

TD 11. Transition de phase en supraconductivité, modèle BCS

La solution de ce TD se trouve dans le cours [4, chap 5.3].

Table des matières

1	Introduction	1
2	Modèle d'un métal comme gaz d'électrons libres (rappel)	2
3	Base de l'espace de Fock Fermionique et opérateurs de création/annihilation	2
4	Interactions entre électrons et Hamiltonien B.C.S.	4
5	Approximation du champs moyen, méthode variationnelle de Hartree-Fock-Bogoliubov	5

1 Introduction

Le phénomène de **super conductivité** est un phénomène physique très surprenant : en dessous d'une certaine température T_c appelée température critique et généralement très basse, certains métaux n'ont plus aucune résistance aux courants électriques. Ces propriétés font que les matériaux supraconducteurs sont très utilisés en technologie, pour créer de **forts champs magnétique**, pour l'**effet Josephson**, etc.

Il apparaît que ces propriétés découlent de la présence d'un **gap en énergie** $\frac{E_0}{k}$ au dessus de l'état fondamental du système constitué par le gaz d'électrons, pour des température assez basse $T < T_c$. Il y a une transition de phase à la température critique $T = T_c$ et l'état supraconducteur disparaît pour $T > T_c$.

	T_c (K)	$\frac{E_0}{k}$ (K)	$\frac{E_0}{kT_c}$	$\Theta_D = \frac{E_D}{k}$ (K)
Al	1.196	4.06	3.4	394
Zn	0.875	2.8	3.2	234
Sn	3.72	13.02	3.5	170
Pb	7.19	30.917	4.3	88

Dans ce TD, on verra que le modèle BCS prédit le rapport universel $\frac{E_0}{kT_c} = \frac{2\pi}{e^\gamma} \approx 3.53$ bien observé ici.

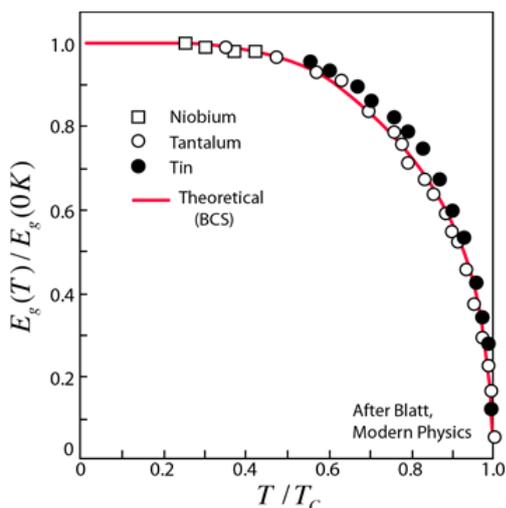


FIGURE 1.1 – (a) Lévitation d'un aimant à basse température, il n'y a pas de dissipation grâce à l'état supraconducteur. (b) Gap en énergie dans différents supraconducteurs, comparé à la prédiction BCS : $2\Delta(T)$, eq.(5.8).

Histoire : L'effet supraconducteur a été découvert expérimentalement en 1911 par **Heike Kamerlingh Onnes**.

Le premier modèle microscopique démontrant l'existence d'un gap spectral au dessus de l'état fondamental a été proposé en 1957 par Bardeen, Cooper, Schrieffer appelé **modèle BCS**. Dans ce TD on étudie ce modèle BCS. L'effet Josephson a été prédit en 1962 à partir de la théorie BCS.

Remarque 1.1. Ce modèle BCS est basé sur l'appariement des électrons en paires d'électrons ayant des impulsions opposées $(p, -p)$ et formant un état stable collectif appelé **condensat de Bose**. Ce phénomène d'appariement se retrouve dans d'autres domaines de la physique, par exemple pour expliquer la **superfluidité** de l'He3, ou la stabilité de certains noyaux nucléaires (**appariement de paires de nucléons**), les **condensats d'atomes froids**, etc, voir [5].

Ce qui suit est basé sur le livre [3], chap 15.3. Voir aussi [2].

2 Modèle d'un métal comme gaz d'électrons libres (rappel)

On modélise un métal par un gaz de N électrons libres dans un volume V . Ce sont des Fermions de masse m .

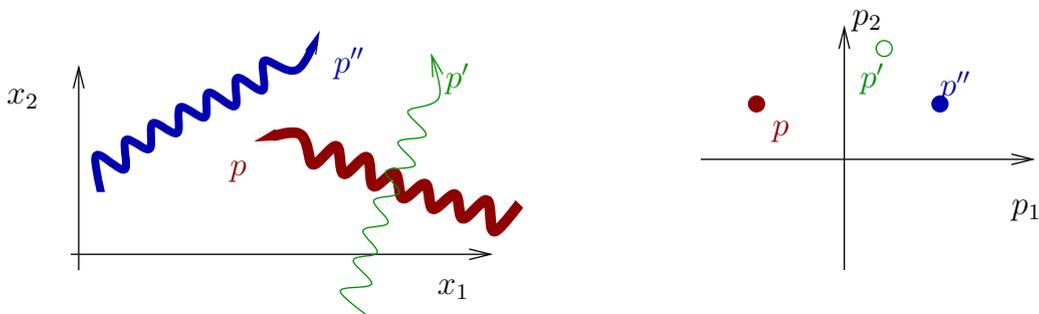
- (déjà vu au TD8, pb2, question 5). En appliquant la loi de Weyl, montrer que à $T = 0$, les états à un électron occupés sont $p \in \mathbb{R}^3$ tel que $E_{\text{cin}}(p) = \frac{|p|^2}{2m} \leq \mu$ avec le niveau de Fermi μ donné par

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

3 Base de l'espace de Fock Fermionique et opérateurs de création/an-nihilation

Les électrons sont des Fermions, cela signifie que le nombre d'électron dans chaque état d'impulsion $p \in \mathbb{R}^3$ décrivant une particule est $N(p) \in \{0, 1\}$. Une configuration du système à plusieurs particules est caractérisée par la donnée simultanée de toutes les valeurs d'occupation que l'on notera $N(\cdot)$, corespondant à la fonction $N(\cdot) : p \in \mathbb{R}^3 \rightarrow N(p) \in \{0, 1\}$ appelée **champs classique**.

Exemple graphique : On considère 3 ondes plane p, p', p'' , et p, p'' sont occupées par un électron, p' n'est pas occupé. L'état est donc noté $N(\cdot) = (1, 0, 1)$:



D'après le principe de superposition en mécanique quantique toutes ces différentes configurations possibles $N(\cdot)$ forment une base orthonormée de l'espace vectoriel quantique \mathcal{F} des états possibles, appelé **espace de Fock Fermionique** et formé donc par les combinaisons linéaires complexes de ces états de base appelés **champs quantiques** :

$$\psi = \sum_{N(\cdot)} C_{N(\cdot)} |N(\cdot)\rangle \in \mathcal{F}, \quad C_{N(\cdot)} \in \mathbb{C}.$$

En particulier, un champ classique $N(\cdot)$ correspond à un champs quantique $|N(\cdot)\rangle$ qui sert de vecteur de base. Dans le modèle des électrons libres et indépendants, l'énergie est formée seulement par l'énergie cinétique et chaque configuration $|N(\cdot)\rangle$ a une énergie qui est la somme des énergie cinétiques individuelles. On peut décrire cela par un **opérateur énergie cinétique** \hat{H}_{cin} , dans cet espace \mathcal{F} défini par le fait que les vecteurs de base $|N(\cdot)\rangle$ sont des vecteurs propres, de valeur propre $E_{N(\cdot)}$:

$$\hat{H}_{\text{cin}} |N(\cdot)\rangle = E_{N(\cdot)} |N(\cdot)\rangle,$$

$$E_{N(\cdot)} = \int_{\mathbb{R}^3} N(p) E_{\text{cin}}(p) d^3p.$$

De même le nombre total d'électron dans l'état $|N(\cdot)\rangle$ est $N_{N(\cdot)} = \int_{\mathbb{R}^3} N(p) d^3p$ et on peut définir l'**opérateur nombre de particules** \hat{N} défini par :

$$\hat{N}|N(\cdot)\rangle = N_{N(\cdot)}|N(\cdot)\rangle.$$

Pour une valeur $\mu \in \mathbb{R}$ donnée du potentiel chimique, on définit alors l'opérateur appelé **Hamiltonien grand canonique**

$$\hat{H}_{GC} := \hat{H}_{\text{cin.}} - \mu\hat{N}$$

On introduit des opérateurs qui n'ont pas directement de sens physique mais qui seront utile pour décrire l'opérateur Hamiltonien et les termes d'interaction qu'il contient.

Définition 3.1. Pour une impulsion $p \in \mathbb{R}^3$ fixée,

— l'**opérateur de création** $a_p^\dagger : \mathcal{F} \rightarrow \mathcal{F}$ est défini par son action sur un vecteur de base (voir schéma ci-dessous)

$$a_p^\dagger|N(\cdot)\rangle = |N'(\cdot)\rangle \text{ si } N(p) = 0,$$

$$\text{avec } N'(p') = \begin{cases} N(p') & \text{pour } p' \neq p \\ 1 & \text{pour } p' = p \end{cases}$$

$$a_p^\dagger|N(\cdot)\rangle = 0 \text{ si } N(p) = 1$$

— De même on définit l'**opérateur d'annihilation** $a_p : \mathcal{F} \rightarrow \mathcal{F}$ par

$$a_p|N(\cdot)\rangle = |N'(\cdot)\rangle \text{ si } N(p) = 1,$$

$$\text{avec } N'(p') = \begin{cases} N(p') & \text{pour } p' \neq p \\ 0 & \text{pour } p' = p \end{cases}$$

$$a_p|N(\cdot)\rangle = 0 \text{ si } N(p) = 0$$

1. Compléter le tableau suivant qui considère deux états électroniques notés 1, 2. Les vecteurs de base normalisés $|N(\cdot)\rangle = |N_1, N_2\rangle$ avec $N_1, N_2 \in \{0, 1\}$ le nombre d'électrons respectivement dans chaque état. C'est un espace de dimension $2 \times 2 = 4$ et 0 désigne le vecteur nul.

$ N(\cdot)\rangle$	$a_1^\dagger N(\cdot)\rangle$	$a_1 N(\cdot)\rangle$	$a_2 a_1^\dagger N(\cdot)\rangle$	$(a_1^\dagger a_1 + a_2^\dagger a_2) N(\cdot)\rangle$
$ 0, 1\rangle$	$ 1, 1\rangle$	0		
$ 1, 0\rangle$				
$ 0, 0\rangle$				
$ 1, 1\rangle$				

Et conclure que en général $a_p^\dagger a_p|N(\cdot)\rangle = N(p)|N(\cdot)\rangle$.

2. Montrer que l'opérateur a_p^\dagger est l'adjoint de a_p c'est à dire que

$$\langle u|a_p^\dagger v\rangle = \langle a_p u|v\rangle, \forall u, v \in \mathcal{F}.$$

3. Montrer que

$$\hat{H}_{\text{cin.}} = \int_{\mathbb{R}^3} E_{\text{cin.}}(p) a_p^\dagger a_p d^3p \quad (3.1)$$

$$\hat{N} = \int_{\mathbb{R}^3} a_p^\dagger a_p d^3p$$

$$\hat{H}_{GC} = \int_{\mathbb{R}^3} \epsilon'(p) a_p^\dagger a_p d^3p \text{ avec } \epsilon'(p) = E_{\text{cin.}}(p) - \mu.$$

4. Montrer que l'état fondamental de \hat{H}_{GC} dans \mathcal{F} s'écrit

$$|\psi_{\text{fond.}}\rangle = \left(\prod_{p \text{ t.q. } E_{\text{cin.}}(p) < \mu} a_p^\dagger \right) |0\rangle$$

où $|0\rangle$ est l'état $|N(\cdot)\rangle$ tel que $N(p) = 0, \forall p$, appelé **état du vide**.

5. (Non essentiel pour la suite). Montrer que pour les Fermions (où $N(p) \in \{0, 1\}$), et pour $p \in \mathbb{R}^3$ donné, on a l'**anti-commutateur** $\{a_p, a_p^\dagger\} := a_p a_p^\dagger + a_p^\dagger a_p = \text{Id}$. En considérant le même formalisme pour des Bosons (où $N(p) \in \mathbb{N}$), avec la définition $a_p|N\rangle = \sqrt{N}|N-1\rangle$ et $a_p|N\rangle = \sqrt{N+1}|N+1\rangle$, sur l'état à N particules, montrer que l'on a le **commutateur** $[a_p, a_p^\dagger] := a_p a_p^\dagger - a_p^\dagger a_p = \text{Id}$.

Remarque 3.2. Le formalisme qui consiste à utiliser des opérateurs de création/annihilation dans l'espace de Fock s'appelle "**quantum many-body problem**", "**second quantization**", "**quantum field theory**" et est à la base de la physique (quantique) depuis les années 1930. Il y a de nombreux ouvrages, [5],[1], [6], etc.

4 Interactions entre électrons et Hamiltonien B.C.S.

On va s'intéresser maintenant à l'interaction entre deux électrons. On ne mentionne pas le rôle du spin bien qu'il soit important (Les paires d'électrons considérées sont dans l'état singulet, spin total nul). On considère une collision entre deux électrons ayant des impulsions respectives $p_1, p_2 \in \mathbb{R}^3$ avant la collision et $p'_1, p'_2 \in \mathbb{R}^3$ après la collision.

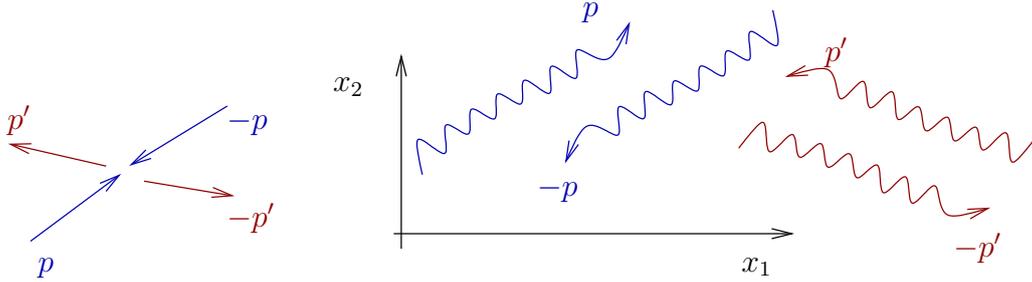
Paires de Cooper :

1. On souhaite que l'**impulsion totale soit nulle** (car on s'intéresse ici à une état supraconducteur immobile). Utilisant la **conservation de l'impulsion totale**, montrer que

$$p'_1 = -p'_2, \quad p_2 = -p_1. \quad (4.1)$$

Ainsi les deux électrons sont d'impulsion opposée $p, -p$, pour une valeur de $p \in \mathbb{R}^3$ donnée, formant ce que l'on appelle une **paire de Cooper**. On s'intéresse donc à des collisions ou **processus de transitions entre paires de Cooper** $(p, -p) \rightarrow (p', -p')$.

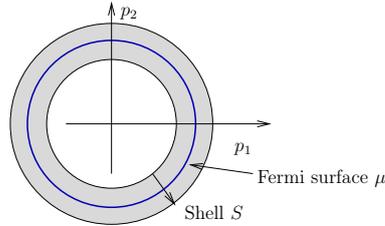
Voici deux représentations schématiques possibles dans l'espace réel :



Couche d'interaction de DeBye : L'interaction entre les électrons ne provient pas de la répulsion électrostatique qui est écrantée par les atomes, mais provient d'un couplage avec les déformations du réseau cristallin (ondes de vibrations, phonons). Seuls les électrons près de la surface de Fermi contribuent et sont perturbés par les vibrations du réseau d'atome dont l'énergie est de l'ordre de E_D (énergie de Debye), on note $\epsilon'(p) := E_{\text{cin}}(p) - \mu$ l'écart à l'énergie de Fermi, et on va considérer dans la suite les électrons dans cette couche (Shell) notée :

$$S := \{p \in \mathbb{R}^3, \quad |\epsilon'(p)| < E_D, \quad p_1 > 0\},$$

(la condition $p_1 > 0$ est pour considérer le **demi espace** et ne pas compter deux fois la même paire). Par exemple pour l'étain $\Theta_D = \frac{E_D}{k} = 200K$.



Ce couplage induit une force effective attractive entre les électrons (Fröhlich 1954), modélisée dans la suite par l'énergie potentielle

$$-V_0 < 0.$$

Expression de l'interaction avec des opérateurs : De la même façon que l'énergie cinétique a été exprimée par $a_p^\dagger a_p$ dans (3.1), il nous sera utile, pour décrire ces processus de transition en terme d'opérateurs, d'utiliser les **opérateurs de création et annihilation de paires de Cooper**, pour $p \in \mathbb{R}^3$ donné, définis par :

$$\begin{aligned} b_p^\dagger &:= a_p^\dagger a_{-p}^\dagger && \text{: opérateur création de paire } (p, -p) \\ b_p &:= a_p a_{-p} && \text{: opérateur annihilation de paire } (p, -p) \end{aligned}$$

Définition 4.1. Le modèle BCS est le Hamiltonien suivant dans l'espace de Fock \mathcal{F} :

$$\hat{H}_{BCS} = \hat{H}_{\text{cin.}} + \hat{H}_{\text{inter.}} - \mu \hat{N} \quad (4.2)$$

avec le terme d'interaction

$$\hat{H}_{\text{inter.}} := -V_0 \int_{p, p' \in S} b_{p'}^\dagger b_p d^3 p d^3 p' \quad (4.3)$$

Objectif : A basse température, l'état du gaz d'électrons en interaction correspond à l'état fondamental de l'opérateur \hat{H}_{BCS} . A plus haute température il est dans la superposition statistique des états d'énergie plus élevés (les états excités) E selon la mesure de probabilité de Boltzmann Gibbs $p = \frac{1}{Z} e^{-\beta E}$. Il faudrait donc trouver ces états propres d'énergie pour ensuite déduire des propriétés thermodynamiques du gaz d'électron en calculant des valeurs moyenne d'observables. La difficulté est que le terme d'interaction $\hat{H}_{inter.}$ rend ce calcul très difficile. Dans la section suivante on va plutôt faire un **calcul approché du spectre** en utilisant la "méthode variationnelle de Hartree-Fock-Bogoliubov" ou "**approximation du champ moyen**".

Le calcul exact du spectre de \hat{H}_{BCS} a été réalisé par Richardson et Gaudin dans les années 60',70' ref : [2, chap.10].

5 Approximation du champs moyen, méthode variationnelle de Hartree-Fock-Bogoliubov

A la place de \hat{H}_{BCS} on considère l'opérateur approché

$$\hat{H}_{BCS}^{(approx)} := \hat{H}_{cin.} + \hat{H}_{inter.}^{(approx)} - \mu \hat{N} \quad (5.1)$$

avec

$$\hat{H}_{inter.}^{(approx)} := -V_0 \int_{p,p' \in S} \left(b_{p'}^\dagger b_p \right)^{(approx)} d^3 p' d^3 p$$

$$\left(b_{p'}^\dagger b_p \right)^{(approx)} := b_{p'}^\dagger b_p - \left(b_{p'}^\dagger - \overline{\beta_{p'}} \langle b_{p'}^\dagger \rangle \right) (b_p - \beta_p) \quad (5.2)$$

$$= b_{p'}^\dagger \beta_p + \overline{\beta_{p'}} b_p - \overline{\beta_{p'}} \beta_p \quad (5.3)$$

où $\beta_p \in \mathbb{C}, \forall p$, sont des nombres (paramètres) que l'on choisira plus tard en imposant qu'ils approchent au mieux les valeurs moyennes de b_p dans l'état fondamental. Le terme correctif $\left(b_{p'}^\dagger - \overline{\beta_{p'}} \right) (b_p - \beta_p)$ s'interprète comme des "fluctuations quantiques" que l'on soustrait du problème original. Pour une impulsion $p \in \mathbb{R}^3$ donnée, si on note $|N(p), N(-p)\rangle$, les 4 états d'occupation possible pour une paire de Cooper $(p, -p)$, avec $N(p), N(-p) \in \{0, 1\}$. Cela donne 4 vecteurs de base notés

$$|1, 0\rangle, |0, 1\rangle, |0, 0\rangle, |1, 1\rangle \quad (5.4)$$

d'un espace de Fock $\mathcal{F}_{(-p,p)}$ associé à la paire de Cooper $(-p, p)$.

1. Montrer que on peut écrire

$$\hat{H}_{BCS}^{(approx)} = \int_{p \in S} \hat{H}_{BCS}^{(approx)}(p) d^3 p + C \text{Id}$$

où l'opérateur $\hat{H}_{BCS}^{(approx)}(p)$ est représenté dans la base (5.4) par la matrice

$$\hat{H}_{BCS}^{(approx)}(p) \equiv \begin{pmatrix} \epsilon'_p & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon'_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \overline{\Delta} \\ 0 & 0 & \Delta & 2\epsilon'_p \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

avec

$$\epsilon'_p = E_{cin}(p) - \mu = \frac{|p|^2}{2m} - \mu, \quad (5.6)$$

$$\Delta = -V_0 \int_{p \in S} \beta_p dp, \quad C = \frac{1}{V_0} |\Delta|^2,$$

2. Montrer que les 4 valeurs propres de (5.5) sont

$$\epsilon'_p, \epsilon'_p, \quad E_{\pm}(p) = \epsilon'_p \pm \delta_p, \quad (5.7)$$

$$\text{avec } \delta_p = \left(\epsilon_p'^2 + |\Delta|^2 \right)^{1/2}$$

et les représenter en fonction de Δ . Discuter quel est l'état fondamental du système selon le signe de ϵ'_p et interpréter 2Δ comme un **gap spectral global**.

3. Pour la suite, on établit au préalable une formule générale très utile en physique statistique quantique. Si \hat{A} est une observable (i.e. opérateur auto-adjoint), montrer que la valeur moyenne (ou espérance) des résultats de mesure par rapport à la mesure de probabilité de Boltzmann-Gibbs à la température T est donnée par¹ $\langle A \rangle_{p_{BG}} = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left(\hat{A} e^{-\beta \hat{H}} \right)$ avec la constante de normalisation $Z = \text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right)$ et $\beta = \frac{1}{kT}$ (pour simplifier on suppose ici que \hat{H} est une matrice).
4. On impose que les paramètres $\beta_p \in \mathbb{C}$ pour chaque $p \in S$, sont donnés par les valeurs moyennes par rapport à la mesure d'équilibre de Boltzmann-Gibbs à température T pour le Hamiltonien $\hat{H}_{BCS}^{(\text{approx})}$: $\beta_p = \langle b_p \rangle_{p_{BG}}$. Montrer que $\Delta = \Delta(T) > 0$ doit être solution de l'équation du gap

$$\int_0^{E_D} \frac{\tanh \left(\frac{\beta}{2} \sqrt{\epsilon'^2 + \Delta^2} \right)}{\sqrt{\epsilon'^2 + \Delta^2}} d\epsilon' = \frac{1}{V_0 g} \quad (5.8)$$

avec g la densité d'états au niveau de Fermi.

5. Supposant $\Delta \ll E_D$, montrer que pour la température $T \rightarrow 0$, l'équation (5.8) a une solution non nulle²

$$\Delta(0) = 2E_D e^{-\frac{1}{v_0 g}}.$$

6. Montrer que l'équation (5.8) a une solution non nulle $\Delta(T) > 0$ pour une température assez basse $T \in [0, T_c[$ avec la « température critique » T_c donnée par (supposant toujours $\Delta \ll E_D$)

$$kT_c \approx E_D \frac{2e^\gamma}{\pi} e^{-\frac{1}{v_0 g}}$$

avec la constante de Euler $\gamma := \lim_{n \rightarrow +\infty} \left(\sum_{k=1}^n \frac{1}{k} - \ln n \right) = 0.577\dots$. Aide³

7. Dédurre le rapport universel concernant le gap spectral $E_0 = 2\Delta(0)$ et la température critique

$$\frac{2\Delta(0)}{kT_c} = \frac{2\pi}{e^\gamma} \approx 3.53$$

8. Montrer que près de la température critique, $T \xrightarrow{T < T_c} T_c$,

$$\Delta(T) \approx 3.06 kT_c \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2}$$

Références

- [1] J.P. Blaizot and G. Ripka. *Quantum theory of finite systems*. 1986.
- [2] Monique Combescot and Shiue-Yuan Shiau. *Excitons and Cooper pairs : two composite bosons in many-body physics*. Oxford University Press, 2015.
- [3] L. Couture and R. Zitoun. *Physique statistique*. 1992.
- [4] F. Faure. *Cours de Physique statistique*. [link](#), 2022.
- [5] Philippe Martin and Francis Rothen. *Problèmes à N-corps et champs quantiques*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), 1990.
- [6] J.W. Negele and H. Orland. *Quantum many-particle systems*. Perseus Books, 1998.

1. Si $(\varphi_j)_j$ est une base quelconque d'un espace de Hilbert, la base duale $(\varphi_k^*)_k$ est une base de l'espace dual définie par $\varphi_k^*(\varphi_j) = \delta_{j=k}$. La trace d'un opérateur \hat{A} est donnée par $\text{Tr}(\hat{A}) = \sum_j \varphi_j^*(\hat{A}\varphi_j)$. Par exemple si $(\varphi_j)_j$ est une base orthogonale d'un espace de Hilbert (pas forcément normée) alors $\varphi_k^* = \frac{1}{\|\varphi_k\|^2} \langle \varphi_k | \cdot \rangle$ est la base duale, et donc $\text{Tr}(\hat{A}) = \sum_j \frac{1}{\|\varphi_j\|^2} \langle \varphi_j | \hat{A} \varphi_j \rangle$.

2. Aide : si $y \gg 1$, $\int_0^y (1+x^2)^{-1/2} dx = \ln(2y) + o(y^{-2})$.

3. Si $y \gg 1$, l'équation $\int_0^y \frac{1}{x} \tanh(x) dx = C$ a la solution $y \approx \frac{\pi}{4e^\gamma} e^C$.