

Physique statistique

M. Philippe NOZIÈRES, membre de l'Institut
(Académie des Sciences), professeur

Cours : « *Singularités de seuil dans les métaux* »

Ces singularités, découvertes il y a une trentaine d'années, sont dues à la discontinuité de la distribution électronique au niveau de Fermi. Une perturbation brutale crée des corrections logarithmiques lorsque la température diminue. Étudiés au départ dans le cadre de la spectroscopie X, ces effets ont peu à peu envahi toute la physique des métaux, qu'il s'agisse du retournement d'une impureté magnétique (effet « Kondo »), des défauts dans les verres ou du mouvement de particules lourdes. Depuis l'apparition des supraconducteurs à haute température, ces effets de seuil sont revenus au premier plan de l'actualité, l'espoir étant d'en extraire un comportement pathologique différent du liquide de Fermi traditionnel. Hélas cette exploitation n'est pas toujours très critique, et les idées simples sous jacentes sont souvent ignorées : il a semblé utile de faire le point sur la question — d'où le cours de cette année. Le programme initial, très ambitieux, couvrirait toutes les applications récentes (systèmes à deux niveaux, effet tunnel, localisation d'une particule lourde). Au fil des cours il a paru préférable d'approfondir la discussion en se limitant aux deux problèmes « canoniques », spectres X et effet Kondo, déjà très riches.

1 - Interaction dans l'état final : nature de la singularité élémentaire. Application aux spectres X

Pour introduire la notion d'interaction dans l'état final, considérons une transition optique dans une molécule. Le changement soudain de l'état électronique modifie l'hamiltonien des degrés de libertés nucléaires : ceux-ci répondent. Il reste bien sûr une raie « cohérente », reliant les deux états nucléaires fondamentaux « avant » et « après » : c'est la raie Mössbauer. Mais ce minimum absolu est complété par une série de satellites inélastiques, excitant un nombre quelconque de phonons. Le maximum d'intensité correspond à une transition sans recul :

c'est la description classique de Franck-Condon, où les noyaux ne bougent pas lors de la transition. Ce n'est qu'une approximation, les fluctuations quantiques s'étendant jusqu'à la raie Mössbauer.

Le spectre se calcule facilement : il fait intervenir le recouvrement des états propres de H_0 et H , hamiltoniens dans l'état initial et dans l'état final. Pour une molécule les spectres sont discrets et il n'y a aucune singularité. Si l'on regarde au contraire la réponse des électrons d'un *métal*, les excitations sont des paires électron-trou, avec une densité d'états $\rho(\omega)$ linéaire à basse énergie. Il apparaît alors au premier ordre une divergence logarithmique qui s'exponentie en loi de puissance. L'intensité de la raie Mössbauer s'annule (« catastrophe d'orthogonalité »), et les spectres sont singuliers au seuil (catastrophe infrarouge). Toute cette physique nouvelle est une conséquence directe de la discontinuité de Fermi.

Un spectre X d'intensité $I(\omega)$ est le cas le plus simple. En ce cas la transition X crée (ou supprime) un trou profond dans le cœur atomique. Ce trou exerce un potentiel V sur les électrons de conduction : l'hamiltonien final est donc $H = H_0 + V$. La transformée de Fourier $I(t)$ est simplement le propagateur $\exp(iHt)$ dans l'état initial ψ_0 . Il existe toute une hiérarchie de solutions à ce problème : le plus simple est de remarquer que V reste un potentiel à *un corps*. Si l'on écrit ψ_0 comme un déterminant de Slater, on peut montrer que $I(t)$ est un simple déterminant, dont les éléments s'expriment à l'aide des *déphasages* δ caractérisant V . Il suffit de calculer ce déterminant, ce qui est simple en principe. En pratique le calcul n'est pas évident en couplage fort et il est préférable de revenir à la vieille méthode perturbative élaborée en 1969, formulée en temps réel et s'appuyant sur les équations intégrales singulières de Mushkkelishvili. Cette voie d'approche conduit sans effort à une série de résultats importants.

(i) Le potentiel V n'a aucune structure interne : il est simplement restreint à l'intervalle $(0, t)$. Les diagrammes en boucle sont donc exponentiés, $I(t) = e^C$. Le terme dominant de C est $\approx it$: il traduit le décalage du seuil dû à V et n'a rien à voir avec le niveau de Fermi. Les singularités de seuil viennent du terme suivant $C \approx \text{Log } t$: elles conduisent à une loi de puissance $I(t) \approx t^{-\alpha}$. L'exposant $\alpha = \delta^2/\pi^2$, calculé *exactement*, fait intervenir le déphasage δ au niveau de Fermi — ou plutôt sa discontinuité à la transition.

(ii) Pour un spectre de bande la transition X injecte un porteur dans la bande de conduction. Aux boucles fermées déjà présentes pour un spectre de raie s'ajoute une « ligne ouverte » L qui, elle aussi, diffuse sur le potentiel V . Le résultat est encore une loi de puissance $L \approx 1/t^{1-2\delta/\pi}$. L'exposant global de I devient $\alpha = [1 - \delta/\pi]^2$.

(iii) Les différents canaux rotationnels sont découplés, chacun ayant son propre déphasage δ , et contribuant à l'exposant global α .

Au total le spectre $I(\omega) \approx 1/\omega^{1-\alpha}$ a une singularité algébrique près du seuil.

La comparaison avec l'expérience est délicate. Il faut d'abord préciser les règles de sélection de la ligne ouverte L : son canal ζ_L dépend de l'état de cœur ζ_0 et du processus considéré. Une absorption est toujours dipolaire électrique,

$\zeta_L = \zeta_0 \pm 1$: on s'attend à un affaissement du seuil de Fermi pour $\zeta_0 = 0$ (spectres K) et à un renforcement pour $\zeta_0 = 1$ (spectres L) (ce dernier cas est connu depuis les années 30). Tout récemment on a étudié la *diffusion inélastique* de rayons X durs : on peut alors contrôler ζ_L en changeant l'angle de diffusion. La vraie question est de savoir jusqu'où vont les singularités de seuil : entre 0,1 et 10 eV l'incertitude est grande ! La question reste ouverte, même si la diffusion inélastique semble infirmer le calcul exact (Il faudrait alors invoquer une interaction *d'échange* dans l'état final, bien improbable).

Les mêmes singularités se retrouvent dans de nombreux phénomènes, par exemple les spectres de photoémission (le photoélectron, éjecté à haute énergie, n'intervient pas dans l'état final). *La diffusion Raman résonnante de rayons X* est particulièrement intéressante. En ce cas les photons incident et émergent sont tous deux près d'un seuil d'absorption ω_0 et la probabilité de transition $W(\omega, \omega')$ traduit un processus dipolaire au second ordre. Il est alors impératif d'incorporer les effets d'interférence quantique dans l'état intermédiaire, ce qui exige un formalisme perturbatif « à la Kjel'dysh » beaucoup plus lourd. Comme toujours dans un calcul à cet ordre il apparaît une divergence due à deux transitions *réelles* en ligne (la « fluorescence ») : on sait l'éliminer. On sait aussi généraliser le calcul de Mushkhelishvili pour un problème *local*, lorsque des trous intermédiaires sur des sites différents n'interfèrent pas. On montre ainsi que $W(\omega, \omega') = f(\omega/\omega')/\omega^{1+2\alpha}$, où α est l'exposant caractéristique du processus d'absorption primaire et f une fonction *universelle* du rapport ω/ω' dont on connaît les limites. Hélas l'interférence entre différents sites ne saurait être négligée, puisqu'elle est responsable de la conservation de k : en ce cas le problème reste ouvert. Vu les progrès résultant des sources synchrotron, un effort théorique serait bien utile !

La règle de Friedel affirme que pour chaque canal de diffusion le passage de H_0 à H implique, dans l'état fondamental, l'apport au voisinage de l'impureté d'une charge excédentaire $n = \delta/\pi$. Dans tous les cas de figure étudiés on constate que l'exposant α est égal à n^2 (pour un spectre de bande il faut retrancher de n la charge 1 amenée par le photoélectron). C'est la « règle de Hopfield », pour l'instant empirique. Si on pouvait démontrer cette règle de façon générale on éviterait le calcul des lignes ouvertes, beaucoup plus délicat que celui des boucles fermées — mais tout le monde n'y croit pas ! A première vue un processus émettant *deux* photoélectrons semble fournir un contre exemple, $I = L^2 e^c$. Mais c'est oublier que le principe d'exclusion interdit l'émission simultanée de deux électrons dans le même canal. L'antisymétrie de la fonction d'onde implique un vertex impair $\approx (\epsilon_1 - \epsilon_2)$, donc retardé : on retrouve la règle de Hopfield. Un autre contre exemple serait fourni par les distributions électroniques avec deux niveaux d'affleurement, supérieur μ_+ et inférieur μ_- , réalisées par pompage optique. Mais il faut alors préciser comment la charge excédentaire se ventile entre les deux niveaux de Fermi.

Au plan conceptuel ce problème de charge excédentaire devient patent lorsque le potentiel V est suffisamment attractif pour créer un état lié ϵ_B . Les états finaux

sont alors de deux types, selon que l'état lié est plein (seuil absolu ω_0) ou vide (seuil secondaire ω_1 décalé de $(\mu - \epsilon_B)$). Le seuil ω_1 est en pratique élargi par les processus Auger dûs à l'interaction entre électrons de conduction : si on ignore celle-ci les deux seuils sont francs, chacun avec son exposant α . Le problème se traite particulièrement bien dans le langage déterminantal mentionné plus haut. On constate que la règle de Hopfield est vérifiée dans *tous* les cas de figure (le vidage de l'état lié revenant à injecter un second électron dans la bande de conduction). De ce point de vue l'état lié joue le même rôle qu'un état de cœur.

Toute cette analyse est bien contrôlée, mais elle repose sur un certain nombre de simplifications qui ne sont peut-être pas innocentes :

(i) On a négligé partout l'interaction *entre* les électrons de conduction. Tout est supposé se passer au voisinage immédiat du niveau de Fermi, dans une région où la théorie de Landau s'applique : à condition de renormaliser les quasiparticules et d'inclure une interaction en champ moyen, on peut ignorer les corrélations. Encore faut-il le prouver.

(ii) Grâce à l'invariance rotationnelle complète, les canaux de diffusion sont strictement découplés. Ce n'est plus le cas dans un cristal, encore moins en présence de désordre — d'où une possibilité de « court circuit » qui remet en cause toute la philosophie de la règle de Hopfield.

(iii) Enfin le potentiel transitoire est supposé sans structure : tout s'effondrerait si l'impureté avait une dynamique interne, par exemple un terme d'échange magnétique, ou plus simplement un degré de liberté de *position* : que se passe-t-il si l'impureté peut *reculer* ?

On peut répondre aux questions (i) et (ii) en étudiant la matrice S complète. A basse énergie la diffusion est élastique et les déphasages $2i\delta$ sont simplement les valeurs propres de l'opérateur $\text{Log}S$ (l'algèbre des matrices de diffusion est classique). En réduisant progressivement la largeur de bande on renormalise cette matrice S , donc ses valeurs et vecteurs propres. On retrouve un problème découplé à basse énergie, validant ainsi le calcul à un électron effectué précédemment.

La question (iii) est en revanche plus subtile. On sait depuis longtemps que le recul élargit le seuil du spectre, l'exemple type étant une transition bande à bande dans un semiconducteur dopé. L'excitation de paires électron-trou dans l'état final permet de tourner la conservation du vecteur d'onde : le seuil absolu ω_0 est plus bas que le « seuil de Burstein » ω_B et la singularité s'étale entre les deux seuils. Dans un langage perturbatif l'impureté a une trajectoire $R(t)$ pendant sa durée d'existence $(0, t)$: le propagateur $G(\tau - \tau')$ est réduit d'un facteur $\alpha(\rho)$ où $\rho = R(\tau') - R(t)$. En une dimension α^2 tend vers $1/2$ aux grands temps : la singularité de seuil est réduite, mais elle persiste. Si $d > 1$, en revanche, $\alpha^2 \rightarrow 0$ et la singularité des boucles fermées disparaît : le recul a tué la catastrophe infrarouge. Cela n'infirme pas la règle de Hopfield : la singularité est simplement « noyée ».

2 - Effet KONDO : le modèle canonique

Une impureté magnétique de spin S est immergée dans un métal. En l'absence de couplage spin-orbite cette impureté exerce sur les électrons de conduction un potentiel scalaire V et un potentiel d'échange J . Lorsque le spin S_z se retourne les électrons de conduction doivent se réajuster à l'inversion du potentiel d'échange, d'où une singularité de seuil récurrente : c'est l'effet Kondo. Le potentiel scalaire reste pour sa part inchangé : il ne joue pas de rôle majeur. En général on peut l'éliminer par un changement de base — il reste qu'il brise la symétrie « électron-trou » de part et d'autre du niveau de Fermi — nous verrons que cette symétrie joue parfois un rôle crucial.

Si on calcule l'amplitude d'échange au second ordre en J , on constate qu'elle présente une singularité logarithmique à basse température, du type « catastrophe infrarouge ». En comparant cette correction à l'interaction initiale J on définit une température caractéristique T_K , exponentiellement petite si J est faible (noter qu'un calcul à l'ordre 2 suffit pour obtenir T_K). Les mêmes singularités se retrouvent dans toutes les quantités physiques, résistivité ρ , susceptibilité χ , etc. Pour un échange antiferromagnétique on explique ainsi le minimum de $\rho(T)$ connu depuis 60 ans.

Puisqu'il y a divergence il faut aller aux ordres supérieurs. Le premier calcul, dû à Abrikosov, sommat les termes les plus singuliers. Son résultat s'obtient beaucoup plus simplement par la « renormalisation du pauvre » d'Anderson : on réduit progressivement la largeur D de la bande de conduction et l'on corrige à chaque étape l'interaction d'échange J , en ne gardant que les termes du second ordre. On obtient ainsi une équation différentielle pour $J(D)$. On s'arrête lorsque D devient comparable à la température T (l'élargissement thermique coupant les singularités logarithmiques). Les résultats sont totalement différents selon le signe de J :

- (i) Pour un échange *ferromagnétique* ($J < 0$), $J(D)$ diminue avec D : le spin S est découplé à température nulle.
- (ii) Pour un échange *antiferromagnétique*, J augmente et semble diverger pour une température de l'ordre de T_K . En ce cas le calcul au second ordre est faux : seule une théorie plus élaborée peut décider si l'on va jusqu'au couplage fort $J = \infty$.

Cette analyse se généralise au cas d'un échange anisotrope, $J_z \neq J_\perp$: on obtient ainsi un « flot » de renormalisation du type Kosterlitz-Thouless. Plus généralement on peut formuler la renormalisation « à la Wilson », dans un langage de théorie des champs. J est la seule variable logarithmique lente, qui pilote toutes les autres : elle obéit à une équation de Gell Mann-Low dont les points fixes déterminent le comportement à $T = 0$. Si $T_K \ll D_0$, le crossover est universel, dépendant de la seule variable T/T_K . Il reste à déterminer le point fixe — c'est là que le bât blesse !

La réponse est simple dans le cas *ferromagnétique* : on évolue vers $J = 0$ et la limite du couplage faible suffit. Il subsiste une entropie magnétique $\text{Log}(2S + 1)$ à $T = 0$. L'approche du point fixe $T \rightarrow 0$ est singulière, surtout dans le cas anisotrope où l'on développe des lois de puissance pour les diverses propriétés physiques de l'impureté. Paradoxalement ce cas ferromagnétique, facile à résoudre, est plus étrange car on n'a pas un liquide de Fermi.

Pour un échange antiferromagnétique la première chose à faire est d'examiner la limite du couplage fort : si elle est attractive elle représente un aboutissement raisonnable de la procédure de renormalisation. Dans cette limite l'énergie cinétique est négligeable et le problème devient atomique. : Le fondamental du site d'impureté piège un électron de conduction pour former un spin écranté $S' = (S - 1/2)$. Les états atomiques excités sont à une énergie $\approx T_K$. Deux cas très différents sont possibles :

(i) Si $S = 1/2$, le fondamental du site d'impureté 0 est un singulet sans structure. On a donc pour les autres sites un *liquide de Fermi*, avec une résonance du déphasage d'échelle T_K . Un électron sur les sites voisins peut sauter virtuellement sur le site 0 et « polariser » le singulet. Cette polarisation est ressentie par un autre électron de spin opposé — d'où une interaction *locale* via l'impureté. Pour préserver l'échelle d'énergie T_K le couplage J doit varier comme $1/D$ lorsque $T \ll T_K$: le couplage fort est bien attractif.

(ii) Si $S > 1/2$ le spin S' n'est que partiellement écranté. Le même mécanisme de saut virtuel sur le site 0 engendre une interaction d'échange J' entre S' et les électrons du site voisin : on retrouve un effet Kondo. Cet échange J' , d'ordre D^2/J , est *ferromagnétique*, donc attractif : $J' \rightarrow 0$ et donc $J \rightarrow \infty$. De nouveau le couplage fort est attractif, mais avec une approche logarithmique. Le fondamental n'est pas un liquide de Fermi.

a - La phénoménologie du spin 1/2

Un état singulet signifie un moyennage de S par précession, du fait de l'échange avec les électrons de conduction. Dans la limite atomique ce moyennage est l'affaire du seul électron piégé. Dans la pratique, c'est certainement un effet coopératif faisant intervenir un grand nombre d'électrons, qui « visitent » le site 0 et font chacun tourner un petit peu le spin S . Vu sous cet angle l'effet Kondo est un phénomène temporel plus que spatial. Il reste que les électrons emmènent leur information magnétique à la vitesse v_F : même collectif, le nuage d'écran doit avoir une extension spatiale $\xi \approx \hbar v_F / T_K$, un point qui ne fait pas l'unanimité.

Un singulet bloqué n'a plus de dynamique à $T \ll T_K$: on a un liquide de Fermi justiciable d'une description phénoménologique. Pour un problème d'impureté celle-ci s'appuie sur un déphasage δ fonction de l'énergie ϵ , du spin σ et de la distribution des autres particules (via l'interaction locale). Le point fixe est caractérisé par le déphasage δ_0 au niveau de Fermi, a priori quelconque ($\delta_0 = \pi/2$ si l'on a symétrie électron-trou). L'approche du point fixe dépend de deux paramètres, d'une part $\alpha = \partial\delta/\partial\epsilon \approx T_K$ qui fixe l'échelle d'énergie, d'autre part

une interaction φ entre électrons de spins opposés. En pratique φ est fixé par l'*universalité* : si $T_K \ll D_0$, la singularité Kondo est « attachée » au niveau de Fermi et δ doit être invariant par translation simultanée de ε et du potentiel chimique μ . On peut alors calculer les diverses propriétés physiques de l'impureté, chaleur spécifique, susceptibilité magnétique (supposant le même facteur de Landé sur S et sur les électrons), résistivité. On obtient en particulier en deux lignes le « rapport de Wilson » $R = 2$ (renforcement d'échange de la susceptibilité à $T = 0$), un résultat célèbre obtenu à l'origine numériquement.

Au total on apprend presque tout sans calcul compliqué. Un simple calcul de perturbation décrit le régime haute température et donne T_K . Des considérations de symétrie et d'universalité fixent la phénoménologie du liquide de Fermi basse température. Il ne manque qu'un raccord entre les deux — et bien sûr une description quantitative de la région intermédiaire.

b - Méthodes d'interpolation

La première en date est la solution numérique de Wilson. Le métal est construit en couches successives autour de l'impureté, comme un oignon. L'effet Kondo se développe lorsque le rayon R de l'oignon devient supérieur à la longueur de cohérence ξ (R joue le rôle de la température dans le problème physique). Pour préserver la structure logarithmique du problème l'épaisseur des couches croît exponentiellement avec la distance. On a ainsi un problème discret dont on cherche les états propres les plus bas, par diagonalisation itérative. En faisant croître le nombre N de couches de 2 en 2 (pour éviter l'alternance triviale pair-impair), on suit numériquement la déformation du spectre. On décrit ainsi toute la région intermédiaire $T \approx T_K$. La méthode est délicate, mais très puissante (et exacte !). Appliquée à l'origine au cas canonique $S = 1/2$, elle a été utilisée pour l'effet Kondo multicanal ou pour deux impuretés couplées.

Quelques années plus tard est apparue une solution exacte fondée sur l'Ansatz de Bethe. La remarque cruciale est que l'effet Kondo est un phénomène *unidimensionnel*. Parce que l'on ne regarde que la diffusion s , la seule variable restante est l'énergie. Il suffit alors de suivre à la trace les déphasages des différents électrons au passage de l'impureté. C'est un véritable tour de force théorique, mais on sait le faire. On obtient ainsi toute la thermodynamique, même à T fini, ainsi que les excitations élémentaires. En revanche la dynamique et les fonctions de corrélation sont hors d'atteinte. L'accord avec la solution numérique de Wilson — et avec la phénoménologie ! — est total et spectaculaire.

Plus récemment le problème a été attaqué sous l'angle formel de « l'invariance conforme ». Ces considérations permettent de préciser la nature de l'état basse température et ses nombres quantiques, mais elles ne disent rien sur la région intermédiaire. Il reste à voir si ces méthodes sophistiquées sont nécessaires pour formuler les considérations de symétrie, de stabilité et d'universalité.

Outre ces méthodes exactes, il existe des interpolations approchées, fondées sur des approximations discutables. En général on remonte au modèle d'Anderson sous jacent et l'on cherche à construire une approximation de champ moyen. La première tentative, due à Cyrot et Lavagna, reposait sur un découplage de Hubbard-Stratonovitch. Plus récemment Coleman a fait le même calcul dans le langage des bosons esclaves. Au bout du compte on arrive à un modèle d'état résonnant où les fluctuations de spin sont remplacées par des fluctuations de charge. On obtient le bon ordre de grandeur de T_K , mais la physique est faussée. Au mieux ces méthodes sont une interpolation entre deux limites connues, avec des erreurs importantes pour $T \approx T_K$, de l'ordre de 30 %.

c - Le développement d'Anderson-Yuval

On se limite au cas le plus simple $S = 1/2$. Pour suivre l'histoire du spin on sépare échange longitudinal et échange transverse, J_z et J_\perp . On développe l'opérateur d'évolution $U = e^{iHt}$ en puissances de J_\perp . Pour chaque terme d'ordre J_\perp^{2n} on calcule d'abord la contribution U_0 en l'absence de J_z , puis on traite exactement les singularités infrarouges dues au retournement de l'énergie d'échange $\pm J_z/4$. Soient t_i et t'_j les instants des vertex S^+ et S^- : tous les propagateurs sont de la forme $1/(t_i - t'_j)$, avec un pôle lorsqu'une ligne est de longueur nulle. Si on exploite l'antisymétrie des fermions on montre que pour chaque spin U_0 est un déterminant de Cauchy D . Ces mêmes déterminants interviennent dans la correction due à l'échange J_z , qu'il s'agisse de la contribution des boucles fermées ou de la diffusion des lignes ouvertes issues des vertex J_\perp . Au total le terme d'ordre $2n$ est de la forme AD^η , où A est un préfacteur dont on connaît l'expression, et $\eta = 2[1 - \delta\pi]^2$ un *exposant* caractéristique dépendant seulement de la discontinuité de déphasage δ lorsque l'on retourne le spin. Ce résultat est asymptotique, valable aux grands temps, mais il est *exact* : préfacteur et exposant sont calculés exactement en fonction de J_z et J_\perp .

On sait calculer sans approximation le terme $U^{(2n)}$, mais on ne sait pas sommer la série : on n'est pas très avancé ! L'astuce va être de comparer ce problème Kondo à un autre problème, ayant le même développement en série, mais avec des paramètres A et η différents. Si on réussit, on établit un isomorphisme exact : on peut passer d'un problème à l'autre à condition de recalculer exposants et préfacteurs. Ce problème équivalent est celui de particules *sans spin*, tant pour le bain de fermions que pour le site d'impureté. Ce dernier est constitué d'un état résonant « d » hybridé avec le continuum (amplitude de saut λ) : les deux états $n_d = 0, 1$ sont les équivalents des états \uparrow, \downarrow pour le spin Kondo. Tel quel c'est le modèle d'état résonant de Friedel connu depuis des éternités. On ajoute à cela une interaction V entre l'orbitale d et les électrons de conduction au site d'impureté. Les deux paramètres λ, V reflètent les paramètres Kondo J_\perp, J_z . L'analyse perturbative se déroule comme pour le cas magnétique et redonne la même forme pour U , mais avec un préfacteur A' et un exposant η' différents. En particulier

$\eta' = [1 + \delta'/\pi]^2$ fait intervenir le déphasage dû à V : le facteur 2 dû au spin a disparu ! De ce fait le passage d'un problème à l'autre n'est pas trivial.

L'état résonant trivial $\delta' = 0$ correspond à un couplage Kondo antiferromagnétique fini, $\delta = \delta^* \neq 0$: c'est la *limite de Toulouse*. Bien sûr, c'est un point particulier qui n'est guère réaliste ! Mais si l'on accepte l'idée de renormalisation de J d'une valeur petite jusqu'à l'infini, on passe nécessairement par δ^* . Il semble donc que l'on ait une solution du problème à basse température en renormalisant à l'envers : au lieu de remonter à la limite J petit, il suffit de s'arrêter à J^* . En fait ce n'est pas tout à fait vrai, car la trajectoire de renormalisation universelle induit des couplages secondaires absents dans le modèle Kondo naïf : la solution d'Anderson-Yuval est « (100 - ϵ) % exacte » ! Il reste qu'elle constitue un tour de force qui donne toute la physique qualitative.

Pour $\delta' = 0$ l'impureté d est une simple résonance lorentzienne centrée au niveau de Fermi. On sait calculer toutes ses propriétés physiques et les transposer au problème Kondo. Tout marche bien sauf pour le rapport de Wilson R qui vaut 4 au lieu de 2 — pourquoi ? La subtilité vient des facteurs de Landé, g_i pour l'impureté, g_e pour les électrons. Dans le problème Kondo on supposait $g_i = g_e = g$: le spin est conservé et $R = 2$. La susceptibilité de l'état résonant ne connaît au contraire que g : elle revient à faire $g_e = 0$. Pour passer d'un cas à l'autre il faut suivre attentivement les énergies Zeeman dues aux deux contributions. L'effet Zeeman électronique intervient dans la contribution non singulière des boucles fermées, liée au décalage des énergies seuil. On peut ainsi calculer exactement un facteur de Landé « effectif » global $g_{\text{eff}}(g_i, g_e, \delta)$. Au point de Toulouse δ^* , on constate que $g_{\text{eff}} = g_i/\sqrt{2}$: on corrige ainsi l'erreur d'un facteur 2 sur χ . Physiquement la correction à la susceptibilité traduit un paramagnétisme de van Vleck qui hybride singulet et triplet lorsque le spin total n'est pas conservé.

On peut exploiter l'isomorphisme dans l'autre sens. L'effet Kondo trivial, $\delta = 0$, correspond à un état résonant non trivial avec une *attraction* V^* forte. En ce point on passe d'un liquide de Fermi ($J > 0$) au régime ferromagnétique singulier ($J < 0$). Cette transition doit se refléter sur la nature de la résonance au niveau de Fermi. De fait un simple calcul du deuxième ordre montre que l'interaction V renormalise l'amplitude d'hybridation λ , et donc la largeur de la résonance $\Delta = \pi\rho\lambda^2$. Lorsque D diminue, λ décroît pour une attraction V et croît pour une répulsion. Dans les deux cas λ varie comme une loi de puissance, comme prévu pour une transition de Kosterlitz-Thouless. Très généralement on montre que $\Delta \approx D^\alpha$, où α est un exposant fonction de V . La renormalisation s'arrête si Δ devient supérieur à D : toute la question est de savoir si cela est possible. D'où divers cas de figure :

- (i) $\alpha = 0$ correspond à la limite de Toulouse.
- (ii) $\alpha < 0$ correspond à un V répulsif : la largeur de résonance Δ^* à $T = 0$ est supérieure à $\Delta_0 = \pi\lambda^2$.
- (iii) $0 < \alpha < 1$ correspond à une attraction faible, isomorphe d'un effet Kondo antiferromagnétique. On garde un liquide de Fermi à $T = 0$, avec un $\Delta^* < \Delta_0$ (le pic de résonance a une forme universelle qui n'est plus lorentzienne).

(iv) $\alpha > 1$, correspond à une attraction forte, isomorphe d'un effet Kondo ferromagnétique. Δ décroît plus vite que D et par conséquent $\Delta^* = 0$. Le pic de résonance devient singulier à $\omega = 0$, avec une densité d'états $\rho \approx \Delta/\omega^2 \approx \omega^{\alpha-2}$. Cette singularité se reflète sur la chaleur spécifique.

Ce résultat, quelque peu surprenant, repose entièrement sur la *symétrie électron-trou*, qui localise la résonance exactement au niveau de Fermi. Si l'on décentre le niveau d à une position $\varepsilon_d \neq \mu$ la renormalisation cesse lorsque $D < \varepsilon_d$: la largeur Δ reste finie et l'on conserve un liquide de Fermi. Le point anormal $\varepsilon_d = 0$ sépare deux régimes distincts, caractérisés par un déphasage δ nul pour $\varepsilon_d > 0$ (niveau vide), égal à π pour $\varepsilon_d < 0$ (niveau plein). Un tel scénario s'avère très fréquent : en général les points fixes exotiques traduisent le passage d'un bassin attracteur à un autre du fait d'une symétrie localement accrue. La rupture de cette symétrie rend ledit point fixe exotique instable.

Tout cela devient évident dans la limite du couplage fort :

- Si $\lambda > -V$ le fondamental du site d'impureté est un *singulet*, orbitale liante d'un électron de conduction avec l'orbitale d — d'où un liquide de Fermi.
- Si $\lambda < -V$ ce fondamental devient le *doublet* vide ou doublement occupé — d'où le comportement anormal. C'est la symétrie électron-trou qui assure la dégénérescence de ce doublet : elle est rompue par un décentrage ε_d et l'on revient à un liquide de Fermi.

3 - Effet Kondo multicanal

Il apparaît naturellement si l'on part d'un modèle d'Anderson dans un métal réel. Une impureté au site 0 est hybridée avec le gaz d'électrons environnant. Isolés, les états de cette impureté constituent un problème *atomique*, avec la hiérarchie habituelle des échelles d'énergie, d'abord la valence Z , puis les états de moment angulaire L , S gouvernés par la règle de Hund, enfin les effets de champ cristallin et de spin-orbite. Lorsque l'on réduit la largeur de bande D les états excités se découpent progressivement : à chaque étape on engendre un effet Kondo. En première approximation on a éliminé les états atomiques d'énergie $\gg D$ et ceux d'énergie $\ll D$ peuvent être considérés comme dégénérés. De crossover en crossover on aboutit à un effet Kondo sur le multiplet fondamental. Celui ci peut avoir une structure de spin et une structure orbitale, créant un effet Kondo « mixte » que personne n'a encore étudié. La situation est plus simple si le fondamental est un *singulet orbital*, de spin S . On retrouve un problème Kondo, mais les électrons de conduction gardent la mémoire des canaux orbitaux sous jacents. Outre leur spin σ ils sont indicés par un indice de canal α , par exemple les nombres quantiques (ℓ, m) si le singulet est fait d'électrons dans la couche ℓ . L'exemple standard est Mn dans une matrice de Cu : l'ion Mn possède 5 électrons d . Par la règle de Hund c'est un singulet orbital de spin $5/2$: il est couplé à $n = 5$ canaux orbitaux. Le couplage d'échange J_α doit respecter les symétries rotationnelles : en l'absence de champ cristallin il est indépendant de α . Un champ

cristallin lève la dégénérescence. Par exemple des électrons d dans un champ cubique se séparent en un triplet T et un doublet E . On peut invoquer cette anisotropie pour construire un singulet orbital pour $Z = 3$ ou $Z = 8$: le spin est $3/2$ ou 1 , mais le prix est une anisotropie d'échange, $J_T \neq J_E$.

Le problème canonique ignore ces complications. Il fait intervenir un seul échange J et est paramétré par le spin S et le nombre de canaux n . L'indice de canal est conservé à chaque vertex : n intervient seulement au niveau des boucles fermées. La renormalisation en couplage faible est donc inchangée : l'expression de T_K est la même que pour $n = 1$. Les différences se manifestent en couplage fort, dans la structure des points fixes. De nouveau on apprend l'essentiel en regardant la stabilité du point fixe $J = \infty$. Pour optimiser l'échange le spin S piège un maximum d'électrons de spins alignés, c'est-à-dire un dans chaque canal. Trois cas sont possibles :

- (i) $n = 2S$: l'impureté forme un singulet, d'où un liquide de Fermi attractif comme dans le cas $S = 1/2$, $n = 1$.
- (ii) $n < 2S$: le spin est *sous écranté*, le site d'impureté ayant un état $S' = S - n/2$. Un électron sur le site voisin peut sauter virtuellement et abaisser l'énergie s'il est antiparallèle aux électrons d'échange, donc parallèle à S' . Le couplage résiduel est *ferromagnétique*, donc attractif. On évolue de nouveau vers le couplage fort.
- (iii) $n > 2S$: le spin est *surécranté* et $S' = n/2 - S$. Le couplage résiduel est *antiferromagnétique* et $J = \infty$ est répulsif. La renormalisation doit donc aboutir à un point fixe intermédiaire J^* fini.

Le cas (i) relève de la même phénoménologie que l'effet Kondo standard, fondée sur le déphasage $\delta_{\alpha\sigma}(\epsilon)$ pour un électron du canal α , de spin σ et d'énergie ϵ . Ce déphasage dépend de l'occupation des autres canaux, $\delta n_{\alpha\sigma}$. L'interaction la plus générale est une matrice. En exploitant l'invariance par rotation des spins, on réduit cette matrice à deux coefficients (couplages de charge et d'échange). Du fait de l'universalité, δ est invariant si l'on déplace ensemble énergie et potentiel chimique. En outre le déphasage d'un canal α ne sent pas le potentiel chimique d'un autre canal α' : un électron ne passe jamais d'un canal à un autre ! Ces deux conditions fixent les paramètres restants : l'interaction φ est entièrement déterminée. On en déduit toutes les propriétés physiques, en particulier le rapport de Wilson $R = 2(n + 2)/3$.

Le cas (ii) est identique au cas $n = 1$, $S > 1/2$: la nouveauté est le cas (iii). Peut-on le réaliser concrètement ? Nous verrons qu'il ne résiste pas à une anisotropie des J_α : les effets orbitaux dans un cristal sont donc hors de course. On pourrait faire appel au couplage hyperfin avec un spin nucléaire I pour réaliser un spin total $F < S$ — mais les échelles d'énergie ne s'y prêtent guère. L'astuce est d'inverser les rôles de l'orbite et du spin : il suffit de considérer un ion dont le fondamental est un *doublet orbital sans spin*. Ce doublet constitue un « pseudo-spin » Σ justiciable d'un effet Kondo. Le vrai spin (des électrons de conduction) est un indice muet qui joue le rôle de canal : sa dégénérescence est assurée puisqu'elle relève du renversement du temps ! On réalise ainsi un effet Kondo

$\Sigma = 1/2$, $n = 2$, surécranté. Une telle situation est réalisée pour des ions uranium dans UBe_{13} (le fondamental est un doublet quadrupolaire Γ_3). De fait on observe des anomalies dans des versions diluées. Mais les concentrations de doublets sont grandes et la théorie bien fragile. De toute manière l'effet Kondo serait tué par toute perturbation levant la dégénérescence du doublet, qu'elle soit naturelle (défauts) ou induite (effet Jahn-Teller). Il faut donc regarder ces résultats avec prudence. Un autre exemple plus prometteur fait intervenir des jonctions tunnel entre deux métaux avec dans la couche isolante un système à deux niveaux ; ce dernier est l'impureté Kondo et le spin reste l'indice de canal. Les anomalies apparaissent dans les caractéristiques $I(V)$. Ces développements n'en sont qu'à leurs débuts.

a - Les propriétés du cas surécranté isotrope

Un calcul de perturbation ne peut donner accès au point fixe $\rho J^* = z^*$ (sauf dans la limite $n \rightarrow \infty$ où l'on a $z^* \approx 1/n$). La solution numérique de Wilson ne donne que des résultats fragmentaires difficiles à interpréter. La vraie percée est venue de l'Ansatz de Bethe, qui permet de calculer exactement l'énergie libre $F(T, H)$. Les résultats sont surprenants :

(i) Il subsiste une entropie résiduelle à $T = 0$, $S_0 = \text{Log } g$, où g n'est pas un entier.

(ii) Les termes suivants font apparaître des lois de puissance avec deux exposants indépendants selon que l'on développe en puissances de T ou de H (comme dans un phénomène critique). Plus précisément l'entropie ($S - S_0$) est d'ordre T^α si $H \ll T$, l'aimantation M est d'ordre H^β si $T \ll H$. Les exposants se calculent exactement, $\alpha = 4/(n + 2)$, $\beta = 2/n$. Le passage d'une limite à l'autre fait intervenir un exposant de crossover, $H \approx T^\Delta$ où $\Delta = n/(n + 2)$. On en déduit toutes les quantités physiques, en particulier le rapport de Wilson.

(iii) Le cas $S = 1/2$, $n = 2$ est marginal, ($\alpha = \beta = 1$). L'entropie résiduelle vaut $S_0 = (\text{Log}2)/2$. L'entropie en champ nul est $\approx T \text{Log} T$, l'aimantation à $T = 0$ est d'ordre $H \text{Log} H$: les écarts au liquide de Fermi sont donc modestes ! En champ faible l'entropie chute de S_0 à 0 sur une gamme de température $T \approx H^2$ — d'où un pic étroit de la chaleur spécifique.

Ce comportement très singulier est étrange, bien loin du liquide de Fermi traditionnel — les résultats numériques ne l'éclairent guère. D'où la nécessité d'une formulation plus transparente.

b - Traitement perturbatif : passage au modèle de Emery-Kivelson

On se limite au spin $1/2$, pour l'instant avec un nombre de canaux quelconque. Pour généraliser la formulation d'Anderson-Yuval il faut spécifier l'indice de canal à chaque retournement du spin : les vertex correspondants ont lieu aux temps $t_{i\alpha}$, $t'_{j\beta}$. En l'absence de potentiel J_z (c'est-à-dire sans catastrophe infrarouge), le propagateur U_0 fait intervenir le produit de déterminants de Cauchy D_α

pour chaque canal. En revanche le potentiel J_z ne connaît que l'histoire du spin S : c'est donc le déterminant de Cauchy global D qui intervient, produit des D_α et d'un facteur non diagonal F (qui traduit l'interaction indirecte entre canaux via la mémoire du spin S). Au total on obtient le propagateur $U = (D_1 \dots D_n)^2 D^\alpha$ où α est un exposant calculé exactement, $\alpha = 2n\delta^2/\pi^2 - 4\delta/\pi$. De nouveau on n'est pas très avancé dès lors qu'on ne sait pas sommer la série.

Tout le problème est de généraliser l'isomorphisme entre cet effet Kondo multicanal et un modèle d'état résonant sans spin. On sait le faire dans le cas particulier $n = 2$. Comme précédemment les états $n_d = 0, 1$ représentent les états de spin \uparrow, \downarrow . Mais il faut deux types de vertex pour rendre compte des deux canaux ! A cet effet on introduit une hybridation d'un type non conventionnel $\lambda(d^* - d)(c_o^* + c_o)$: les vertex avec émission ou absorption d'un électron donnent le degré de liberté cherché. L'analyse perturbative de ce modèle fait encore intervenir des déterminants de Cauchy et conduit à un propagateur $U = (D_1 D_2)^2 / D$: c'est la forme trouvée précédemment avec le choix particulier $\alpha = -1$. Pour reproduire le résultat général il faut ajouter au modèle d'état résonant une interaction locale V entre l'orbitale d et un bain de fermions. Seul D doit intervenir : ce bain de fermions « f » doit être distinct du bain hybridant « c ». Soit δ' la discontinuité de déphasage liée à V : l'isomorphisme est complet dès lors que $\delta'/\pi = (1 - 2\delta/\pi)$. De nouveau l'application est non triviale, puisque $\delta = 0$ ne correspond pas à $\delta' = 0$.

Le problème d'état résonant est exactement soluble si $\delta' = 0$ (l'hamiltonien est bilinéaire) : c'est pour l'effet Kondo à deux canaux la limite de Emery-Kivelson, équivalente à la limite de Toulouse pour le modèle $n = 1$ (découverte par une méthode de bosonisation). Pour le problème Kondo cela correspond à $\delta = \pi/2$, à mi-chemin entre le couplage faible $\delta = 0$ et le couplage fort $\delta = \pi$. En fait ce point reflète une symétrie cachée : si $n = 2$ le spin effectif vaut $1/2$ dans les deux limites et le problème est invariant lorsque $\delta \rightarrow (\pi - \delta)$. La limite de Emery-Kivelson représente le point fixe lui-même : on rate automatiquement tout ce qui est lié à l'approche du point fixe, en particulier les singularités logarithmiques !

Il reste que cette limite est très instructive. Puisque l'hamiltonien contient des termes d^*c^* on peut le diagonaliser avec des matrices de Nambu comme pour un supraconducteur. On peut aussi décomposer d^* en parties réelle et imaginaire $(a + ib)$: a et b sont des « fermions de Majorana » d'algèbre un peu inhabituelle. Les fermions s'hybrident à b , la composante a étant complètement découplée. La densité d'états contient donc un pic discret et une lorentzienne de largeur $\Gamma = 4\pi\rho\lambda^2$, chacun de poids $1/2$, correspondant respectivement aux composantes a et b . On calcule facilement l'énergie libre de l'impureté $F(T)$ à l'aide de diagrammes vide-vide, et donc l'entropie $S = -\partial F/\partial T$. Le pic discret ramène l'entropie de $\text{Log}2$ à $S_0 = (\text{Log}2)/2$ et la lorentzienne interpole entre S_0 et la valeur $\text{Log}2$ pour un spin découplé à $T \gg \Gamma$. Lorsque $T \leq \Gamma$ la chaleur spécifique $C_V = \pi T/6\Gamma$ ne manifeste aucune singularité. La susceptibilité magnétique, pour sa part, fait intervenir un facteur de Landé effectif $g_{\text{eff}} = g_i - g_c 2\delta/\pi$. Dans le cas

réaliste $g_i = g_e = g$ ce facteur effectif est nul au point de Emery-Kivelson et par conséquent $\chi = 0$. Si en revanche on ne gardait que g_i on trouverait une singularité logarithmique $\chi \approx \text{Log}T$.

L'existence de l'entropie résiduelle est donc confirmée, mais le sens physique du fermion de Majorana « a » reste pour le moins obscur. On aimerait un modèle plus concret ! Comme prévu il n'y a aucune singularité puisque l'on est d'emblée au point fixe. Pour aller plus loin il faut s'écarter de ce point fixe et introduire le potentiel d'interaction V responsable du déphasage δ' . Cela peut se faire explicitement au deuxième ordre en perturbations. Le potentiel V se couple à la combinaison $(d^*d - dd^*) = 2iba$ (c'est-à-dire à la composante S_z du spin). La composante a n'ayant aucune dynamique son propagateur $G_a = 1$; en revanche $G_b \approx 1/t$ aux grands temps. En champ magnétique nul le diagramme de Hartree disparaît par symétrie et l'énergie libre est dominée par le diagramme de Fock. Le comportement en $1/t$ du propagateur de spin implique une énergie libre $F \approx V^2 T^2 \text{Log}T$, et donc une constante de Sommerfeld divergente, comme prévu. En champ fini le diagramme de Hartree réapparaît, donnant une susceptibilité singulière, $\chi \approx V^2 \text{Log}T$. Lorsque $T \rightarrow 0$ ces termes logarithmiques dominent : en les comparant on obtient le rapport de Wilson $R = 8/3$, identique au résultat exact. A plus haute température il doit exister un crossover $T^* \approx V^2$ au-delà duquel on retourne au régime du point fixe $\delta = \pi/2$: ce point n'a pas été étudié en détail.

Toute cette analyse concernait un modèle isotrope où les deux canaux sont identiques. On la généralise facilement au cas anisotrope où $J_1 \neq J_2$. L'anisotropie « transverse » $J_{11} \neq J_{12}$ implique pour le modèle d'état résonant équivalent des coefficients λ_1 et λ_2 différents pour les deux types de vertex, c'est-à-dire un hamiltonien

$$\lambda_1[d^*c_o + c_o^*d] + \lambda_2[d^*c_o^* + c_o d]$$

qui interpole entre l'état de Friedel et Emery-Kivelson. L'anisotropie de J_z implique, quant à elle, des déphasages δ_1 et δ_2 différents. Pour assurer l'isomorphisme complet il faut introduire *deux* types d'interactions, l'une V aux fermions « f » et l'autre W aux fermions hybridants « c » (celle-ci d'ordre $(\delta_1 - \delta_2)$). Ici encore il existe un choix de δ_1 et δ_2 pour lequel $V = W = 0$: le modèle est soluble explicitement ! La seule différence est que maintenant les deux composantes de Majorana a et b sont hybridées à la bande de conduction, avec des largeurs *finies* $\Gamma_b \approx (\lambda_1 + \lambda_2)^2$ et $\Gamma_a \approx (\lambda_1 - \lambda_2)^2$. L'entropie $S(T)$ a maintenant *deux* crossovers, d'ordre Γ_a et Γ_b , et elle tend vers 0 à $T = 0$. On retrouve donc un liquide de Fermi, comme prévu par les arguments naïfs. Si l'anisotropie est faible on a $\Gamma_a \ll \Gamma_b$: les deux crossovers sont bien séparés et l'on rejoint le comportement anormal lorsque $\Gamma_a \ll T \ll \Gamma_b$. Noter qu'au second crossover il faut rattraper l'entropie $(\text{Log}2)/2$ sur une échelle d'énergie Γ_a : la chaleur spécifique est donc d'ordre $1/\Gamma_a$. La susceptibilité est au contraire contrôlée par Γ_b : le rapport de Wilson n'est pas universel. Cette conclusion est confirmée par une analyse phénoménologique des déphasages à $T = 0$: $\delta_{1\sigma}$ dans le canal 1 dépend de l'occupation $\delta n_{2\sigma'}$ dans le canal 2 via une matrice d'interaction $\varphi_{\sigma\sigma'}$. L'universalité

indique que la trace de cette matrice est nulle (δ_1 est inchangé si l'on déplace le potentiel chimique du canal 2). Mais la partie d'échange ne relève d'aucune symétrie dès lors que les deux canaux sont différents : il subsiste un paramètre libre et l'universalité du rapport de Wilson tombe !

4 — Interaction entre deux impuretés Kondo

Deux impuretés de spins S_1 et S_2 sont situées à une distance R l'une de l'autre. L'effet Kondo $J[S_{1,s_1} + S_{2,s_2}]$ couple les deux impuretés aux densités locales de spin aux sites R_1, R_2 . Les spins S_1 et S_2 sont en outre soumis à une interaction mutuelle IS_{1,S_2} de type Rudermann-Kittel. Ce couplage RKKY est oscillant, d'ordre $1/R^3$, contrôlé par l'ensemble de la bande et pas seulement par le voisinage de la surface de Fermi. Une fois la renormalisation démarrée on peut considérer I et J comme des paramètres indépendants : le problème est de comparer les deux échelles d'énergie I et T_K . Trois cas sont possibles à basse température :

(i) $T_K \gg I$: S_1 et S_2 sont séparément bloqués en un singulet Kondo, non magnétique. L'interaction RKKY ne joue aucun rôle. Le fondamental est un liquide de Fermi, avec un électron d'écran piégé sur chaque impureté.

(ii) $T_K \ll I$, *échange I antiferromagnétique* : les deux spins S_1 et S_2 se verrouillent en un singulet, de nouveau non magnétique. Il n'y a plus d'effet Kondo : le fondamental est un liquide de Fermi sans piégeage.

(ii) $T_K \ll I$, *échange I ferromagnétique* : S_1 et S_2 forment un triplet de spin $S = 1$, couplé à la somme $[s_1 + s_2]$ des densités de spin de conduction aux deux sites. Cette somme se décompose en deux canaux, pair et impair par échange des deux spins (réflexion par rapport au point médian). Les échanges correspondants J_+ et J_- sont différents. On doit alors avoir un effet Kondo en deux temps : l'échange dominant $\text{Max}(J_{\pm})$ piège un électron et forme un spin résiduel $S' = 1/2$ à une première température de Kondo T_{K1} . Le second canal écrante S' à une seconde température T_{K2} , avec de nouveau un liquide de Fermi. Comme dans le cas (i), deux électrons sont piégés. Noter l'existence de deux paliers de Curie dans l'évolution de la susceptibilité.

Quel que soit le cas de figure le fondamental est toujours non magnétique — mais la physique est différente !

Comme toujours on apprend l'essentiel en regardant la limite du couplage fort. Lorsqu'un électron est piégé sur chaque impureté, il existe deux états singulets, construits respectivement sur un singulet $S_1 + S_2 = 0$ et un triplet $S_1 + S_2 = 1$. Le couplage antisymétrique $(S_1 - S_2) \cdot (s_1 - s_2)$ couple ces deux états et donc leur évolution en fonction de I est continue (anticroisement). Si l'on tient compte du décalage d'énergie dû à l'élimination des sites 1 et 2, on constate que l'état RKKY sans piégeage devient préférable lorsque I dépasse un seuil *antiferro* $I^* \approx T_K$: dans ce régime « atomique » la transition est brutale. Toute la question est de savoir si elle devient continue dans un régime de crossover : c'est affaire de symétrie, plus précisément de symétrie *électron-trou* !

Celle-ci implique une densité d'états paire par rapport au niveau de Fermi, donc une fonction de Green locale impaire. Elle est évidente pour un réseau bipartite à demi rempli avec sauts entre premiers voisins seulement : la transformation $c_i \rightarrow \eta_i c_i^*$ ($\eta_i = +1$ sur un sous réseau, -1 sur l'autre) laisse l'énergie cinétique et l'échange inchangés. Au niveau de l'effet Kondo, deux cas sont possibles :

- (i) Si les deux impuretés sont sur le même sous réseau, la symétrie préserve les canaux symétrique et antisymétrique. Les déphasages $\delta_s(\epsilon)$ et $\delta_a(\epsilon)$ sont tous deux impairs en $\epsilon \pmod{\pi}$. Au niveau de Fermi on a donc $\delta = 0$ ou $\pm\pi/2$: le passage de l'un à l'autre est forcément discontinu, via un point critique non conventionnel.
- (ii) Si les deux impuretés sont sur des sous réseaux différents la symétrie électron-trou échange les canaux s et a (via les facteurs η_i). Les déphasages obéissent donc à la condition $\delta_s(\epsilon) = -\delta_a(-\epsilon)$, qui n'implique rien au niveau de Fermi $\epsilon = 0$: l'évolution de δ de 0 à $\pi/2$ est continue.

Ces considérations de pure symétrie sont confirmées par les calculs exacts, soit numériques du type Wilson, soit fondés sur l'invariance conforme. Le cas intéressant est le cas (i), pour lequel la discontinuité intervient lorsque $I/T_K = 2,2$. Au point critique I^* il reste une entropie résiduelle à $T = 0$. Chaleur spécifique et susceptibilité sont régulières, mais la susceptibilité alternée (champs opposés en 1 et 2) est $\approx \text{Log}T$. Au voisinage de I^* on retourne vers un état singulet sur une échelle de température $(I - I^*)^2/T_K$: le rapport de Wilson n'est donc pas universel. Noter la ressemblance avec l'effet Kondo surécrané anisotrope, $S = 1/2$, $n = 2$: dans les deux problèmes le point fixe anormal traduit le passage d'un liquide de Fermi à un autre, discontinu du fait d'une symétrie locale supplémentaire. Ces régimes pathologiques sont donc très fragiles.

5 - Le réseau Kondo

On a maintenant une distribution d'impuretés de concentration N_{imp} (à la limite on peut avoir un spin S_i sur chaque site du réseau). Il apparaît une nouvelle difficulté : l'épuisement des électrons capables d'assurer l'écran magnétique des spins d'impureté. Seuls sont éligibles les N_{eff} électrons dans une gamme T_K autour du niveau de Fermi. Si $p = N_{\text{imp}}/N_{\text{eff}} < 1$, chaque spin peut piéger « son » électron pour former un singulet, d'où l'effet Kondo familier. Si en revanche $p > 1$ un seul électron doit écranter p spins ! Il n'y a pas de vrai problème si $p > 1/(\rho J)^2$: l'interaction RKKY l'emporte alors sur T_K et l'effet Kondo disparaît. Mais il subsiste une plage intermédiaire où I est négligeable alors que l'épuisement $p > 1$ est déjà présent.

Il est d'usage d'ignorer cette contradiction et d'extrapoler les données sur une impureté unique : une telle démarche est douteuse. En effet l'écran magnétique est alors un phénomène collectif et non pas individuel : chaque électron visite plusieurs spins et moyenne peu à peu leur orientation (ceci n'affecte pas le rayon Kondo $\xi \approx \hbar v_F/T_K$: chaque électron « emmène » son information magnétique à la

vitesse v_F). Plus généralement les interactions d'échange peuvent déplacer les états propres, mais pas en créer : toute résonance de p au niveau de Fermi doit être prélevée ailleurs, parmi les N_{eff} états pertinents. Si on veut augmenter $\rho(\mu)$ il faut le faire sur une échelle d'énergie $\ll T_K$. La physique de ce régime $p > 1$ est donc très différente du cas $p < 1$.

Il n'existe pas de théorie sérieuse des réseaux Kondo pour l'instant, mais on peut tenter des arguments qualitatifs qui éclairent le problème. Le cas intéressant est celui du « liquide de spins », où le moyennage dynamique rétablit un état singulet. Le modèle minimal est celui d'un seul électron couplé à p spins. Quel est le temps nécessaire τ_c pour « isotropiser » ces spins ? Le plus simple est de supposer un écran individuel, où l'électron saute d'impureté en impureté avec un temps caractéristique τ_s , qui s'estime en écrivant que la densité d'états est conservée, $N_{\text{imp}}\tau_s/\hbar \approx \rho$. A chaque étape cet électron fait précesser le spin local d'un angle $\theta = T_K\tau_s/\hbar \approx 1/p$. Si le spin s reste cohérent, il faut passer p fois sur chaque site S_i pour réaliser une moyenne angulaire — donc un temps $\tau_c = p^2\tau_s$ puisque l'électron se partage entre les p sites. On obtient ainsi une température caractéristique $T_c = T_K/p$ inférieure à la température de Kondo. Par la même méthode on peut calculer le temps τ_c au bout duquel l'électron célibataire perd sa mémoire de spin : puisque les spins S_i sont orientés au hasard la rotation de s après q sauts est d'ordre $\theta\sqrt{q}$. Elle atteint 2π si $q \approx p^2$: on a donc $\tau_c \approx \tau_s$, ce qui justifie a posteriori le calcul précédent. Cette échelle d'énergie T_c apparaît donc raisonnable.

Il est alors tentant d'arguer que la résonance Kondo de la densité d'états se fait sur l'échelle T_c et non sur l'échelle T_K , résolvant d'un coup le problème de l'épuisement. Il est clair que ce type d'argument « avec les mains » est discutable : le jeu relatif de la longueur d'onde thermique λ , de la longueur Kondo ξ et de la distance entre impuretés est loin d'être évident. Mais cette idée d'un écran Kondo « cumulatif », résultant de multiples rotations d'un petit angle, mérite d'être creusée.

En principe le problème est plus simple si l'interaction RKKY est dominante : I impose un ordre magnétique gelé. Si cet ordre est régulier, par exemple antiferromagnétique, il crée une réflexion de Bragg des électrons libres, ouvrant un gap qui ne modifie pas la physique. En revanche un désordre gelé du type « verre de spins » implique un temps de cohérence au bout duquel la mémoire de spin est perdue — c'est précisément le temps τ_c que nous venons de calculer. Aux échelles $\gg \tau_c$ il n'y a plus d'état de Bloch : si $T \ll \hbar/\tau_c$ on devrait avoir localisation d'Anderson, c'est-à-dire un état isolant à $T = 0$. Cette conclusion pour le moins surprenante reste une conjecture.

Le problème des réseaux Kondo constitue l'une des énigmes de la physique des métaux, essentielle dans tous les matériaux dits « de fermions lourds », mais aussi dans des problèmes fondamentaux comme la transition métal-isolant de Mott (en l'absence d'ordre magnétique). Dans les modèles récents (en dimension

infinie), on fait émerger deux bandes latérales (« de Mott ») avec une dégénérescence de spin à chaque site. Entre ces bandes existe un pic de fermions libres cohérents, de largeur Δ , qui disparaît dans l'état isolant. Le nombre de ces états cohérents, $\approx \rho D$, est $\ll N$. Pour fabriquer un liquide de Fermi ces quelques porteurs libres doivent écranter *tous* les spins de Mott : le problème de l'épuisement devient tragique à la transition ! La question reste ouverte — pour un cours futur ?

P. N.

SÉMINAIRES

23 octobre, Monique COMBESCOT, Groupe de physique des solides, Université Paris VII. « *Singularités aux seuils d'absorption : lois simples et réalités* ». (Étude de deux situations expérimentales nouvelles rencontrées dans des semi-conducteurs hors d'équilibre).

20 novembre et 27 novembre, Thierry GIAMARCHI, Laboratoire de physique des solides, Orsay. « *Bosonisation et modèles d'impuretés* ».

27 novembre et 4 décembre, Antoine GEORGES, Laboratoire de physique théorique, ENS Ulm. « *Effet Kondo : de la bosonisation à l'invariance conforme* ».

(Les deux derniers séminaires forment un bloc, offrant un exposé remarquablement lucide de deux voies d'approche très puissantes, complémentaires des méthodes plus directes utilisées dans le cours. Présentées par deux experts, ces conférences concluent l'enseignement donné cette année).

ACTIVITÉS SCIENTIFIQUES

P. NOZIÈRES anime le groupe de physique théorique de l'Institut Laue Langevin à Grenoble, auquel sont venus s'adjoindre les théoriciens de l'ESRF (Laboratoire du rayonnement synchrotron). L'ensemble comprend une douzaine de physiciens confirmés qui effectuent des séjours de durée limitée, de un à cinq ans, et qui travaillent dans des domaines très divers. Le groupe constitue un pôle d'attraction important, vers lequel convergent de nombreux visiteurs étrangers. Un séminaire théorique est organisé chaque semaine, couvrant tous les thèmes de la physique de la matière condensée. Environ cinquante séminaires ont été tenus pendant la dernière année académique.

En 1996-1997 l'activité du groupe ILL portait sur les sujets suivants :
— *Transition métal-isolant de Mott* : méthodes de champ moyen en dimension infinie, méthodes perturbatives résolues en spin. Diagramme de phases, spectres de photoémission et conductivité optique (F. GEBHARD, D. LOGAN, M. ROZENBERG).

— *Systèmes à une dimension* : excitations élémentaires et déconfinement dans les chaînes de spins (M. FABRIZIO, T. ZIMAN).

— *Effet Hall quantique* : pouvoir thermoélectrique et entropie des porteurs, effets de bord. Fluctuations de conductance, photoluminescence. Excitations topologiques, skyrmions (N. COOPER).

— *Effet tunnel dissipatif* : influence de l'agitation thermique sur les systèmes à deux niveaux. Mise au point de méthodes d'interpolation entre les différentes limites (A. WURGER).

— *Transitions de phases, nucléation* : rhéologie de billes liquides en sustentation gazeuse (M. PAPOULAR).

— *Surfaces, croissance cristalline* : nucléation de terrasses, cinétique des marches cristallines (A. PIMPINELLI).

L'activité personnelle de P. NOZIÈRES a porté sur les thèmes suivants :

1 - Frottement solide

Le travail dans cette voie s'oriente vers les effets coopératifs dus aux interactions élastiques entre pièges. La situation est très différente selon qu'on est en régime statique ou dynamique. Dans le premier cas il reste une force de rappel moyenne, en compétition avec l'élasticité de cisaillement globale. Cette compétition crée une longueur d'écran, contrôlant par exemple la répartition d'une force extérieure entre les différents pièges. Le résultat dépend de l'histoire antérieure (via le recul du patin). En régime dynamique, au contraire, il n'y a pas de rappel élastique moyen et donc pas d'effet d'écran. La position nominale d'un piège est simplement soumise à un bruit mécanique déterministe, conduisant à des sauts anticipés. Ce décalage est sans importance dès lors qu'on ne revient pas en arrière. Le seul effet spectaculaire est la présence de cascades, le saut d'un site multistable entraînant d'autres. L'amplitude des cascades est accessible par le spectre de bruit : elle diverge pour un patin infini.

L'interaction élastique entre pièges est aussi importante pour un système « dur », lorsqu'un piège individuel est monostable. En effet elle induit alors une multistabilité « collective » aux échelles supérieures à la « longueur de Larkin », lorsque les fluctuations du déplacement élastique deviennent comparables au rayon du piège. Ce régime est souvent irréaliste, mais il est conceptuellement important.

Il semble que des expériences en régime alternatif, sur une large gamme d'amplitude et de fréquence, puissent apporter des informations précieuses sur la distribution des cycles d'hystérésis, sur l'importance relative des effets élastiques et plastiques. Sur un plan plus fondamental, on peut remettre en cause l'hypothèse de base de ce modèle élastique, c'est à dire la validité d'un équilibre local au niveau du piège en régime quasistatique. On aurait alors une hiérarchie d'échelles de frottement, la multistabilité à une échelle étant modifiée par le frottement aux échelles inférieures. Cette possibilité est à l'étude.

2 - Transition rugueuse et dislocations

Des expériences très fines sur les facettes de ${}^4\text{He}$ montrent une courbure près de leur lisière. Une explication pourrait être un élargissement de la transition rugueuse dû aux fluctuations quantiques. Celles-ci créent des boucles de dislocation qui percent la surface et brouillent les plans cristallins : la notion de facette pourrait devenir ambiguë (sans parler des déformations élastiques à grande échelle). Cette interprétation est en fait erronée : ce qui compte pour le facettage n'est pas l'existence de dislocations vis en surface, mais leur appariement. Les boucles quantiques sont petites et la distance entre leurs points d'émergence + et - est très inférieure à la distance entre boucles. De ce fait les plans cristallins gardent leur identité, même s'ils ne sont pas strictement « plans » : le facettage subsiste, au sens d'un seuil de nucléation pour la croissance. La situation est analogue à une transition métal isolant : des dipôles liés conservent le caractère isolant et il faut les dissocier pour créer la conductivité. On retrouve une « transition de Mott » dans un contexte inattendu.

3 - Transition de Mott et effet Kondo

L'analyse d'un modèle de Hubbard demi-rempli en dimension infinie conduit à un mécanisme de transition métal-isolant très étrange. La transition est du premier ordre avec coexistence à basse température de deux phases métallique et isolante sur une plage d'interactions $U_{c1} < U < U_{c2}$. Près du seuil U_{c2} émergent deux échelles d'énergies bien séparées : l'entropie magnétique est stockée dans deux bandes de Mott séparées par un gap δ fini, comparable à la largeur de bande. Au milieu, près du niveau de Fermi, se trouve une résonance donc le poids et la largeur Δ tendent vers 0 à la transition. On peut ramener ce problème à un effet Kondo traditionnel, où les N sites du cristal sont occupés par des spins $1/2$, les Nz électrons de la résonance centrale ayant pour fonction d'écranter leur entropie magnétique. Partant de l'état isolant on peut transférer Nz états des bandes de Mott au niveau de Fermi : on paie de l'énergie cinétique, mais on gagne une énergie Kondo T_K . Le bilan correspondant contrôle la transition métal-isolant. Ce modèle très naïf explique la saturation de z et sa dépendance thermique. Le seul problème est celui de « l'exhaustion » : le nombre N de spins est très supérieur au nombre Nz d'électrons. Gagne-t-on T_K une fois par spin où une fois par électron ? Le premier choix conduit au résultat obtenu en $d = \infty$, le second paraît beaucoup plus raisonnable : le problème est ouvert.

Cette analyse conduit à repenser le problème de l'exhaustion, par exemple en estimant le temps nécessaire pour qu'un petit nombre d'électrons moyennent l'orientation de tous les spins, par précession de Larmor. Ce temps τ définit une échelle d'énergie $\varepsilon \approx \hbar/\tau$: un état singulet isotrope ne peut exister qu'aux températures $T \ll \varepsilon$. On constate que ε est très inférieur à T_K : un réseau Kondo doit donc avoir deux énergies caractéristiques. L'argument est instructif, mais incomplet. Quelle est l'évolution de l'entropie entre ces deux échelles ? Quelle est la position de la surface de Fermi ? L'avenir dira si l'on peut répondre à ces questions.

4 - *Compétition entre états métallique, isolant et supraconducteur*

On observe fréquemment une transition directe supra-isolant, très spectaculaire : peut-on identifier les facteurs qui la favorisent ? Pour cela il faut construire un modèle qui contienne ces trois possibilités. La transition superfluide-isolant de Mott est classique pour un liquide de bosons : pour obtenir un liquide de Fermi normal il faut introduire une dissociation de ces bosons en deux fermions de spins opposés. On peut le faire « à la main », construisant ainsi un modèle minimal, à l'étude. Une alternative est d'étudier des milieux granulaires, où la supraconductivité est présente au niveau du grain. A l'échelle macroscopique la transition isolant supra est pilotée par une compétition entre couplage Josephson (qui tend à verrouiller les phases) et énergie capacitive (qui limite les fluctuations de charge). La compétition isolant-métal normal dépend pour sa part du désordre et de l'espacement des états du grain. La littérature sur ce sujet est considérable, mais assez confuse : un effort est fait pour clarifier la situation.

5 - *Diffusion de neutrons par ^4He*

Il s'agit ici d'interpréter les expériences récentes menées à l'ILL :

(i) Mesure à très haute résolution du gap des rotons, $\Delta(T)$. L'élargissement par les rotons thermique est considérable vers 1°K, et très asymétrique : une étude fine de sa forme est nécessaire.

(ii) Forme des spectres dans la région d'hybridation 1 roton-2 rotons. Pour un échange de quantité de mouvement donné on a transfert de poids spectral du mode discret vers le continuum. En outre il y a interférence « à la Fano » entre les processus à 1 et 2 rotons. Les données contiennent une information très riche si on les exploite bien.

Cette activité est menée en collaboration avec F. PISTOLESI.

PUBLICATIONS

A. TANGUY, P. NOZIÈRES, « *First order bifurcation landscape in a 2d geometry : the exemple of solid friction* », Journal de Physique. **6**, 1251, (1997).

CONFÉRENCES DONNÉES PAR P. NOZIÈRES

GDR « Fermions corrélés », Lalonde les Maures, 17 septembre 1996 : « *La transition de Mott dans une bande demi-pleine* ».

Université de Nice, 17 septembre 1996 : « *La condensation de Bose-Einstein* ».

Université de Nice, 18 septembre 1996 : « *Le frottement solide* ».

Bangalore, Indian Institute for Science and Technology, 11 février 1997 : « *Comments on the Mott transition : is it related to a Kondo effect ?* ».

Bangalore, Nehru center for Advanced Research : Isaac Newton lecture, 12 février 1997 : « *Elastic effects at surfaces : a model of dry friction* ».

Delhi, Indian Institute for Science and Technology, 21 février 1997 : « *The Mott transition* ».

Grenoble, ILL, 11 avril 1997 : « *More on the Kondo effect, Kondo alloys and Mott metal-insulator transition* ».

Université de Cambridge, 8 mai 1997 : « *Dry friction : an hysteretic elastic model* ».

Université d'Oxford, 12 mai 1997 : « *Mott transition and Kondo effect* ».