsi le rapport des conductivités est proportionnel au carré des intégrales de transfert :

$$\frac{\sigma_y}{\sigma_x} = \left(\frac{b}{a}\right)^2 \left(\frac{t_b}{t_a}\right)^2$$
$$\frac{\sigma_z}{\sigma_x} = \left(\frac{c}{a}\right)^2 \left(\frac{t_c}{t_a}\right)^2$$

La mesure de l'anisotropie de conductivité permet donc d'avoir accès directement à l'anisotropie des intégrales de transfert.

3 La supraconductivité

Dans ce chapitre, nous passons en revue quelques propriétés élémentaires des supraconducteurs. Toutes sont en fait très générales et ne sont pas liées à l'aspect unidimensionnel. Nous discuterons ensuite pourquoi la synthèse de conducteurs organiques a suscité l'espoir d'obtenir des supraconducteurs à des températures élevées.

3.1 Bref aperçu historique

La supraconductivité fut découverte en 1911 par Kamerlingh Onnes à Leiden, trois ans après qu'il ait réussi à liquéfier l'hélium, acquérant ainsi la maîtrise des basses températures. Dans le mercure, à $4.2K$, la résistance s'annulait brusquement. La température critique reste faible dans tous les métaux purs. Le meilleur métal est le niobium avec $T_c = 9.15K$.

Depuis cette époque, on a cherché à réaliser des alliages métalliques où l'apparition de la supraconductivité serait favorisée, en cherchant d'une part à augmenter T_c , d'autre part à réaliser des composés avec un champ critique élevé (le champ critique est le champ magnétique au delà duquel la supraconductivité disparaît. La réalisation d'aimants supraconducteurs puissants nécessite des champs critiques élevés). La progression fut lente. En 1954, fut observée une température de $17K$ dans V_3Si , puis de $18.6K$ dans Nb_3Sn . Il fallut attendre encore 20 ans pour atteindre $23K$ dans Nb_3Ge . Entre temps la réalisation de composés avec des champs critiques intenses autorisait la fabrication d'aimants supraconducteurs, maintenant largement utilisés dans de nombreux domaines (accélérateurs de particules, imagerie médicale).

La compréhension théorique de la supraconductivité nécessita presque 50 ans. En 1957, J. Bardeen, L. Cooper et R. Schrieffer donnaient une explication complète de la plupart des caractéristiques de ce phénomène. Mais la beauté de la théorie "BCS" ne fut pas suivie de progrès spectaculaires dans la réalisation des matériaux si ce n'est l'obtention de champs critiques élevés. Depuis 1973, aucun progrès n'était réalisé quand à l'augmentation de T_c .

En 1979, au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, dans le groupe de D. Jérôme, la supraconductivité fut découverte pour la première fois dans un composé organique, d'abord sous pression dans $(TMTSF)_2PF_6$ puis à pression ambiante dans $(TMTSF)_2ClO_4$, mais à basse température (de l'ordre de $1K$).

En avril 1986, deux physiciens des Laboratoires IBM à Zürich, J. Bednorz et K. Müller découvrent la possibilité d'une température critique de $30K$ dans une famille d'oxydes métalliques constitués de Cuivre, de Lanthane, de Baryum et d'Oxygène , découverte rapidement suivie en janvier 1987 par celle d'une autre famille de supraconducteurs jusqu'à des températures de

l'ordre de $90K$ (à base de Cuivre, d'Yttrium, de Baryum et d'Oxygène)⁴. C'est le point de départ d'une course effrénée pour la recherche de nouveaux composés. Bednorz et Müller reçoivent le prix Nobel en 1987, un an seulement après leur découverte. Actuellement la température critique la plus élevée, $135K$ à pression ambiante et $164K$ sous forte pression ($30GPa$) a été trouvée dans un composé à base de Mercure, Cuivre, Calcium, Baryum et Oxygène.

La recherche de la supraconductivité dans les organiques n'a pas suivi le parcours fébrile de celle des "supras à haute- T_c ". Néanmoins, étant donnée la richesse des assemblages moléculaires possibles, la synthèse de nouveaux matériaux organiques constitue certainement une ouverture potentielle vers l'obtention de températures critiques élevées. Cet effort est particulièrement important au Japon où sont développés des programmes de recherches tournés vers la synthèse et l'étude de matériaux nouveaux.

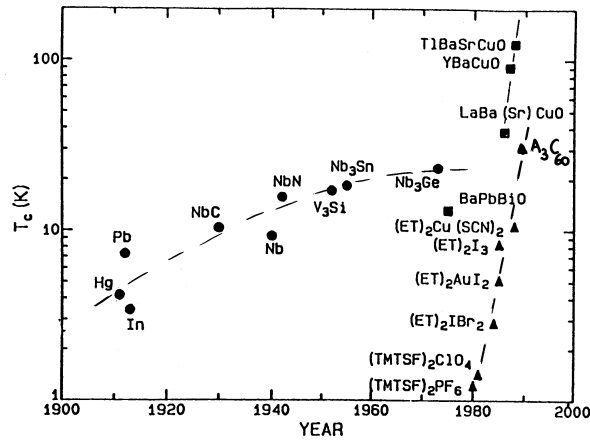


FIG. 10 – Évolution des températures critiques atteintes dans les métaux et alliages métalliques (●), dans les céramiques (□) et dans les organiques (△).

3.2 Principales caractéristiques des supraconducteurs

– Conductivité infinie

Dans un supraconducteur, la résistance devient strictement nulle à la température critique (figure 11). On a ainsi pu donner une limite inférieure au temps d'amortissement d'un courant supraconducteur. Ce temps est d'au moins 100 000 ans!!!

⁴Le franchissement de la température de $70K$ est particulièrement intéressant : au-dessus de cette température le liquide cryogénique utilisé est l'azote liquide, d'un coût bien moindre que celui de l'hélium liquide utilisé à plus basse température.

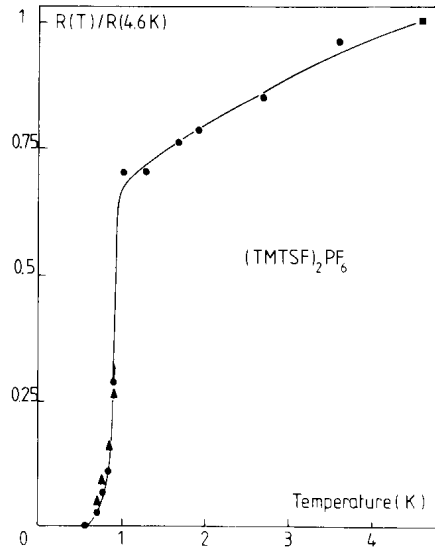


FIG. 11 – Variation de la résistance en fonction de la température dans $(TMTSF)_2PF_6$

– L’effet Meissner

L’effet Meissner est une propriété du supraconducteur aussi essentielle que l’absence de résistance.

Un supraconducteur est refroidi en-dessous de sa température critique T_c , puis il est soumis à un champ magnétique. On constate que le champ ne pénètre pas à l’intérieur de l’échantillon. Ceci peut se comprendre comme une simple conséquence de la résistance nulle de l’échantillon. En effet la loi d’Ohm $j = \sigma E$ implique que le champ électrique soit strictement nul dans l’échantillon. Par conséquent, l’équation de Maxwell

$$\text{rot}\mathbf{E} = -\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}$$

montre que le champ magnétique \mathbf{B} est indépendant du temps : nul initialement, il ne peut donc pénétrer dans l’échantillon.

Plus paradoxale *a priori* est l’expérience suivante (fig. 12) : on applique d’abord le champ magnétique au-dessus de T_c lorsque l’échantillon est encore métallique. Puis on refroidit en-dessous de T_c . On constate que le champ magnétique est expulsé au passage de la température critique ! Cet effet découvert par Meissner et Ochsenfeld en 1933, ne peut certainement pas être compris par l’argument précédent.

– Deux sortes de supraconducteurs

Il existe en fait deux sortes de supraconducteurs.

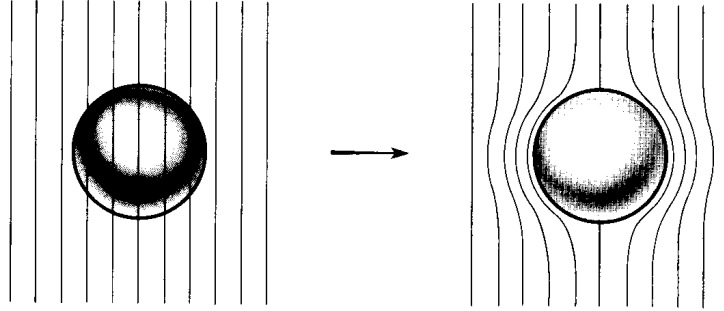


FIG. 12 – *Effet Meissner* : on applique un champ magnétique au-dessus de T_c : le champ pénètre dans l'échantillon. Lorsqu'on refroidit en-dessous de la température critique, le champ est expulsé.

- Dans les **supraconducteurs de type I**, le champ \mathbf{B} est expulsé jusqu'à une valeur maximale appelée champ critique. Il existe donc une aimantation \mathbf{M} induite dans l'échantillon qui s'oppose au champ appliqué \mathbf{B}_a , de sorte que :

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_a + \mu_0 \mathbf{M} = 0 \quad .$$

L'aimantation induite est donc proportionnelle et s'oppose au champ appliqué. On dit que le supraconducteur est un diamagnétique parfait⁵. Au delà d'une valeur critique du champ appliqué, B_{ac} , la supraconductivité disparaît. La figure (13a) montre le comportement d'un supraconducteur de type I.

Dans les supraconducteurs de ce type (la plupart des métaux purs), le champ critique, qu'on a l'habitude de noter $H_c = B_{ac}/\mu_0$, est faible, de l'ordre de quelques centaines de Gauss. Ces supraconducteurs ne sont donc pas adaptés aux applications, comme la fabrication de bobines, où on cherche à créer un champ magnétique important.

- Dans les **supraconducteurs de type II**, le diamagnétisme n'est parfait que jusqu'à un premier champ critique, noté H_{c1} . Au delà, le champ magnétique pénètre partiellement dans l'échantillon, l'effet Meissner est incomplet. Le diamagnétisme est donc partiel mais l'échantillon reste supraconducteur jusqu'à un deuxième champ critique H_{c2} qui est beaucoup plus élevé puisqu'il peut atteindre quelques dizaines de Teslas. La figure (13b) montre le comportement typique d'un supraconducteur de type II. La phase comprise entre H_{c1} et H_{c2} appelée **phase mixte**. La plupart des alliages métalliques, les supraconducteurs à haute température critique, les supraconducteurs organiques sont des supraconducteurs de type II. Les champs critiques sont des fonctions de la

⁵Une substance est diamagnétique lorsque, sous champ magnétique, elle acquiert une aimantation de direction opposée au champ appliqué.

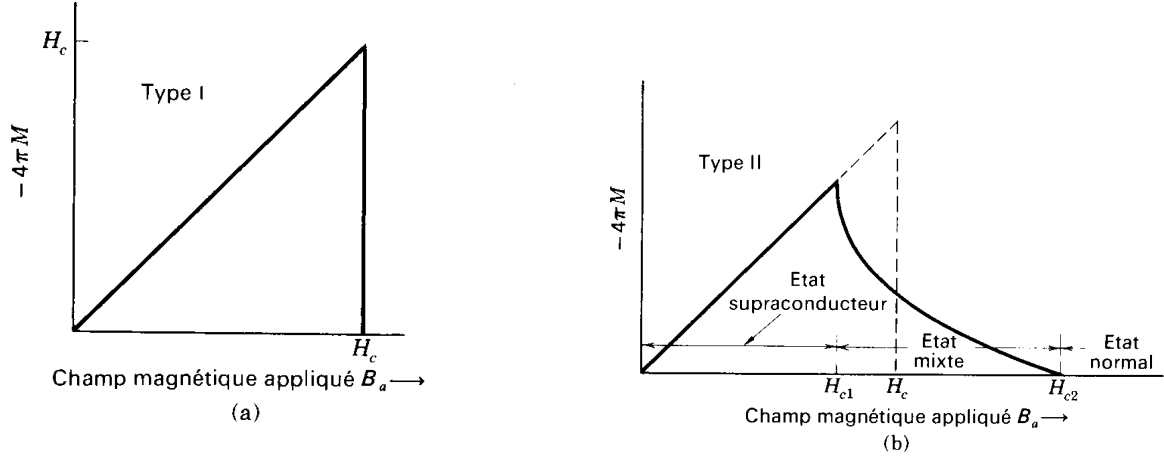


FIG. 13 – Aimantation d'un supraconducteur de type I et de type II.

température. Ils sont maximum à température nulle et s'annulent à la température critique.

– **Chaleur spécifique**

La figure (14] montre la variation en température de la chaleur spécifique d'un échantillon supraconducteur. Elle présente une discontinuité à T_c et elle décroît exponentiellement en-dessous⁶. Un tel comportement activé est la signature de l'existence d'un gap, noté $E_g = 2\Delta$, dans le spectre d'énergie. Ce gap dépend lui-même de la température comme le montre la figure (15). Il s'annule à T_c et à basse température, il sature vers une valeur qui est proportionnelle à la température critique :

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} = 1.76 \tag{6}$$

Ce rapport universel prédit par la théorie BCS est bien observé dans la plupart des supraconducteurs.

⁶On rappelle que dans un métal, la chaleur spécifique d'origine électronique varie linéairement en température (voir cours de MM. Balian ou Brézin).

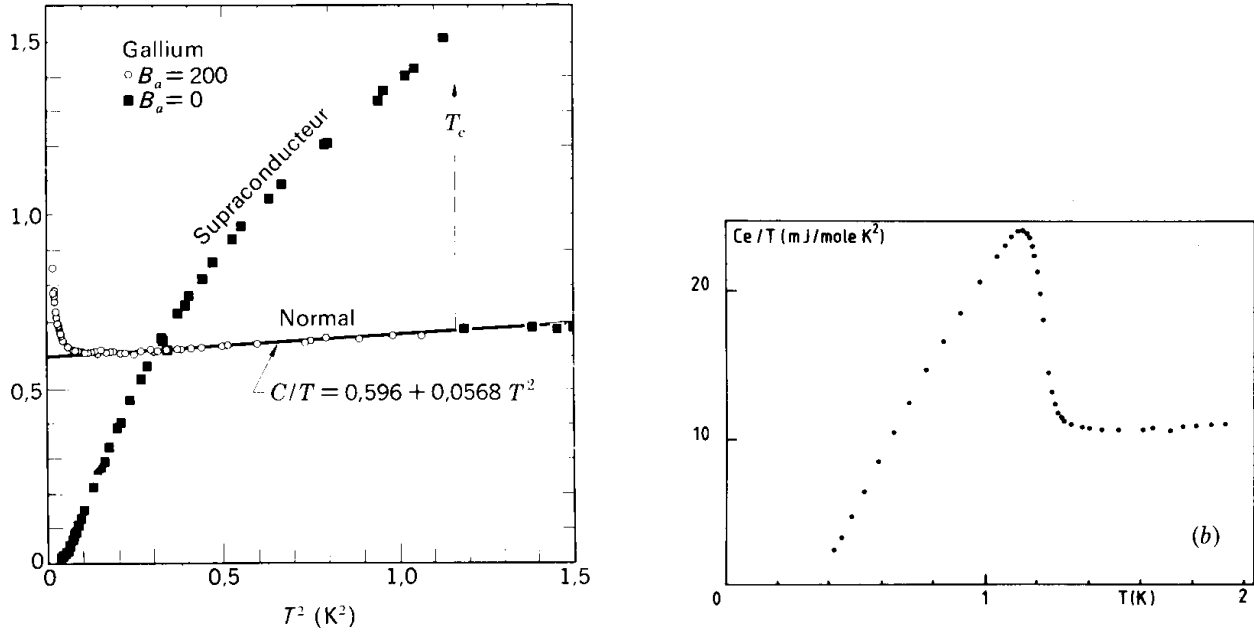


FIG. 14 – Variation en température de la chaleur spécifique d'un supraconducteur, a) Gallium, b) $(TMTSF)_2ClO_4$.

– Effet isotopique

Pour un composé donné, on a pu établir que la température critique dépend de la masse des isotopes. La plupart des comportements peuvent être décrits par la relation :

$$\sqrt{MT_c} = Constante$$

où M est la masse de l'isotope. Cet effet est remarquable car il montre que la supraconductivité n'est pas une propriété purement électronique mais que le réseau atomique joue un rôle essentiel dans le mécanisme microscopique qui est à l'origine de la supraconductivité.

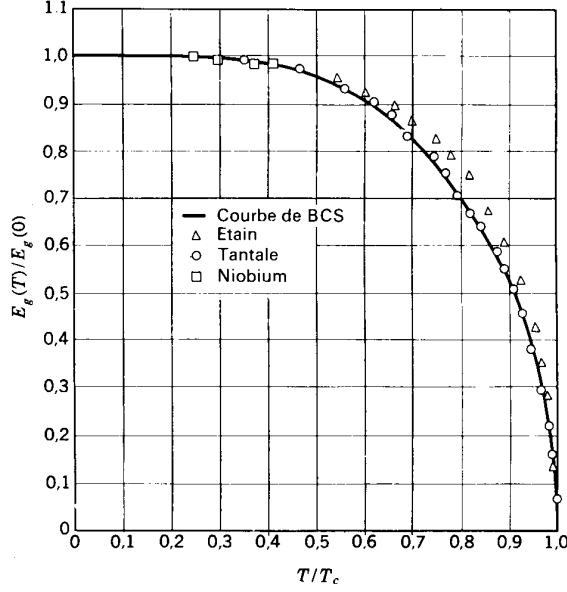


FIG. 15 – Variation du gap $E_g(T)$ avec la température. Le gap à $T = 0K$ est proportionnel à la température critique : $E_g(0) = 3.52k_B T_c$.

3.3 Description phénoménologique : électrodynamique des supraconducteurs

La loi d'Ohm ne permet pas d'expliquer l'effet Meissner. Dans le supraconducteur, elle doit être remplacée par l'équation de London qui relie la densité de courant au potentiel vecteur⁷

$$\text{rot} \mathbf{j} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \mathbf{B} \quad (7)$$

⁷L'équation de London peut être dérivée phénoménologiquement de la façon suivante. On suppose que dans le supraconducteur, une fraction $n_s(T)$ d'électrons porte un supercourant, c'est-à-dire un courant sans dissipation. Cette fraction s'appelle la densité d'électrons supraconducteurs. Ces électrons peuvent être accélérés sans dissipation ($\tau = \infty$) par un champ électrique \mathbf{E} :

$$m \frac{d\mathbf{v}_s}{dt} = -e\mathbf{E} \quad .$$

Ils portent donc un courant :

$$\frac{d\mathbf{j}}{dt} = -en_s \frac{d\mathbf{v}_s}{dt} = n_s \frac{e^2}{m} \mathbf{E} \quad .$$

Comme $\text{rot} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$, ceci implique que

$$\frac{\partial}{\partial t} [\text{rot} \mathbf{j} + n_s \frac{e^2}{m} \mathbf{B}] = 0 \quad ,$$

ce qui est évidemment obéi par n'importe quelle solution stationnaire. Les frères F. et H. London (1935) ont réalisé que la solution plus restrictive :

$$\text{rot} \mathbf{j} + n_s \frac{e^2}{m} \mathbf{B} = 0$$

conduit à l'effet Meissner.

ou, à un gradient près,

$$\boxed{\mathbf{j} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \mathbf{A}} \quad (8)$$

Dans cette équation, λ_L a les dimensions d'une longueur. Elle est reliée à la densité d'électrons supraconducteurs :

$$\lambda_L = \left(\frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \right)^{1/2}$$

Combinée aux équations de Maxwell, l'équation de London permet de décrire l'effet Meissner. En effet, en prenant le rotationnel de cette équation :

$$\text{rot } \mathbf{j} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \text{rot } \mathbf{A} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \mathbf{B}$$

et en combinant avec l'équation de Maxwell

$$\text{rot } \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}$$

on obtient, en prenant le rotationnel de ces deux équations (et $\text{div } \mathbf{B} = 0$) :

$$\text{rot } \text{rot } \mathbf{B} = -\Delta \mathbf{B} = \mu_0 \text{rot } \mathbf{j} = -\frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B}$$

c'est-à-dire :

$$\Delta \mathbf{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B} \quad .$$

Cette équation implique qu'une solution uniforme ne peut pas exister. Le champ décroît exponentiellement au voisinage de la surface de l'échantillon. En effet, l'intégration de cette équation au voisinage d'un plan semi-infini :

$$B(z) = B(0)e^{-z/\lambda_L}$$

montre que le champ est écranté par le courant supraconducteur et ne pénètre que sur une distance λ_L appelée longueur de pénétration de London. De même le courant s'annule sur une épaisseur λ_L :

$$j(z) = j(0)e^{-z/\lambda_L}$$

Il est nul à l'intérieur de l'anneau.

3.4 Aperçu de la description microscopique : la théorie BCS

La supraconductivité résulte d'une interaction *attractive* entre les électrons d'un métal. L'interaction de Coulomb entre deux électrons, s'ils étaient seuls, est bien sûr répulsive. Mais dans un métal, celle-ci est écrantée, "affaiblie" par la présence des autres électrons. Cette interaction répulsive effective relativement faible peut être compensée par une interaction attractive dont l'origine est due à la vibration des atomes du réseau. Très schématiquement, un électron en mouvement interagit avec les atomes du réseau et les déplace légèrement. On dit qu'il polarise le réseau. Un autre électron est sensible à ce déplacement et son mouvement se trouve altéré par le premier électron *via* la polarisation du réseau. L'interaction résultante est *attractive*.

La température critique T_c dépend donc de la polarisabilité du réseau et on peut montrer qu'elle est proportionnelle à la fréquence typique de vibration des atomes $\omega_0 = \sqrt{K/M}$. Comme la raideur K varie peu d'un isotope à l'autre, ceci explique ainsi l'effet isotopique $T_c\sqrt{M} \sim Cte$.

À cause de cette attraction, les électrons forment des paires. L'énergie de liaison de ces paires, appelées **paires de Cooper**, est à l'origine du gap 2Δ dans le spectre électronique. C'est l'énergie qu'il faut fournir pour "casser" les paires de Cooper.

Tant que la température est inférieure à Δ l'état supraconducteur persiste. Lorsque la température devient de l'ordre de l'énergie de liaison, l'agitation thermique brise les paires et le métal redevient normal. Ceci permet de comprendre qualitativement la relation BCS (6) entre $\Delta(0)$ et T_c .

Comment l'absence de résistance est-elle liée à l'existence de ces paires de Cooper ? Dans un métal normal, un courant s'amortit parce que les électrons sont diffusés par leurs chocs sur les impuretés, sur un autre électron ou sur les vibrations du réseau. Lorsqu'ils sont appariés en paires de Cooper, celles-ci peuvent circuler dans le métal car il n'y a pas de mécanisme de diffusion de basse énergie possible. Tout mécanisme de diffusion requiert une énergie supérieure à l'énergie de liaison. D'où la persistance de courants permanents liés au mouvement de ces paires.

Enfin, les paires de Cooper ont une propriété remarquable : ce sont des bosons. Ces bosons sont condensés dans un état quantique macroscopique caractérisé par une fonction d'onde ψ *unique* qui décrit l'ensemble du système. On peut montrer que la densité de probabilité associée à cette fonction d'onde est la densité de paires de Cooper n^* . À température nulle, tous les électrons sont appariés, par conséquent $n^* = n/2$ où n est la densité électronique.

Le fait que l'état supraconducteur soit caractérisé par une fonction d'onde a des conséquences remarquables. L'une des plus spectaculaires est certainement **la quantification du flux**. À cause de la cohérence de phase de la fonction d'onde du supraconducteur, le flux magnétique

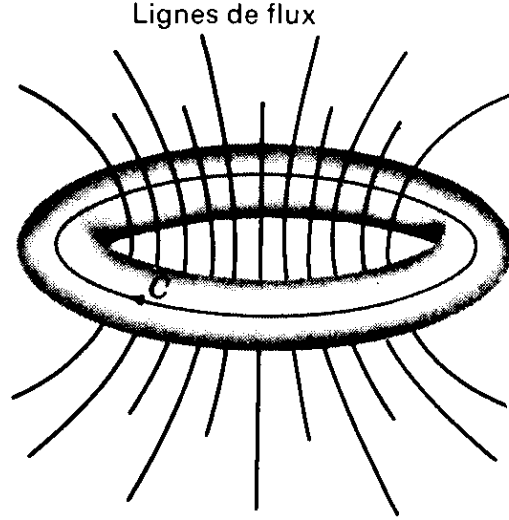


FIG. 16 – Quantification du flux. Le flux créé par l’environnement extérieur au supraconducteur n’est pas quantifié. C’est le supraconducteur qui induit un flux supplémentaire qui s’ajuste de sorte que le flux total soit quantifié.

qui traverse un anneau (figure (16)) ne peut prendre que des valeurs quantifiées, multiples du quantum de flux $\phi_0 = h/2e$.

L’explication de ce phénomène fait intervenir la **cohérence de phase** de la fonction d’onde du supraconducteur : Celui-ci est décrit par une fonction d’onde ψ , caractérisée par une amplitude $\sqrt{n^*}$ et par une phase θ . On suppose que la densité de paires est uniforme. La fonction d’onde s’écrit :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sqrt{n^*} e^{i\theta(\mathbf{r})} .$$

À la variation spatiale de cette fonction d’onde est associé un courant de probabilité qui est donné en mécanique quantique par⁸ :

$$\mathbf{j}_p = \Re\left[\psi^* \frac{\mathbf{P}}{m^*} \psi\right] ,$$

où \Re dénote la partie réelle et $\mathbf{p} = (\hbar/i)\nabla$. En présence d’un champ magnétique, ce courant devient :

$$\mathbf{j}_p = \Re\left[\psi^* \frac{1}{m^*} (\mathbf{p} - 2e\mathbf{A})\psi\right] .$$

C’est le courant porté par des particules, les paires de Cooper, de charge $2e$ et de masse $m^* = 2m$. En remplaçant la fonction d’onde par son expression, on obtient un courant électrique

⁸Voir le cours de mécanique quantique de J.-L. Basdevant, p.69.

$\mathbf{j} = 2e\mathbf{j}_p$:

$$\mathbf{j} = 2e \frac{n^*}{m^*} (\hbar \nabla \theta - 2e \mathbf{A}) \quad .$$

Le rotationnel de cette équation redonne bien l'équation de London (7) si $n^* = n/2$ et $m^* = 2m$. En intégrant cette équation sur un circuit C fermé à l'intérieur de l'anneau, où le courant \mathbf{j} est nul (effet Meissner), on obtient :

$$\oint_C \mathbf{A} d\mathbf{l} = \iint \mathbf{B} d\mathbf{S} = \phi = \frac{\hbar}{2e} \oint \nabla \theta d\mathbf{l} = \frac{\hbar}{2e} (\theta_2 - \theta_1) \quad .$$

La fonction d'onde étant monovaluée, la différence de phase $\theta_2 - \theta_1$ sur un circuit fermé est un multiple de 2π . Par conséquent, le flux à travers l'anneau est quantifié :

$$\phi = N \frac{h}{2e} \quad .$$

3.5 Les supraconducteurs quasi-1D

Dans un article publié en 1964 intitulé "Possibility of synthesizing an organic conductor", W. Little présentait des arguments selon lesquels, dans un conducteur organique, la supraconductivité pourrait apparaître "bien au dessus de la température ambiante". Cet article a certainement joué un rôle moteur dans la recherche ultérieure de la supraconductivité organique qui s'est développé dans les années 1970, jusqu'à la découverte, en 1980, de la supraconductivité dans les sels de Bechgaard.

Little a cherché à concevoir des arrangements moléculaires qui optimisent les critères conditionnant l'apparition de la supraconductivité, le critère principal étant le couplage des électrons à d'autres degrés de liberté. Dans le cas du mécanisme BCS de la supraconductivité, des autres degrés de liberté sont les vibrations du réseau. Ici ce sont les électrons d'un environnement voisin.

Little concevait l'existence de longues molécules formées d'une part d'une longue chaîne conductrice qu'il appelle l'"épine dorsale", et d'autre part de molécules latérales (fig. 17). Par interaction coulombienne, un électron en mouvement dans l'épine dorsale induit un déplacement de charge dans les molécules latérales. Ce déplacement de charge est senti par un autre électron, ce qui induit une interaction effective entre les deux électrons. On le voit, ce mécanisme est très voisin de celui proposé par BCS pour décrire le couplage électron-réseau à l'origine de la supraconductivité traditionnelle. Dans le cas du couplage électron-réseau, les charges déplacées sont lourdes, ce sont les noyaux. Ici ce sont des charges électroniques, beaucoup plus légères dont plus facilement polarisables. Une extrapolation de l'effet isotopique $T_c \propto M^{1/2}$ où on remplacerait la masse M des noyaux par celle des électrons m conduit à des températures très

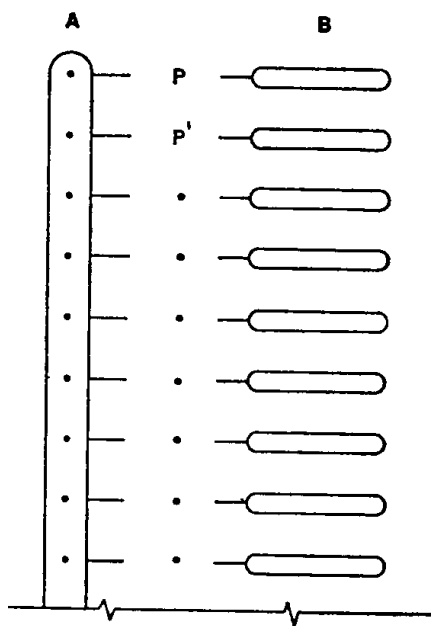


FIG. 17 – *Molécule imaginée par Little.*

élevées, augmentées d'un rapport $(M/m)^{1/2}$ par rapport aux supraconducteurs traditionnels et pouvant atteindre des centaines de Kelvins.

Bien que ce type de polymère imaginé par Little n'ait pas encore été synthétisé, cette proposition a eu un impact très important sur le domaine de recherche des conducteurs organiques.

4 La phase "Onde de Densité de Charge"

En 1955, Rudolf Peierls a montré qu'un métal unidimensionnel devait être instable vis à vis de la formation d'un état isolant. Propriété essentielle des conducteurs quasi-unidimensionnels, la transition de Peierls décrit l'apparition d'un état isolant ou semi-conducteur à basse température. La compréhension de cet état isolant est fondamentale puisqu'il entre en compétition avec la possibilité d'un ordre supraconducteur. Ainsi la figure (18) montre la dépendance en température de la résistance de plusieurs composés quasi-1D qui présentent une brusque augmentation au-dessous d'une température critique. Seul $(TMTSF)_2ClO_4$ devient supraconducteur, vers $1.2K$.

Quelle est l'origine de cette phase isolante et pourquoi apparaît-elle à basse dimension ?

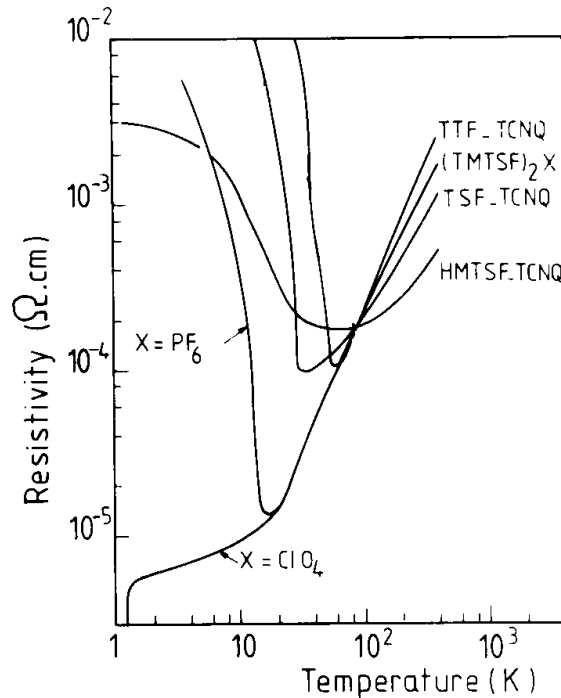


FIG. 18 – Variation de la résistance en fonction de la température dans plusieurs composés quasi-1D. Seul $(TMTSF)_2ClO_4$ est supraconducteur à basse température, de l'ordre de $1.4K$. $(TMTSF)_2PF_6$ subit une transition vers un état ODS à $11K$. TTF – TCNQ, TSF – TCNQ et HMTSF – TCNQ ont une transition de Peierls vers un état ODC à $53K$, $29K$ et $24K$ respectivement.

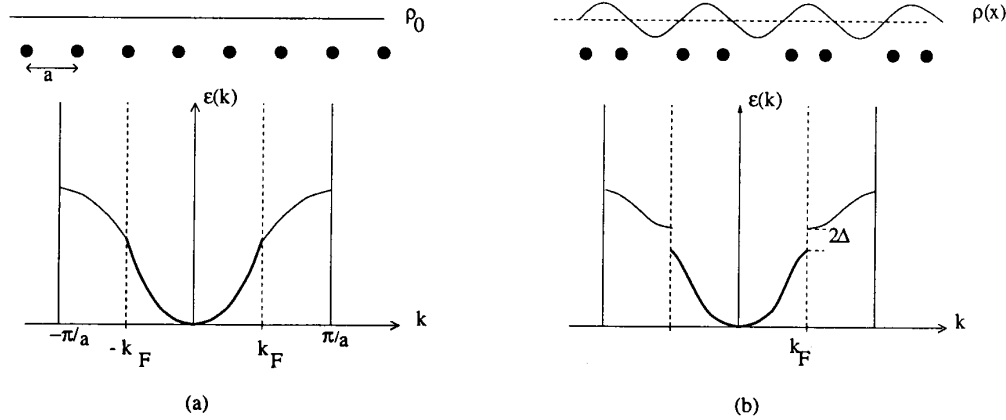


FIG. 19 – *spectre d'un métal en l'absence puis en présence d'une distorsion de réseau de vecteur d'onde $2k_F$.*

4.1 Le mécanisme

On sait que c'est le potentiel périodique du réseau atomique qui est à l'origine de la structure de bande des spectres électroniques et de l'existence de métaux ou d'isolants selon le remplissage de la bande. Le potentiel de période a ouvre des gaps aux vecteurs d'ondes multiples de π/a , figure (19a). Considérons maintenant un métal unidimensionnel dont la bande de conduction est remplie jusqu'à un niveau d'énergie ϵ_F .

Supposons qu'il existe un potentiel extérieur supplémentaire de vecteur d'onde $q = 2k_F$, où k_F est le vecteur d'onde de Fermi. Un gap s'ouvrirait alors *au niveau de Fermi*. L'ouverture de ce gap *abaisserait* l'énergie totale du gaz d'électrons puisque l'énergie des états remplis *diminuerait* alors que celle des états vides *augmenterait*.

D'où peut provenir un tel potentiel extérieur? Du déplacement des atomes du réseau! Envisageons en effet un déplacement modulé des atomes, placés initialement aux noeuds d'un réseau régulier de paramètre a (qui fixe la taille de la zone de Brillouin sur la figure 19a) :

$$x_n = na + 2\delta \cos qna$$

À cause de ce déplacement atomique, le gaz d'électrons "verrait" un potentiel supplémentaire de vecteur d'onde q . Un tel déplacement modulé s'appelle **distorsion périodique de réseau**.

Une telle distorsion est-elle possible? D'un côté le gaz d'électrons *gagne* de l'énergie à ouvrir un gap au niveau de Fermi, figure (19b). De l'autre côté, la distorsion du réseau *coûte* évidemment de l'énergie élastique. Nous allons établir ce bilan énergétique et montrer que si le

gain d'énergie électronique est supérieur au coût d'énergie élastique, il y a formation *spontanée* d'un gap au niveau de Fermi. Le nouvel état est donc isolant. Par ailleurs nous allons voir aussi que la densité électronique n'est plus uniforme mais qu'elle est modulée spatialement avec le vecteur d'onde $2k_F$. Cette modulation s'appelle une **Onde de Densité de Charge** (ODC).

Dans ce qui suit nous allons décrire le mécanisme microscopique de la transition de Peierls et tâcher de comprendre pourquoi :

- Ce mécanisme est favorable à une dimension,
- L'état ODC apparaît à basse température.

Nous allons donc chercher à décrire successivement :

- L'effet d'un potentiel périodique sur le spectre électronique,
- L'abaissement d'énergie électronique,
- Le coût d'énergie élastique,
- La structure de la phase ODC.

4.1.1 Effet d'un potentiel périodique

On étudie l'effet d'un potentiel périodique sinusoïdal sur le gaz d'électrons libres. Pour simplifier, on considère un problème unidimensionnel. Le hamiltonien a la forme :

$$H = H_0 + V_q e^{iqr} + V_{-q} e^{-iqr}$$

H_0 est le terme cinétique. $V_{-q}^* = V_q$ pour que le potentiel soit réel. Ce potentiel V_q couple des états non perturbés dont l'impulsion diffère de q . En effet les seuls éléments de matrice non nuls sont $\langle k \pm q | V | k \rangle = V_{\pm q}$. En perturbation, les nouveaux états et énergies s'écrivent :

$$E_k = \epsilon_k + \frac{|V_q|^2}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} + \frac{|V_{-q}|^2}{\epsilon_k - \epsilon_{k-q}} \quad (9)$$

$$|\psi_k\rangle = |k\rangle + \frac{V_q}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} |k+q\rangle + \frac{V_{-q}}{\epsilon_k - \epsilon_{k-q}} |k-q\rangle \quad (10)$$

Lorsque k est tel que $\epsilon_k = \epsilon_{k\pm q}$, le calcul perturbatif diverge. Pour $\epsilon_k = \epsilon_{k+q}$, par exemple, le potentiel périodique couple essentiellement deux états $|k\rangle$ et $|k+q\rangle$. Les fonctions d'onde perturbées ont la forme

$$|\psi_k\rangle = A_k |k\rangle + B_k |k+q\rangle$$

où les coefficients A_k et B_k satisfont le système 2×2 (lorsqu'il n'y a pas ambiguïté, on supprimera les indices) :

$$\begin{aligned} (\epsilon_k - E_k)A + V_{-q}B &= 0 \\ V_q A + (\epsilon_{k+q} - E_k)B &= 0 \end{aligned} \quad (11)$$

Les nouvelles énergies s'écrivent :

$$E_k = \frac{1}{2}(\epsilon_k + \epsilon_{k+q}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\epsilon_k - \epsilon_{k+q})^2 + 4|V_q|^2} \quad (12)$$

On voit que, lorsque les états $|k\rangle$ et $|k+q\rangle$ sont dégénérés, le potentiel périodique lève la dégénérescence et le spectre présente maintenant une bande interdite ou gap, de largeur $2\Delta = 2|V_q|$ (figure 19b). Loin de $|k| = q/2$, c'est-à-dire lorsque $2|V_q| \ll |\epsilon_k - \epsilon_{k\pm q}|$, on retrouve bien l'expression perturbative (9). Par ailleurs, on remarque que l'énergie ne dépend que du potentiel que par son module $|V_q|$. C'est-à-dire qu'elle ne dépend pas de la phase choisie pour la distorsion. Ceci n'est vrai que pour une distorsion de période incommensurable avec celle du réseau.

4.1.2 Gain d'énergie électronique

Chaque état indexé par l'impulsion k voit son énergie passer de ϵ_k à E_k . La variation totale d'énergie électronique s'obtient en sommant la variation d'énergie de tous les états occupés :

$$E_e = 2 \sum_{-k_F}^{k_F} (E_k - \epsilon_k) = 4 \frac{L}{2\pi} \int_{-k_F}^0 (E_k - \epsilon_k) dk \quad .$$

Le spectre étant symétrique, on n'a intégré que sur la partie gauche du spectre et doublé le résultat. Un deuxième facteur 2 tient compte de la dégénérescence de spin. Le calcul exact de cette intégrale dépend évidemment de la relation de dispersion ϵ_k et est en général impossible. Mais l'abaissement d'énergie des états $|k\rangle$ n'est important qu'au voisinage du niveau de Fermi. Au voisinage de ϵ_F , dans les deux régions de vecteur d'onde $[-k_F - k_c, -k_F + k_c]$ et $[-k_F - k_c, -k_F + k_c]$, on peut linéariser la relation de dispersion

$$\epsilon_k = \hbar v_F(|k| - k_F) + \dots$$

v_F est la vitesse de Fermi. k_c est une coupure au delà de laquelle l'approximation devient mauvaise. Au delà de cette coupure la différence $E_k - \epsilon_k$ est négligeable. k_c est de l'ordre d'une fraction de k_F . L'intégrale précédente se simplifie alors considérablement et devient :

$$E_e = \frac{2L}{\pi} \int_{-k_F}^{-k_F+k_c} [\hbar v_F(k + k_F) - \sqrt{\Delta^2 + \hbar^2 v_F^2 (k + k_F)^2}] dk$$

Le calcul de cette intégrale conduit au résultat : ⁹

$$E_e = -\frac{L}{\hbar\pi v_F} [\epsilon_c \sqrt{\Delta^2 + \epsilon_c^2} + \Delta^2 \ln \frac{\epsilon_c + \sqrt{\Delta^2 + \epsilon_c^2}}{\Delta} - \epsilon_c^2]$$

⁹La primitive de $\sqrt{\Delta^2 + x^2}$ est $\frac{1}{2}x\sqrt{\Delta^2 + x^2} + \frac{\Delta^2}{2} \ln(x + \sqrt{\Delta^2 + x^2})$

où $\epsilon_c = \hbar v_F k_c$ est de l'ordre d'une fraction de ϵ_F . En supposant que $\Delta \ll \epsilon_F$, on trouve finalement :

$$E_e = -\frac{L}{\pi \hbar v_F} \left[\frac{\Delta^2}{2} + \Delta^2 \ln \frac{2\epsilon_c}{\Delta} \right] \quad (13)$$

Il peut sembler gênant que le résultat dépende de la coupure k_c . Nous reviendrons plus tard sur ce point.

4.1.3 Coût d'énergie élastique

Dans l'approximation de petits déplacements atomiques, le réseau peut-être décrit comme une chaîne de ressorts dont l'énergie potentielle totale s'écrit

$$E_r = \sum_n \frac{1}{2} M \omega_0^2 (x_{n+1} - x_n - a)^2$$

M est la masse des atomes. ω_0 est la fréquence propre de vibrations reliée à la rigidité K des liaisons interatomiques : $\omega_0 = \sqrt{K/M}$. Considérons une distorsion au vecteur d'onde q de la forme :

$$x_n = na + 2\delta_q \cos qna$$

l'énergie élastique peut se réécrire, après sommation sur n :

$$E_r = NM\omega_q^2 \delta^2$$

où

$$\omega_q = 2\omega_0 \sin \frac{qa}{2}$$

est la fréquence propre de vibration associée au mode de vibration de vecteur d'onde q .

Il reste à déterminer la relation entre l'amplitude du déplacement δ_q au vecteur d'onde q et l'amplitude du potentiel créé V_q . Le plus naturel est de supposer qu'ils sont proportionnels :

$$\Delta = V_q = \alpha_q \delta_q \quad (14)$$

La constante de proportionnalité α_q s'appelle constante de couplage électron-réseau. Elle indique la force du couplage entre le déplacement des atomes du réseau et l'intensité du potentiel ainsi induit. Le calcul qui suit permet de donner une signification physique à cette constante

de couplage. Pour celà, écrivons de façon tout à fait générale le potentiel de réseau vu par les électrons sous la forme :

$$V_0(x) = \sum_n v(x - na)$$

où $v(x)$ est le potentiel créé par un atome. En présence d'un déplacement modulé du réseau, le potentiel devient :

$$V(x) = \sum_n v(x - na - 2\delta_q \cos qna) = V_0(x) - \sum_n 2\delta_q \cos(qna)\alpha(x - na)$$

On a effectué un développement du potentiel autour de la position d'équilibre des atomes. On a noté $\alpha(x) = \partial v / \partial x$. En introduisant la transformation de Fourier

$$\alpha(x) = \frac{1}{N} \sum_{q'} \alpha_{q'} \cos q'x$$

et en sommant sur n , on trouve finalement que

$$V(x) = V_0(x) - 2\alpha_q \delta_q \cos qx$$

est le potentiel vu par les électrons. Finalement le coût d'énergie élastique peut s'écrire en fonction du gap Δ :

$$E_r = NM\omega_q^2 \frac{\Delta^2}{\alpha_q^2} \quad (15)$$

4.2 La phase Onde de Densité de Charge

4.2.1 $T = 0K$

Le bilan d'énergie totale est donc le suivant :

$$E_T = E_e + E_r = -\frac{L}{\pi\hbar v_F} \left[\frac{\Delta^2}{2} + \Delta^2 \ln \frac{2\epsilon_c}{\Delta} \right] + NM\omega_q^2 \frac{\Delta^2}{\alpha_q^2}$$

On voit que l'énergie totale est toujours abaissée. En minimisant cette énergie, on en déduit la valeur du gap :

$$\Delta = 2\epsilon_c e^{-1/\Lambda} \quad (16)$$

où on a introduit la constante de couplage sans dimension

$$\Lambda = \lambda\rho(\epsilon_F)$$

où $\rho(\epsilon_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi, par direction de spin :

$$\rho(\epsilon_F) = \frac{1}{\pi \hbar v_F}$$

La constante λ décrit le couplage électron-réseau :

$$\lambda = \frac{a\alpha_q^2}{M\omega_q^2}$$

À température nulle et à une dimension, l'apparition d'une distorsion de réseau est donc toujours favorable. L'amplitude de cette distorsion est d'autant plus grande que le gaz d'électrons est couplé au réseau (α_q grand) et que la masse des atomes est faible (réseau facilement polarisable).

Enfin, puisque les nouvelles fonctions d'onde sont de la forme

$$|\psi_k\rangle = A_k|k\rangle + B_k|k+q\rangle$$

où A et B sont solutions des équations couplées (11) :

$$\begin{aligned} A_k^2 &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_k}{E_k}\right) \\ B_k^2 &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_k}{E_k}\right) \end{aligned} \quad ,$$

où $\xi_k = \hbar v_F(|k| - k_F)$. On peut alors montrer que la densité de charge :

$$n(x) = 2 \sum_k |\langle x | \psi_k \rangle|^2$$

est maintenant modulée et qu'elle a la forme :

$$\boxed{n(x) = n_0 + \frac{2\Delta}{\lambda} \cos 2k_F x} \quad (17)$$

L'ouverture d'un gap au niveau de Fermi s'accompagne donc d'une modulation spatiale de la densité de charge. Cette modulation s'appelle une **Onde de Densité de Charge**.

4.2.2 $T \neq 0K$: Thermodynamique de la phase Onde de Densité de Charge

Nous venons de montrer qu'à une dimension, la phase métallique est toujours instable et qu'il se forme une distorsion de réseau accompagnée d'une Onde de Densité de Charge avec

ouverture d'un gap au niveau de Fermi. Cette démonstration a résulté d'un bilan énergétique à température nulle. Que devient l'Onde de Densité de Charge à température T finie? À température nulle le gain d'énergie électronique provient du fait que les états en-dessous du niveau de Fermi sont tous remplis et que ceux situés au-dessus sont vides. Ceci n'est plus vrai à température finie où l'occupation des états est donnée par le facteur de Fermi. Il existe donc maintenant des états vides en dessous de ϵ_F et des états vides au-dessus. On peut donc prévoir que le bilan d'énergie est moins favorable et que la phase Onde de Densité de Charge est déstabilisée. Qualitativement on conçoit que si la température est suffisamment grande devant le gap : $k_B T \gg \Delta$, l'effet du gap est négligeable et on retrouve une phase métallique.

Pour être plus précis, il nous faut maintenant établir un bilan non plus d'énergie mais d'énergie libre à température finie. Le calcul est tout à fait similaire à celui de l'énergie. Ainsi le bilan d'énergie libre totale s'écrit (l'origine des énergies est prise à $\epsilon_F = 0$)¹⁰ :

$$F_T = -k_B T \sum_k [(\ln(1 + e^{-\beta E_k}) - \ln(1 + e^{-\beta \epsilon_k}))] + NM\omega_q^2 \frac{\Delta^2}{\alpha_q^2}$$

En minimisant cette énergie libre par rapport à Δ , on trouve l'équation dite du gap qui donne la valeur du gap $\Delta(T)$ en fonction de la température :

$$\int_0^{\epsilon_c} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\Delta^2 + \epsilon^2}} \tanh \frac{\sqrt{\Delta^2 + \epsilon^2}}{2k_B T} = \frac{1}{\Lambda} \quad (18)$$

La variation $\Delta(T)$ est montrée sur la figure 20.

Le gap est maximal à température nul et s'annule à la température critique T_P , appelée **température de Peierls**. Cette température est donné par le solution de l'équation du gap pour $\Delta = 0$:

$$\int_0^{\epsilon_c} \frac{d\epsilon}{\epsilon} \tanh \frac{\epsilon}{2k_B T_P} = \frac{1}{\Lambda}$$

¹⁰On rappelle que (voir cours de MM. Balian ou Brézin) :

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

où la fonction de partition grand-canonique est donnée par

$$Z_g = \prod_k [1 + e^{-\beta(E_k - \epsilon_F)}]$$

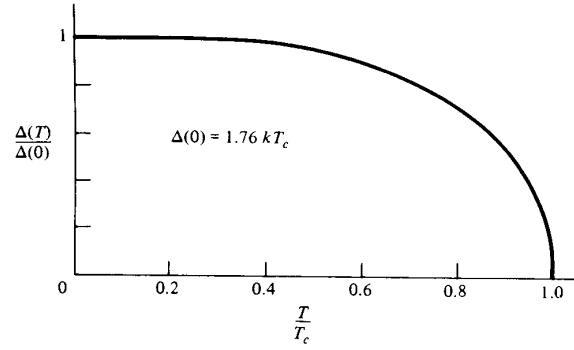


FIG. 20 – variation du gap en fonction de la température

c'est-à-dire : ¹¹

$$k_B T_P = 1.13 \epsilon_c e^{-1/\Lambda} \quad (19)$$

De même que la valeur du gap à température nulle (eq.16), la température de Peierls est proportionnelle à la coupure ϵ_c . Les constantes ϵ_c et λ sont difficiles à déterminer et il est difficile de connaître $\Delta(0)$ ou T_P à partir des paramètres microscopiques. Par contre il existe une relation fondamentale entre ces quantités, leur rapport est universel :

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_P} = 1.76 \quad (20)$$

Ce rapport universel est appelé rapport BCS en référence à la théorie de la supraconductivité dont la thermodynamique est analogue à celle de l'Onde de Densité de Charge.

4.2.3 Quelques mises en évidence expérimentales

- L'ouverture d'un gap au niveau de Fermi implique une forte augmentation de la résistance à la température de Peierls. Cette signature de la transition de phase est présentée pour plusieurs composés sur la figure (18).

¹¹On donne l'intégrale

$$\int_0^y \frac{dx}{x} \tanh \frac{x}{2} = \ln(1.13y)$$

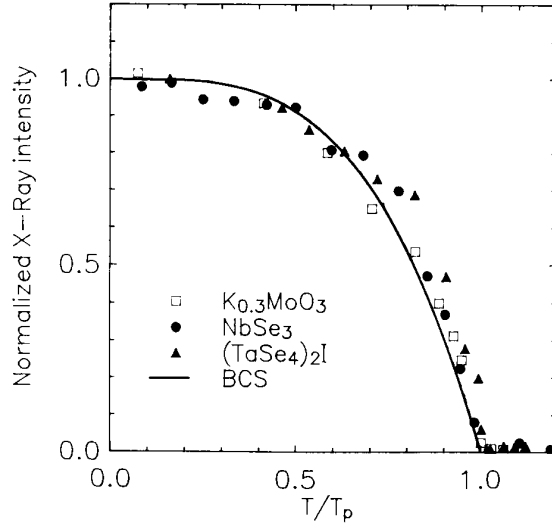


FIG. 21 – Amplitude de la distorsion de réseau mesurée aux rayons X, dans plusieurs composés inorganiques quasi-1D, et comparaison avec la dépendance $\Delta^2(T)$ prévue par la théorie, eq. 18.

- La distorsion périodique du réseau au vecteur d'onde $2k_F$ peut-être mise en évidence par diffraction de rayons X. Le principe de cette méthode est d'observer les taches de diffraction de rayons X renvoyés par la structure. Les ondes réfléchies par les plans cristallins successifs sont en phase lorsqu'est réalisée la condition d'interférence

$$2a \sin \theta = n\lambda$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement, θ l'angle d'incidence et a la distance interatomique. L'observation des taches de diffraction donne ainsi accès à la périodicité a du réseau. En présence d'une distorsion périodique du réseau, de nouvelles réflexions de Bragg apparaissent, correspondant à la périodicité de la nouvelle distorsion. La position des nouvelles taches donne accès au vecteur d'onde $2k_F$ de la modulation. L'intensité de ces taches est proportionnelle au carré de l'amplitude de la modulation (figure 21).

- La modulation de charge de la densité de charge modifie l'environnement électrique vu par les noyaux. Cette modification de l'environnement peut être détecté par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). On a ainsi accès directement à la variation en température de l'amplitude de la modulation de charge qui, selon l'équation (17), est proportionnelle à $\Delta(T)$, fig.(22).
- Dans certains composés, on a pu mettre en évidence directement la modulation de charge par microscopie à effet tunnel.

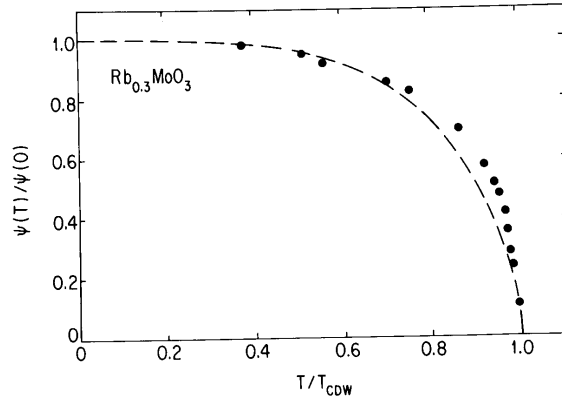


FIG. 22 – *Dépendance en température de l'amplitude de l'Onde de Densité de Charge et comparaison avec la théorie, eq. 18.*

4.3 Effets précurseurs

4.3.1 La susceptibilité de la phase métallique

Sous quelle condition apparaît un état ODC ? Pourquoi cet état est-il caractéristique de l'aspect unidimensionnel ? Ce qui a conduit à un abaissement de l'énergie électronique, c'est l'apparition d'un potentiel périodique dont le vecteur d'onde permet l'ouverture d'un gap précisément au niveau de Fermi. La perturbation doit donc coupler des états situés précisément au niveau de Fermi, ce qui est possible à une dimension par le choix du vecteur d'onde $q = 2k_F$. Qu'en est-il à deux ou trois dimensions ? Dans ce cas, un potentiel de vecteur $2k_F$ ne pourra coupler qu'un petit nombre d'états situés au niveau de Fermi. La construction géométrique très simple de la figure (23) montre que ce n'est plus possible à deux dimensions et que le gap s'ouvrira la plupart du temps au-dessus du niveau de Fermi, ce qui n'est plus favorable énergétiquement.

Si une ODC est stable à 1D mais pas à 2D ou 3D, que dire des cas intermédiaires comme celui qui nous intéresse où la surface de Fermi est ouverte et gondolée ?

On a besoin dans ce cas d'introduire une quantité qui va nous informer sur la stabilité de la phase métallique, sur sa sensibilité à une perturbation extérieure de vecteur d'onde donné. Cette quantité s'appelle **la susceptibilité**. Plus précisément, elle est définie comme la relation entre un potentiel extérieur V_q au vecteur d'onde q et le déplacement de charge induit à ce

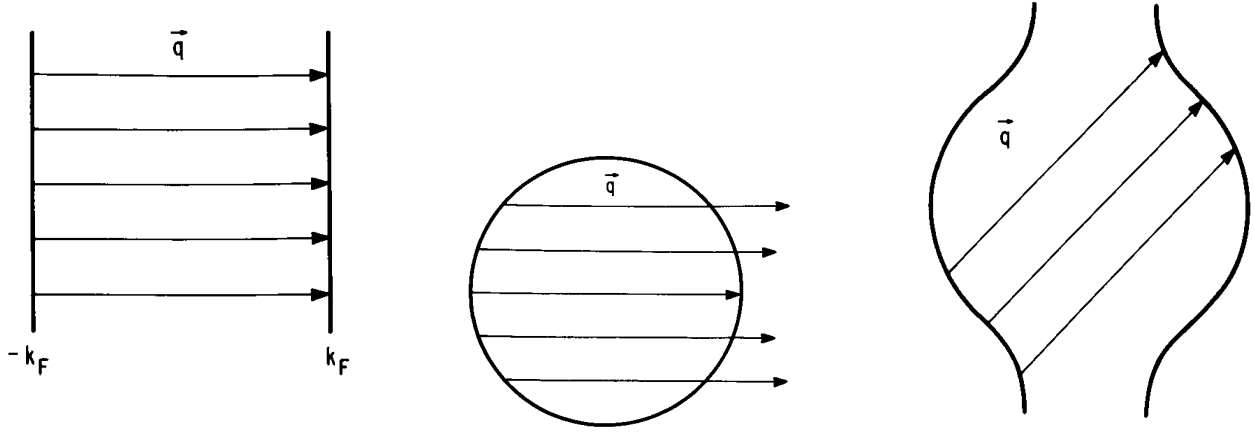


FIG. 23 – Topologie de la surface de Fermi pour des électrons libres a) à une dimension (chaînes découplées), b) à deux dimensions, c) pour des chaînes peu couplées.

même vecteur d'onde $\delta\rho_q$ ¹² :

$$\delta\rho_q = -\chi_0(q)V_q \quad (21)$$

Calculons cette quantité. Rappelons l'expression des fonctions d'ondes perturbées par le potentiel réel $V_q e^{iqx} + V_{-q} e^{-iqx}$:

$$|\psi_k\rangle = |k\rangle + \frac{V_q}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} |k+q\rangle + \frac{V_{-q}}{\epsilon_k - \epsilon_{k-q}} |k-q\rangle$$

La densité de charge $\rho(x)$ est par définition donnée par :

$$\rho(x) = 2 \sum_k |\langle x | \psi_k \rangle|^2 f(\epsilon_k)$$

En remplaçant $|\psi_k\rangle$ par son expression et en limitant le calcul au plus bas ordre en V_q , un calcul très simple montre que la densité de charge induite s'écrit :

$$\delta\rho(x) = \delta\rho_q e^{iqx} + \delta\rho_{-q} e^{-iqx}$$

où (voir appendice 8.3.1)

$$\delta\rho_q = \frac{2}{L} \sum_k \frac{f(\epsilon_k) - f(\epsilon_{k+q})}{\epsilon_{k+q} - \epsilon_k} V_q$$

¹²Cette susceptibilité prise à $q = 0$ n'est autre que la susceptibilité de Pauli.

En généralisant à d dimensions, la susceptibilité $\chi_0(\mathbf{q})$ définie par l'équation (21) s'écrit :

$$\chi_0(\mathbf{q}) = \frac{2}{L^d} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\epsilon_{\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}} \quad (22)$$

Dans le potentiel extérieur $V(x) = V_q e^{iqx} + V_{-q} e^{-iqx}$, l'énergie électronique est abaissée :

$$\Delta E = \frac{1}{2} \int \delta\rho(x) V(x) dx = \frac{1}{2} [\delta\rho_q V_{-q} + \delta\rho_{-q} V_q]$$

c'est-à-dire :

$$\Delta E = -\chi_0(q) |V_q|^2 \quad .$$

L'écriture usuelle de la susceptibilité peut-être réécrite sous une forme moins commune mais plus pratique pour les calculs (voir appendice 8.3.1)

$$\chi_0(q) = \frac{4}{L^d} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\epsilon_{\mathbf{k}})}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}} \quad (23)$$

Le comportement de cette fonction de réponse dépend évidemment de la dimension de l'espace et de la forme de la relation de dispersion. Son calcul est en général difficile. Prenons par exemple des électrons libres

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

Le calcul de χ_0 est simple à température nulle (voir appendice 8.3.2). On trouve à une dimension :

$$\chi_0(q) = \frac{2m}{\pi \hbar^2 q} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right|$$

à 2D

$$\begin{aligned} \chi_0(q) &= \frac{m}{\pi^2 \hbar^2} & \text{si } q < 2k_F \\ &= \frac{m}{\pi^2 \hbar^2} \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{2k_F}{q}\right)^2} \right] & \text{si } q > 2k_F \end{aligned} \quad (24)$$

à 3D

$$\chi_0(q) = \frac{mk_F}{2\pi^2 \hbar^2} \left[1 + \frac{k_F}{q} \left(1 - \frac{q^2}{4k_F^2} \right) \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right] \quad (25)$$

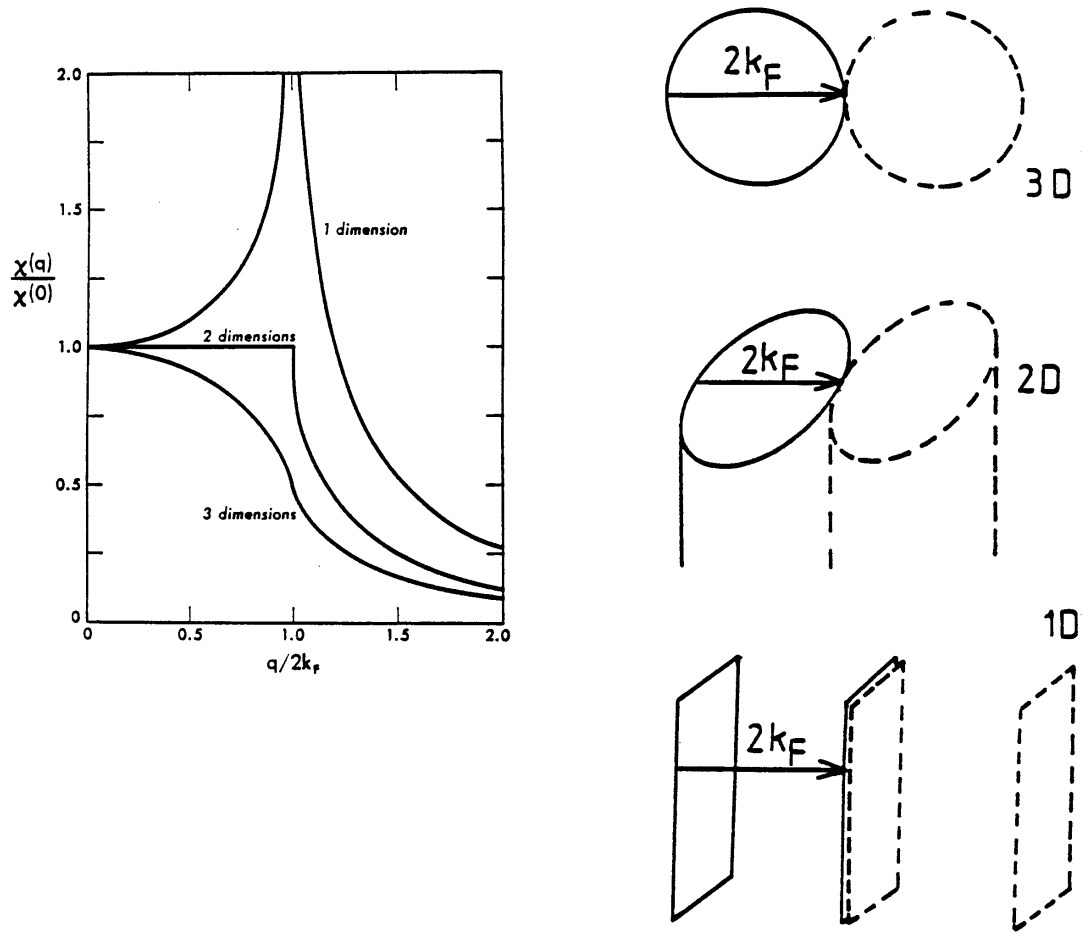


FIG. 24 – Susceptibilité du gaz d'électrons libres à une, deux et trois dimensions

La figure (24) montre la dépendance en q de la susceptibilité à température nulle pour ces trois cas. Dans le cas 1D, la divergence logarithmique à $q = 2k_F$ montre que la phase métallique est **instable** vis à vis de toute perturbation à ce vecteur d'onde. Cette divergence traduit l'apparition spontanée d'une ODC à basse température. Cette sensibilité n'existe pas à deux ou trois dimensions car la susceptibilité ne diverge plus. La raison en est qu'à une dimension, la perturbation couple tous les états situés au niveau de Fermi, alors qu'à 2D elle ne couple que deux lignes de points et seulement deux états à 3D, figs. (23, 24).

Revenons au cas unidimensionnel. À température nulle, la susceptibilité diverge au vecteur d'onde $2k_F$. Que devient ce comportement à température finie? Ce calcul n'est simple que si

on utilise une relation de dispersion linéarisée autour du niveau de Fermi

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_F + \hbar v_F (|k_x| - k_F)$$

jusqu'à une coupure k_c en vecteur d'onde et $\epsilon_c = \hbar v_F k_c$ en énergie. Cette approximation est légitime puisque les états qui contribuent à la divergence de χ_0 sont proches du niveau de Fermi. Le calcul de la susceptibilité n'est simple qu'à $q = 2k_F$. On trouve (appendice 8.3.3) :

$$\chi_0(2k_F, T) = \frac{1}{\pi \hbar v_F} \ln \frac{1.13 \epsilon_c}{k_B T} \quad (26)$$

Cette divergence de la susceptibilité à basse température peut-être mise en évidence au-dessus de la température de Peierls :

4.3.2 Anomalie de Kohn

Au-dessus de T_P , les atomes sont régulièrement espacés et vibrent autour de leur position d'équilibre :

$$x_n = na + u_n \quad .$$

Pour des petits mouvements, $u_n \ll a$, les déplacements sont décrits par l'énergie totale :

$$E = \sum_n \frac{|p_n|^2}{2M} + \sum_n \frac{1}{2} M \omega (u_{n+1} - u_n)^2$$

Rappelons que la décomposition de Fourier permet de découpler l'énergie en contributions de "modes propres" indépendants (voir appendice 9.3) :

$$E = \sum_q \frac{|p_q|^2}{2M} + \sum_q \frac{1}{2} M \omega_q^2 u_q^2$$

dont les fréquences propres sont données par

$$\omega_q = 2\omega_0 \sin \frac{qa}{2} \quad .$$

En présence du gaz d'électrons, l'énergie totale du système réseau + électrons devient

$$E_T = E - L \sum_q \chi_0 \frac{V_q^2}{2}$$

et peut donc se réécrire sous la forme :

$$E = \sum_q \frac{|p_q|^2}{2M} + \sum_q \frac{1}{2} M \Omega_q^2 u_q^2$$

Cette énergie décrit donc un ensemble d'oscillateurs donc les fréquences propres $\Omega_q(T)$ données par

$$\Omega_q^2(T) = \omega_q^2(1 - \lambda\chi_0(q, T)) \quad .$$

ont été renormalisées par le couplage électron-réseau.

Ainsi, en présence de couplage électron-réseau, les fréquences propres des modes de vibration du réseau sont renormalisées par le couplage. Le spectre de fréquences présente un minimum autour du vecteur d'onde $2k_F$ qui est la signature de la divergence de la susceptibilité. Pour désigner ce mode dont la fréquence diminue, on parle de **mode mou** ou d'**anomalie de Kohn**. C'est un effet précurseur de la transition de Peierls. En effet, à la transition, cette fréquence s'annule, ce qui signifie que le mode de vibration au vecteur d'onde $2k_F$ est devenu statique : il y a donc apparition d'une distorsion spontanée de réseau au vecteur d'onde $2k_F$. Cette distorsion apparaît à la température T_p donnée par

$$\Omega_{2k_F}(T_p) = 0 \quad ,$$

c'est-à-dire

$$\boxed{1 - \lambda\chi_0(2k_F, T_p) = 0} \quad , \tag{27}$$

ce qui, compte tenu de l'expression (26), redonne bien l'expression (19) de la température de Peierls. Les fréquences des modes propres de vibration, les phonons, peuvent être déterminées expérimentalement par des mesures de diffraction de neutrons, figure (25).

4.4 Onde de Densité dans un conducteur quasi-unidimensionnel

L'apparition d'une modulation spontanée de la densité de charge ou de spin à une dimension est liée à l'extrême sensibilité du gaz d'électron à une perturbation de vecteur d'onde $2k_F$. Le calcul de la susceptibilité pour un gaz d'électrons libres à deux ou trois dimensions montre qu'une telle onde de densité ne peut pas apparaître¹³.

En pratique on n'a pas à faire à un gaz d'électrons strictement unidimensionnel. Nous avons vu que les sels de Bechgaard par exemple, il existe un couplage entre les "chaines". Dans ce cas la surface de Fermi est intermédiaire entre celle d'un système 1D et celle d'un système 2D.

¹³sauf dans des cas exceptionnels.

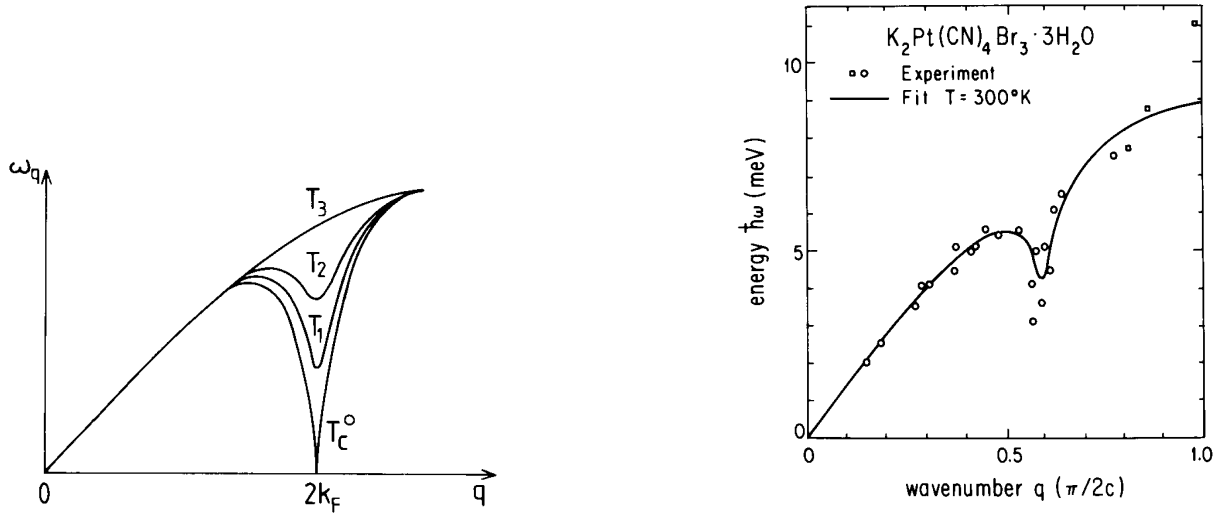


FIG. 25 – Anomalie de Kohn : a) théorie, b) Anomalie de Kohn dans KCP

Pour une relation de dispersion de la forme :

$$\epsilon(\mathbf{k}) = v_F(|k_x| - k_F) + t_{\perp}(k_y)$$

où $t_{\perp}(k_y)$ est une fonction périodique de k_y , la susceptibilité devient :

$$\chi_0(\mathbf{q}) = \frac{1}{\pi b \hbar v_F} \left\langle \ln \frac{2\epsilon_c}{v_F(q_{\parallel} - 2k_F) + t_{\perp}(k_y) + t_{\perp}(k_y + q_{\perp})} \right\rangle ,$$

où $\mathbf{q} = (q_{\parallel}, p_{\perp})$ et $\langle \dots \rangle = \frac{b}{2\pi} \int \dots dk_y$. Lorsque la relation de dispersion est de la forme :

$$t_{\perp}(k_y) = -2t_b \cos k_y b$$

c'est-à-dire lorsque la forme de la surface de Fermi est parfaitement sinusoïdale, la susceptibilité est encore divergente au vecteur d'onde $(2k_F, \pi/b)$. Ceci se comprend bien par un argument géométrique simple : ce vecteur d'onde couple uniquement des états situés au niveau de Fermi, ce qui se traduit par le fait que la nappe gauche de la surface de Fermi translatée par ce vecteur d'onde se superpose exactement sur la nappe droite, voir figs. (23c et 26a). On dit qu'il y a **emboîtement** parfait (**nesting** parfait en anglais) de la surface de Fermi.

Ce nesting parfait est spécifique de la géométrie toute particulière d'une surface de Fermi sinusoïdale. En pratique, la surface de Fermi n'a aucune raison d'être parfaitement sinusoïdale. Ainsi, dès que la relation de dispersion contient une harmonique supplémentaire :

$$t_{\perp}(k_y) = -2t_b \cos k_y b - 2t'_b \cos 2k_y b$$

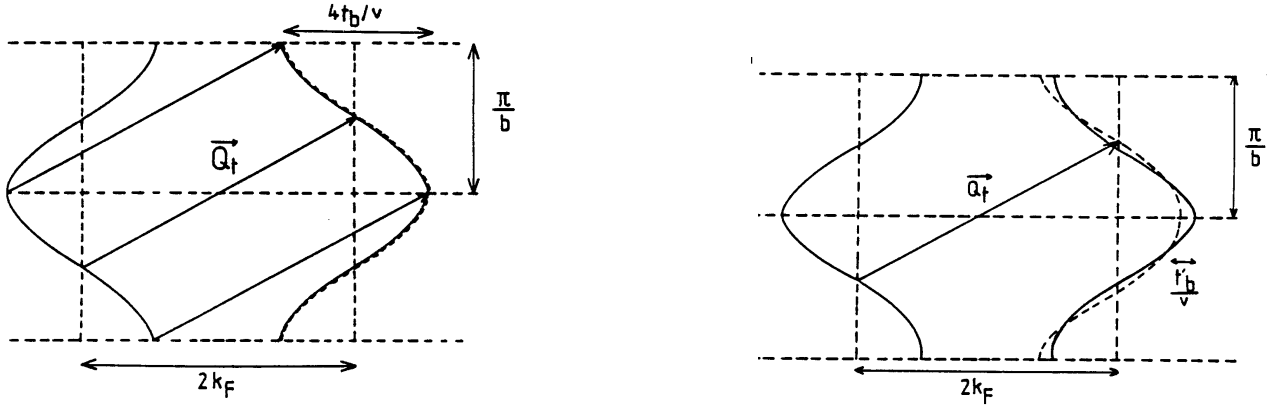


FIG. 26 – a) *Emboîtement parfait de la surface de Fermi au vecteur d'onde $(2k_F, \pi/b)$ lorsque la relation de dispersion est de la forme $t_{\perp}(k_y) = -2t_b \cos k_y b$, b) *Emboîtement imparfait de la surface de Fermi au vecteur d'onde $(2k_F, \pi/b)$ lorsque la relation de dispersion est de la forme $t_{\perp}(k_y) = -2t_b \cos k_y b - 2t'_b \cos 2k_y b$.**

La susceptibilité ne diverge plus¹⁴. Au vecteur d'onde $(2k_F, \pi/b)$, elle est égale à¹⁵ :

$$\chi_0(2k_F, \pi/b) = \frac{1}{\pi b \hbar v_F} \ln \frac{\epsilon_c}{t'_b}$$

On voit donc que l'écart au nesting parfait, décrit dans ce modèle simple par l'échelle d'énergie t'_b , réduit la susceptibilité qui ne diverge plus à $T = 0K$. L'évolution de la température critique $T_P(t'_b)$ en fonction de t'_b est donnée par la solution de l'équation (27) :

$$\chi_0(2k_F, T_P, t'_b) = \frac{1}{\lambda} \quad (28)$$

Cette solution est montrée sur la figure (27).

La phase ODC disparaît complètement lorsque la déviation au nesting parfait t'_b dépasse la valeur critique donnée par :

$$\chi_0(2k_F, 0, t'_b^*) = \frac{1}{\lambda}$$

c'est-à-dire :

$$t'_b^* = \epsilon_c e^{-1/\lambda}$$

Ce résultat permet de comprendre le diagramme de phases typique des conducteurs quasi-unidimensionnels sous pression où une ODC est détruite par l'application d'une pression extérieure.

¹⁴On pourrait vérifier qu'elle ne diverge pour aucun vecteur d'onde.

¹⁵On utilise pour ce calcul, $\langle \ln \cos p \rangle = -\ln 2$.

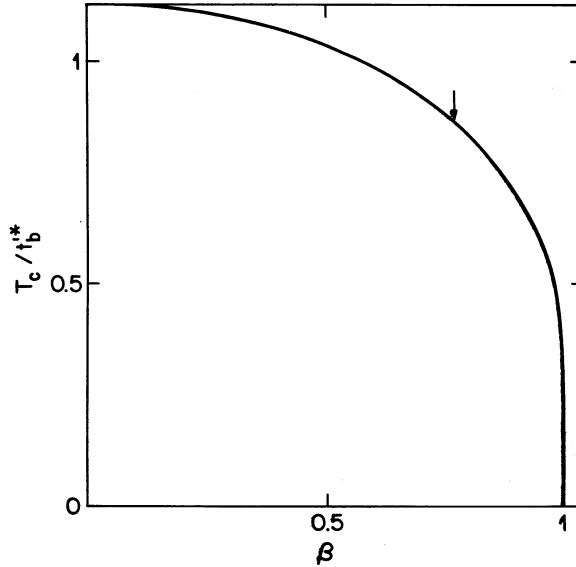


FIG. 27 – Variation de la température de Peierls en fonction de l'écart au nesting parfait.

Le rôle de la pression est de comprimer légèrement l'échantillon, de rapprocher les chaînes conductrices et d'augmenter ainsi le couplage interchaîne. Par conséquent, t_b et t'_b augmentent avec la pression. Ainsi, la pression, en réduisant le nesting de la surface de Fermi, détruit l'onde de densité de charge.

Lorsque le nesting est imparfait, la phase ODC n'est pas tout à fait isolante : on peut montrer que le gap n'est pas ouvert partout au niveau de Fermi et que quelques porteurs libres existent entre le gap et le niveau de Fermi. À $T = 0K$, la densité de ces porteurs est de l'ordre de

$$n_p \sim n \frac{t'_b}{\epsilon_F}$$

où n est la densité électronique dans la phase métallique.

4.5 Glissement des Ondes de Densité de Charge

L'onde de densité de charge est caractérisée par son amplitude et par sa phase par rapport au réseau. Or le bilan énergétique conduisant à la stabilité de l'ODC ne fait pas apparaître la phase de l'ODC. Autrement dit, l'énergie de l'ODC ne dépend pas de sa phase¹⁶. Elle peut donc être déplacée sans coût d'énergie. Comme le déplacement de cette entité induit un courant électrique, on devrait pouvoir engendrer un courant sans coût d'énergie.

¹⁶Ceci est faux dans le cas particulier où l'ODC est commensurable avec le réseau, par exemple dans le cas où la bande est demi-remplie, c'est-à-dire si $2k_F = \pi/a$.

Considérons en effet une ODC dont la phase varie avec le temps :

$$\rho(x, t) = \rho_0 + \rho_1 \cos[2k_F x - \phi(t)]$$

qui est de la forme :

$$\rho(x, t) = \rho_0 + \rho_1 \cos[2k_F(x - v_d t)] \quad .$$

La vitesse de l'ODC est donc reliée à la dépendance temporelle de la phase :

$$v_d = \frac{1}{2k_F} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad .$$

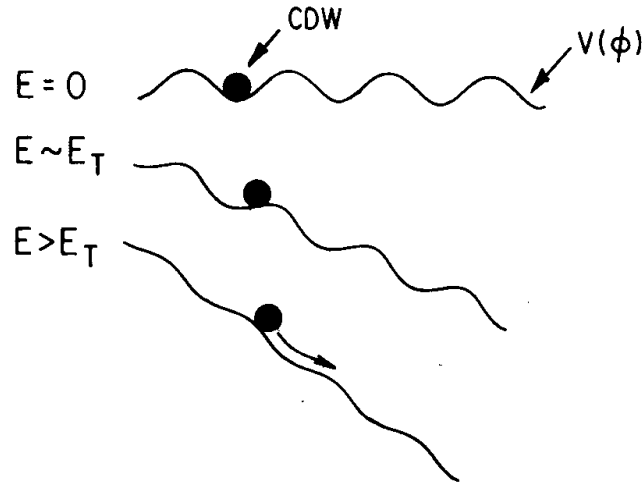


FIG. 28 – Dépiégage d'une onde de densité de charge : l'accrochage d'une ODC sur des impuretés peut être comparé à celui d'une particule sur un potentiel périodique. Le champ électrique introduit un potentiel supplémentaire variant linéairement. En champ nul et en-dessous d'un champ seuil E_T , l'ODC est fixe. Au-delà d'un champ critique, elle est dépiégée.

À cette vitesse de l'ODC est associée une densité de courant

$$j_d = nev_d = \frac{e}{\pi} \frac{\partial \phi}{\partial t}$$

On a utilisé la relation entre le vecteur d'onde $2k_F$ et la densité électronique :

$$n = \frac{1}{\pi} 2k_F$$

En fait l'ODC est très sensible au désordre. En présence d'impuretés, la phase est bloquée par l'accrochage aux impuretés. Une image qualitative très simple de ce couplage est celle d'une tôle ondulée posée sur des obstacles. On peut décrire le mouvement de l'ODC comme une entité

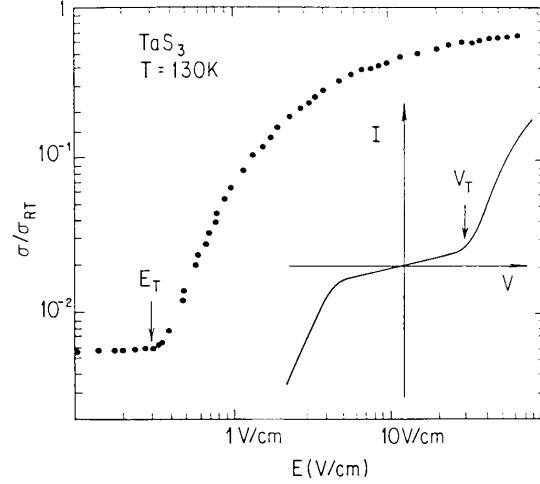


FIG. 29 – Conductivité non-linéaire et caractéristique courant-tension dans la phase Onde de Densité de Charge

rigide (une "particule") soumise d'une part à une force de frottement visqueux et d'autre part au potentiel périodique décrivant le couplage de la "tôle ondulée" aux obstacles :

$$m^* \frac{dv_d}{dt} + m^* \frac{v_d}{\tau} + \kappa \sin \phi = eE \quad (29)$$

où m^* est la masse effective de l'ODC, κ est l'amplitude du couplage aux impuretés.

Si le champ électrique est faible, l'ODC est bloquée et ne peut qu'osciller autour d'une position d'équilibre. Si le champ dépasse une valeur critique E_T donnée par

$$eE_T = \kappa \quad ,$$

l'ODC peut alors être déplacée sur de grandes distances (fig. 28). On dit que l'onde de densité de charge est **dépiégée**. Cette onde dépiégée transporte un courant, ce qui se traduit par une caractéristique courant-tension non-linéaire, fig. (29). En-dessous du champ critique, le courant est faible. Il serait nul si le nesting était parfait. Au-dessus du champ E_c , l'ODC est mise en mouvement et contribue au courant.

5 La phase Onde de Densité de Spin

Jusqu'à présent, on a oublié le spin de l'électron ou plutôt on a simplement pris en compte un facteur 2 lié à la dégénérescence de spin. Implicitement on a donc considéré que la modulation de densité de charge des électrons de spin \uparrow était en phase avec celle des électrons de spin \downarrow .

$$\begin{aligned}\rho_{\uparrow}(x) &= \frac{1}{2}(\rho_0 + \rho_1 \cos(2k_F x + \phi)) \\ \rho_{\downarrow}(x) &= \frac{1}{2}(\rho_0 + \rho_1 \cos(2k_F x + \phi))\end{aligned}$$

Or une modulation de charge coûte de l'énergie électrostatique et si ce coût est trop grand devant le gain d'énergie évalué plus haut, la phase ODC peut être instable.

Une autre situation peut apparaître plus énergétiquement favorable lorsque les deux modulations sont en opposition de phase :

$$\begin{aligned}\rho_{\uparrow}(x) &= \frac{1}{2}(\rho_0 + \rho_1 \cos(2k_F x + \phi)) \\ \rho_{\downarrow}(x) &= \frac{1}{2}(\rho_0 - \rho_1 \cos(2k_F x + \phi))\end{aligned}$$

Ainsi la charge totale $\rho(x) = \rho_{\uparrow}(x) - \rho_{\downarrow}(x)$ est uniforme et l'aimantation $M(x) = \frac{\hbar}{2}\sigma(x)$ est modulée : On parle alors d'**Onde de Densité de Spin**

$$\sigma(x) = \rho_{\uparrow}(x) - \rho_{\downarrow}(x) = \rho_1 \cos(2k_F x + \phi)$$

Un onde de densité de spin (ODS) est favorisée par l'interaction coulombienne et ne s'accompagne pas forcément d'une distorsion du réseau. Les ODS sont observées dans la plupart des sels de Bechgaard.

Dans les ODS, la présence d'un champ interne dû à la modulation de spin peut être détectée par une mesure RMN. Cette méthode permet de sonder les variations spatiales de champ magnétique local. On peut ainsi mesurer directement l'amplitude de la modulation de spin. La figure (30) montre l'évolution en température de cette amplitude mesurée par de telles méthodes.

La physique des ODS présente de nombreuses similarités avec celle des ODC : thermodynamique, effet du couplage interchaînes, diagramme de phases, couplage aux impuretés et transport non-linéaire. Par contre la formation de l'ODS n'est pas accompagnée de distorsion périodique du réseau¹⁷.

¹⁷Une très faible modulation a en fait été observée très récemment dans $(TMTSF)_2PF_6$.

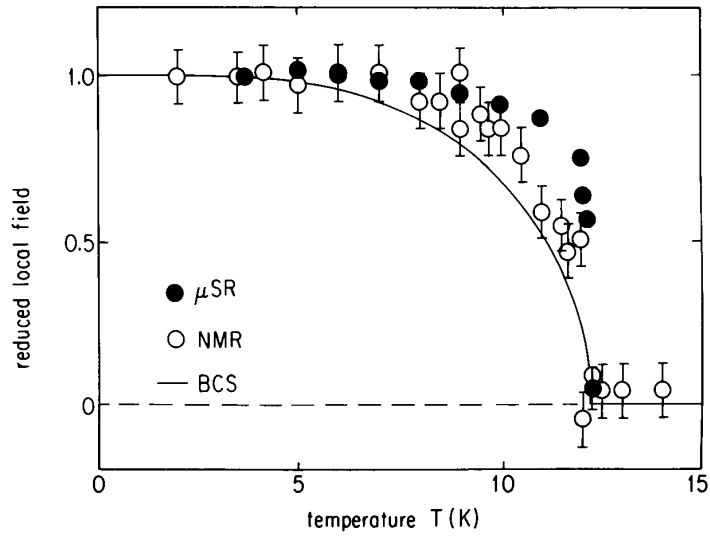


FIG. 30 – Variation de l'amplitude de l'ODS avec la température.

6 Absence de phase ordonnée à une dimension

L'ordre Onde de Densité de Charge, l'ordre supraconducteur sont décrits par un paramètre d'ordre, de façon tout à fait analogue à un composé ferromagnétique. Le paramètre d'ordre est une quantité qui est non nulle dans la phase ordonnée et qui s'annule à la température critique. Pour un composé ferromagnétique, le paramètre d'ordre est l'aimantation. Pour une phase Onde de Densité de Charge, c'est un paramètre d'ordre plus compliqué, la densité de charge, qui est caractérisé par une amplitude et une phase. Et nous avons appris que c'est aussi le cas du supraconducteur. Un argument très simple montre qu'un tel ordre ne peut pas en fait exister à une dimension. Autrement dit, il n'existe pas d'ordre Onde de Densité de Charge, pas d'ordre supraconducteur à une dimension.

Pour comprendre cela, supposons d'abord qu'un tel ordre unidimensionnel existe. Il peut être représenté par un paramètre d'ordre M , c'est-à-dire un paramètre qui est non nul dans la phase ordonnée et qui s'annule dans la phase haute température. C'est, par exemple, l'aimantation d'un système de spins en interactions, la modulation de charge ou de spin d'une onde de densité ou la fonction d'onde macroscopique d'un supraconducteur. À température nulle, la phase est ordonnée et le paramètre d'ordre est donc constant dans l'échantillon $M = M_0$. À température finie T , la création d'un défaut, par exemple le retournement de l'aimantation en un point donné de la chaîne, coûte une énergie libre

$$\Delta\mathcal{F} = J - k_B T \ln N$$

J est le coût d'énergie du à la création du défaut. Comme le nombre de façons de placer ce défaut sur le système unidimensionnel est égal au nombre de sites N , l'entropie varie comme $\ln N$. On voit donc qu'il est énergétiquement favorable de créer des défauts dans un système macroscopique dès que la température est finie. Il y a donc prolifération spontanée de défauts et la phase ordonnée est instable. Il n'y a donc pas d'ordre possible à une dimension. ¹⁸.

¹⁸Il est intéressant de reprendre le même argument à deux dimensions sur un réseau carré par exemple. Dans ce cas un défaut constitue en une boucle carrée de longueur L qui sépare deux régions de paramètre de signe contraire. L'énergie de ce défaut est proportionnel à sa longueur L , $\Delta\mathcal{E} = JL$. Le nombre de façons de créer ce défaut est de l'ordre de $L^2 \times 3^L$. En effet, à chaque noeud du réseau le défaut peut se diriger dans 3 directions possibles. Le facteur L^2 est le nombre de façons de placer le défaut. L'entropie de ce défaut varie donc comme $L \ln 3$ et l'énergie libre d'un tel défaut de longueur L est donc :

$$\Delta\mathcal{F} = L(J - k_B T \ln 3) \quad .$$

Il existe donc une température critique finie donnée dans cette estimation simple par $k_B T_C = J \ln 3$, en-dessous

Comment la phase onde de densité de charge ou la phase supraconductrice peuvent donc elles être stables à basse température ? grâce au couplage entre les chaînes. L'onde de densité de charge est donc une propriété caractéristique d'un gaz d'électrons unidimensionnel mais elle ne peut exister que dans un conducteur **quasi-unidimensionnel**¹⁹.

de laquelle les défauts ont une énergie libre positive. Il existe donc une phase ordonnée à basse température et une transition de phase à température finie.

¹⁹En réalité, la stabilisation d'un ordre à température finie est plus compliquée et peut dépendre de la nature du paramètre d'ordre. Elle est différente si le paramètre d'ordre ne peut prendre que des valeurs discrètes (comme dans le cas d'un ferromagnétique où les moments ne prendraient que deux valeurs \uparrow et \downarrow) ou des valeurs continues (comme une ODC ou un supraconducteur où le paramètre d'ordre est un vecteur à deux dimensions, caractérisé par une amplitude et une phase).

7 Conclusions

Il est maintenant intéressant de revenir au diagramme de phases de la figure (31) déjà présenté dans l'introduction. C'est le diagramme de phases du sel de Bechgaard $(TMTSF)_2PF_6$. Il est commun à plusieurs sels de Bechgaard. C'est aussi un diagramme typique des composés à onde de densité de charge.

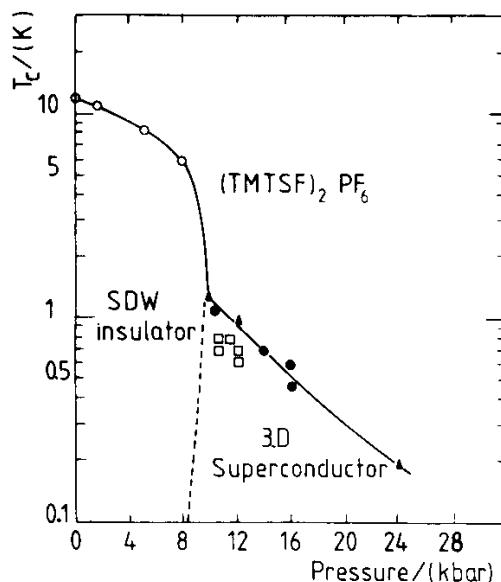


FIG. 31 – Diagramme de phase d'un conducteur quasi-1D typique, le $(TMTSF)_2PF_6$ ($SDW = Spin Density Wave = Onde de Densité de Spin = ODS$).

- Tout d'abord, il existe bien une phase ordonnée à basse température. Comme on vient de le voir, cette phase ne pourrait exister à une dimension. Elle est stabilisée grâce au couplage entre chaînes 1D. Des mesures, de chaleur spécifique par exemple, montrent néanmoins des déviations au comportement BCS et attribuables aux fluctuations unidimensionnelles discutées qualitativement dans le chapitre précédent.
- Cette phase ordonnée est une phase Onde de Densité de Spin. C'est que la formation d'une ODC coûterait trop d'énergie coulombienne. On peut en déduire que les interactions électron-électron doivent jouer ici un rôle important.
- Sous pression, l'ODS est progressivement détruite. Nous avons compris que cette destruction est due à la dégradation progressive du nesting de la surface de Fermi.

– Lorsque l'ODS disparaît, la phase supraconductrice est stabilisée à basse température.

Dans cette description des conducteurs quasi-unidimensionnels, nous avons laissé de côté plusieurs aspects importants, en particulier l'effet des interactions électron-électron. Elles jouent un rôle important, par exemple pour comprendre la proximité des phases ODs et supraconductrices dans le diagramme de phases (Fig.31). Et la compréhension du rôle joué par les interactions dans les systèmes uni- ou quasi-unidimensionnels est actuellement un des problèmes majeurs de la Physique des Solides.

Lectures

Cours de Physique Statistique, E. Brézin, École Polytechnique

Physique Statistique, R. Balian, École Polytechnique

Physique des Électrons dans les Solides, H. Alloul, École Polytechnique

Physique des Semiconducteurs, B. Sapoval et C. Hermann, École Polytechnique

Physique de l'État Solide, C. Kittel, Dunod

Solid State Physics, N. Ashcroft and D. Mermin, Saunders College

Principles of the Theory of Solids, J.M. Ziman, Cambridge University Press

Density Waves in Solids, G. Grüner, Frontiers in Physics, Addison-Wesley

8 Exercices et appendices

8.1 Densité d'états d'électrons libres à d dimensions.

La densité d'états en énergie $\rho(\epsilon)$ est définie telle que $\rho(\epsilon)d\epsilon$ soit le nombre d'états dont l'énergie est comprise entre ϵ et $\epsilon + d\epsilon$. La connaissance de cette quantité pour le gaz d'électrons permet le calcul de quantités thermodynamiques en remplaçant des sommes discrètes sur des états λ par des sommes continues. Ainsi, pour une fonction φ quelconque :

$$\sum_{\lambda} \varphi(\epsilon_{\lambda}) \rightarrow \int \varphi(\epsilon)\rho(\epsilon)d\epsilon \quad .$$

1- Calculer la densité d'états pour un gaz d'électrons libres à d dimensions. Montrer qu'elle varie comme :

$$\rho(\epsilon) \propto \epsilon^{\frac{d}{2}-1}$$

2 - On considère un gaz d'électrons à une dimension dont la relation de dispersion est donnée par :

$$\epsilon(k) = -2t_a \cos ka$$

Calculer la densité d'états et comparer avec le gaz d'électrons libres à une dimension. Montrer que la densité d'états au niveau de Fermi s'écrit, pour une direction de spin :

$$\rho(\epsilon_F) = \frac{1}{\pi\hbar v_F}$$

3 - Montrer que pour un gaz d'électrons quasi-unidimensionnel, la densité d'états devient :

$$\rho(\epsilon_F) = \frac{1}{\pi bc\hbar v_F}$$

où b et c sont les distances entre chaînes unidimensionnelles dans les deux directions perpendiculaires.

4 - Écrire le vecteur d'onde de Fermi en fonction de la densité électronique.

8.2 Surfaces de Fermi fermées et ouvertes

On considère des électrons se propageant sur un réseau périodique rectangulaire à deux dimensions. Leur spectre est décrit par une relation de dispersion de liaisons fortes :

$$\epsilon(\mathbf{k}) = -2t_a \cos k_x a - 2t_b \cos k_y b$$

1 - Tracer l'allure des trajectoires iso-énergie dans l'espace réciproque. Montrer que lorsque $t_b < t_a$, il existe des trajectoires fermées et des trajectoires ouvertes.

2 - On considère le cas $t_b \ll t_a$. Montrer que, pour certains remplissages, on peut linéariser la relation de dispersion et qu'en première approximation, elle peut s'écrire sous la forme :

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_F + \hbar v_F (|k_x| - k_F) - 2t_b \cos k_y b$$

Quelle particularité présente alors la surface de Fermi ? Pour quel remplissage cette approximation est-elle la meilleure ?

3 - Montrer qu'une approximation plus raffinée conduit à une relation de dispersion de la forme :

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_F + \hbar v_F (|k_x| - k_F) - 2t_b \cos k_y b - 2t'_b \cos 2k_y b \quad .$$

Donner l'expression de t'_b .

8.3 Susceptibilité

8.3.1 Expression générale de la susceptibilité

On cherche à calculer la modification de la densité de charge induite par un potentiel périodique sinusoïdal. Pour simplifier, on considère un problème unidimensionnel. Le hamiltonien a la forme :

$$H = H_0 + V_q e^{iqr} + V_{-q} e^{-iqr}$$

H_0 est le hamiltonien non perturbé. $V_{-q}^* = V_q$ pour que le potentiel soit réel. La densité de charge est donnée par :

$$\rho(x) = 2 \sum_k |\psi_k(x)|^2 f(\epsilon_k) = 2 \sum_k |\langle x | \psi_k \rangle|^2 f(\epsilon_k) \quad .$$

En utilisant l'expression (10) des fonctions d'onde perturbées, on en déduit :

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \left[e^{ikx} + \frac{V_q}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} e^{i(k+q)x} + \frac{V_{-q}}{\epsilon_k - \epsilon_{k-q}} e^{i(k-q)x} \right]$$

La densité de charge s'écrit :

$$\rho(x) = \frac{2}{L} \sum_k f(\epsilon_k) \left[1 + \frac{V_q}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} e^{iqx} + \frac{V_q}{\epsilon_k - \epsilon_{k-q}} e^{iqx} + \frac{V_{-q}}{\epsilon_k - \epsilon_{k-q}} e^{i(k-q)x} + \frac{V_{-q}}{\epsilon_k - \epsilon_{k-q}} e^{i(k+q)x} \right]$$

ou

$$\rho(x) = \rho_0 + \delta\rho(x)$$

avec

$$\delta\rho(x) = \frac{2}{L} \sum_k f(\epsilon_k) \left[\frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} + \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k-q}} \right] [V_q e^{iqx} + V_{-q} e^{-iqx}]$$

En changeant k en $k + q$ dans la seconde somme sur k , on trouve que la composante $\delta\rho(q)$ de la modulation induite de charge est donnée par

$$\delta\rho(q) = \frac{2}{L} \sum_k \frac{f(\epsilon_k) - f(\epsilon_{k+q})}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} V_q$$

ce qui définit la susceptibilité $\chi_0(q)$:

$$\chi_0(\mathbf{q}) = \frac{2}{L^d} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\epsilon_{\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}} \quad (30)$$

En changeant \mathbf{k} en $-\mathbf{k}$ dans la seconde somme sur \mathbf{k} , et en utilisant la parité de $\epsilon_{\mathbf{k}}$, on peut mettre aussi la susceptibilité sous la forme :

$$\chi_0(q) = \frac{4}{L^d} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\epsilon_{\mathbf{k}})}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}} \quad (31)$$

8.3.2 Susceptibilité à $T = 0$ d'un gaz d'électrons libres à d dimensions

À température nulle, l'expression (31) se réduit à une intégrale sur les états remplis :

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\epsilon_{\mathbf{k}}) \rightarrow \frac{L^d}{(2\pi)^d} \int_{|\mathbf{k}| < k_F} d^d k \quad .$$

– À une dimension, l'intégrale bornée de $-k_F$ à $+k_F$ donne :

$$\chi_0(q) = \frac{2m}{\pi \hbar^2 q} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right|$$

- À deux dimensions, $d^2k = kdkd\theta$. L'intégrale angulaire, effectuée en premier, est de la forme :

$$\int_0^\pi \frac{d\theta}{1 + a \cos \theta} = \frac{\pi}{\sqrt{1 - a^2}}$$

si $a^2 < 1$. Cette intégrale est nulle si $a^2 > 1$. Après intégration sur k , on en déduit l'expression (24).

- À trois dimensions, $d^3k = 2\pi k^2 dk \sin \theta d\theta$. L'intégrale angulaire conduit à une deuxième intégrale sur k , de la forme :

$$\int x \ln(a + bx) = \frac{1}{2} \left(x^2 - \frac{a^2}{b^2} \right) \ln \frac{a + bx}{a - bx} + \frac{a}{b} x \quad ,$$

ce qui conduit au résultat (25).

8.3.3 Susceptibilité à 1D et $T \neq 0K$

L'expression (31) à une dimension devient :

$$\chi_0(q, T) = \frac{4}{L} \frac{L}{2\pi} \int \frac{f(\epsilon_k)}{\epsilon_{k+q} - \epsilon_k} dk$$

La relation de dispersion est linéarisée et si $q > 0$ l'intégrale ne porte que sur les états k voisins de $-k_F$. Dans ce cas,

$$\epsilon_k = -\hbar v_F(k + k_F) \quad \epsilon_{k+q} = \hbar v_F(k + q - k_F)$$

La susceptibilité s'écrit :

$$\chi_0(q, T) = \frac{1}{\pi \hbar v_F} \int_{-k_F - k_c}^{-k_F + k_c} \frac{1}{e^{-\hbar v_F(k + k_F)/k_B T} + 1} \frac{dk}{k + q/2}$$

ou, en posant $x = \hbar v_F(k + k_F)/k_B T$, l'intégrale se calcule facilement pour $q = 2k_F$:

$$\chi_0(2k_F, T) = \frac{1}{\pi \hbar v_F} \int_{-\epsilon_c/k_B T}^{\epsilon_c/k_B T} \frac{1}{e^{-x} + 1} \frac{dx}{x} = \frac{1}{\pi \hbar v_F} \int_0^{\epsilon_c/k_B T} \tanh \frac{x}{2} \frac{dx}{x}$$

Finalement²⁰ :

$$\chi_0(2k_F, T) = \frac{1}{\pi \hbar v_F} \ln \left[1.13 \frac{\epsilon_c}{k_B T} \right]$$

²⁰On donne l'intégrale

$$\int_0^y \frac{dx}{x} \tanh \frac{x}{2} = \ln(1.13y)$$

9 Rappels

9.1 Rappels élémentaires sur la théorie des perturbations

On considère un Hamiltonien H_0 dont les valeurs propres ϵ_k et vecteurs propres $|k\rangle$ sont connus. On applique une perturbation V et on souhaite connaître le spectre E_k de $H = H_0 + V$. Les solutions de H , $|\psi_k\rangle$ peuvent être écrites sur la base de H_0 :

$$|\psi_k\rangle = \sum_{k'} c_{kk'} |k'\rangle$$

Si le potentiel V est faible, on cherche une solution proche de la solution non perturbée, c'est-à-dire :

$$|\psi_k\rangle = |k\rangle + \sum_{k' \neq k} c_{kk'} |k'\rangle$$

où $c_{kk'} \ll 1$. L'équation de Schrödinger $H|\psi_k\rangle = E_k|\psi_k\rangle$ s'écrit alors :

$$\epsilon_k |k\rangle + V|k\rangle + \sum_{k' \neq k} \epsilon_k c_{kk'} |k'\rangle + \sum_{k' \neq k} c_{kk'} V|k'\rangle = E_k |k\rangle + \sum_{k' \neq k} c_{kk'} E_k |k'\rangle$$

En projetant cette équation sur l'état $|k\rangle$ d'une part :

$$\epsilon_k + \langle k|V|k\rangle + \sum_{k' \neq k} c_{kk'} \langle k|V|k'\rangle = E_k$$

et sur un état $|k''\rangle$ d'autre part :

$$\epsilon_{k''} c_{kk''} + \langle k''|V|k\rangle + \sum_{k' \neq k} c_{kk'} \langle k''|V|k'\rangle = c_{kk''} E_k$$

On obtient à l'ordre le plus bas en V :

$$E_k^{(1)} = \epsilon_k + \langle k|V|k\rangle$$

$$c_{kk''}^{(1)} = \frac{\langle k''|V|k\rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k''}}$$

et à l'ordre suivant :

$$E_k^{(2)} = \epsilon_k + \langle k|V|k\rangle + \sum_{k' \neq k} c_{kk'}^{(1)} \langle k|V|k'\rangle$$

On retiendra le résultat du calcul perturbatif de $|\psi_k\rangle$ au premier ordre en V et celui de E_k au second ordre en V :

$$\begin{aligned}
 E_k &= \epsilon_k + \langle k|V|k\rangle + \sum_{k' \neq k} \frac{|\langle k'|V|k\rangle|^2}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} \\
 |\psi_k\rangle &= |k\rangle + \sum_{k' \neq k} \frac{\langle k'|V|k\rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} |k'\rangle
 \end{aligned}$$

9.2 Théorème de Bloch

On considère une particule dans un potentiel périodique $V(x)$ de période a . Les fonctions propres $\psi(x)$ vérifient la propriété :

$$\phi(x + na) = \psi(x)e^{ikna} \quad . \quad (32)$$

En effet, puisque le potentiel est périodique, $\psi(x)$ et $\psi(x + na)$ sont fonctions propres associées au même état. Elles sont donc égales à un facteur de phase près :

$$\phi(x + na) = \psi(x)e^{iC(na)} \quad .$$

Le facteur de phase satisfait la condition $C(na + n'a) = C(na) + C(n'a)$. C'est donc une fonction linéaire de n , $C(n) = kna$, ce qui prouve la propriété (32).

On en déduit que les fonctions propres peuvent s'écrire :

$$\psi_k(x) = e^{ikx}u_k(x) \quad ,$$

où $u_k(x)$ est une fonction périodique de période a .

9.3 Les phonons

1 - le Modèle d'Einstein

Les vibrations atomiques d'un cristal peuvent être modélisées en supposant que chaque atome situé au noeud d'un réseau subit une force de rappel qui tend à le ramener vers sa position d'équilibre, indépendamment de la position des autres atomes (modèle d'Einstein). Ces vibrations, si elles restent de faible amplitude sont décrites par N oscillateurs harmoniques à trois degrés de liberté, identiques et indépendants.

On considère donc tout d'abord *un* oscillateur harmonique à une dimension de pulsation ω en équilibre à la température T .

a - Rappeler l'expression des niveaux d'énergie et leur dégénérescence ?

b - Calculer la fonction de partition z_c .

c - Calculer l'énergie moyenne $\langle u \rangle$ de l'oscillateur et sa capacité calorifique.

d - En déduire la capacité calorifique du cristal en fonction de la température. Discuter les limites haute et basse température.

2 - Le Modèle de Debye

Le modèle d'Einstein ne rend compte que partiellement du comportement de la chaleur spécifique d'un solide cristallin. Ce modèle suppose que les N atomes du solide constituent $3N$ oscillateurs quantiques *indépendants, de même fréquence*. Ce modèle permet de reproduire le comportement de la capacité calorifique à haute température et de comprendre qualitativement pourquoi elle décroît à basse température. Mais il ne décrit pas le comportement en loi de puissance observé à basse température.

Dans cet exercice, on corrige le modèle d'Einstein en prenant en compte l'interaction qui existe entre les atomes d'un solide et qui a pour effet de coupler leurs oscillations et donc d'élargir le spectre en fréquence de ces oscillations. On note $g(\omega)d\omega$ le nombre d'oscillateurs ayant une fréquence comprise entre ω et $\omega + d\omega$.

a - Montrer que la capacité calorifique s'écrit maintenant :

$$C = k \int_0^\infty \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2 \sinh(\frac{\beta \hbar \omega}{2})} \right)^2 g(\omega) d\omega. \quad (33)$$

b - Montrer qu'à haute température, la capacité calorifique est donnée par la loi de Dulong et Petit, quelle que soit la distribution des fréquences $g(\omega)$. Le comportement à basse température dépend de la fonction $g(\omega)$ que l'on cherche maintenant à déterminer avec un modèle microscopique simple, du à Debye (1912).

c - On considère un cristal à une dimension. On suppose qu'entre deux atomes voisins de masse M et distants de a , il s'exerce une force élastique $f_{ij} = \alpha |X_i - X_j|$, X_i et X_j étant les positions des atomes i et j . Pour de petits déplacements $u_n \ll a$ des atomes autour de leur position d'équilibre, l'énergie du système s'écrit :

$$E = \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega_0^2 (u_{n+1} - u_n)^2 \quad (34)$$

Le mouvement d'un atome est donc couplé à ces voisins. On cherche d'abord à déterminer les fréquences propres de cette chaîne d'atomes. Montrer que si les mouvements sont décomposés

en "modes" :

$$u_n(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q>0} Q_q(t) \sin(qna) ,$$

alors l'énergie totale se réécrit :

$$E = \sum_q \frac{P_q^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega(q)^2 Q_q^2$$

Montrer que la fréquence $\omega(q)$ de ces nouveaux oscillateurs s'écrit :

$$\omega(q) = 2\omega_0 \sin\left(\frac{qa}{2}\right)$$

Dans la limite de grandes longueurs d'onde, cette relation de dispersion est linéaire :

$$\omega(q) = cq$$

où $c = \omega_0 a$ est la vitesse du son dans le solide.

d - Plus généralement on suppose que dans un solide tridimensionnel, les vibrations atomiques sont caractérisées par trois polarisations, une longitudinale et deux transversales. On suppose aussi que les vitesses c associées à ces vibrations sont égales. Le cristal est maintenant caractérisés par $3N$ oscillateurs harmoniques de fréquences $\omega = c|\vec{q}|$. Quelles sont les valeurs possibles de \vec{q} dans un solide cubique de côté L . Quel est le nombre total $n(\omega)$ de fréquence inférieure à une fréquence ω donnée? En déduire le nombre $g(\omega)d\omega$ d'oscillateurs ayant une fréquence comprise entre ω et $\omega + d\omega$.

e - Montrer que, à trois dimensions, le modèle de Debye prédit une capacité calorifique en T^3 à basse température.

10 Problèmes

10.1 Problème de Contrôle 1997

Étude de la transition

Métal - Onde de Densité de Charge

La transition Métal - Onde de Densité de Charge est une transition de phase dite du second ordre, c'est-à-dire pour laquelle l'entropie (dérivée première de l'énergie libre) est continue mais la chaleur spécifique (dérivée seconde de l'énergie libre) est discontinue (on oppose les transitions du second ordre à celles du premier ordre pour lesquelles l'entropie est discontinue). Dans ce problème, on cherche à calculer la discontinuité de la chaleur spécifique à la transition. À cette fin, on décrira aussi la variation en température de l'énergie libre et celle du gap de l'onde de densité de charge (ODC), au voisinage de la température critique T_c . Le modèle est celui d'une chaîne unidimensionnelle.

1 - On rappelle l'expression de l'énergie libre de la phase ODC à toute température et par unité de longueur :

$$F = -2 \frac{k_B T}{L} \sum_k \ln[1 + e^{-\beta E_k}] + \frac{\Delta^2}{\lambda} \quad . \quad (35)$$

$\beta = 1/(k_B T)$. Le premier terme est d'origine électronique (le facteur 2 tient compte du spin), le second représente le coût d'énergie élastique de la distortion du réseau. L est la longueur du système et λ est un paramètre qui décrit le couplage électron-réseau. On rappelle que le spectre électronique dans la phase ODC est donné par (l'origine des énergies est prise au niveau de Fermi) :

$$E_k = +\sqrt{\hbar^2 v_F^2 (|k| - k_F)^2 + \Delta^2} \quad \text{si } |k| > k_F$$

$$E_k = -\sqrt{\hbar^2 v_F^2 (|k| - k_F)^2 + \Delta^2} \quad \text{si } |k| < k_F$$

v_F est la vitesse de Fermi. Le spectre est défini dans les intervalles $k \in [-k_F - k_c, -k_F + k_c]$ et $k \in [k_F - k_c, k_F + k_c]$ où k_F est le vecteur de Fermi et k_c est une coupure, de l'ordre d'une fraction de k_F . 2Δ est la largeur de la bande interdite (gap).

Par un changement de variable approprié, montrer que l'énergie libre peut se réécrire :

$$F = -4k_B T \rho(\epsilon_F) \int_0^{\epsilon_c} \ln[2 \cosh(\frac{\beta E(\epsilon)}{2})] d\epsilon + \frac{\Delta^2}{\lambda} \quad , \quad (36)$$

où $\rho(\epsilon_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi, *par direction de spin* et où

$$E(\epsilon) = \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2} \quad . \quad (37)$$

ϵ_c est une énergie de coupure dont on donnera l'expression. On suppose dans la suite du problème que le paramètre d'interaction λ est petit et tel que $\lambda\rho(\epsilon_F) \ll 1$ (limite de couplage faible).

2 - Pour décrire le voisinage de la température critique, où le paramètre d'ordre Δ est petit, on effectue un développement limité de l'énergie libre F en puissances de Δ^2 :

$$F(T, \Delta) = F_n(T) + A(T)\Delta^2 + \frac{B(T)}{2}\Delta^4 + \dots \quad (38)$$

où $A(T)$ et $B(T)$ sont les dérivées première et seconde de F par rapport à Δ^2 .

$$A(T) = \left. \frac{\partial F}{\partial(\Delta^2)} \right|_{\Delta=0}$$

$$B(T) = \left. \frac{\partial^2 F}{(\partial\Delta^2)^2} \right|_{\Delta=0}$$

$F_n(T)$ est l'énergie libre de la phase métallique.

Calculer la fonction $A(T)$. Montrer que $A(T)$ s'annule pour une température T_c dont on donnera l'expression. Vérifier que $k_B T_c \ll \epsilon_c$.

3 - Montrer que, au voisinage de T_c , le coefficient $A(T)$ varie linéairement et peut s'écrire :

$$A(T) = \rho(\epsilon_F) \frac{T - T_c}{T_c} \quad . \quad (39)$$

4 - Calculer le coefficient $B(T)$ du terme d'ordre 4. Montrer que, au voisinage immédiat de T_c , il est pratiquement indépendant de la température et s'écrit

$$B(T_c) = \frac{7\zeta(3)}{8\pi^2} \frac{\rho(\epsilon_F)}{k_B^2 T_c^2} \quad . \quad (40)$$

5 - Tracer $F(T, \Delta)$ en fonction de Δ pour $T > T_c$ et $T < T_c$. Commenter. En conclure que T_c est la température critique qui sépare les phases métalliques et ODC.

6 - En minimisant $F(T, \Delta)$ par rapport à Δ , déduire la variation en température du paramètre d'ordre $\Delta(T)$.

7 - En déduire la variation en température de l'énergie libre $F(T)$ ainsi minimisée, au voisinage de la température critique.

8 - Calculer le saut de chaleur spécifique $C(T_c) - C_n(T_c)$ à la transition. On rappelle que

$$C(T) = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad .$$

$C_n(T)$ est la chaleur spécifique de la phase métallique.

9 - On rappelle que dans la phase métallique, la chaleur spécifique d'origine électronique $C_n(T)$ varie linéairement avec la température :

$$C_n(T) = \frac{2\pi^2}{3} \rho(\epsilon_F) k_B^2 T \quad .$$

En déduire la valeur du saut relatif de chaleur spécifique :

$$\frac{C(T_c) - C_n(T_c)}{C_n(T_c)} \quad .$$

Commenter.

On donne les deux intégrales suivantes :

$$\int_0^y \frac{\tanh x}{x} dx = \ln \frac{4\gamma}{\pi} y = \ln 2,26 y \quad \text{pour } y \gg 1$$

et

$$\int_0^\infty \left(\frac{\tanh x}{x^3} - \frac{1}{x^2 \cosh^2 x} \right) dx = \frac{7\zeta(3)}{\pi^2}$$

où γ est la constante d'Euler $\gamma \sim 1,78$ et ζ est la fonction zeta de Riemann, $\zeta(3) \sim 1,20$.

CORRIGÉ

1 - On remplace la somme discrète sur les vecteurs d'onde par une intégrale : à une dimension, pour une fonction $f(k)$:

$$\frac{1}{L} \sum_k f(k) = \frac{1}{2\pi} \int f(k) dk$$

Le spectre est symétrique et l'intégrale sur les $k > 0$ est égale à l'intégrale sur les $k < 0$. Par conséquent la partie électronique de l'énergie libre F_e est égale à :

$$F_e = -\frac{2}{\pi} k_B T \int_{k>0} \ln(1 + e^{-\beta E_k}) dk$$

On effectue le changement de variable $\epsilon = \hbar v_F(k - k_F)$ et on note $E(\epsilon) = \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}$. L'intégrale contient deux parties, selon que $k > k_F$ ou $k < k_F$:

$$F_e = -\frac{2}{\pi \hbar v_F} k_B T \left(\int_0^{\epsilon_c} \ln(1 + e^{-\beta E(\epsilon)}) d\epsilon + \int_{-\epsilon_c}^0 \ln(1 + e^{+\beta E(\epsilon)}) d\epsilon \right)$$

La coupure ϵ_c est égale à $\hbar v_F k_c$. Après un changement de variable $\epsilon \rightarrow -\epsilon$ dans la seconde intégrale, on obtient :

$$F_e = -\frac{4}{\pi \hbar v_F} k_B T \int_0^{\epsilon_c} \ln \left(2 \cosh \left[\frac{\beta E(\epsilon)}{2} \right] \right) d\epsilon$$

L'énergie libre totale est obtenue en rajoutant la contribution élastique Δ^2/λ . Par ailleurs, $1/(\pi \hbar v_F)$ est la densité d'états par direction de spin pour le gaz unidimensionnel. Ceci se retrouve très rapidement en écrivant que, *pour une direction de spin* :

$$\rho(\epsilon) d\epsilon = \frac{L}{2\pi} dk = \frac{L}{2\pi} 2d|k|$$

et que près du niveau de Fermi,

$$\frac{d\epsilon}{d|k|} = \hbar v_F \quad .$$

2 - On cherche à développer l'énergie libre lorsque Δ est petit. Le coefficient du terme en Δ^2 est :

$$\frac{\partial F}{\partial(\Delta^2)} = \frac{\partial E}{\partial(\Delta^2)} \frac{\partial F}{\partial E}$$

et donc :

$$\frac{\partial F}{\partial(\Delta^2)} = -\rho(\epsilon_F) \int_0^{\epsilon_c} \tanh(\beta E/2) \frac{d\epsilon}{E} + \frac{1}{\lambda}$$

En prenant cette fonction en $\Delta = 0$, on obtient

$$A(T) = -\rho(\epsilon_F) \int_0^{\epsilon_c} \tanh(\beta\epsilon/2) \frac{d\epsilon}{\epsilon} + \frac{1}{\lambda} = -\rho(\epsilon_F) \int_0^{\beta\epsilon_c/2} \tanh x \frac{dx}{x} + \frac{1}{\lambda}$$

Si $\beta\epsilon_c \gg 1$, l'intégrale est donnée et conduit à :

$$A(T) = -\rho(\epsilon_F) \ln \left(\frac{2\gamma}{\pi} \frac{\epsilon_c}{k_B T} \right) + \frac{1}{\lambda} \quad .$$

$A(T)$ s'annule à la température T_c donnée par :

$$k_B T_c = \frac{2\gamma}{\pi} \epsilon_c e^{-1/[\lambda\rho(\epsilon_F)]} = 1.13\epsilon_c e^{-1/[\lambda\rho(\epsilon_F)]}$$

$k_B T_c$ est bien inférieur à ϵ_c , puisque $\lambda\rho(\epsilon_F) \ll 1$.

3 - On développe $A(T)$ au voisinage de T_c :

$$A(T) = -\rho(\epsilon_F) \ln\left[\frac{1.13\epsilon_c}{k_B T_c (1 + \frac{T-T_c}{T_c})}\right] + \frac{1}{\lambda} = -\rho(\epsilon_F) \ln\left[\frac{1.13\epsilon_c}{k_B T_c}\right] + \rho(\epsilon_F) \frac{T-T_c}{T_c} + \frac{1}{\lambda}$$

et donc

$$A(T) = \rho(\epsilon_F) \frac{T-T_c}{T_c}$$

4 -

$$B(T) = -\rho(\epsilon_F) \int_0^{\epsilon_c} \frac{\partial E}{\partial(\Delta^2)} \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\tanh \beta E/2}{E} \right) d\epsilon = -\rho(\epsilon_F) \int_0^{\epsilon_c} \frac{1}{2E^3} \left[\frac{\beta E}{2 \cosh^2 \frac{\beta E}{2}} - \tanh \frac{\beta E}{2} \right] d\epsilon$$

Cette quantité doit être prise pour $\Delta = 0$ et c'est-à-dire $E = \epsilon$. Le changement de variable $x = \beta\epsilon/2$ conduit à

$$B(T) = \rho(\epsilon_F) \frac{\beta^2}{8} \int_0^{\beta\epsilon_c/2} \left(\frac{\tanh x}{x^3} - \frac{1}{x^2 \cosh^2 x} \right) dx$$

La borne supérieure de l'intégrale $\beta\epsilon_c/2$, est grande devant 1 car la température critique est bien inférieure à la coupure ϵ_c . L'intégrale converge en $+\infty$ et est donnée dans le texte. On en déduit :

$$B(T) = \frac{7\zeta(3)}{8\pi^2} \frac{\rho(\epsilon_F)}{k_B^2 T^2} \quad .$$

Au voisinage immédiat de T_c , cette fonction varie peu et est remplacée par

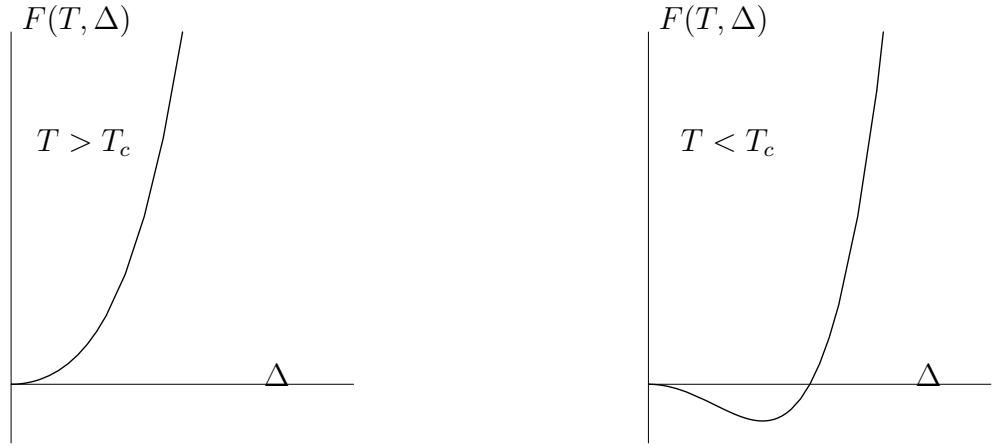
$$B(T_c) = \frac{7\zeta(3)}{8\pi^2} \frac{\rho(\epsilon_F)}{k_B^2 T_c^2} \quad .$$

5 - Pour $T > T_c$, $A(T)$ est positif et la fonction $F(T, \Delta)$ est minimale en $\Delta = 0$, ce qui correspond à la phase métallique sans gap. Lorsque T devient inférieure à T_c , la solution qui minimise l'énergie libre correspond à un gap Δ non nul. T_c est donc la température critique d'apparition de la phase ODC.

$$\begin{aligned} T > T_c &\rightarrow \Delta = 0 \\ T < T_c &\rightarrow \Delta \neq 0 \end{aligned}$$

6 - La valeur de $\Delta(T)$ est donnée par la minimisation de l'énergie libre par rapport à Δ . On trouve :

$$\Delta^2(T) = -\frac{A(T)}{B(T)} \sim -\frac{A(T)}{B(T_c)}$$



c'est-à-dire :

$$\Delta(T) = \sqrt{\frac{8\pi^2}{7\zeta(3)}} k_B T_c \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/2} = 3,07 k_B T_c \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/2}$$

7 - En reportant l'expression de $\Delta(T)$ dans l'expression de l'énergie libre, il vient :

$$F(T) = F_n(T) - \frac{A^2(T)}{B(T_c)} \quad ,$$

c'est-à-dire :

$$F(T) = F_n(T) - \frac{4\pi^2}{7\zeta(3)} \rho(\epsilon_F) k_B^2 (T - T_c)^2$$

L'énergie libre varie de façon quadratique au voisinage de T_c . La variation d'entropie est donc nulle à T_c (transition du second ordre).

8 - La chaleur spécifique de la phase ODC est obtenue par dérivation de l'énergie libre :

$$C(T) = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = C_n(T) + \frac{8\pi^2}{7\zeta(3)} \rho(\epsilon_F) k_B^2 T \quad .$$

La dépendance en température de la chaleur spécifique de la phase normale est par ailleurs connue. On en déduit ainsi que :

$$\frac{C(T_c) - C_n(T_c)}{C_n(T_c)} = \frac{12}{7\zeta(3)} \simeq 1,43 \quad .$$

Ce saut relatif de chaleur spécifique est universel. Il ne dépend d'aucun paramètre microscopique. Le même saut universel de chaleur spécifique est observé à la transition métal-supraconducteur. En fait la thermodynamique de l'Onde de Densité de Charge est identique à celle du supraconducteur.

10.2 Problème de Contrôle 1998

Dynamique d'une Onde de Densité de Charge

On considère un réseau de période a et une phase "Onde de Densité de Charge" au vecteur d'onde $2k_F$. La densité électronique s'écrit :

$$n(x) = n_0 + n_1 \cos(2k_F x - \phi)$$

Lorsque le vecteur d'onde $2k_F$ est incommensurable avec $2\pi/a$, l'énergie de l'Onde de Densité ne dépend pas de sa phase ϕ . L'onde est alors libre de glisser et sa vitesse v est reliée à la variation temporelle de la phase :

$$v = \frac{1}{2k_F} \frac{d\phi}{dt} \quad (41)$$

À cette vitesse est associée une densité de courant :

$$j = n_0 e v \quad (42)$$

En présence d'impuretés, l'onde peut s'accrocher à ces impuretés et son énergie devient alors une fonction périodique de la phase. Si l'onde est indéformable, ce qui est supposé ici, l'équation de son mouvement est formellement équivalente à celle d'une particule classique dans un potentiel périodique :

$$m^* \frac{dv}{dt} + m^* \frac{v}{\tau} + \kappa \sin \phi = eE \quad (43)$$

m^* est la masse effective de l'Onde de Densité de Charge. Le second terme décrit un frottement visqueux dans le champ des impuretés, le troisième est le couplage périodique à ces impuretés. On cherche à décrire le mouvement de l'onde dans un champ électrique extérieur E . On décrit successivement les cas d'une onde dans un champ alternatif et dans un champ continu.

On donne les intégrales suivantes : si $b < 1$:

$$\int_0^{2\pi} \frac{dx}{1 - b \sin x} = \frac{2\pi}{\sqrt{1 - b^2}}$$
$$\int_0^\infty dx \frac{x^2}{(x^2 - x_p^2)^2 + x^2} = \frac{\pi}{2}$$

A - Régime alternatif

On applique d'abord un champ électrique sinusoïdal, de la forme $E = E_\omega e^{i\omega t}$, suffisamment faible pour que l'onde reste accrochée aux impuretés, c'est-à-dire que sa phase $\phi(t) = \phi_\omega e^{i\omega t}$ reste petite $\phi \ll \pi$. On peut donc linéariser l'équation du mouvement.

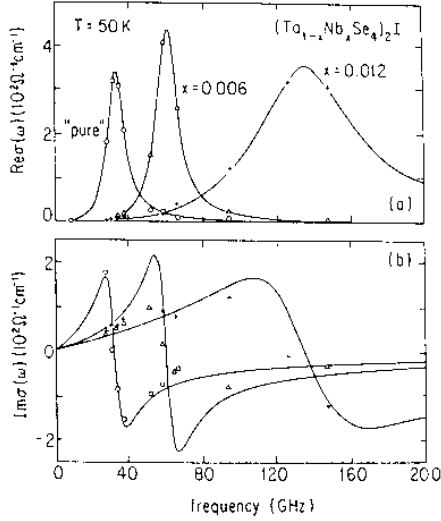


FIG. 32 – Parties réelle et imaginaire de la conductivité $\sigma(\omega)$ en fonction de la fréquence dans le $(TaSe_4)_2I$ dopé au niobium, $(Ta_{1-x}Nb_xSe_4)_2I$. x est la concentration en impuretés

1 - Calculer l'amplitude ϕ_ω .

2 - En déduire la conductivité $\sigma(\omega)$ définie par $j_\omega = \sigma(\omega)E_\omega$ où j_ω est la densité de courant à la fréquence ω , dûe au déplacement de l'onde.

3 - Montrer que la partie réelle de la conductivité s'écrit :

$$\Re\sigma(\omega) = \frac{n_0 e^2 \tau}{m^*} \frac{\omega^2 / \tau^2}{(\omega_p^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 / \tau^2}$$

ω_p est appelée fréquence d'accrochage et décrit la force de rappel due au couplage de l'onde avec les impuretés. Comment dépend elle de l'amplitude κ de ce couplage ?

4 - Calculer $\int_0^\infty \Re\sigma(\omega) d\omega$ et vérifier que cette quantité ne dépend ni de ω_p , ni de τ

5 - Calculer la partie imaginaire de $\sigma(\omega)$.

6 - La figure (32) présente des mesures de conductivité dans la phase Onde de Densité de Charge du composé $(TaSe_4)_2I$ dopé avec des impuretés de Nb . Commenter. Quel est l'effet du dopage ? "pure" signifie-t-il que l'échantillon est exempt d'impuretés ?

7 - La figure (33) présente des mesures de $\Re\sigma(\omega)$ pour différents conducteurs. On dit que le régime d'oscillation dans $NbSe_3$ et dans TaS_3 est suramorti. Pourquoi ? En plus du pic de résonance autour de $10^{10} Hz$, ces courbes présentent un autre pic autour de $10^{14} Hz$. À quel mécanisme est dûe cette seconde contribution à la conductivité ?

8 - Comment peut-on mesurer m^* en utilisant les résultats expérimentaux présentés ici ?

B - Régime continu

Une seconde caractéristique importante de la phase Onde de Densité de Charge est la propriété dite de "transport non-linéaire". La conductivité, faible à petit champ électrique, augmente brusquement au-delà d'un champ seuil E_T , ainsi que le montre la figure (34). En effet, pour un champ faible, l'onde reste piégée par les impuretés. Un champ suffisamment fort permet de dépiéger l'onde et donc d'induire un courant.

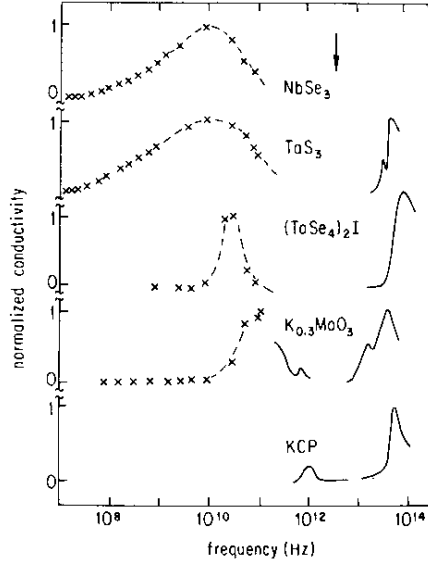


FIG. 33 – Dépendance en fréquence de la partie réelle de la conductivité dans la phase Onde de Densité de Charge de plusieurs composés quasi-unidimensionnels.

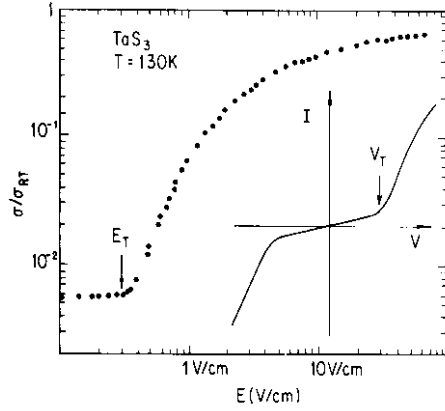


FIG. 34 – Conductivité en fonction du champ électrique dans la phase ODC du composé $TaSe_3$. En insert, caractéristique $I(V)$.

Par ailleurs, un champ électrique supérieur à E_T induit aussi une composante alternative du courant, dont la fréquence fondamentale est proportionnelle à l'amplitude du courant continu, figure (35). On cherche à décrire ces résultats à l'aide du modèle considéré ici. On suppose dans la suite du problème que le terme d'inertie ($m^* dv/dt$) dans l'équation du mouvement (43) est négligeable, ce qui est le cas lorsque l'onde est en régime suramorti, comme dans $TaSe_3$.

1 - Montrer que l'équation du mouvement peut se réécrire :

$$\frac{d\phi}{a - \sin \phi} = 2\pi \frac{dt}{T_0} \quad (44)$$

On donnera l'expression de a et du temps caractéristique T_0 .

2 - Montrer que pour un champ inférieur à un champ critique E_T que l'on déterminera, la phase ne peut dépasser une valeur finie dont on donnera l'expression.

3 - Lorsque le champ E dépasse la valeur critique E_T , la phase n'est plus bornée, l'onde est libre de se

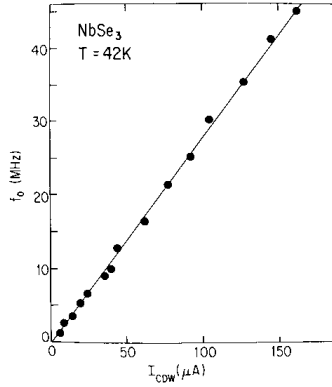


FIG. 35 – Fréquence du courant périodique induit par un courant continu

déplacer. La dépendance temporelle de la phase $\phi(t)$, déduite de l'intégration de l'équation du mouvement (44) est présentée sur la figure (36), pour différentes valeurs du rapport E/E_T . Commenter.

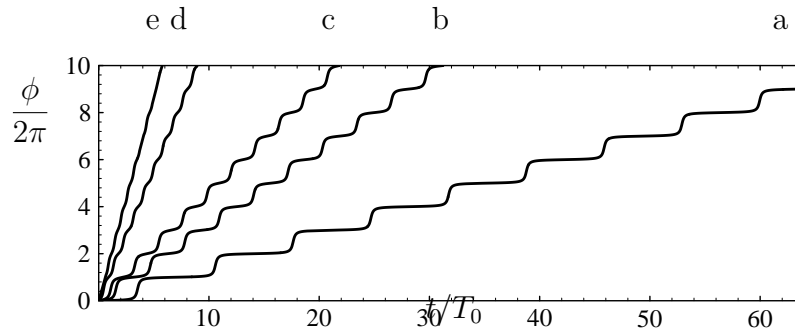


FIG. 36 – Variation temporelle de la phase pour plusieurs valeurs du champ électrique E . $E/E_T = 1.01(a), 1.05(b), 1.1(c), 1.5(d), 2(e)$

4 - Calculer la période T des oscillations de $\phi(t)$. Écrire le résultat en fonction de T_0 et du rapport E/E_T . Commenter la figure (36). Vérifier, par exemple sur la courbe (a) la période du mouvement. Quelle est la vitesse moyenne $\langle v \rangle$ de l'Onde de Densité ?

5 - Le courant induit a une composante continue et une composante périodique. Montrer que la composante continue du courant varie comme :

$$j(E) = \begin{cases} 0 & \text{si } E < E_T \\ \frac{n_0 e^2 \tau}{m^*} \sqrt{E^2 - E_T^2} & \text{si } E > E_T \end{cases}$$

Commenter la figure (34) à l'aide de ce résultat. Sur cette figure, le courant n'est pas nul pour $E < E_T$. Pourquoi ?

6 - Montrer que la fréquence du courant périodique est proportionnelle à la densité du courant :

$$f = \frac{1}{2e} j$$

C'est ce comportement linéaire qui est observé sur la figure (35).

7 - Montrer que le champ seuil E_T est proportionnel au carré de la fréquence d'accrochage ω_p .

CORRIGÉ

A - Régime alternatif

1 - Dans la limite où la phase reste petite, l'équation du mouvement est linéaire. Compte tenu de l'expression de v , elle s'écrit :

$$\frac{d^2\phi}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{d\phi}{dt} + 2k_F \frac{\kappa}{m^*} \phi = 2k_F \frac{eE(t)}{m^*}$$

On en déduit :

$$\phi_\omega = 2k_F \frac{eE_\omega}{m^*} \frac{1}{2k_F\kappa/m^* - \omega^2 + i\omega/\tau}$$

2 - $j_\omega = n_0 e v = \frac{n_0 e}{2k_F} i\omega \phi_\omega = \sigma(\omega) E_\omega$. Par conséquent :

$$\sigma(\omega) = \frac{n_0 e^2}{m^*} \frac{i\omega}{\omega_p^2 - \omega^2 + i\omega/\tau}$$

avec $\omega_p^2 = 2k_F\kappa/m^*$.

3 - La partie réelle de la conductivité est donc :

$$\Re\sigma(\omega) = \frac{n_0 e^2 \tau}{m^*} \frac{\omega^2/\tau^2}{(\omega_p^2 - \omega^2)^2 + \omega^2/\tau^2}$$

4 -

$$\int_0^\infty \Re\sigma(\omega) d\omega = \frac{n_0 e^2}{m^*} \int_0^\infty \frac{x^2}{(x^2 - \omega_p^2)^2 + x^2} dx = \frac{\pi n e^2}{2 m^*}$$

5 - La partie imaginaire s'écrit :

$$\Im\sigma(\omega) = \frac{n_0 e^2 \tau}{m^*} \frac{\omega(\omega_p^2 - \omega^2)}{(\omega_p^2 - \omega^2)^2 + \omega^2/\tau^2}$$

6 - Le mouvement de l'ODC dans le champ des impuretés est caractérisé par une fréquence propre ω_p qui dépend du couplage aux impuretés. En excitant l'ODC à la fréquence ω , celle-ci rentre en résonance quand $\omega = \omega_p$. Cette résonance est caractérisée par un maximum de la partie réelle et par un changement de signe de la partie imaginaire. Lorsque des impuretés sont rajoutées, la fréquence de résonance augmente, ce qui traduit l'augmentation du couplage κ : plus il y a d'impuretés, mieux l'onde est bloquée. De même, la largeur de la résonance augmente : le frottement sur les impuretés est lui aussi augmenté. Le composé appelé "pure" ne contient pas d'impuretés de niobium mais certainement d'autres impuretés de nature chimique indéterminée.

7 - Dans les composés KCP , $K_{0.3}MoO_3$ et $(TaSe_4)_2I$, la résonance est étroite, sa largeur, proportionnelle à $1/\tau$ est inférieure à ω_p . C'est le régime peu amorti ou sous-amorti. Dans les composés $NbSe_3$ et $TaSe_3$, la résonance est large de sorte que $\omega_p\tau > 1$. C'est le régime suramorti.

La contribution à la conductivité est due au mouvement collectif de l'ODC. Puisqu'il existe un gap au niveau de Fermi, les électrons ne peuvent contribuer de façon individuelle au transport de charge. Par contre lorsque la fréquence d'excitation ω devient plus grande que le gap 2Δ , des électrons sont excités au dessus du gap et peuvent contribuer à $\sigma(\omega)$. Dans ces composés où la température critique et donc le gap Δ/k_B sont de l'ordre d'une centaine de Kelvins, cela correspond à une fréquence de l'ordre de $\omega \simeq 2\Delta/\hbar \simeq 10^{13} - 10^{14} Hz$.

B - Régime continu

1 - En négligeant le terme d'inertie, ce qui se justifie dans des composés comme $TaSe_3$ qui sont dans un régime suramorti, l'équation du mouvement devient :

$$\frac{1}{2k_F\tau} \frac{d\phi}{dt} + \frac{\kappa}{m^*} \sin \phi = \frac{eE}{m^*}$$

et peut se réécrire :

$$\frac{d\phi}{eE/\kappa - \sin \phi} = 2k_F\tau \frac{\kappa}{m^*} dt$$

ce qui définit $a = eE/\kappa$ et le temps caractéristique T_0 :

$$T_0 = \frac{2\pi m^*}{2k_F\tau\kappa} = \frac{2\pi}{\omega_p^2\tau}$$

où on a défini le champ $E_T = \kappa/e$.

2 - Lorsque $a < 1$, c'est-à-dire $E < \kappa/e$, le dénominateur peut s'annuler pour la phase ϕ telle que $\sin \phi = a$, et par conséquent $d\phi/dt$ s'annule. La phase reste donc bloquée à cette valeur ce qui signifie que l'onde reste bloquée. On note $E_T = \kappa/e$ le champ critique.

3 - Si $E > E_T$, le dénominateur ne s'annule plus et ϕ augmente indéfiniment : l'onde se déplace. Lorsque E est très voisin de E_T , l'onde reste presque accrochée au potentiel. Elle passe beaucoup de temps pour franchir les barrières de potentiel et varie rapidement dans les minimums de potentiel, d'où cette variation en temps fortement non-linéaire. Si $E \gg E_T$, le mouvement de l'onde devient insensible au potentiel d'impuretés et devient presque linéaire.

3 - La période T correspond à une variation 2π de la phase. Donc :

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{1 - \frac{E_T}{E} \sin \phi} = \frac{2\pi}{\sqrt{1 - E_T^2/E^2}} = 2k_F \frac{eE\tau}{m^*} T$$

donc

$$T = \frac{m^*}{2k_F e\tau} \frac{2\pi}{\sqrt{E^2 - E_T^2}} = \frac{T_0}{\sqrt{E^2/E_T^2 - 1}}$$

Pour $E/E_T = 1.01$, la période est $T \simeq 7.05T_0$, ce qui est observé sur la courbe (a). La période diminue lorsque E/E_T augmente.

La vitesse moyenne est égale à :

$$\langle v \rangle = \frac{1}{2k_F} \left\langle \frac{d\phi}{dt} \right\rangle = \frac{1}{2k_F} \frac{2\pi}{T} = \frac{e\tau}{m^*} \sqrt{E^2 - E_T^2}$$

5 - Si $E < E_T$, la phase reste bloquée et l'onde de densité de porte pas de courant, $j(E) = 0$. Si $E > E_T$, la composante continue du courant est donnée par $j(E) = n_0 e \langle v \rangle = \frac{n_0 e^2 \tau}{m^*} \sqrt{E^2 - E_T^2}$.

6 - La fréquence de la composante périodique est donnée par :

$$f = \frac{1}{T} = \frac{2k_F e \tau}{2\pi m^*} \sqrt{E^2 - E_T^2}$$

En comparant avec l'expression du courant $j(E)$, on obtient :

$$\frac{f}{j} = \frac{2k_F}{2\pi n_0 e}$$

Or, la densité électronique est reliée au vecteur de Fermi par :

$$n_0 = 2 \frac{2k_F}{2\pi}$$

et par conséquent :

$$\frac{f}{j} = \frac{1}{2e}$$

7 - Le champ seuil E_T est proportionnel à l'amplitude du couplage avec les impuretés : $E_T = \kappa/e$. De même, la fréquence d'accrochage dépend de ce couplage : $\omega_p^2 = 2k_F \kappa / m^*$ Par conséquent :

$$\omega_p^2 = \frac{2k_F e}{m^*} E_T$$

10.3 Problème de Contrôle 1999

A - Effet d'un champ magnétique sur la transition de Peierls

Le composé quasi-unidimensionnel $Per_2[Au(mnt)_2]$ présente une transition vers un état Onde de Densité de Charge à la température $T_p = 12K$. En présence d'un champ magnétique B , cette température diminue de façon quadratique, comme le montre la figure (37). Le but de cet exercice est de décrire cette décroissance.

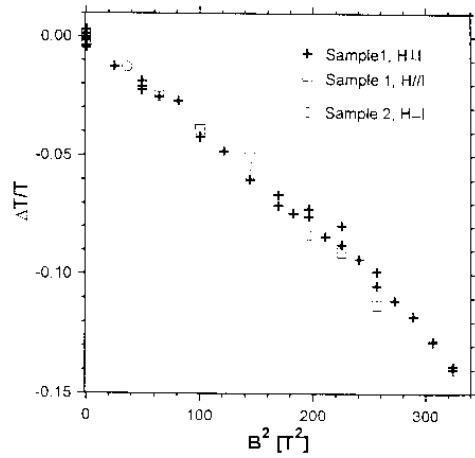


FIG. 37 – Déplacement relatif de la température de Peierls T_p en fonction du champ magnétique.

On considère pour cela un gaz d'électrons unidimensionnel décrit par la relation de dispersion linéarisée autour du niveau de Fermi ε_F :

$$\varepsilon_0(k) = \varepsilon_F + \hbar v_F (|k| - k_F)$$

En présence d'un champ magnétique B , la relation de dispersion dépend maintenant du spin des électrons. On note $\sigma = \pm 1$ la composante du spin le long du champ, en unités de $\hbar/2$.

1 - Montrer que la susceptibilité du gaz d'électrons s'écrit maintenant :

$$\chi(q, T, B) = \frac{2}{L} \sum_{\sigma} \sum_k \frac{f(\varepsilon_{\sigma}(k))}{\varepsilon_{\sigma}(k+q) - \varepsilon_{\sigma}(k)}$$

avec

$$\varepsilon_{\sigma}(k) = \varepsilon_0(k) + \sigma \mu_B B$$

où μ_B est le magnéton de Bohr.

2 - On suppose que la susceptibilité est toujours maximale au vecteur d'onde $q = 2k_F$. Montrer qu'à ce vecteur d'onde elle s'écrit :

$$\chi(2k_F, T, B) = \frac{1}{2\pi\hbar v_F} \sum_{\sigma} \int_0^{\varepsilon_c/k_B T} \tanh\left(\frac{x + \sigma h}{2}\right) \frac{dx}{x}$$

avec $h = \frac{\mu_B B}{k_B T}$. ε_c est une énergie de coupure.

3 - Montrer que, en champ faible, la susceptibilité se développe comme :

$$\chi(2k_F, T, B) = \frac{1}{\pi \hbar v_F} [\ln(1.13 \frac{\varepsilon_c}{k_B T}) - \alpha h^2]$$

Donner la valeur du coefficient α .

4 - En déduire la variation relative $\Delta T_p/T_p$ de la température de Peierls au voisinage de T_p . Comparer à la courbe expérimentale. Calculer par exemple $\Delta T_p/T_p$ pour $B = 10T$.

5 - Commenter la figure expérimentale à l'aide de ces résultats.

On donne l'intégrale :

$$\int_0^\infty \frac{\sinh x}{x \cosh^3 x} dx = \frac{7\zeta(3)}{\pi^2}$$

avec $\zeta(3) \simeq 1.202$. On rappelle que, pour $y \gg 1$:

$$\int_0^y \frac{dx}{x} \tanh \frac{x}{2} = \ln(1.13y)$$

et que $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} J/T$ et $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J/K$.

B - Masse effective d'une Onde de Densité de Charge

La dynamique d'une Onde de Densité de Charge (ODC) dépend d'un paramètre important qui est sa masse effective. On peut montrer qu'un déplacement de l'onde à la vitesse v coûte une énergie cinétique par électron :

$$E_c^e = \frac{1}{2} m v^2$$

où v est la vitesse de l'onde liée à la variation temporelle de la phase de l'ODC :

$$v = \frac{1}{2k_F} \frac{d\phi}{dt}$$

Pour des électrons libres, la masse est celle de l'électron. Pour une relation plus générale, elle est définie par $\hbar k_F = m v_F$.

Par ailleurs, lorsque l'ODC se déplace, la modulation des ions du réseau se déplace aussi à la vitesse v , ce qui coûte une énergie cinétique supplémentaire E_c^r . On va montrer que cette énergie supplémentaire est aussi proportionnelle à v^2 , de sorte que l'énergie cinétique totale par électron peut se mettre sous la forme :

$$E_c = E_c^e + E_c^r = \frac{1}{2} m^* v^2$$

où m^* est une masse effective liée au déplacement de l'ODC *et* des ions. On cherche à calculer cette masse effective.

1 - On rappelle que le déplacement de l'ion n autour de sa position d'équilibre s'écrit :

$$u_n = 2\delta_q \cos(qna - \phi)$$

$q = 2k_F$ est le vecteur d'onde de la distorsion. ϕ est la phase de l'ODC qui varie maintenant avec le temps, $\phi(t)$. a est la distance interatomique. Calculer l'énergie cinétique totale \mathcal{E}_c^r de la chaîne des N_a atomes de masse M , en fonction de $\dot{\phi}(t)$, de M , de N_a et de δ_q .

2 - Comment s'écrit le rapport N_e/N_a du nombre d'électrons sur le nombre d'atomes en fonction du produit $k_F a$?

3 - On rappelle que l'amplitude δ_q est proportionnelle au gap Δ de l'ODC :

$$\Delta = \alpha_q \delta_q$$

où α_q est la constante de couplage électron-réseau. Écrire l'énergie cinétique E_c^r des ions, ramenée à un électron puis en déduire que l'énergie cinétique du système "ODC + réseau", par électron, s'écrit $E_c = \frac{1}{2}m^*v^2$ où la masse effective m^* est égale à :

$$m^* = m \left(1 + \frac{4\Delta^2}{\Lambda \hbar^2 \omega_q^2} \right)$$

où Λ est la constante de couplage sans dimension :

$$\Lambda = \frac{a\alpha_q^2}{M\omega_q^2} \rho(\epsilon_F)$$

$\rho(\epsilon_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi, par direction de spin. ω_q est la fréquence des phonons dans le métal, au vecteur d'onde $q = 2k_F$.

4 - Comment varie la masse effective avec la température, en particulier au voisinage de la température de Peierls ?

CORRIGÉ

A - Effet d'un champ magnétique sur la transition de Peierls

1 - En présence d'un champ magnétique, l'énergie de couplage de l'électron au champ s'écrit :

$$\Delta\varepsilon = -\vec{M}\vec{B}$$

où \vec{M} est le moment magnétique :

$$\vec{M} = -\frac{e}{m}\vec{S} = -\frac{e}{m}\frac{\hbar}{2}\vec{\sigma} = -\mu_B\vec{\sigma}$$

Les énergies propres en présence de champ sont donc :

$$\varepsilon_\sigma(k) = \varepsilon_0(k) + \sigma\mu_B B$$

Le potentiel de l'onde de densité de charge ne dépend pas du spin. Il ne couple donc que les états électroniques de même spin. La susceptibilité est donc la somme de deux contributions indépendantes pour les spins \uparrow et \downarrow . L'expression de la susceptibilité dérivée en cours doit maintenant séparer les contributions de spin opposés. Par conséquent :

$$\chi(q, T, B) = \frac{2}{L} \sum_{\sigma} \sum_k \frac{f(\varepsilon_\sigma(k))}{\varepsilon_\sigma(k+q) - \varepsilon_\sigma(k)}$$

2 - La relation de dispersion est linéarisée et si $q = 2k_F > 0$, l'intégrale ne porte que sur les états k voisins de $-k_F$. Dans ce cas,

$$\varepsilon(k) = -\hbar v_F(k + k_F) + \sigma\mu_B B \qquad \varepsilon(k + 2k_F) = \hbar v_F(k + k_F) + \sigma\mu_B B$$

La susceptibilité s'écrit :

$$\chi_0(2k_F, T, B) = \frac{1}{2\pi\hbar v_F} \sum_{\sigma} \int_{-k_F - k_c}^{-k_F + k_c} \frac{1}{e^{-\beta\hbar v_F(k+k_F) + \sigma h} + 1} \frac{dk}{k}$$

avec $h = \mu_B B / k_B T$. En posant $x = \beta\hbar v_F(k + k_F)$, l'intégrale devient :

$$\chi_0(2k_F, T, B) = \frac{1}{2\pi\hbar v_F} \sum_{\sigma} \int_{-\beta\epsilon_c}^{\beta\epsilon_c} \frac{1}{e^{-x + \sigma h} + 1} \frac{dx}{x} = \frac{1}{2\pi\hbar v_F} \sum_{\sigma} \int_0^{\beta\epsilon_c} \tanh \frac{x + \sigma h}{2} \frac{dx}{x}$$

Pour obtenir la dernière formule, on a changé σ en $-\sigma$ dans l'intégrale sur l'intervalle $[-\beta\epsilon_c, 0]$.

3 - Pour h petit, on développe le tanh

$$\tanh \frac{x + \sigma h}{2} = \tanh \frac{x}{2} + \frac{\sigma h}{2} \frac{1}{\cosh^2 x/2} - \frac{h^2}{4} \frac{\sinh x/2}{\cosh^3 x/2}$$

L'intégrale devient :

$$\int_0^{\beta\epsilon_c} \tanh \frac{x + \sigma h}{2} \frac{dx}{x} = \int_0^{\beta\epsilon_c} \tanh \frac{x}{2} \frac{dx}{x} - \frac{h^2}{4} \int_0^{\beta\epsilon_c} \frac{\sinh x}{\cosh^3 x} \frac{dx}{x}$$

L'intégrale du terme en h^2 converge dans la limite $\beta\epsilon_c \gg 1$. La susceptibilité varie comme :

$$\chi(2k_F, T, B) = \frac{1}{\pi\hbar v_F} [\ln(1.13 \frac{\epsilon_c}{k_B T}) - \alpha h^2]$$

avec

$$\alpha = \frac{7\zeta(3)}{4\pi^2} \simeq 0.213$$

4 - Sous champ, la variation de la température de Peierls est telle que la susceptibilité reste constante :

$$\chi(2k_F, T_p(B), B) = \frac{1}{\lambda} = \chi(2k_F, T_p(0), 0)$$

où λ est la constante d'interaction électron-réseau. En différenciant, on en déduit :

$$\frac{\Delta T_p}{T_p} = \frac{T_p(B) - T_p(0)}{T_p(0)} = -\alpha h^2$$

Pour $B = 10T$ et $T_p = 12K$, on trouve $\frac{\Delta T_p}{T_p} = -.065$.

5 - La figure (37) montre que la température de Peierls décroît quadratiquement avec le champ, comme le décrit ce modèle. La décroissance est toutefois un peu plus faible. Pour $B = 10T$, la décroissance relative n'est que $\frac{\Delta T_p}{T_p} = -.05$. Il est probable que cette différence soit due à la simplicité de ce modèle strictement unidimensionnel qui néglige le couplage entre les chaînes et les fluctuations unidimensionnelles.

B - Masse effective d'une Onde de Densité de Charge

1 - L'énergie cinétique totale des N_a ions de masse M s'écrit :

$$\mathcal{E}_c^r = \sum_{n=1}^{N_a} \frac{1}{2} M \left(\frac{du_n}{dt} \right)^2$$

Par ailleurs :

$$\frac{du_n}{dt} = 2\delta \sin(qna - \phi) \frac{d\phi}{dt}$$

En sommant cette quantité au carré, le \sin^2 se moyenne à $1/2$ et on obtient :

$$\mathcal{E}_c^r = N_a M \delta_q^2 \left(\frac{d\phi}{dt} \right)^2$$

2 - Le nombre d'électrons N_e est relié au vecteur de Fermi par :

$$N_e = 2 \frac{L}{2\pi} \int_{-k_F}^{k_F} dk = \frac{2k_F L}{\pi}$$

où L est la taille de la chaîne. Par ailleurs $N_a = L/a$. Par conséquent, $N_e/N_a = 2k_F a/\pi$.

3 - L'énergie cinétique des ions, ramenée à un électron s'écrit :

$$E_c^r = \frac{\mathcal{E}_c^r}{N_e} = \frac{N_a}{N_e} M \delta_q^2 \left(\frac{d\phi}{dt} \right)^2 = \frac{\pi}{2k_F a} M \frac{\Delta^2}{\alpha_q^2} (2k_F v)^2$$

En introduisant la constante de couplage sans dimension :

$$\Lambda = \frac{a\alpha_q^2}{M\omega_q^2} \rho(\epsilon_F) = \frac{a\alpha_q^2}{M\omega_q^2 \pi \hbar v_F}$$

on obtient, puisque $mv_F = \hbar k_F$:

$$E_c^r = \frac{2\Delta^2 m v^2}{\hbar^2 \omega_q^2 \Lambda}$$

L'énergie cinétique totale par électron est donc $E_c = \frac{1}{2} m^* v^2$ avec

$$m^* = m \left(1 + \frac{4\Delta^2}{\hbar^2 \omega_q^2 \Lambda} \right)$$

4 - La variation en température de la masse effective suit celle carré du gap $\Delta(T)$ qui est donné par la relation BCS. En particulier, au voisinage de la température de Peierls T_p , le gap varie comme $\Delta(T) \propto (T_p - T)^{1/2}$. La masse effective tend donc linéairement vers la masse de l'électron libre au voisinage de la température critique.

Index

- H_{c1} , 30
- H_{c2} , 30
- Équation de London, 33

- Anomalie de Kohn, 53

- BCS, 35
- Bloch
 - théorème, 72

- Combinaison linéaire d'orbitales atomiques,
 - 17
- Conductivité, 23
- Cooper (paire de), 35
- Couplage électron-réseau, 44

- Densité d'états, 67
- Distorsion périodique de réseau, 40

- Effet isotopique, 32
- Effet Meissner, 29

- Gap supraconducteur, 31, 35
- Glissement d'une onde de densité de charge,
 - 57

- Intégrale de transfert, 18
- Isotopique (effet), 32

- Kohn
 - anomalie, 53

- Liaisons fortes, 17
- Linéarisation de la relation de dispersion, 22
- London
 - équation, 33
 - longueur de pénétration, 34
- Longueur de pénétration de London, 34

- Meissner (effet), 29
- Modèle d'Einstein, 72
- Modèle de Debye, 73

- Onde de Densité de Charge, 13, 39–59
- Onde de Densité de Spin, 13, 61

- Paire de Cooper, 35
- Peierls, 39
 - température, 46
 - transition, 39
- Perturbations, 71
- Phase mixte, 30

- Quantification du flux, 36

- Rapport BCS, 47
- Relation de dispersion liaisons fortes, 19
- Relation de dispersion linéarisée, 22

- Supraconductivité, 27–38
- Surface de Fermi, 21
- Susceptibilité, 49, 68

- Température de Peierls, 46
- Théorème de Bloch, 72
- Transition de Peierls, 39
- Type I (supraconducteur de), 30
- Type II (supraconducteur de), 30