HAL open science

Approche théorique des liquides par une théorie des champs.

Dung Di Caprio

To cite this version:

Dung Di Caprio. Approche théorique des liquides par une théorie des champs.. Chimie théorique et/ou physique. Université P. et M. Curie, 2005. tel-02366320

HAL Id: tel-02366320

https://hal.science/tel-02366320v1

Submitted on 15 Nov 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

MÉMOIRE

Présenté par

Dung di Caprio

En vue d'obtenir

l'Habilitation à Diriger des Recherches

Approche théorique des liquides par une théorie des champs.

soutenance prévue le 12 décembre 2005 devant le jury composé de

M. Angel Alastuey	(rapporteur)
M. Christian Amatore	(président)
M. Jean Pierre Badiali	(examinateur)
M. Jean Michel Caillol	(rapporteur)
M. Jean Pierre Hansen	(rapporteur)
M. Bernard Jancovici	(examinateur)
M. Christopher Outhwaite	(examinateur)
M. Pierre Turq	(examinateur)

Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Analytique
(L.E.C.A.), UMR 7575
Équipe Énergetique et Réactivité aux Interfaces
4, Pl. Jussieu
75252 Paris Cedex 05

Remerciements

L'année qui vient de s'écouler a été riche en évènements à la fois personnels et professionnels. Ce mémoire est pour moi l'occasion de témoigner ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont accompagnés pendant cette période.

Je souhaite tout particulièrement remercier Jean Pierre Badiali auquel je dois beaucoup à la fois sur le plan humain et professionnel. Je lui suis gré de m'avoir guidé et soutenu pendant toutes ces années sur des thématiques pas toujours faciles, de m'avoir transmis sa rigueur et son enthousiasme.

Je remercie également un chercheur polonais qui a joué un rôle important dans le travail présenté dans ce mémoire avec lequel j'ai partagé à la fois les moments d'enthousiasme et les traversées du désert, vous aurez certainement reconnu notre ami Janusz Stafiej.

Je souhaite témoigner ma gratitude aux membres du jury. D'une part aux rapporteurs, Jean Michel Caillol, Angel Alastuey et Jean Pierre Hansen, pour avoir bien voulu accepter la tâche de juger ce manuscript en plus de leurs nombreuses occupations. Et également aux autres membres du jury Christian Amatore, Bernard Jancovici, Christopher Outhwaite et Pierre Turq pour avoir bien voulu s'intéresser à ce travail de recherche.

Je souhaite également remercier les personnes qui m'ont accompagné au quotidien. Je remercie les membres de l'équipe, Eduard Vakarin et Abdelhafed Taleb ainsi que tous les autres membres du pôle ERI, Pierre Letellier, Juliette Sirieix-Plenet, Véronique Peyre, Laurent Gaillon, Cécile Rizzi, Alain Mayaffre et Joël Lelièvre et également le directeur du laboratoire Daniel Lincot et Elisabeth Brochet pour leur soutien. Je remercie particulièrement Mireille Turmine pour avoir bien voulu se plonger dans ce manuscript et m'avoir guidé dans la présentation de ce mémoire ainsi que Nicole Simon pour son aide efficace.

Dans un régistre plus personnel, ce manuscript est pour moi l'occasion de rendre hommage à ma mère qui comme toutes les mères, mais encore plus spécialement dans mon cas, a eu un rôle particulier. Je souhaite aussi remercier ma famille : Gabriel, Stéphane et Dolly pour l'affection dont ils m'entourent quotidiennement et qui m'a accompagné tout le long de la rédaction de ce mémoire.

Dung **Tran di Caprio** (nom usuel : **di Caprio**)

Né le 03/08/1965 à Hoi-An, Vietnam.
Nationalité française
Marié, un enfant.

Adresse personnelle : 59 bis, rue de La Roquette, 75011 Paris.
Adresse professionnelle : Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Analytique (UMR7575).
Équipe Énergétique et Réactivité aux Interfaces
Université Pierre et Marie Curie, case 39
4, Pl. Jussieu, 75252 Paris Cedex 05
Tél : 01 44 27 25 51
email : *dicaprio@ccr.jussieu.fr*

Études et emplois

- 01/09/86 - 31/08/90 : École Normale Supérieure de Lyon.
- 07/89 : Agrégation de Sciences Physiques.
- 13/12/93 : Thèse de Doctorat (Université de Paris VI).
  Contribution à l'étude des phénomènes critiques en phase liquide. Jury :
  - Mme. Claire Lhuillier (présidente).
  - M. Bernard Bigot (rapporteur).
  - M. Dominique Levesque (rapporteur).
  - M. Jacques Prost (examinateur).
  - M. Jean Pierre Badiali (examinateur).

  Mention très honorable avec les félicitations du jury.
- 01/09/90 - 31/08/93 : AMN à l'université de Paris VI.
- 01/09/93 - 31/08/94 : ATER à l'université de Paris VI.
- 01/09/94 : Entrée au CNRS comme chargé de recherche,
  Section 17 (actuelle Section 13).
- 01/10/98 : Passage de chargé de recherche 2ème classe à 1ère classe.

Table des matières

1 Introduction **1**

2 Thèse : Une approche des phénomènes critiques par la mécanique statistique. **5**

2.1 Phénomènes critiques : différentes approches. 6

2.1.1 Théorie des champs et Hamiltonien de Landau. 6

2.1.2 Spécificités du point critique liquide-gaz. 7

2.1.3 Une approche par la physique des liquides. 8

2.2 Relations en théorie des champs et en physique des liquides. 9

2.2.1 Inégalités de corrélation (GKS). 9

2.2.2 Identités de Ward–Takahashi. 9

3 Des phénomènes critiques aux systèmes coulombiens. Vers une nouvelle théorie des champs. **10**

3.1 Des particules aux champs (I). 10

3.2 Vers une autre théorie des champs ? 12

3.3 Des particules aux champs (II). 12

3.4 Théorie des champs et autres approches. 14

4 Une théorie des champs quantitative. **16**

4.1 Le gaz idéal. 17

4.2 Gaz avec interactions. 22

4.3 Quelques remarques sur la théorie des champs. 24

5 Résultats exacts de la théorie des champs. **25**

5.1 Relations de Dyson [XX]. 26

5.2 Identités de Ward-Takahashi en physique des liquides [V]. 28

5.3 Inégalités de corrélation (GKS) au point critique liquide-gaz [III,IV]. . . . 31

5.4 Relations exactes de la physique des liquides en théorie des champs [XX,XXIII] 33

6 Théorie de perturbation. Un exemple *simple* : ions ponctuels à une interface plane. **37**

6.1 Théorie de perturbation. 37

6.2 Corrélations et fluctuations au voisinage d'une surface plane [XI,XV,XVI]. 39

6.3 Profil de densité à l'interface neutre [XVI]. 41

6.4 Effet anormal de la température sur la capacité différentielle [XXI]. . . . 43

7 Nouvelles méthodes d'analyse issues de la théorie des champs. 47
7.1 Interfaces chargées et groupe de Lie. Transition de désorption [IX]. 47
7.2 Démixtion et propriétés électrostatiques : une démixtion frustrée [VI,X]. . 53
7.3 Interactions spécifiques : effets de tailles des ions et de solvant [XIV,XIX]. 56

8 Projets. 60
8.1 Aspects fondamentaux. 61
8.1.1 Les relations de Dyson. 61
8.1.2 Propriétés de symétrie. 61
8.1.3 Autre symétries. Systèmes inhomogènes. 63
8.1.4 D'autres questions 64
8.2 Des systèmes modèles. 65
8.2.1 Systèmes coulombiens. 65
8.2.2 Autres systèmes. 67
8.3 Application à des systèmes complexes. 68
8.3.1 Élaboration de nouveaux outils. 68
8.3.2 Liquides ioniques. 69
8.4 Vers de nouvelles méthodes de simulation ? 70

Bibliographie 71

Bibliographie personnelle 76

Éléments significatifs de ma carrière. 78

A Relations internationales. 79
A.1 Congrès internationaux 79
A.2 Collaborations internationales. 82
A.3 Séjours à l'étranger. 83

B Séminaires. 84

C Enseignement. 85
C.1 Activités d'enseignement 85
C.2 Activités d'encadrement d'étudiants. 85

Notations

• La liste des références bibliographiques pour lesquelles je ne suis pas auteur est donnée à la page 71. Ces références bibliographiques sont notées dans le texte en chiffres arabes : [4].

• À la page 76, on trouvera mes références bibliographiques. Celles-ci sont notées dans le texte en chiffres romains : [IV]. Parmi ces références, certains articles sont reproduits à la fin du manuscrit et apparaissent dans le texte en chiffres romains soulignés : [<u>IV</u>].

1. Introduction

1 Introduction

Ce mémoire présente mon travail de recherche qui va de la période de ma thèse jusqu'à ce jour. Tout en portant sur des domaines assez différents, ces travaux s'organisent autour d'un fil conducteur qui s'est dessiné au cours des années. Durant mon travail de thèse, je me suis intéressé aux phénomènes critiques dans les liquides. Par la suite, j'ai étudié les systèmes ioniques en phase homogène et aux interfaces, à la fois pour des systèmes modèles et pour des systèmes plus complexes apparaissant dans le domaine expérimental de la physico-chimie. Mon travail porte sur les apports de la théorie des champs à l'étude des liquides avec pour objectif de concilier deux aspects importants. D'une part, je souhaite développer un formalisme de théorie des champs dans l'esprit de Landau, comme un outil simple pour étudier les systèmes complexes dans le domaine de la physico-chimie. Et d'autre part, je souhaite aussi que cette théorie des champs puisse apporter des réponses quantitatives. Ce travail comporte des aspects fondamentaux, associés au développement d'un nouvel outil théorique et également des aspects plus concrets tels que l'application de cet outil à des problèmes précis et actuels dans le domaine de la physico-chimie.

Dans le second chapitre de ce mémoire, je résumerai mon travail de thèse dans lequel je me suis intéressé à l'étude des phénomènes critiques dans les liquides. Ces états particuliers de la matière ont des comportements universels indépendants des spécificités microscopiques de chaque système. J'ai développé une description de ces phénomènes sans utiliser le Hamiltonien de Landau, comme cela est fait dans les approches classiques de théorie des champs. Ce travail m'a amené à m'intéresser à des inégalités qui sont vérifiées en général par certains modèles de théorie des champs mais dont j'ai pu montrer que dans le cas des liquides elles sont spécifiques du comportement critique. Au cours

de ma thèse, je me suis ainsi familiarisé à l'utilisation de deux formalismes : celui de la théorie des champs et celui de la physique des liquides proprement dite. Dans l'esprit du travail qui allait suivre, j'ai mis en relation des équations de la théorie des liquides et des équations de la théorie des champs. Ceci m'a permis d'interpréter ces relations de la physique des liquides comme des conséquences directes d'une propriété d'invariance du système de manière analogue aux identités de Ward–Takahashi en théorie des champs.

C'est après ma thèse que j'ai essayé de développer une approche des liquides dans le cadre d'une théorie des champs. Celle-ci se distingue des approches phénoménologiques traditionnelles de type Landau ou des approches formellement exactes basées sur la transformation de Hubbard–Stratonovich, à mon avis difficiles à mettre en œuvre. Pour mettre en place cet objectif, en partant de mes acquis sur les phénomènes critiques, pour lesquels il existe des corrélations à longue portée, j'ai jugé bon de m'intéresser aux systèmes coulombiens ; dans ces systèmes, le potentiel est à longue portée. *Dans le troisième chapitre*, j'introduirai le formalisme de la théorie des champs sur lequel je travaille. Je discuterai de manière générale de son intérêt par rapport à d'autres formalismes également basés sur une description en terme de champs, tels que la théorie de sine-Gordon pour les systèmes coulombiens ou la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Dans le chapitre suivant, je discuterai plus en détail le formalisme de la théorie des champs en montrant en particulier qu'il est équivalent à la théorie des liquides traditionnelle. Ce résultat correspond bien aux objectifs de ma démarche à savoir formuler une théorie des champs quantitative et il constitue une étape importante. Il justifie les travaux qui ont précédé, formulés dans le cadre d'une démarche heuristique, et établit les bases pour les travaux à venir. D'un point de vue fondamental, ce travail introduit une nouvelle interprétation de l'entropie idéale et plus précisément du principe d'indis-

cernabilité pour les particules tel qu'il apparaît en théorie des champs.

En partant de ce nouveau formalisme exact, j'ai été amené à développer deux aspects. D'une part établir en théorie des champs l'équivalent de relations exactes de la physique des liquides. Ce type de démarche permettant alors de présenter ces relations sous un éclairage nouveau. Ceci est illustré par l'étude du théorème du viriel et du théorème de contact. D'autre part établir des relations nouvelles spécifiques du formalisme de la théorie des champs. *Ainsi dans le chapitre 5*, je discuterai du théorème du viriel et du théorème de contact de la physique des liquides ainsi que de l'équivalent des équations du mouvement et des relations de Ward–Takahashi. Ces études ont pour objectif de fonder une description "robuste" en partant de notions clairement définies comme des propriétés d'invariance du système.

Au chapitre 6, le formalisme sera discuté en théorie de perturbation. Je développerai l'exemple apparemment simple d'ions ponctuels à une interface neutre. Ce travail me permettra d'illustrer des aspects nouveaux, tels qu'ils apparaissent en théorie des champs comme par exemple l'interprétation de l'entropie idéale. Cette étude conduit à une description de la structure des électrolytes aux interfaces où le rôle des fluctuations est déterminant et permet de rendre compte de comportements particuliers aux interfaces électrochimiques.

Dans l'objectif de développer un formalisme décrivant les systèmes complexes en électrochimie, j'ai en parallèle, avec les développements exacts, développé des outils d'analyse nouveaux dans l'esprit des approches de Landau. Notons ainsi, que le comportement de systèmes coulombiens réels, dépend aussi des phénomènes à plus courte portée induits par les interactions spécifiques. J'ai été conduit à développer des méthodes couplant effets coulombiens et interactions spécifiques. Il reste à fonder clairement les liens entre la théorie des champs exacte et son approche de type Landau.

Finalement, je présenterai mes projets. Mon travail sur la théorie des champs ne fait que commencer et cela appelle de nombreux projets. Ces projets s'articulent d'abord autour d'aspects fondamentaux tels que l'étude de nouvelles relations basées sur l'analyse des propriétés de symétrie. Dans ces projets, je pense développer de nouvelles approximations à partir du Hamiltonien exact mais aussi élaborer des Hamiltoniens phénoménologiques dans l'esprit de Landau. Je compte ensuite continuer d'appliquer ces méthodes aux systèmes ioniques classiques et également à de nouveaux systèmes comme les liquides ioniques à température ambiante ou à d'autres systèmes modèles. À plus long terme, je souhaite appliquer ce formalisme pour développer de nouvelles méthodes de simulations numériques a priori très différentes de celles correspondant aux approches usuelles de type Monte Carlo ou de dynamique moléculaire.

À la fin du manuscrit, on trouvera à partir de la page 79, des éléments de ma carrière tels que les congrès auxquels j'ai participé, les coopérations internationales, les séjours à l'étranger et les activités d'enseignement et d'encadrement d'étudiants.

Aussi, j'ai choisi d'inclure certains articles permettant d'illustrer mon travail et de préciser quelques aspects décrits dans le manuscrit.

2. Thèse : Une approche des phénomènes critiques par la mécanique statistique.

2 Thèse : Une approche des phénomènes critiques par la mécanique statistique.

Dans ce chapitre, je rappelle les travaux présentés dans ma thèse et les principaux résultats obtenus.

Dans ce travail de thèse, j'ai essayé de développer une description des phénomènes critiques en phase liquide, plus particulièrement de la transition liquide–gaz, en utilisant les outils traditionnels de la physique des liquides. L'objectif était de formuler une approche alternative à la théorie des champs (théorie de Landau) généralement employée pour décrire les phénomènes critiques. Le fait d'utiliser un formalisme adapté à la physique des liquides évite de devoir introduire un Hamiltonien de Landau et permet de ne pas faire référence au modèle d'Ising bien que celui-ci soit considéré comme l'archétype de la classe d'universalité de la transition liquide-gaz. La motivation est que ce modèle impose un cadre physique trop contraignant au regard des spécificités de la transition liquide-gaz.

Au cours de ce travail, j'ai été amené à étudier les inégalités GKS [1–4] existant pour le modèle d'Ising. J'ai montré que des relations équivalentes sont vérifiés dans les liquides, mais que leurs conditions d'application sont différentes. Elles sont caractéristiques du comportement critique du système. En parallèle, j'ai établi une analogie entre des relations exactes en physique des liquides et les identités de Ward-Takahashi [5], en théorie des champs. Ces identités sont des relations importantes de la théorie des champs car elles dérivent de propriétés d'invariance du système.

2.1 Phénomènes critiques : différentes approches.

2.1.1 Théorie des champs et Hamiltonien de Landau.

Les phénomènes critiques suscitent l'intérêt des physiciens depuis longtemps. L'universalité de certains comportements suscitait déjà l'intérêt de Van der Waals, il y a plus d'un siècle. Celui-ci avait trouvé qu'en fonction des paramètres réduits de volume, pression et température (par rapport au point critique), il était possible d'écrire une équation d'état universelle permettant de rendre compte du comportement de nombreux fluides. Avec l'arrivée de la mécanique statistique, il a été possible de donner un contenu microscopique à la description des liquides. Et, en ce qui concerne les phénomènes critiques, ce sont des méthodes issues de la théorie quantique des champs, qui ont permis de concilier la physique microscopique avec les propriétés universelles au voisinage des points critiques.

L'existence de corrélations à longue portée au voisinage d'un point critique nécessite des outils de description particuliers. Historiquement, les premières approches étudient le modèle d'Ising pour le ferromagnétisme et le comportement universel y est décrit en appliquant les méthodes dites du *groupe de renormalisation* [6–9]. Dans ce cadre, la description du comportement à longue portée du système s'effectue en construisant de nouveaux systèmes avec des Hamiltoniens effectifs (Hamiltoniens de Landau) en appliquant des groupes de transformations. Ainsi à partir du Hamiltonien initial, on peut *regrouper* les variables de spin, ce qui conduit à réduire les degrés de liberté (*coarse graining*) et génère de nouvelles variables de spin avec de nouveaux couplages. Après de nombreuses itérations, ces variables peuvent être assimilées à des champs continus. On peut paramétrer ces transformations par une échelle de longueur ; le Hamiltonien et ses constantes de couplage dépendent de cette longueur. L'étude du comportement de ces couplages, par le groupe de renormalisation (équations de Callan-Symanzik [10]), montre qu'il existe des constantes de couplage ayant un comportement déterminant sur ces transformations et dont la valeur tend vers un point fixe caractéristique des propriétés universelles du système. On met ainsi en évidence de quelle manière les spécificités

microscopiques du système "*disparaissent*" quand il s'agit de décrire le comportement à grande distance et comment seules subsistent certaines caractéristiques universelles comme les exposants critiques qui déterminent les lois d'échelle décrivant le voisinage du point critique. Les propriétés de symétrie du système jouent alors un rôle essentiel dans la détermination de la classe d'universalité.

2.1.2 Spécificités du point critique liquide-gaz.

En ce qui concerne le point critique liquide-gaz, il est bien établi d'un point de vue expérimental [11], que les lois d'échelle sont celles du modèle d'Ising. Notons que dans le cas des liquides, le champ extérieur n'est pas clairement défini, il faut choisir la combinaison linéaire adéquate du potentiel chimique et de la pression [12,13], avant de pouvoir se comparer avec le modèle d'Ising. Plus généralement, la description des liquides ne se ramène pas simplement à la physique du modèle d'Ising. Ce modèle est certes isomorphe à celui d'un gaz sur réseau avec des interactions purement attractives mais ce dernier ne correspond pas à une description réaliste des liquides. Une description satisfaisante des liquides doit tenir compte des interactions répulsives de manière plus détaillée qu'une simple limitation de l'état d'occupation d'un site sur un réseau. D'ailleurs, la richesse des liquides est d'exhiber d'innombrables structures et organisations à courte échelle, dues en particulier aux interactions répulsives de volume exclu. Une autre manière de considérer le problème revient à constater que "plaquer" le modèle d'Ising sur la transition liquide - gaz correspond à introduire à toute étape du calcul la symétrie entre les états d'aimantation, propriété qui n'a pas d'équivalent dans les liquides. Le fait que l'analogie entre les liquides et le modèle d'Ising n'est que partielle a pour conséquence qu'à partir des potentiels microscopiques, nous sommes incapables de construire pas à pas le Hamiltonien de Landau qui permet de décrire l'état critique. Il est alors difficile de justifier rigoureusement, du comportement critique de la transition liquide–gaz.

2.1.3 Une approche par la physique des liquides.

Pour étudier les phénomènes critiques dans les liquides, j'ai adopté une approche différente. J'ai choisi de considérer le problème non pas à partir du Hamiltonien microscopique mais à partir de propriétés macroscopiques connues du système. Cette démarche est moins exigeante et elle a l'avantage de ne pas forcer le système à devoir s'ajuster à un modèle mal adapté. On peut, pour cela, utiliser l'existence d'une singularité des potentiels thermodynamiques au point critique, à savoir l'annulation de l'inverse de la compressibilité et également de la dérivée de cette quantité par rapport à la densité – conséquence de la stabilité thermodynamique du système.

L'objet de ma thèse a été de construire une approche alternative des phénomènes critiques qui tienne compte de ces propriétés du point critique. Ainsi, au lieu d'essayer de construire un Hamiltonien de Landau, j'ai considéré directement les fonctions de corrélation, dans l'esprit d'une théorie constructive [14]. Il est alors nécessaire d'étudier les propriétés de ces fonctions de corrélation. Or, il est possible de relier des intégrales de ces fonctions de corrélation à des grandeurs thermodynamiques et de discuter les propriétés du point critique à partir de ces grandeurs. En particulier, on peut voir que la propriété de symétrie entre les états d'aimantation du modèle d'Ising qui permet d'annuler tous les termes impairs du Hamiltonien de Landau se traduit par une condition moins restrictive dans le cas de la transition liquide-gaz. La condition de stabilité thermodynamique impose que la dérivée de l'inverse de la compressibilité soit également nulle au point critique et cela justifie que l'on discute alors le terme suivant, l'équivalent du terme d'ordre quatre, dans une théorie des champs. Celui-ci est alors le terme dominant et permet de rendre compte de la classe d'universalité du modèle d'Ising.

2.2 Relations en théorie des champs et en physique des liquides.

2.2.1 Inégalités de corrélation (GKS).

L'étude des fonctions de corrélation au point critique, m'a amené à établir des inégalités [III], qui seront présentées plus en détail dans la partie 5.3. Semblables par leur forme, aux inégalités de Griffiths-Kelly-Sherman (GKS) [1–4] pour le ferromagnétisme, elles ont néanmoins une signification différente. Ces inégalités sont toujours vérifiées dans le cadre du modèle d'Ising car elles sont une conséquence directe du Hamiltonien microscopique. Pour les liquides, ces inégalités sont spécifiques du comportement critique. J'ai pu montrer qu'elle ne sont valables qu'au voisinage du point critique et pour de grandes distances.

2.2.2 Identités de Ward–Takahashi.

Après ma thèse, je me suis intéressé *à l'existence d'analogies entre des relations issues de la théorie des champs et d'autres venant de la physique des liquides.* Ainsi, il existe en théorie des champs des relations très générales qui expriment les conséquences pour un système de propriétés de symétrie, généralement des symétries continues, ce sont les identités de Ward–Takahashi (WT) [5]. En transposant ce type de démarche à la physique des liquides, j'ai pu montrer qu'une hiérarchie de relations entre les intégrales des fonctions de corrélation connue en physique des liquides peut être obtenue en partant de la propriété d'invariance par translation du potentiel microscopique [V]. L'intérêt des relations de Ward - Takahashi est d'apporter un nouvel éclairage à des relations exactes importantes de la physique des liquides, les relations de Lovett-Mou-Buff-Wertheim [15, 16]. Dans le contexte actuel de ma recherche, qui est de développer un formalisme de théorie des champs décrivant les liquides, ces relations ont une grande importance. C'est pourquoi j'ai choisi d'en détailler la démonstration dans la partie 5.2.

3. Des phénomènes critiques aux systèmes coulombiens. Vers une nouvelle théorie des champs.

3 Des phénomènes critiques aux systèmes coulombiens. Vers une nouvelle théorie des champs.

Pendant ma thèse, je me suis principalement intéressé à transposer des méthodes de la théorie des champs à la physique des liquides. Dans les travaux qui ont suivi, j'ai *inversé cette problématique*. J'ai essayé de développer une approche de la physique des liquides dans le cadre d'une théorie des champs.

Aussi, l'étude de phénomènes avec des corrélations à longue portée m'a conduit à m'intéresser aux solutions ioniques. Pour ces systèmes, c'est le potentiel d'interaction qui est à longue portée et il m'a semblé que le formalisme de la théorie des champs et ses développements perturbatifs devaient être bien adaptés à ces systèmes. Une telle idée n'est pas nouvelle, il existe des approches de théorie des champs basées sur la transformation de Hubbard–Stratonovich (HS) [17–24], qui dans le cas des systèmes coulombiens correspond à la transformation de sine-Gordon (SG) [25–29]. Ces approches ont, à mon avis, un certain nombre d'inconvénients qui m'ont conduit à développer un autre formalisme. Je présenterai les grandes lignes des approches (HS) et (SG) ci-dessous.

3.1 Des particules aux champs (I).

En mécanique statistique, une configuration donnée de N particules, situées dans l'espace au points $\mathbf{r}_j$, est décrite par l'opérateur des positions $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$. Le poids de Boltzmann d'une telle configuration est

$$\exp\left[-\frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\,\hat{\rho}(\mathbf{r})v(\mathbf{r},\mathbf{r}')\hat{\rho}(\mathbf{r}')\right] \tag{1}$$

où v est le potentiel (sans dimension). La fonction de partition sera calculée comme une moyenne sur toutes les configurations possibles. Le principe des approches (HS) et (SG) consiste à utiliser une représentation du terme d'interaction de paire entre particules sous la forme d'une intégrale gaussienne sur un champ supplémentaire. Ceci donne

$$\int \mathcal{D}\phi \;\; \exp\left[-\frac{1}{2}\int \phi(\mathbf{r})v^{-1}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\phi(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + e^{-i\int d\mathbf{r}\hat{\rho}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})}\right] \tag{2}$$

où v^{-1} est l'opérateur inverse du potentiel. On aboutit alors à une théorie en fonction d'un champ : ϕ. Dans le cas du potentiel coulombien, l'inverse du potentiel a une forme gaussienne familière en théorie des champs qui permet de mettre en œuvre des méthodes usuelles de la théorie des champs. Il reste que le dernier terme de l'éq. (2) introduit un couplage imaginaire, pour lequel il est difficile de donner directement une signification physique et conduit à une mise en application peu usuelle en théorie de perturbation. Aussi le fait d'introduire l'inverse du potentiel peut être un inconvenient, par exemple dans le cas du potentiel de sphères dures, potentiel communément utilisé en physique des liquides. Ceci a conduit certains auteurs à traiter séparément la partie attractive et la partie répulsive du potentiel en combinant les approches classiques de mécanique statistique et la théorie des champs [22–24].

À mon avis, l'introduction de la fonction inverse du potentiel usuel et le fait de devoir utiliser des grandeurs imaginaires complexes représentent des handicaps pour les théories (HS) ou (SG). Il est difficile dans le cadre de ces formalismes de concevoir des approches intuitives et de construire des approximations physiques simples.

On peut se demander quel intérêt y a-t-il à vouloir développer une approche des liquides qui soit basée sur une théorie des champs. La première justification est qu'un champ – le champ de densité par exemple – représente une variable naturelle permettant de s'affranchir des détails microscopiques et aborder les systèmes complexes dans le domaine de la physico–chimie. Rappelons que l'hydrodynamique traditionnelle est basée sur ce point de vue. La seconde justification est de nature heuristique, très rapidement je me suis rendu compte que les quantités intervenant dans la théorie avaient un sens physique évident et qu'il était également possible de rendre compte des propriétés microscopiques. Enfin, le formalisme se prête bien à la description des potentiels à longue portée tel que le potentiel coulombien.

Au chapitre suivant, je présenterai les grandes lignes d'une nouvelle théorie des champs.

3.2 Vers une autre théorie des champs ?

Dans la perspective de développer une théorie des champs quantitative, j'ai choisi de partir de l'hypothèse qu'une théorie des champs doit exister intrinsèquement et que pour la bâtir, il n'est pas nécessaire de partir des résultats obtenus dans le cadre des ensembles de Gibbs, c'est-à-dire de l'expression grand canonique de la fonction de partition, par exemple. Ceci me donne une plus grande liberté mais m'oblige à poser un certain nombre de choix dont je donnerai ici les motivations et grandes lignes et qui trouveront leur justification au chapitre 4.

Pour définir une théorie des champs pour les liquides, je choisis d'écrire la fonction de partition directement sous la forme d'une intégrale fonctionnelle

$$\Xi = \int \mathcal{D}\phi \; e^{-\mathcal{H}[\phi]} \tag{3}$$

où ϕ est le champ, $\mathcal{D}\phi$ la mesure de l'intégrale fonctionnelle, $\mathcal{H}[\phi]$ le Hamiltonien du système[1]. Un premier choix consiste, dans l'esprit d'un physico–chimiste, à prendre comme variable de base une grandeur physique simple. Un choix tout naturel est de prendre comme champ la densité de matière ρ. Le second aspect de la théorie concerne la description du comportement stochastique de ce champ – c'est le rôle du Hamiltonien que j'introduirai et discuterai ci-dessous. Pour mieux cerner les spécificités de cette théorie des champs, je discuterai à un niveau général les différences avec la théorie de la fonctionnelle de la densité qui elle aussi est une description qui utilise comme champ la variable de densité.

3.3 Des particules aux champs (II).

Il faut bien voir que la description en terme de champs constitue un changement radical de point de vue par rapport à la physique des liquides traditionnelle. Par exemple, on ne discute pas ici du comportement stochastique d'un nombre donné d'objets dans

[1]Pour faciliter la lecture, jusqu'au paragraphe 5.4, les grandeurs comparables à une énergie sont définies en unités réduites c'est-à-dire multipliée par β l'inverse de la température.

l'espace. La mesure usuelle pour l'ensemble grand canonique est

$$\sum_N \frac{1}{N!} [e^\mu]^N \prod_{i=1}^N \int_{\{V\}} \frac{d\mathbf{r}_i}{\Lambda^3} \tag{4}$$

où Λ est la longueur de de Broglie et $\mathbf{r}_i$ la position de la particule i dans le volume V et μ représente le potentiel chimique. Il est clair qu'il est nécessaire de définir une nouvelle mesure pour les champs où l'absence d'objets rend caduque par exemple la notion d'indiscernabilité exprimée par le coefficient $1/N!$. Cette mesure doit être générale de tout système et être indépendante des interactions. Il est donc normal de s'inspirer pour les champs d'une fonctionnelle telle que celle que l'on pourrait écrire pour le gaz parfait. Je propose alors le Hamiltonien comme une fonctionnelle identique à l'énergie libre du système idéal, en y associant la contribution du potentiel chimique

$$\mathcal{H}_{id}[\rho] \quad = \quad \sum_i^{V/a^3} \rho(i) a^3 \left[\ln\left(\rho(i)\Lambda^3\right) - 1 - \mu \right] \tag{5}$$

où i sont les sites du réseau servant à discrétiser l'intégrale fonctionnelle sur un réseau de pas a. Dans l'approximation du col, on trouve directement le résultat standard pour un gaz parfait. La densité est donnée par $\rho^{col} = e^\mu/\Lambda^3$ et la valeur du grand potentiel $-pV = \ln \Xi$ est bien égale à cette densité de gaz parfait. Dans cette approche je ne discuterai pas les degrés de liberté cinétiques, leur effet est intégré dans la longueur de de Broglie Λ. Nous verrons au chapitre suivant que cette partie du Hamiltonien qui décrit le gaz idéal exprime la notion d'indiscernabilité entre les particules dans le contexte des champs.

En ce qui concerne la contribution des interactions de paires, je poserai

$$\mathcal{H}_{int}[\rho] \quad = \quad \sum_{i,j}^{V/a^3} \rho(i) a^3 \; v(i,j) \; \rho(j) a^3, \tag{6}$$

ce qui correspond à un choix on ne peut plus simple où la même fonction que pour l'interaction entre les particules est appliquée au champ. Le Hamiltonien s'écrira alors

$$\mathcal{H}[\rho] \quad = \quad \mathcal{H}_{id}[\rho] + \mathcal{H}_{int}[\rho]. \tag{7}$$

La justification de cette expression sera donnée au chapitre 4, ci-dessous je discuterai de manière générale certaines implications de l'écriture de la fonction de partition comme une intégrale fonctionnelle.

3.4 Théorie des champs et autres approches.

Nous avons vu que la théorie des champs se distingue des théories standard de la physique des liquides traditionnelle par l'introduction des champs comme variables de base. L'utilisation de fonctions pour décrire les distributions de densité est commune également à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [30–34]. C'est l'usage de ce type de variables proches de la description macroscopique qui explique, à mon avis, le succès de cette approche ; elles permettent d'avoir une vision et des approximations intuitives du système. Mais au-delà de ce point commun, les deux théories sont en fait très différentes.

Dans la DFT, on montre qu'il existe une fonctionnelle unique de la densité $\Omega[\rho]$, dont le minimum permet de trouver la densité d'équilibre du système. La valeur de cette fonctionnelle pour cette densité correspond alors à un potentiel thermodynamique. La DFT est construite essentiellement autour d'un théorème d'existence et d'unicité de cette fonctionnelle. Mais la théorie ne fournit aucune indication sur une construction systématique de la fonctionnelle. Or celle-ci est un objet complexe car elle contient toute l'information microscopique du système : le problème à N corps. Toute la difficulté de la DFT consiste à trouver la fonctionnelle la mieux adaptée au système que l'on étudie. À l'opposé, dans le cadre de la théorie des champs, le Hamiltonien (éq. (7)) est connu et représente un objet relativement simple. La théorie des champs sera un outil puissant si on arrive à montrer que ce Hamiltonien conduit bien à une description équivalente à celle utilisée traditionnellement. On verra qu'il en est bien ainsi.

En théorie des champs, contrairement à l'approche de la DFT, les champs n'optimisent pas une fonctionnelle. Les grandeurs physiques sont associées à des intégrales fonctionnelles où les champs qui représentent les densités, sont traités comme des variables stochastiques. Ces champs ne décrivent pas l'espace des configurations de particules – il ne s'agit pas de moyennes sur des ensembles de Gibbs. Aussi, le calcul ne s'organise pas comme un développement standard de la mécanique statistique en terme de potentiels d'interactions ou de puissances de la densité. Le calcul de l'intégrale fonctionnelle se fait généralement autour de l'approximation du col et en théorie de perturbation par un

développement en boucles. Une originalité de ces développements perturbatifs est liée à la partie idéale du Hamiltonien, éq. (5). Celui-ci génère une infinité de termes de couplage au même point du champ qui ont tous un rôle important. En ce sens, l'approche se différentie de celle utilisée dans le cas des phénomènes critiques où l'on ne retient qu'un nombre limité de constantes de couplage. Le rôle de ce terme idéal se distingue également du rôle qu'il a dans la DFT où le terme idéal n'a pas de rôle particulier si ce n'est de pouvoir expliciter et isoler une contribution connue et triviale du système. Nous verrons plus loin que de tels développements perturbatifs construits autour de la partie idéale du Hamiltonien, sont utiles et pertinents pour organiser le calcul. J'illustrerai ceci lors de l'étude des systèmes coulombiens.

Une autre spécificité de la théorie des champs est de conduire à des développements qui font apparaître des quantités infinies. Cette problématique est inhérente à ce type de théorie où l'on considère des espaces de fonctions avec un nombre infini de degrés de liberté. Une partie du travail décrit au chapitre suivant consiste à définir des méthodes pour renormaliser ces divergences, dont on verra qu'elles prennent ici une forme particulière.

4. Une théorie des champs quantitative.

4 Une théorie des champs quantitative.

L'objectif dans ce chapitre est de justifier le Hamiltonien (éq. (7)) introduit avec des arguments intuitifs dans la partie précédente. *Je montrerai que la théorie des champs construite à partir de ce Hamiltonien donne lieu à un développement en graphes de Feynman qui recouvre le développement standard de la mécanique statistique en graphes de Mayer. Les termes supplémentaires du développement de Feynman n'ont pas de sens physique et il est possible de les renormaliser.* Ceci représente un résultat important qui fixe le statut de cette théorie des champs, c'est pourquoi j'ai choisi d'en détailler la démonstration.

Un des aspects qu'il sera nécessaire de traiter dans cette partie est le fait que le nombre de degrés de liberté du système n'est plus donné par le nombre de particules, mais par les degrés de liberté d'un champ pouvant varier indépendemment sur les sites d'un réseau. Je présenterai le calcul en trois parties. Les deux premières se focaliseront sur le gaz idéal, dont l'étude permet de comprendre ce que devient la mesure pour les particules dans le cadre de la théorie des champs. Dans la première, j'effectuerai le calcul exact du gaz idéal. Dans la seconde, j'introduirai la représentation du gaz idéal en termes de diagrammes. L'identification avec le premier calcul me permettra d'établir des résultats de combinatoire sur les graphes, utiles pour mettre en place des schémas de réduction topologique [35] qui permettront, in fine, de décrire le gaz en interaction. Ceci nous permettra de comprendre comment identifier et contrôler les divergences liées au surcroît de degrés de liberté introduits par la théorie des champs. C'est dans la troisième partie, avec le système en interaction, que je montrerai l'équivalence avec la mécanique statistique usuelle en identifiant le développement de Feynman de la théorie des champs avec celui de Mayer. Je concluerai ce chapitre sur le rôle et l'interprétation nouvelle de l'entropie idéale dans le cadre de la théorie des champs.

Dans cette partie, par souci de clarté, on se limitera au cas d'un liquide monocom-

posant, les résultats pourront être généralisés, en particulier aux systèmes coulombiens. La fonctionnelle génératrice du système est

$$\Xi[J] = \int \mathcal{D}\rho \, \exp\left\{-\mathcal{H}[\rho] + \int (-V^e + J)\rho\right\} \tag{8}$$

où V^e est le potentiel extérieur, J le champ qui définit la fonctionnelle génératrice, $\mathcal{H}[\rho]$ est le Hamiltonien et $\mathcal{D}\rho = \prod_i d\rho_i a^3$ la mesure de l'intégrale fonctionnelle. Le logarithme de la fonction de partition donne alors le grand potentiel $-\ln \Xi_{id}[J = 0] = -pV$. Le Hamiltonien sera donné par les contributions idéales et d'interaction : $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{id} + \mathcal{H}_{int}$ (équation (7)). Les propriétés thermodynamiques et les fonctions de corrélation seront calculées à partir de $\Xi[J]$ en utilisant des dérivées fonctionnelles par rapport à J.

4.1 Le gaz idéal.

- **Le gaz idéal (I).**

On considère le Hamiltonien $\mathcal{H}_{id}$ pour lequel la fonction de partition peut être calculée explicitement car l'intégrale fonctionnelle se réduit à des intégrales indépendantes sur chaque site i. La partie idéale du Hamiltonien (éq. (5)) peut s'écrire

$$\mathcal{H}_{id}[\rho] \quad = \quad \sum_i^{V/a^3} \rho(i) a^3 \left[\ln\left(\frac{\rho(i)}{\bar{\rho}}\right) - 1\right] \tag{9}$$

où l'on pose $\bar{\rho} \equiv e^{\mu}/\Lambda^3$. Pour de grandes valeurs du paramètre $\bar{\rho}a^3$, on peut appliquer la méthode du col, pour cela on cherche le minimum du Hamiltonien

$$\left.\frac{\delta\mathcal{H}[\rho] + \int V^e \rho}{\delta\rho}\right|_{\rho^{col}} = 0 \qquad \text{et} \qquad \rho^{col} = \bar{\rho} e^{-V_i^e}. \tag{10}$$

Quand le champ extérieur V^e est nul, on trouve le résultat pour le gaz parfait $pV = \ln \Xi_{id} = \bar{\rho} V$.

Au-delà du col, on peut développer le Hamiltonien en écrivant sur chaque site la densité comme $\rho = \bar{\rho} e^{-V_i^e} + \delta\rho$, dans ce cas le logarithme de la fonction de partition devient

$$\ln \Xi_{id} = \bar{\rho} a^3 \sum_i^{V/a^3} e^{-V_i^e} + \sum_i^{V/a^3} \ln\left[\int_{-\infty}^{\infty} dz_i \, e^{-z_i^2/2} f(z_i)\right] \tag{11}$$

où

$$f(z_i) = \exp\left(\sum_{n=3}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} z_i^n}{n(n-1)(\rho_i^{col} a^3)^{n/2-1}}\right) \tag{12}$$

et $z_i = \delta\rho a^3/\sqrt{\rho_i^{col} a^3}$. En développant la dernière exponentielle, ce qui est justifié dans la limite des grandes valeurs de $\rho_i^{col} a^3$, on trouve que l'on a à calculer des intégrales gaussiennes connues : $\int_{-\infty}^{\infty} z^{2n} e^{-z^2/2}\, dz = \sqrt{2\pi}(2n-1)!!$.

La fonction de partition est

$$\ln \Xi_{id} \;=\; \sum_{i}^{V/a^3} \left[\bar{\rho} a^3 e^{-V_i^e} + \psi[\bar{\rho} e^{-V_i^e} a^3]\right] \tag{13}$$

avec

$$\begin{aligned} \psi[x] &= \frac{1}{2}\ln(2\pi x) - \sum_{L=2}^{\infty} \frac{d_L}{x^{(L-1)}} \\ &= \frac{1}{2}\ln(2\pi x) - \frac{1}{24}\frac{1}{x} - \frac{1}{48}\frac{1}{x^2} - \frac{161}{5760}\frac{1}{x^3} - \frac{367}{5760}\frac{1}{x^4}\ldots \end{aligned} \tag{14}$$

À l'exclusion du premier terme, ψ est une série en puissances de $1/x$, asymptotiquement convergente pour x grand.

• Le gaz idéal (II) : propagateur pour le gaz idéal.

Le résultat précédent peut être recalculé en utilisant le formalisme de la théorie des champs en terme de propagateur quadratique. En développant autour de la densité au col et en traitant V^e comme un champ extérieur on a

$$\mathcal{H}_{id}[\rho] = \mathcal{H}^0[\bar{\rho}] + \mathcal{H}^q[\delta\rho] + \delta\mathcal{H}[\delta\rho] \tag{15}$$

où $\mathcal{H}^0$ est la valeur du Hamiltonien pour $\bar{\rho}$. Comme il est usuel en théorie des champs, on isole le terme quadratique

$$\mathcal{H}^q[\delta\rho] = \frac{1}{2\bar{\rho}a^3} \sum_{i,j}^{V/a^3} \delta\rho(i) a^3\, \delta_{ij}\, \delta\rho(j) a^3 \tag{16}$$

où le Kronecker δ_{ij} est le *propagateur* du gaz idéal. Le reste est constitué par le Hamiltonien

$$\delta\mathcal{H}[\delta\rho] \quad = \sum_{k\geq 3}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k(k-1)(\bar{\rho}a^3)^{(k-1)}} \sum_i^{V/a^3} [\delta\rho(i)a^3]^k \tag{17}$$

qui contient des couplages d'ordre supérieur à deux. En utilisant, les intégrales gaussiennes, le résultat s'écrit formellement [5, 36]

$$\begin{aligned} \Xi_{id}[J] \quad &= \gamma \exp\left\{ -\frac{\mathcal{H}^0[\bar{\rho}]}{\alpha} + \sum_i^{V/a^3} \frac{(-V^e(i)+J(i))}{\alpha}\bar{\rho}a^3 \right\} \\ &\exp\left\{ -\frac{1}{\alpha}\delta\mathcal{H}\left[\frac{\delta}{\delta J}\right] + \sum_i^{V/a^3} \frac{(-V^e(i)+J(i))}{\alpha}\frac{\delta}{\delta J(i)}a^3 \right\} \exp\left\{ -\frac{\alpha\bar{\rho}a^3}{2}\sum_{i,j}^{V/a^3} J(i)\delta_{ij}J(j) \right\} \end{aligned} \tag{18}$$

où $\gamma \equiv \left(\sqrt{2\pi\bar{\rho}a^3\alpha}\right)^{V/a^3}$.

• Comptage de puissances.

Le paramètre α est utilisé pour organiser le développement diagrammatique en terme de diagrammes en arbre et en boucles. Ceci est analogue à la procédure habituelle en théorie quantique des champs. L'opérateur $\exp[-\delta\mathcal{H}/\alpha]$ est obtenu en remplaçant $\delta\rho$ par $\delta/\delta J$ dans l'éq. (17) et s'applique à la forme quadratique en J. Le calcul est effectué en développant $\exp\left[-\delta\mathcal{H}/\alpha\right]$ et en appliquant le théorème de Wick [5]. Pour un diagramme donné avec m vertexs, I lignes internes, E lignes externes et L boucles, la puissance en α est $I+E-m = L-1$ [5]. Dans notre cas, il est possible de relier ce comptage de puissance au paramètre : $\bar{\rho}a^3$. En notant m_i la puissance du terme de couplage, on obtient alors $-\sum_{i=1}^{m}(m_i-1)+I+E = -(L-1)$. Ainsi la dépendance du graphe en $\bar{\rho}a^3$ est l'inverse de celle en α. Dans la suite on pourra prendre $\alpha = 1$ et ce paramètre sera omis. Le paramètre $\bar{\rho}a^3$ pourra être utilisé pour le comptage de puissances. Seuls les graphes connectés qui correspondent au logarithme de la fonction de partition seront discutés [5].

• Combinatoire pour les diagrammes en arbre.

Considérons les diagrammes en arbre avec n "pattes" externes. Du comptage de puissances on en déduit que leur valeur est proportionnelle à $\bar{\rho}a^3\sum_i^{V/a^3}[-V_i^e]^n$. Il n'existe

pas à ma connaissance de règle simple pour calculer le coefficient d'un graphe donné autrement qu'en effectuant les développements explicitement. Néanmoins, en comparant le développement diagrammatique avec celui issu de l'équation (13), nous obtenons le coefficient pour la somme de ces graphes : $1/n!$. À titre d'exemple, pour $n = 7$, la figure 1 montre tous les graphes en arbre avec leurs coefficients respectifs. Les diagrammes impliquent tous les couplages d'ordre inférieur à 7. On peut vérifier que la somme des coefficients des diagrammes donne bien $1/7!$.

FIG. 1 – Graphes en arbre avec 7 pattes externes. Les lignes désignent le propagateur du gaz idéal, les points noirs des éléments du Hamiltonien de couplage et les cercles, le champ extérieur avec une étiquette distincte pour chaque point. Les coefficients incluent toutes les permutations des étiquettes qui donnent des graphes distincts, les coefficients des termes de $\delta\mathcal{H}$ et ceux provenant du développement de $\exp[\delta\mathcal{H}]$.

- Combinatoire pour les diagrammes contenant des boucles.

La même analyse peut être conduite sur les graphes incluant des boucles. La valeur de la somme des graphes pour un $L > 1$ et n donnés est $(d_L(1-L)^n/(\bar{\rho}a^3)^{(L-1)}n!)\sum_i^{V/a^3}[-V_i^e]^n$ où d_L est défini éq. (14). Pour $L = 1$, la valeur est $(V/2)\ln(2\pi\bar{\rho}a^3) - (1/2)\sum_i^{V/a^3} V_i^e$ où le premier terme est le graphe sans pattes externes, le second celui avec une patte externe. Les termes correspondant à $L = 1$ et avec un nombre supérieur de pattes externes sont

nuls.

- Vertex.

Nous considérons la somme des graphes avec un nombre donné n de branches externes et qui ont été calculés ci-dessus. Pour une somme donnée, nous pouvons dériver des graphes amputés de leurs pattes externes. Dans cette procédure, pour chaque graphe le potentiel extérieur est enlevé et la valeur du graphe multipliée par $[(1/\bar{\rho}a^3)(\delta/\delta J_i)]^n$. En partant de la somme des graphes en arbre avec n pattes externes, nous pouvons définir les n_{id}^T-vertex, qui sont équivalents à un couplage effectif

$$\frac{1}{n!(\bar{\rho}a^3)^{n-1}}\left[\frac{\delta}{\delta J_i}\right]^n. \tag{19}$$

En partant de la somme des graphes avec n pattes externes et L boucles, nous pouvons définir les n_{id}^L-vertex, qui représentent des couplages effectifs : $(d_L(1-L)^n/(\bar{\rho}a^3)^{(L-1-n)}n!)\,[(\delta/\delta J_i)]^n$ pour $L \geq 1$ et $(1/(2\bar{\rho}a^3))(\delta/\delta J_i)$ pour $L = 1$ et $n = 1$. On peut remarquer que ces graphes amputés ne sont pas les fonctions "une particule irréductibles" de la théorie des champs que l'on obtient par transformée de Legendre [5].

En résumé, dans cette première étape nous avons montré que la densité moyenne calculée à partir de l'approximation du col est celle du gaz idéal. Pour le développement diagrammatique correspondant, qui implique les graphes en arbre, nous avons montré que la somme des graphes en arbre avec n pattes externes est associée avec le facteur de symétrie $1/n!$. Ensuite les n_{id}^T-vertex ont été définis et associés avec ces mêmes coefficients de symétrie. Ces vertex seront utiles pour la description du système en interaction. Notons que pour $a \to 0$ en sommant les graphes en arbre sur l'intégralité du réseau, on obtient une limite indépendante de a, alors que tous les autres graphes divergent. Ces divergences sont caractéristiques de la présence d'un maillage et donc inhérents au fait que l'on est dans le cadre d'une théorie des champs. Elles représentent des quantités non significatives.

4.2 Gaz avec interactions.

Maintenant, nous considérons le système en interaction avec le potentiel de paire et le Hamiltonien

$$\mathcal{H}_v[\rho] = \sum_i^{V/a^3} \rho(i)a^3 \left[\ln\left(\rho(i)/\bar{\rho}\right) - 1\right] + \sum_{i,j}^{V/a^3} \rho(i)a^3\, v(i,j)\, \rho(j)a^3. \tag{20}$$

Comme le potentiel d'interaction ne dépend généralement que de la distance entre les points, il est préférable d'utiliser l'espace de Fourier $\phi(j) = \frac{1}{V}\sum_l^{V/a^3} \phi_{k_l} \exp(ik_l.j)$ où ϕ est selon : ρ, V^e, v ou J. Dans cette représentation le Hamiltonian quadratique est diagonal. Afin de pouvoir appliquer les résultats obtenus précédemment, le Hamiltonien est développé autour du col du gaz idéal et non pas autour du col pour le Hamiltonien total $\mathcal{H}_v$. L'expression pour le Hamiltonien est

$$\mathcal{H}_v[\rho] = \mathcal{H}_v^0[\bar{\rho}] + \mathcal{H}_v^q[\delta\rho] + \delta\mathcal{H}_v[\delta\rho] \tag{21}$$

où $\mathcal{H}_v^0[\bar{\rho}]$ est le Hamiltonien pour $\bar{\rho}$. La partie quadratique est

$$\mathcal{H}_v^q[\delta\rho] = \frac{1}{2\bar{\rho}a^3}\sum_{k_i} \delta\rho_{k_i}(1+\bar{\rho}v_{k_i})\delta\rho_{-k_i} \tag{22}$$

et le reste du Hamiltonien donne les termes de couplage

$$\delta\mathcal{H}_v[\delta\rho] = \delta\rho_0\tilde{v}_0 + \sum_{l\geq 3}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l(l-1)(\bar{\rho}a^3)^{(l-1)}} \sum_{k_{i_1},\cdots,k_{i_l}} \delta_{k_{i_1}+\cdots+k_{i_l},0} \prod_{j=1}^{l} \delta\rho_{k_{i_j}} \tag{23}$$

où $\tilde{v}_0 = \bar{\rho}v_{k=0}$. La fonctionnelle génératrice s'écrit alors

$$\begin{aligned}\Xi[J] &= \gamma \exp\left\{-\mathcal{H}_v^0[\bar{\rho}] + (J_{k=0} - V_{k=0}^e)\bar{\rho}a^3\right\} \exp\left\{-\delta\mathcal{H}_v\left[\frac{\delta}{\delta J}\right] + \sum_{k_i} a^3(J_{k_i} - V_{k_i}^e)\frac{\delta}{\delta J_{-k_i}}\right\} \\ &\quad \exp\left\{-\frac{\bar{\rho}a^3}{2}\sum_{k_i}\frac{J_{k_i}J_{-k_i}}{1+\bar{\rho}v_{k_i}}\right\}.\end{aligned} \tag{24}$$

Le propagateur est maintenant $\mathcal{P}_k \equiv 1/(1+\bar{\rho}v_k)$ ou également

$$\mathcal{P}_k = 1 - \bar{\rho}v_k + (\bar{\rho}v_k)^2 - (\bar{\rho}v_k)^3 + \cdots. \tag{25}$$

Le premier terme est le propagateur du gaz idéal dans l'espace de Fourier, ensuite on a des chaînes de longueur croissante avec des signes alternés de propagateurs représentant le potentiel d'interaction. Les graphes de la théorie en terme de $\mathcal{P}_k$ peuvent être écrit en utilisant cette décomposition. Dans ce nouveau développement diagrammatique, on peut étudier les sous graphes qui sont soit des couplages locaux, soit des couplages locaux reliés par le propagateur du gaz idéal. Autour de ces sous graphes on ne trouvera que des potentiels d'interaction. Par construction ces structures ont la topologie de éléments des n_{id}^T-vertex et n_{id}^L-vertex définis précédemment. Leur valeur est identique à celle pour le gaz idéal. Ces sous graphes locaux sont indépendants des vecteurs d'onde des potentiels d'interaction qui y sont attachés et ne dépendent donc pas du reste du graphe. Nous pouvons alors utiliser les n_{id}^T-vertex et n_{id}^L-vertex pour introduire une réduction topologique du développement diagrammatique. Le nouveau développement diagrammatique est la somme de tous les graphes connectés avec des n_{id}^T-vertex ou n_{id}^L-vertex comme couplages et des liens représentant des potentiels d'interaction. En ne tenant pas compte des n_{id}^L-vertex et des boucles avec un seul potentiel d'interaction qui correspondent à des contributions de la self énergie, l'analyse dimensionnelle montre qu'il est possible de redistribuer le facteur $\bar{\rho}a^3$ sur chaque vertex et un potentiel d'interaction sur chaque ligne. Il faut faire attention aux pattes externes avec le poids $\tilde{v}_0$ qui incluent également une contribution de la densité et sont calculés à vecteur d'onde nul.

On peut alors considérer le développement de Mayer pour le grand potentiel en terme d'activité $z_i^* = \bar{\rho}\exp[-V_i^e]$ et développer la fonction de Mayer $f_{ij} = \exp[-v_{ij}] - 1$ [37] en termes de potentiel $-v_{ij}$. On constate finalement qu'il est possible d'identifier terme à terme les graphes de Feynman et les graphes de Mayer.

Le calcul ci-dessus montre que la théorie des champs permet de décrire la physique d'un liquide aussi bien que les autres théories.

4.3 Quelques remarques sur la théorie des champs.

Bien que la théorie des champs permette de retrouver la mécanique statistique usuelle, elle a également des cararactériques spécifiques. Les quantités divergentes, conséquences du grand nombre de degrés de liberté présent dans la théorie des champs pour un pas de réseau infinitésimal, sont bien identifiées et je montre qu'il s'agit de grandeurs qui ne sont pas significatives. Le développement diagrammatique pour le gaz idéal est inhabituel, il implique plusieurs constantes de couplages à chaque étape du calcul. Néanmoins le résultat final, après la réduction topologique est simple et intuitif.

Les termes de couplage $(\delta\rho a^3)^n/n!$ *fixent le rôle des permutations dans la réalisation possible d'un produit de* n *champs. Plus précisément, ils indiquent une propriété d'indiscernabilité sur les champs. Ce résultat est attendu. En effet, à l'indiscernabilité qui existe au niveau des particules doit correspondre une propriété équivalente en théorie des champs. Ce que nous avons montré ici de non trivial est que cette propriété peut se représenter par un Hamiltonien idéal local. Celui-ci donne la combinatoire requise pour tout* n *et représente la mesure pour les champs. Il n'est nullement associé à la formule de Stirling pour un grand nombre de particules.*

On notera la simplicité de cette approche par rapport aux théories des champs introduisant la transformation de Hubbard-Stratonovich. Le champ est à valeur réelle et la théorie n'introduit pas de couplage imaginaire entre les champs. Les développements et approximations sont alors *a priori* simples et intuitifs. Dans les chapitres suivants, on trouvera sur des exemples des effets concrets du Hamiltonien idéal, spécifique de cette théorie des champs. Cela dans le cadre de relations exactes au chapitre 5 et en théorie de perturbation au chapitre 6.

5. Résultats exacts de la théorie des champs.

5 Résultats exacts de la théorie des champs.

Dans ce chapitre, je présente des résultats exacts que j'ai obtenu dans le cadre de la théorie des champs.

Je montre d'abord comment on peut déduire simplement des relations fondamentales, très générales. Ce sont les relations de type Dyson. Je rappelle ensuite deux résultats obtenus au cours de ma thèse dans la mesure où ils acquièrent dans le cadre d'un formalisme de théorie des champs un intérêt nouveau et conduisent à de nouvelles applications. C'est le cas des identités de Ward – Takahashi, qui partent de l'existence de propriétés d'invariance et je montre comment on peut les utiliser pour redériver des relations de la physique des liquides. Et également des inégalités de type GKS que l'on retrouve à la fois en théorie des champs et en physique des liquides, mais dont les domaines d'application sont différents. Finalement, je me focaliserai sur deux relations exactes que l'on retrouve aussi bien en physique des liquides que dans la théorie des champs : l'équation du viriel et le théorème de contact.

Dans la partie précédente, j'ai discuté le rôle du pas de réseau dans la mise en application de la théorie. Nous avons vu que la limite d'un pas de réseau infinitésimal introduit des divergences que l'on sait identifier et contrôler. Par conséquent, par commodité et quand cela ne porte pas à conséquence sur le calcul, il sera alors possible d'utiliser une formulation continue du Hamiltonien (équation (7))

$$\mathcal{H}[\rho] \;=\; \int d\mathbf{r}\;\rho(\mathbf{r})\left[\ln\left(\rho(\mathbf{r})\Lambda^3\right)-1-\mu\right]+\frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r},\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}'). \tag{26}$$

5.1 Relations de Dyson [XX].

La simple écriture de la fonction de partition comme une intégrale fonctionnelle a des conséquences directes qui sont les relations de Dyson [5,38], également connues sous le nom de *équations du mouvement* en théorie quantique des champs. De manière très générale, pour une transformation $\rho \longrightarrow \rho + \Delta\rho$ de la variable stochastique, où $\Delta\rho$ est une fonction donnée, la fonction de partition n'est pas modifiée car ρ est une variable d'intégration muette. En partant de l'expression (8) et en prenant $J = 0$, on a alors directement

$$< \frac{\delta \mathcal{H}}{\delta \rho(\mathbf{r})} > + V^e(\mathbf{r}) = 0. \tag{27}$$

Dans le cas, où il existe plusieurs champs, on obtient une relation par type de champ. En utilisant le Hamiltonien éq. (26), la relation ci-dessus devient [XV]

$$< \ln \rho(\mathbf{r}) > + \int v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') < \rho(\mathbf{r}') > d\mathbf{r}' \; + \; V^e(\mathbf{r}) = \mu. \tag{28}$$

Cette relation originale, montre que le potentiel chimique est équivalent à la somme de l'intégrale du potentiel d'interaction pondéré par la densité et d'une quantité qui est une dérivée de l'énergie libre idéale en un point. Cette relation est apparemment simple.

Pour étudier cette expression, on peut en prendre le gradient, comme on le ferait en voulant décrire un système inhomogène soumis à un potentiel extérieur V^e. On trouve alors

$$- < \frac{\nabla \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} >= \nabla V^e(\mathbf{r}) + \int \nabla v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') < \rho(\mathbf{r}') > d\mathbf{r}'. \tag{29}$$

Cette relation ressemble, à première vue, à la première équation de la hiérarchie YBG bien connue en physique des liquides [37]

$$-\frac{\nabla \tilde{\rho}(\mathbf{r})}{\tilde{\rho}(\mathbf{r})} = \nabla V^e(\mathbf{r}) + \int \nabla v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\tilde{\rho}^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\tilde{\rho}(\mathbf{r})} d\mathbf{r}' \tag{30}$$

où $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ est la densité moyenne au point $\mathbf{r}$ et $\tilde{\rho}^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ la fonction de corrélation des densités [2]. Les deux relations comportent des différences importantes. En effet, il est

[2] La notation ρ désigne les champs et ces mêmes quantités avec un ˜ représentent les grandeurs moyennes telles que calculées en physique des liquides.

intéressant de constater que contrairement à nombre d'équations de la physique des liquides qui constituent des hiérarchies d'équations, l'éq. (29) apparaît formellement comme fermée. Dans le terme lié au potentiel d'interaction, l'équation de Dyson ne fait pas intervenir la fonction de corrélation, mais simplement la moyenne de la densité. Il ne faut pas pour autant en conclure que le calcul est simple. Le problème ne se pose certes plus en termes de relation de fermeture, la difficulté réside dans le calcul de la moyenne du terme logarithmique. Ce terme, bien qu'il représente la dérivée d'un terme idéal, est calculé avec le Hamiltonien total.

Sur cette expression on voit clairement que le calcul s'articule complètement différemment par rapport aux équations standard de la physique des liquides. Je pense qu'il serait intéressant de reconsidérer des problèmes de la physique, par exemple l'étude des systèmes inhomogènes, pour comprendre comment s'organise le calcul dans ce type d'approche et voir si l'on ne peut pas apporter des réponses originales en introduisant de nouvelles approximations.

A cet égard, j'ai pu vérifier que la relation (28) permettait de redériver de manière alternative les résultats de la partie 6.3.

5.2 Identités de Ward-Takahashi en physique des liquides [V].

Il y a souvent une apparente grande simplicité de contenu et une grande élégance dans la démonstration des théorèmes qui reposent sur des propriétés de symétrie du système. En partant de notions clairement définies, ils permettent d'obtenir de manière robuste des conséquences sur d'autres grandeurs fondamentales. On peut citer par exemple le théorème de Noether en mécanique qui, en utilisant les équations du mouvement, permet de lier respectivement l'invariance des systèmes dans l'espace et dans le temps à la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie.

Il existe également en théorie des champs de telles relations connues sous le nom d'identités de Ward–Takahashi [5]. Une propriété d'invariance conduit à l'existence d'une grandeur conservée habituellement appelée courant. Considérons une transformation sur le champ $\phi \longrightarrow \phi + \mathcal{T}[\phi]$, où $\mathcal{T}$ est un opérateur qui change de manière infinitésimale le champ, mais dont la transformation laisse le Hamiltonien invariant. Le champ extérieur V^e, peut quand à lui briser linéairement cette symétrie. Comme précédemment le fait de modifier la variable d'intégration muette ne change pas l'intégrale fonctionnelle, ce qui donne

$$\int \mathcal{D}\phi \ \left[e^{-\mathcal{H}[\phi+\mathcal{T}[\phi]]+\int(-V^e+J)(\phi+\mathcal{T}[\phi])} - e^{-\mathcal{H}[\phi]+\int(-V^e+J)\phi}\right] \ = \ 0. \tag{31}$$

En utilisant l'invariance du Hamiltonien, la seule contribution qui reste pour un transformation infinitésimale est :

$$\int V^e(\mathbf{r}) < \mathcal{T}[\phi] > (\mathbf{r}) \ d\mathbf{r} = 0. \tag{32}$$

Dans le cas particulier, qui pourrait sembler trivial, où la propriété de symétrie est l'invariance par translation du potentiel d'interaction [V], la relation est tout simplement

$$\int V^e(\mathbf{r}) < \nabla\phi > (\mathbf{r}) \ d\mathbf{r} = 0. \tag{33}$$

Pour simplifier l'étude et retrouver des résultats connus, il est pratique de prendre la transformée de Legendre $\Gamma[\phi]+\ln\Xi[J] = \int J(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r}$. En utilisant le fait qu'en fonction de Γ, on a $V^e(\mathbf{r}) = -[\delta\Gamma/\delta\phi(\mathbf{r})]$ et en effectuant un intégration par parties, l'équation précédente peut s'écrire

$$\int \phi(\mathbf{r})\nabla[\delta\Gamma/\delta\phi(\mathbf{r})]\, d\mathbf{r} = 0. \tag{34}$$

Finalement en différentiant n fois par rapport aux variables $\phi(\mathbf{r}_i)$, on trouve des équations du type

$$\sum_{i=1,n} \nabla_i \Gamma^{(n)}(\mathbf{r}_1,..,\mathbf{r}_n) + \int d\mathbf{r}_{n+1}\nabla_{n+1}\phi(\mathbf{r}_{n+1})\Gamma^{(n)}(\mathbf{r}_1,..,\mathbf{r}_{n+1}) = 0 \tag{35}$$

où les fonctions de corrélation, $\Gamma^{(n)} \equiv (\delta\Gamma^n/(\delta\phi)^n)$, sont ce que l'on appelle les fonctions 1PI (une particule irréductible) en théorie des champs.

On peut transposer ce type de démonstration à la physique des liquides [V]. On montre alors que l'équivalent des fonctions $\Gamma^{(n)}$, sont les fonctions de corrélation directes $c^{(n)}$ [37]

$$\frac{\delta^n\Gamma}{\delta\phi(\mathbf{r}_1)\cdots\delta\phi(\mathbf{r}_n)} \longrightarrow c^{(n)}(\mathbf{r}_1,\cdots,\mathbf{r}_n) + (-1)^{n-1}\prod_{2\leq i\leq n}\frac{\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)}{\tilde{\rho}^{n-1}(\mathbf{r}_1)} \tag{36}$$

où $\delta(\cdots)$ est une distribution de Dirac et avec les notations usuelles $\tilde{\rho}(\mathbf{r}_i)$ est la densité moyenne au point $\mathbf{r}_i$ et non pas la valeur instantanée d'un champ. Dans ces conditions, l'équation (35) pour $n = 2$ peut s'écrire

$$\nabla\ln\tilde{\rho}(\mathbf{r}_1) + \nabla V^e(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_2\nabla\tilde{\rho}(\mathbf{r}_2)c^{(2)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \tag{37}$$

qui est une relation connue en physique des liquides (Lovett-Mou-Buff-Wertheim [15,16]) et utilisée pour l'étude des fluides inhomogènes.

Dans le cadre de la réponse linéaire, en utilisant un champ extérieur infinitésimal et homogène, ces relations se simplifient car on peut factoriser dans c le gradient de la

densité : $\nabla c[\mathbf{r}_1;\tilde{\rho}] = [dc[\mathbf{r}_1;\tilde{\rho}]/d\tilde{\rho}(\mathbf{r}_1)]\nabla\tilde{\rho}(\mathbf{r}_1)$. Une des relations s'écrit

$$\frac{dc[\mathbf{r}_1;\tilde{\rho}]}{d\tilde{\rho}} = 1 + \int d\mathbf{r}_2\, c^{(2)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2). \tag{38}$$

La quantité ci-dessus est proportionnelle à χ_T^{-1} qui est l'inverse de la compressibilité, de manière analogue au théorème de fluctuation dissipation. L'équation ci-dessus est également connue en physique des liquides et a été initialement dérivée par Baxter [39].

J'ai indiqué au chapitre 2.1.3 que, dans ma thèse, je m'étais intéressé à l'étude des phénomènes critiques par un formalisme directement basé sur les fonctions de corrélation. Dans cette optique, les relations étudiées ci-dessus jouent un rôle fondamental car elles définissent une hiérarchie de relations utiles pour construire les propriétés des fonctions de corrélation au point critique. Ces relations lient les intégrales des fonctions de corrélation aux grandeurs thermodynamiques. Une application de ces relations sera donnée dans la partie suivante.

5.3 Inégalités de corrélation (GKS) au point critique liquide-gaz [III,IV].

Les inégalités de Ward-Takahashi pour la translation, ou plus précisément leur équivalent en physique des liquides, peuvent permettre d'obtenir des relations importantes pour le comportement des fonctions de corrélation au voisinage du point critique.

Il existe pour le ferromagnétisme des inégalités de corrélation dont on peut montrer qu'elles sont une conséquence du Hamiltonien pour le ferromagnétisme du modèle d'Ising : ce sont les inégalités GKS [1–4]. Elles s'écrivent

$$g^{(n+1)}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_{n+1}) - g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n) \geq 0 \tag{39}$$

où les $g^{(i)}$ sont les fonctions de distributions à i corps, pour le magnétisme. Ces relations sont plus contraignantes que celles étudiées dans la partie précédente car elle portent directement sur les fonctions de corrélations et non pas sur leurs intégrales. De telles relations ne sont clairement pas compatibles en général avec le comportement d'un liquide où, pour la plupart des potentiels, les fonctions de distribution ne sont pas monotones. Elles oscillent à cause de la répulsion à courte portée.

Mais on sait également que, pour la transition liquide-gaz, au voisinage du point critique on retrouve des comportements universels identiques à ceux du ferromagnétisme pour le modèle d'Ising. Ainsi, on peut constater qu'une divergence de la compressibilité n'est compatible, asymptotiquement pour les grandes distances, qu'avec un comportement monotone de la fonction de corrélation de paire. Ceci correspond à l'équation (39), pour $n = 1$. J'ai donc cherché à savoir si les inégalités GKS sont vérifiées dans certaines limites au point critique. Pour cela, j'ai essayé de les dériver non pas à partir du Hamiltonien microscopique mais en utilisant des relations générales des liquides et les propriétés du point critique.

En utilisant les développements diagrammatiques de la physique des liquides, il est possible par récurrence de construire la fonction de distribution à $n+1$ corps à partir de celle à n corps. On peut alors calculer la différence qui apparaît dans l'inégalité de GKS et montrer qu'elle inclut les termes à deux corps et des termes d'ordre supérieur. Finalement, le comportement singulier des grandeurs thermodynamiques au point critique liquide-gaz permet d'établir le comportement asymptotique, pour des grandes distances entre les points, des fonctions de corrélation. On peut alors montrer que la différence qui apparaît dans l'inégalité GKS est dominée par la fonction à deux corps dont le signe est bien établi au voisinage du point critique [III,IV]. La hiérarchie de relations sur les intégrales des fonctions de corrélation dérivée dans la partie 5.2 étant alors cruciale pour majorer les termes à plus de deux corps.

5.4 Relations exactes de la physique des liquides en théorie des champs [XX,XXIII]

Etant donné les liens, entre la théorie des champs et la physique des liquides, on peut se demander s'il est possible de poursuivre la comparaison entre ces deux approches. Par exemple, des théorèmes exacts et fondamentaux de la physique des liquides, comme le théorème du viriel ou le théorème de contact sont-ils toujours valables dans le cadre de la théorie des champs ? Dans ce qui suit, je reprendrai la formulation discrète de l'intégrale fonctionnelle, plus rigoureuse, et qui permet de discuter certaines divergences qui apparaissent dans les calculs de théorie des champs.

• **Théorème du viriel** [XX].

En physique des liquides, un théorème important est le théorème du viriel, dont l'expression fait apparaître explicitement à la fois une grandeur macroscopique, thermodynamique : la pression mais également les interactions microscopiques. La relation s'écrit[3]

$$\beta p = \tilde{\rho} - \tilde{\rho}^2 \frac{2\pi\beta}{3} \int_V g(r) \frac{\partial v(r)}{\partial r} r^3 \, dr \tag{40}$$

où p est la pression, $\tilde{\rho}$ la densité moyenne en physique des liquides, g est la fonction de distribution de paire et v le potentiel de paire. Cette expression permet de calculer la pression à partir du potentiel microscopique et une approximation connue de la fonction de distribution de paire.

Dans le cadre de la théorie des champs, il est possible de redériver cette expression en exprimant de deux manières différentes l'effet d'un changement du volume, dans la grande fonction de partition [XX]. D'un côté, on peut écrire trivialement le changement du gran potentiel $-pV \to -p(V + \Delta V)$. De l'autre, on peut effectuer explicitement le calcul de cette opération sur l'intégrale fonctionnelle. On peut rappeler le Hamiltonien

[3] À présent, pour faciliter la comparaison avec les relations standard de la physique des liquides, je rétablit la dépendance en température des différentes grandeurs.

éq. (7)

$$\beta\mathcal{H}[\rho] \;=\; \sum_{i}^{V/a^3} \rho(\mathbf{r}_i)a^3 \left[\ln\left(\rho(\mathbf{r}_i)\Lambda^3\right) - 1 - \beta\mu\right] + \sum_{i,j}^{V/a^3} \rho(\mathbf{r}_i)a^3\, \beta v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)\, \rho(\mathbf{r}_j)a^3 \quad (41)$$

où l'on a écrit que le potentiel de paire dépend de la distance entre les points. On peut effectuer la dilatation du volume en changeant le pas de la maille du réseau : $a \longrightarrow \lambda a$. Dans cette transformation, la quantité qui représente le nombre de particules par unité de maille change : $\rho(\mathbf{r}_i)a^3 \;\longrightarrow\; \lambda^3\rho(\mathbf{r}_i)a^3$. La distance entre les cellules de la maille ayant changé, la valeur du potentiel entre les points du réseau est modifié : $v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \;\longrightarrow\; v(\lambda|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$. Finalement la longueur de de Broglie est aussi modifiée par rapport à la nouvelle échelle du réseau λa. En ce qui concerne les modifications du champ $\lambda^3\rho(\mathbf{r}_i)a^3$, il est toujours possible de redéfinir la variable d'intégration et de les absorber. L'effet de la dilatation sur le terme idéal, logarithmique, donne le terme idéal du membre de droite de l'équation du viriel et l'effet de la modification du potentiel donne le terme lié aux interactions.

On notera que, dans cette présentation, la dilatation a été effectuée de manière à conserver le nombre de points dans l'intégrale fonctionnelle, ce qui évite des contributions supplémentaires dues à la mesure. Ci-dessous nous verrons un exemple différent où il faut également manier avec attention la mesure d'intégration.

- **Théorème de contact [XXIII].**

Le théorème de contact [40] est lui aussi un théorème exact et intéressant de la physique des liquides. Pour un liquide limité par une surface, il stipule que la valeur au contact du profil des densités $\rho(0)$ est égal à la pression multipliée par β l'inverse de la température : $\beta p = \rho(0)$. Il traduit l'équilibre mécanique à cette surface.

On peut vérifier que cette relation reste vraie dans le cadre de l'approche par la théorie des champs. Pour cela on peut considérer deux systèmes séparés par une surface rigide plane [XXIII]. Ces deux systèmes ne sont couplés que par cette surface et l'on

va étudier l'effet du déplacement de celle-ci d'une unité de pas de la maille du réseau en allant d'un système vers l'autre. Cette opération introduit des sites supplémentaires dans un système et les enlève de l'autre. Pour tenir compte de cet effet correctement dans l'intégrale fonctionnelle, il est judicieux d'introduire, préalablement, dans le système qui s'agrandit, les sites qui seront ajoutés. Bien qu'ils ne soient nullement couplés avec le système et ne sont décrits par aucun Hamiltonien, ils ont néanmoins une contribution dans l'intégrale fonctionnelle. Ceci représente une spécificité de la théorie des champs, liée à l'existence de champs pouvant fluctuer librement sur un réseau.

En calculant la différence des grands potentiels dans les deux situations obtenues en translatant infinitésimalement la surface, on peut montrer que la différence des pressions de part et d'autre de l'interface correspond à la différence des densités. Dans le cadre de la théorie des champs, les relations de type Dyson, présentées dans la partie 5.1, jouent un rôle crucial, elles permettent de traiter explicitement la mesure liée aux sites qui ont été ajoutés ou retranchés en translatant le système. Finalement, on a la liberté de prendre le système dans un des demi-espaces comme infiniment dilué et retrouver ainsi la forme usuelle du théorème de contact. L'introduction d'un second système est dans cette démonstration une manière de gérer correctement l'apparition de la mesure relative aux sites du champ qui apparaissent dans un des systèmes. Ici, en procédant toujours par différence, on renormalise tout naturellement de possibles divergences liées à cette mesure, sans avoir à les traiter explicitement.

L'étude de ce théorème est instructive. Elle met en jeu des particularités du formalisme de la théorie des champs et se distingue de la démonstration que l'on présente de ce théorème en physique des liquides. Ce théorème a déjà été traité de plusieurs façons. Il se conçoit comme un équilibre mécanique dans le cadre de la théorie cinétique des gaz ; par contre dans le cadre des équations YBG [37] l'accent est mis sur le potentiel extérieur et dans ce cadre la démonstration s'appuie sur deux manières d'écrire la translation de ce potentiel extérieur.

Dans les deux exemples qui précèdent, on peut noter la relative simplicité des démonstrations qui permettent dans le cadre de la théorie des champs d'obtenir ces relations exactes. Néanmoins, le traitement rigoureux nécessite, soit de compenser d'éventuelles divergences, soit d'utiliser des relations exactes spécifiques de la théorie des champs comme les relations de Dyson. Ces éléments sont caractéristiques et inhérents au formalisme de la théorie des champs. On notera également que la forme du terme idéal dans le Hamiltonien, qui représente l'élément de base de cette approche, joue un rôle déterminant.

6. Théorie de perturbation. Un exemple *simple* : ions ponctuels à une interface plane.

6 Théorie de perturbation. Un exemple *simple* : ions ponctuels à une interface plane.

Les relations présentées jusqu'à présent sont des résultats exacts. Dans ce chapitre, on pourra voir une application du formalisme de théorie des champs en théorie de perturbation, il permettra d'illustrer sur un exemple concret les apports de ce formalisme quant à la compréhension d'un phénomène physique.

Comme système, je considére le cas supposé simple d'ions ponctuels au voisinage d'un mur neutre, la constante diélectrique étant uniforme dans tout l'espace. La théorie de Gouy – Chapman prévoit trivialement que les profils de distribution de charge et de densité sont constants – la charge est nulle et la densité a la même valeur qu'en volume. En théorie de perturbation, je présenterai les propriétés directement liées au potentiel coulombien : des résultats asymptotiques exacts sur le comportement des fonctions de corrélation de charge à cette interface, ainsi que pour les fluctuations quadratiques de charge au même point. Ensuite, je montrerai l'existence d'un profil de densité. Son expression, dans l'approximation à une boucle, donne une valeur au contact en accord avec la pression donnée par Debye et tel que cela est prévu par le théorème de contact. Finalement, les profils de densité et de fluctuations quadratiques de la charge permettront de rendre compte d'un phénomène d'inversion de la dépendance de la capacité différentielle avec la température. Cet effet a été discuté récemment dans la littérature et est visible expérimentalement dans les sels fondus et sur des simulations numériques.

6.1 Théorie de perturbation.

Dans le cas d'ions ponctuels, le Hamiltonien éq. (7) s'écrit

$$\begin{aligned}\beta\mathcal{H}[\rho] &= \int d\mathbf{r}\rho_+(\mathbf{r})\left[\ln\left(\rho_+(\mathbf{r})\Lambda^3\right)-1-\beta\mu_+\right]+\rho_-(\mathbf{r})\left[\ln\left(\rho_-(\mathbf{r})\Lambda^3\right)-1-\beta\mu_-\right]\\ &+ \frac{\beta}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'(\rho_+(\mathbf{r})-\rho_-(\mathbf{r}))\,v_{coul}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\,(\rho_+(\mathbf{r}')-\rho_-(\mathbf{r}')). \qquad (42)\end{aligned}$$

Il est préférable d'utiliser comme variables : la charge $q = \rho_+ - \rho_-$ et la densité totale $s = \rho_+ + \rho_-$, le Hamiltonien s'écrit

$$\begin{aligned}
\beta\mathcal{H}[\rho] &= \int d\mathbf{r}\, \frac{q(\mathbf{r})+s(\mathbf{r})}{2}\left[\ln\left(\frac{q(\mathbf{r})+s(\mathbf{r})}{2}\Lambda^3\right) - 1 - \beta\mu_+\right] \\
&\quad + \int d\mathbf{r}\, \frac{q(\mathbf{r})-s(\mathbf{r})}{2}\left[\ln\left(\frac{q(\mathbf{r})-s(\mathbf{r})}{2}\Lambda^3\right) - 1 - \beta\mu_-\right] \\
&\quad + \beta\frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' q(\mathbf{r})\; v_{coul}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\; q(\mathbf{r}'). \qquad (43)
\end{aligned}$$

Pour calculer l'intégrale fonctionnelle, on applique la méthode du col, la valeur des champs dans cette approximation du col sont obtenus en minimisant le Hamiltonien avec les conditions $(\delta\mathcal{H}/\delta s)|_{col} = 0$ et $(\delta\mathcal{H}/\delta q)|_{col} = 0$. Dans le cas de l'interface neutre, on obtient tout simplement $q^{col} = 0$ et $s^{col} = e^{\beta(\mu_+ + \mu_-)} \equiv \bar{\rho}$. Le développement du Hamiltonien autour de ces valeurs donne

$$\begin{aligned}
\beta\mathcal{H}[q,s] &= -\bar{\rho}V + \frac{\beta}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' q(\mathbf{r})\; v_{coul}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\; q(\mathbf{r}') \\
&\quad + \frac{1}{2\bar{\rho}}\int [\delta s^2(\mathbf{r}) + q^2(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \beta\delta\mathcal{H} \qquad (44)
\end{aligned}$$

où $\delta s = s - s^{col}$. Le premier terme correspond simplement à la valeur du grand potentiel dans l'approximation du col, le second représente l'interaction coulombienne usuelle. Les termes quadratiques qui suivent contribuent également au *propagateur*. Le Hamiltonien $\delta\mathcal{H}$ contient les termes à partir desquels se construit la théorie de perturbation

$$\beta\delta\mathcal{H} = -\frac{1}{6\bar{\rho}^2}\int [\delta s^3(\mathbf{r}) + q^2(\mathbf{r}) s(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \frac{1}{12\bar{\rho}^3}\int [\delta s^4(\mathbf{r}) + 6\delta s^2(\mathbf{r}) q^2(\mathbf{r}) + q^4(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \cdots \qquad (45)$$

Ces termes représentent tous des couplages au même point qui mélangent les champs de charge et de densité. La fonction de partition s'écrit alors

$$\Xi = e^{-\bar{\rho}V}\int \mathcal{D}q\mathcal{D}s \left[\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-\beta\delta\mathcal{H})^n}{n!}\right] e^{-\frac{\beta}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' q(\mathbf{r})\; v_{coul}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\; q(\mathbf{r}') + \frac{1}{2\bar{\rho}}\int [\delta s^2(\mathbf{r}) + q^2(\mathbf{r})] d\mathbf{r}}. \qquad (46)$$

La théorie de perturbation consiste à calculer les moyennes gaussiennes du terme entre crochets. En accord avec les résultats du chapitre 4, le calcul s'organise en termes de

développement en boucles et l'on ne considèrera pas les diagrammes contenant des boucles liées au terme idéal du propagateur.

On notera que dans ce formalisme, on se donne le potentiel chimique et l'on calcule la densité de manière perturbative, la première approximation étant celle du col, contrairement aux graphes de Mayer par exemple qui sont calculés à partir de la vraie densité du liquide.

6.2 Corrélations et fluctuations au voisinage d'une surface plane [XI,XV,XVI].

• Corrélations charge – charge.

Pour effectuer le calcul de l'intégrale fonctionnelle, il est préférable de développer les champs sur une base adaptée, c'est-à-dire qui tienne compte des conditions limites imposées par la surface. Il est alors possible de calculer à l'ordre d'une boucle la fonction de corrélation de charge [XI,XV,XVI]. Concrètement, on utilise une base qui correspond aux fonctions propres de l'opérateur potentiel électrique en présence d'une interface. Le calcul effectué dans cette base, redonne bien le comportement limite de Debye des fluides chargés, en volume

$$< q(\mathbf{r})q(\mathbf{r}') >_{vol} \quad = \quad \bar{\rho}\left[\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') - \frac{K_D^2}{4\pi}\frac{e^{-K_D\tilde{r}}}{\tilde{r}}\right] \tag{47}$$

où K_D est l'inverse de la longueur de Debye. Au voisinage de la surface les corrélations sont données par

$$\begin{aligned} < q(\mathbf{r})q(\mathbf{r}') >_{surf} \quad = \quad & \frac{\bar{\rho}e^{-K_D\tilde{r}^*}}{2\pi}\left(\frac{K_D^2}{2r^*} + \frac{K_D}{r^{*2}} - \frac{K_D^2\tilde{z}^2-1}{r^{*3}} - 3\frac{K_D\tilde{z}^2}{r^{*4}} - 3\frac{\tilde{z}^2}{r^{*5}}\right) \\ & + \frac{\bar{\rho}}{2\pi}\int K^2 dK J_0(KR)e^{-|\tilde{z}|\sqrt{K^2+K_D^2}} \end{aligned} \tag{48}$$

où $\tilde{z} = z + z'$ est la distance au mur, $R = |\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$ la distance parallèlement au mur, $\tilde{r}^*$ est la distance entre le point $\mathbf{r}$ et l'image $\mathbf{r}'^*$, point symétrique par rapport au mur

d'un second point $\mathbf{r}'$ et J_0 est une fonction de Bessel. Les premiers termes associés à la parenthèse sont écrantés sur une distance qui est la longueur de Debye $1/K_D$. Ils s'apparentent à des corrélations en présence d'images bien qu'il n'y ait pas de forces images, la constante diélectrique étant uniforme dans le système. Le comportement asymptotique du dernier terme décrit des corrélations qui décroissent exponentiellement avec la distance au mur et en $1/R^3$ parallèlement au mur. Ce résultat montre que les corrélations ne sont pas écrantées dans une direction parallèle au mur. Ceci peut se comprendre physiquement. Une fluctuation de charge, au voisinage de la surface est écrantée par un nuage de signe opposé. Ce nuage est déformé au voisinage de la surface et crée un dipôle ; c'est cela qui explique l'existence de corrélations non écrantées avec le comportement typique des interactions dipolaires [XVI]. Des résultats asymptotiques équivalents ont également été obtenus par B. Jancovici [41–43] et par J.N. Aqua et F. Cornu [44, 45].

• Corrélations de potentiel électrique.

Dans le même cadre, on peut également calculer les fonctions de corrélation du potentiel électrique. Contrairement aux corrélations de charge celles-ci ne sont pas écrantées en volume

$$\beta < V(\mathbf{r})V(\mathbf{r}') >_{vol} = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\left[1 - e^{-K_D\tilde{r}}\right]\frac{1}{\tilde{r}}. \tag{49}$$

Au voisinage de la surface elles ont la même forme que les corrélations de charge

$$\begin{aligned}\beta < V(\mathbf{r})V(\mathbf{r}') >_{surf} &= \frac{e^{-K_D\tilde{r}^*}}{2\pi\varepsilon K_D^2}\left(\frac{K_D^2}{2r^*} + \frac{K_D}{r^{*2}} - \frac{K_D^2\tilde{z}^2 - 1}{r^{*3}} - 3\frac{K_D\tilde{z}^2}{r^{*4}} - 3\frac{\tilde{z}^2}{r^{*5}}\right) \\ &\quad + \frac{1}{2\pi\varepsilon K_D^2}\int K^2 dK J_0(KR) e^{-|\tilde{z}|\sqrt{K^2+K_D^2}}.\end{aligned} \tag{50}$$

Si l'on considère ces fonctions de corrélations au même point, autrement dit les fluc-

tuations quadratiques du potentiel électrique, on obtient dans le volume

$$\beta < V^2(\mathbf{r}) >_{vol} = \frac{K_D}{4\pi\varepsilon} \tag{51}$$

et au voisinage de la surface le terme supplémentaire est

$$\beta < V^2(\mathbf{r}) >_{surf} = \frac{K_D}{4\pi\varepsilon} \quad - \quad \left[\frac{e^{-2zK_D}}{2zK_D}\left(1 + \frac{2}{zK_D} + \frac{1}{(zK_D)^2}\right) - \; 2K_1(2zK_D) + 2K_1"(2zK_D)\right] \tag{52}$$

où K_1 est une fonction de Hankel modifiée [46] et K_1" sa dérivée seconde.

Les fluctuations de potentiel en un point sont bien continues en traversant la surface. En dehors du système, elles ont un comportement asymptotique comme l'inverse de la distance au mur. Ceci est le comportement que l'on trouverait face à un conducteur, et c'est ainsi que l'on conçoit la réponse du système ionique vu de l'extérieur.

Finalement, l'amplitude de ces fluctuations $\delta V = (< V(\mathbf{r}) >)^{1/2}$ pour une solution raisonnable de concentration $0.1M$ d'un sel en solution aqueuse est de l'ordre de $\delta V \approx$ 22mV, ce qui est comparable aux fluctuations thermiques à température ambiante $\delta V \approx 26$mV [XI,XVI].

6.3 Profil de densité à l'interface neutre [XVI].

À partir de la relation (48), il est possible de calculer les fluctuations quadratiques de la charge en un point au voisinage de l'interface. Au voisinage de la surface, l'étude de ces fluctuations montre qu'elles sont moins importantes quand on se rapproche de la surface. Elles sont frustrées par la surface et l'absence d'ions dans l'autre demi-espace. Ce phénomène se répercute, comme nous allons le voir, sur le profil des densités.

Pour des ions ponctuels, le propagateur pour le champ s est celui du gaz parfait, son rôle a été discuté au chapitre 4. En théorie de perturbation, combiné avec le Hamiltonien de perturbation $\delta\mathcal{H}$, il contribue pour que l'on ait les bons facteurs de symétrie pour chaque champ. On montre alors que le premier terme correctif à la densité, dans

l'approximation à une boucle, est donné par le terme de couplage en $q^2 s$ du Hamiltonien δH. Dans ces conditions la correction à la densité s'écrit

$$\langle \delta s(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \frac{\delta s(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' q^2(\mathbf{r}') \delta s(\mathbf{r}')}{2\bar{\rho}} \right\rangle_q - \left\langle \frac{\delta s(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' q^2(\mathbf{r}') \delta s(\mathbf{r}')}{2\bar{\rho}} \right\rangle_{q,vol} \tag{53}$$

où pour obtenir le profil, on retranche la valeur en volume des fluctutations de charge et les moyennes sont calculées avec le Hamiltonien quadratique. Ce couplage apparaît comme un terme non trivial d'ordre cubique. Il montre qu'associé au profil des fluctuations quadratiques de charge il existe un profil de densité décrivant une désorption globale des deux ions. Son expression est

$$\langle \delta s(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{K_D^3}{8\pi} I[zK_D] \tag{54}$$

où la fonction $I(x) = \int_1^\infty dt\, e^{-2xt}/(t + \sqrt{t^2 - 1})^2$ est tracée sur la figure 2. $I(x)$ est une

FIG. 2 – Graphe de la fonction I reliée au profil de densité total à travers l'interface.

fonction rapidement décroissante dont la valeur au mur est $I(0) = 1/3$.

La valeur au contact de la densité totale est celle prévue par le théorème de contact.

La pression étant calculée elle aussi à l'ordre d'une boucle

$$\Delta p = -\frac{k_B T K_D^3}{24\pi}, \tag{55}$$

ce qui correspond à la correction de Debye à la pression. Ceci restitue une cohérence à la théorie qui est absente dans la théorie de Gouy – Chapman.

À partir de ce profil de densité, il est également possible de calculer la tension interfaciale par l'isotherme d'adsorption de Gibbs ; on trouve alors une expression équivalente à celle que l'on trouverait en faisant le calcul directement à partir de l'équation intégrale [XV,XVI].

Ces deux exemples de cohérence du calcul en théorie des champs constituent un résultat intéressant montrant qu'une théorie des champs peut conduire à des résultats quantitatifs.

6.4 Effet anormal de la température sur la capacité différentielle [XXI].

Il est un sujet qui récemment a intéressé les chercheurs : l'inversion de la dépendance de la capacité différentielle avec la température. Dans la théorie de Gouy–Chapman, la capacité différentielle est proportionnelle à l'inverse de longueur de Debye K_D. Celle-ci se comporte comme la température en $T^{-1/2}$. Ceci se conçoit bien car la longueur d'écrantage de Debye croît avec l'agitation thermique. Par conséquent, dans ce modèle, la capacité différentielle décroît avec la température. Or dans certains milieux tels que les sels fondus [47–49] on observe une inversion de ce comportement. On pensait que cela était lié au caractère dense de ces milieux et donc probablement aux interactions répulsives à courte portée. Or, des simulations numériques ont montré que ce phénomène apparaissait pour des systèmes relativement peu denses, à basse température [50, 51].

Il est possible de montrer que la capacité différentielle entre deux parois planes s'écrit

en fonction de moments des corrélations de charge

$$\frac{1}{C} \approx -\frac{e^2}{\varepsilon^2 A k_B T} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 (z_1 - L_1)(z_2 - L_1) < q(\mathbf{r}_1) q(\mathbf{r}_2) > \tag{56}$$

où $z_i - L_1$ est la distance à l'un des murs. En calculant de manière cohérente à une boucle toutes les quantités, on obtient une expression de la capacité différentielle [XXI] égale à celle du modèle de Gouy–Chapman mais divisée par le coefficient $(1 + \eta\alpha)$, où α est un coefficient numérique et $\eta = K_D^3/(8\pi\bar{\rho})$. Le terme correctif a un signe négatif et varie en fonction de la température comme $T^{-3/2}$, il peut alors devenir important à basse température et conduire à une inversion dans la variation de la capacité différentielle en fonction de T. La courbe que l'on obtient est assez proche de celle obtenue par une

FIG. 3 – Capacités différentielles en fonction de la température réduite par simulation numérique [51].

simulation numérique [50], bien que le calcul ne soit qu'à une boucle [4]. Aussi dans ce calcul, je n'introduis pas de potentiel spécifique à courte portée, ce qui semble indiquer que l'effet que l'on cherche est de nature purement coulombienne.

[4] Une erreur liée à une conversion entre différents systèmes d'unités s'est malencontreusement glissée dans la publication, la figure 4 tient compte de la correction. Celle-ci sera publiée prochainement.

Fig. 4 – Capacités différentielles en fonction de la température réduite : théorie de Gouy–Chapman en trait plein et le calcul en théorie des champs en pointillé [XXI].

Dans la littérature, il y a déjà eu des tentatives pour décrire cet effet [52–54], or le constat est que les approximations standard de la physique pour les systèmes chargés tels que MSA, ou des versions améliorées, sont incapables de rendre compte de cet effet. Récemment, une version de la théorie de la fonctionnelle a été capable de rendre compte de ce phénomène [55].

Il est intéressant de noter sur une étude concrète quelques éléments et spécificités de l'approche de théorie des champs. Ces éléments sont principalement liés au Hamiltonien idéal qui détermine la mesure pour les champs et soulignent son importance.

i) Dans le calcul des différentes grandeurs ce n'est pas toujours le même terme du développement perturbatif de δH qui intervient ce qui montre que tous les termes sont importants et que c'est dans sa globalité que la fonctionnelle idéale compte. Un exemple est le calcul de la capacité différentielle à l'ordre d'une boucle qui nécessite plusieurs couplages et qui illustre sur un exemple simple les resommations topologiques décrites au chapitre 4.

ii) La forme locale du terme idéal m'a conduit assez naturellement à calculer la fluctuation de grandeurs comme la charge au même point. L'importance des fluctuations de quantités en un même point a déjà été souligné lors de la présentation des équations de type Dyson (§ 5.1), où ce ne sont pas les corrélations qui apparaissent dans ces expressions mais une moyenne du logarithme de la densité en un point.

iii) Le terme idéal conduit aussi à une interprétation physique. Si les termes entropiques s'écrivent séparément en fonction des densités des anions et des cations, il n'en est pas de même en termes de charge et de densité totale. Modifier la charge est une manière de changer la répartition des anions et des cations et donc de changer la contribution locale à l'entropie idéale. On comprend alors aisément que les propriétés électriques associées à la charge doivent être également couplées à la densité totale par le biais de l'entropie idéale. C'est cet effet qui permet alors de prévoir l'existence d'un profil de densité au voisinage d'une interface neutre.

7. Nouvelles méthodes d'analyse issues de la théorie des champs.

7 Nouvelles méthodes d'analyse issues de la théorie des champs.

Dans ce qui précède, j'ai considéré un système formé d'ions ponctuels. Ici, j'étudierai l'effet de certaines interactions spécifiques sur la structure des interfaces chargées ou des solutions. L'objectif n'est pas de donner une description microscopique exacte de ces systèmes, mais plutôt de dégager des idées simples permettant de mieux les appréhender. Dans le cadre de cette approche plus phénoménologique, je présenterai sur quelques exemples de nouvelles méthodes d'analyse. Ce travail s'inscrit naturellement dans le contexte dans lequel j'ai travaillé, que ce soit sur les systèmes autoorganisés, sur les liquides ioniques ou en électrochimie, où on aborde l'étude de systèmes complexes pour lesquels une description microscopique détaillée est difficile.

7.1 Interfaces chargées et groupe de Lie. Transition de désorption [IX].

Le premier exemple que je vais considérer représente une extension de la théorie de Gouy–Chapman. Que se passe-t-il si l'on souhaite inclure l'effet d'une adsorption spécifique ? Celle-ci ayant pour conséquence d'induire un couplage supplémentaire avec la surface, par le biais d'un potentiel non coulombien à courte portée.

Pour décrire un tel couplage, il est nécessaire de considérer que dans la solution ionique, il existe également un couplage non local à courte portée, dont la représentation la plus simple est un terme dépendant du gradient des densités. Par raisons de symétrie, le terme le plus simple que l'on puisse écrire est

$$\beta\mathcal{H}^{nonloc}[\rho_+,\rho_-] = \frac{1}{2}\sum_{i,j=+,-}\int_{z\geq 0} b_{ij}[\nabla\rho_i(\mathbf{r})][\nabla\rho_j(\mathbf{r})],d\mathbf{r} \tag{57}$$

ce terme se rajoutant au Hamiltonien éq. (43). En prenant, des coefficients identiques $b_{ij} = b$, ce terme porte alors sur la densité totale s. Dans une théorie de champ moyen,

les équations décrivant le système sont des équations différentielles qui donnent les profils de densité en fonction de la charge et du paramètre d'adsorption à l'électrode. En introduisant l'équation de Poisson, on obtient deux équations différentielles du second ordre à l'interface [XIII,XIX]. L'utilisation d'une approximation de champ moyen pourrait conduire à assimiler ce calcul à celui de la DFT, mais l'intérêt du cadre de la théorie des champs consiste à proposer une interprétation originale de ces équations.

Ainsi, un système est caractérisé par une valeur de la charge et une valeur de l'adsorption au mur situé en $z = 0$. À ces valeurs correspondent un profil de charge et un profil de densité. Nous allons maintenant étendre ces notions de charge et d'adsorption au mur en introduisant des variables additionnelles

$$\sigma(z) = -\frac{dv(z)}{dz} \tag{58}$$

$$h(z) = b^2 \frac{d}{dz}\left[\frac{\rho_+(z)}{\bar{\rho}_+} + \frac{\rho_-(z)}{\bar{\rho}_-}\right] \tag{59}$$

où les différentes grandeurs sont sans dimension et $g_\pm(z) = (\rho_\pm(z)/\bar{\rho}_\pm)$ sont les densités réduites par rapport à leur valeur de champ moyen en volume. Ces nouvelles variables sont $\sigma(z)$ qui est en fait le champ électrique et $h(z)$ le gradient des densités dans le plan de coordonné z. Ces variables représentent aussi un mur fictif en z qui aurait ces mêmes valeurs de charge et d'adsorption. En introduisant ces variables, on obtient un nouveau système d'équations différentielles du premier ordre

$$\frac{dg_+}{dz} = \frac{\sigma g_+ g_- + \frac{h}{b^2} g_+}{g_+ + g_-} \tag{60}$$

$$\frac{dg_-}{dz} = \frac{-\sigma g_+ g_- + \frac{h}{b^2} g_-}{g_+ + g_-} \tag{61}$$

$$\frac{d\sigma}{dz} = g_+ - g_- \tag{62}$$

$$\frac{dh}{dz} = \ln(g_+ g_-). \tag{63}$$

Les conditions limites sont données par les valeurs de la charge et de l'adsorption sur le mur "réel" en $z = 0$ et les densités ont asymptotiquement loin du mur, la valeur qu'elles doivent avoir en volume. L'intérêt de cette nouvelle représentation des équations est

apparente si l'on remarque que ces équations différentielles ont la structure d'un groupe de Lie à un paramètre car il s'agit d'équations différentielles du premier ordre dont le membre de droite ne fait pas intervenir explicitement le paramètre z. Cette structure des équations différentielles permet d'imaginer pour un point z quelconque de ces profils, un problème de Cauchy qui associe une électrode fictive qui aurait la charge $\sigma(z)$ et un paramètre d'adsorption $h(z)$ telle qu'elle produirait les mêmes profils à partir du point considéré jusque dans le volume. Ceci est une généralisation d'une propriété qui existe déjà sous une forme plus simple dans la théorie de Gouy–Chapman. À savoir qu'il existe, dans ce cas, un unique profil de charge permettant de décrire tous les systèmes possibles. Dans cette théorie, la position de l'électrode sur ce profil détermine une seule et unique électrode avec une valeur donnée de la charge et réciproquement une charge du mur correspond à un emplacement unique sur ce profil. Dans notre cas, on généralise cette analyse à des électrodes caractérisées par deux grandeurs. Dans la figure 5, on peut trouver une représentation d'une série de profils.

FIG. 5 – Représentation schématique d'une série de profils dans l'espace g_+, g_-. Le point de cordonnées (1,1) représente le système à l'infini, en volume et le point (0,0) correspond à la transition de désorption décrite dans le texte.

Ainsi, on ne considère plus les différentes interfaces comme des systèmes indépendants

en fonction des valeurs de la charge et de l'adsorption, mais on peut les classer en sous–ensembles de systèmes correspondant à un même profil. Pour chaque profil, ces sous–ensembles constituent des représentations de groupes de transformations. Dans la figure 6, ils sont représentés par des trajectoires dans l'espace des paramètres charge – adsorption qui est aussi l'espace des phases thermodynamique. Ces trajectoires donnent

FIG. 6 – Représentation schématique dans l'espace des phases σ, h des systèmes dont les profils sont donnés dans la figure 5. Le point (0,0) correspond au système en volume. Les points A,B et C sont décrits dans le texte. La ligne coupant les trajectoires et passant par B décrit la limite de désorption discutée dans le texte.

une structure non triviale à l'espace des phases, qui correspond bien à des propriétés physiques. En effet, l'existence d'une structure de groupe de transformations conduit naturellement à se demander s'il existe des invariants lors des transformations et combien sont-ils. On peut montrer qu'il en existe un nombre déterminé (dans le cas présenté trois) et que l'un d'entre eux correspond à la pression. Cette quantité est clairement une grandeur conservée le long d'un profil quand on traverse le système, autrement dit le long d'une trajectoire dans l'espace des phases.

La structure de l'espace des phases qui est mise en évidence montre l'existence d'une région interdite qui correspond à une transition de phase de désorption [IX,XIII]. Dans

la figure 6, le point A représente un système ayant des profils avec des valeurs finies des densités au mur, le point B représente un système dont les profils s'annulent au mur et le point C est dans une région interdite de l'espace des phases, la frontière étant la ligne qui coupe les trajectoires et qui passe par B. Cette transition de désorption permet de proposer une interprétation d'un phénomène expérimental très général et qui apparaît dans plusieurs solvants (eau, méthanol [56], N-méthylformamide (NMF) [57] ou milieux aprotiques tels que le di-méthylformamide (DMF) [58]) sous la forme d'une portion *universelle* des courbes de capacité différentielle expérimentales en fonction du potentiel de l'électrode. Dans cette portion de la courbe, la capacité différentielle apparaît comme indépendante de la nature des ions [59–61], ceci étant représenté de manière schématique sur la figure 7. En tenant compte du mécanisme de désorption prévu par l'analyse des

Fig. 7 – Représentation schématique d'une série de courbes de capacité différentielle en fonction de la charge à l'électrode dans un même solvant mais avec une série d'anions ou de cations différents.

équations différentielles, on trouve les courbes de capacité différentielle de la figure 8. L'analyse qualitative de ces courbes montre une région commune aux deux courbes les plus externes. La courbe interne ne coupe pas cette région. Cette région s'interprète

comme un domaine où il y a désorption des anions ou des cations à la surface donnant lieu à des portions de courbes de capacité différentielle universelles.

Fig. 8 – Série de courbes de capacité différentielle calculées par le modèle avec une série de paramètre différents. Les deux courbes les plus externes sont analogues à celles de la figure 7, la courbe la plus haute quant à elle ne traverse pas la zone de désorption.

Les ingrédients inclus dans le Hamiltonien de départ sont simples et le mécanisme qui conduit à cette transition de désorption est très général. Il me semble que l'intérêt de cette approche en terme de champs est de permettre un type d'analyse qu'il serait difficile de mettre en œuvre aussi simplement dans le cadre d'une approche microscopique en terme de particules.

7.2 Démixtion et propriétés électrostatiques : une démixtion frustrée [VI,X].

Le second exemple correspond également à une question simple et générale. Dans les systèmes coulombiens, l'existence de deux champs, l'un associé aux anions et l'autre aux cations, conduit naturellement à se demander quel est l'effet de l'affinité entre ces champs, due aux interactions spécifiques, sur les propriétés électriques du système.

Dans un premier temps, j'ai considéré le système en phase homogène. Si les interactions défavorisent le mélange des deux espèces on parlera de *démixtion*. Il est clair qu'un tel phénomène est *frustré* par le potentiel coulombien qui interdit qu'une espèce chargée ne se sépare spontanément de l'autre sur des distances macroscopiques. La modélisation la plus simple de ces effets spécifiques consiste à les écrire sous la forme d'un couplage quadratique local pour les champs

$$\beta\mathcal{H}^{loc}[\rho_+,\rho_-] = \frac{1}{2}\sum_{i,j=+,-}\int_{z\geq 0} a_{ij}\rho_i(\mathbf{r})\rho_j(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \tag{64}$$

Le calcul montre que la longueur d'écrantage de Debye λ_D est simplement modifiée par une combinaison des coefficients a_{ij}

$$\lambda_D \longrightarrow \frac{(1+a_{++})(1+a_{--})-a_{+-}^2}{2+a_{++}+a_{--}+2a_{+-}}\lambda_D, \tag{65}$$

on peut montrer que le coefficient s'annule quand les champs ont tendance à se séparer [VI] [62–64]. Ceci se comprend bien dans la mesure où lors de la démixtion, on change la répartition relative des espèces et donc on modifie le comportement de la charge. L'écrantage d'un champ par l'autre devient alors d'autant plus facile que les champs ont une tendance naturelle à se *séparer*. On a ici une illustration de comment la théorie des champs permet d'introduire des concepts de manière simple. Introduire les interactions par des constantes de couplage quadratiques permet de se focaliser uniquement sur la démixtion, sans devoir détailler des informations structurelles microscopiques dépendant de la forme exacte des potentiels d'interaction. Une telle interprétation en

terme de démixtion semble plus difficile à mettre en évidence en partant des potentiels d'interaction, qui sont des fonctions, dont la forme ne renseigne pas directement sur les propriétés d'affinité entre les espèces.

Ce type d'analyse nous a conduit, avec A. Filippov, à essayer de mettre en évidence le rôle de la démixtion dans le cadre de simulations numériques [X,XIII]. Dans la figure 9, on

FIG. 9 – Simulations numériques d'un système coulombien à deux dimensions.

peut voir un système chargé interagissant par le potentiel coulombien à deux dimensions : potentiel logarithmique. Pour le paramètre de température choisi, la figure montre la formation de paires d'ions.

Dans la figure 10, nous considérons un système coulombien analogue pour lequel on a ajouté des interactions spécifiques telles qu'elles induiraient une démixtion en absence de potentiel coulombien. Les potentiels d'interaction spécifiques sont choisis purement répulsifs, ce qui permet d'avoir la transition de démixtion à l'exclusion de celle de type liquide – gaz. Sur les configurations instantanées issues de la simulation, on voit clairement apparaître des structures où s'organisent des ions de même signe. Ce qui correspond à des démixtions locales, frustrées à plus longue échelle par le potentiel coulombien.

Fig. 10 – Système équivalent à celui de la figure 9 en incluant cette fois les interactions spécifiques.

L'analyse par la théorie des champs permet ainsi de mettre en valeur des notions physiques simples et claires ainsi qu'une analogie intéressante entre systèmes coulombiens et systèmes autoorganisés, qui a également été mise en évidence par F.H. Stillinger [65].

7.3 Interactions spécifiques : effets de tailles des ions et de solvant [XIV,XIX].

Dans les deux exemples précédents nous avons vu comment dans le cadre de la théorie des champs il est possible de prévoir certains phénomènes à partir de considérations très générales. Pour le phénomène de transition de désorption, il suffit d'introduire la non localité des interactions spécifiques et un couplage à courte portée entre la solution et l'électrode. Dans le cas de la notion de "démixtion frustrée" il suffit de discuter l'affinité entre les champs en terme de constantes de couplage. La théorie des champs peut être également plus quantitative sans que cela ne soit pour autant une approche quantitative à l'échelle microscopique. En restant dans le cadre d'une approximation locale, je considère ici des extensions de la notion de constante de couplage. D'une part, on peut généraliser le sens physique des constantes de couplage en les considérant comme des interactions effectives entre ions en présence de solvant. D'autre part, pour rendre compte de problèmes de volume exclu, je généraliserai la constante de couplage à une fonction dépendant de la densité, ce qui équivaux à tenir compte d'ordres plus élevés que des termes quadratiques.

J'ai ainsi considéré, dans un premier temps, l'effet du volume exclu dû au potentiel de sphère dure [XIV]. Ici, je présenterai l'étude plus générale où l'on tient compte également d'interactions effectives dues au solvant. Le Hamiltonien est celui de l'éq. (43) avec des termes quadratiques tels que ceux donnés par l'éq. (64) qui représenteront l'effet du solvant et finalement pour tenir compte des effets de volume exclu j'ai choisi la fonctionnelle d'un mélange de sphères dures (Boublik – Mansoori – Carnahan – Stirling – Leland) [66, 67]. À partir de ce Hamiltonien, j'ai pu calculer des courbes de capacité

différentielle. J'ai comparé les effets prévus dans cette théorie avec un système de sphères dures pour le solvant et un modèle primitif pour les ions dont l'étude a été faite dans le cadre des approximations standard de la physique des liquides par Lamperski et Outhwaite [68]. La figure 11 montre les effets du solvant en fonction de sa concentration pour deux théories. La dépendance en fonction de la concentration du solvant à forte charge est différente pour les deux théories. Dans le modèle de théorie des champs,

FIG. 11 – Effet de la concentration du solvant sur les courbes de capacité différentielle en fonction de la charge, pour deux théories : Gouy-Chapman-Stern avec volume exclu (traits pointillés), Poisson Boltzmann modifié (trait plein) [68].

en variant les paramètres a_{ij}, la figure 12 montre les prédictions pour un électrolyte de même concentration et des ions de même taille que dans [68]. La dépendance des paramètres a_{ij} sera discutée à l'avenir en fonction de la concentration du solvant. Pour l'heure, on peut noter que les différentes théories prévoient une saturation ou diminution de la capacité différentielle à forte charge. Ceci indique qu'elles rendent bien compte d'effets d'empilement des sphères dures pour des murs fortement chargés.

FIG. 12 – Effet des paramètres a_{ij} sur les courbes de capacité différentielle. Théorie de Gouy–Chapman en pointillé. De haut en bas $a = 0, 0.1, 0.4, 1$ [XIX].

J'ai également étudié les effets de taille des ions. Sur la figure 13 sont représentées les courbes de capacité différentielle pour le même solvant et des ions de taille différente [68]. Sur la figure 14, pour une valeur du paramètre a, on peut voir les courbes de capacité différentielle pour la même série d'ions calculées en théorie des champs.

Dans les deux cas, on peut dire que l'on a des résultats assez proches de ceux obtenus par la théorie des liquides bien que la modélisation soit ici très simple et ne rende pas compte en détail des effets microscopiques et que l'approximation utilisée corresponde au champ moyen.

FIG. 13 – Effet de la taille des ions (diamètre d_{ion}) sur les courbes de capacité différentielle [68].

FIG. 14 – Effet de la taille des ions sur les courbes de capacité différentielle, pour les mêmes valeurs de diamètre des ions que ceux de la figure 13.

8. Projets.

8 Projets.

À ce stade de ma recherche, il existe un certain nombre d'acquis tel que le fait que l'on puisse utiliser le formalisme de la théorie des champs au même titre que la mécanique statistique usuelle. Ce rapprochement entre les deux formalismes ne veut pas pour autant dire identité. La description en terme de champs reste une approche très différente d'une description en terme de particules. Des notions familières pour les particules sont à rediscuter lorsque l'on considère les champs et prennent une forme nouvelle, spécifique de ce formalisme. C'est le cas du principe d'indiscernabilité qui est usuel pour les particules, mais qui doit être reformulé pour les champs (chapitre 4). Il est donc clair que le formalisme de la théorie des champs que je développe en est à ses débuts et les projets sont nombreux.

Dans ce mémoire, j'ai répondu à un de mes objectifs qui consiste à montrer que l'on peut combiner dans le cadre d'une théorie des champs le caractère simple et intuitif d'une approche de type Landau avec une description quantitative. J'ai montré que le formalisme de la théorie des champs permet d'établir des relations exactes nouvelles. En appliquant la théorie de perturbation aux systèmes coulombiens j'ai pu dériver des effets caractéristiques de ces systèmes. Finalement, j'ai montré comment ce formalisme pouvait être utilisé dans l'esprit d'une théorie phénoménologique de type Landau comme outil pour dégager des concepts simples et comprendre la physique de systèmes complexes.

Ci-dessous on trouvera quelques axes principaux autour desquels s'organisent mes projets. D'un point de vue méthodologique, je m'intéresserai à développer des aspects généraux et fondamentaux – dériver des relations exactes, développer de nouveaux outils et approximations. Ces études porteront soit sur le Hamiltonien exact, soit sur un Hamiltonien phénoménologique de type Landau dans le cadre d'une approche heuristique. Un de mes objectifs sera justement de discuter le lien entre ces différentes approches. Je détaillerai également dans ces projets quelques-uns des systèmes auxquels je souhaite appliquer ce formalisme. Finalement, je discuterai de la possibilité de mettre en œuvre, dans ce cadre, de nouvelles approches de simulations numériques.

8.1 Aspects fondamentaux.

8.1.1 Les relations de Dyson.

Dans le chapitre 5, j'ai dérivé des relations caractéristiques de la théorie des champs telles que l'équivalent des équations du mouvement pour ce formalisme. J'ai montré les similitudes et les différences existant entre cette relation (éq. (29)) et l'équation YBG qui est une équation fondamentale en physique des liquides. Contrairement à celle-ci, elle ne fait directement appel qu'au champ et ne contient pas de corrélation spatiale. Le problème n'est donc pas de trouver une relation de fermeture pour résoudre l'équation mais de calculer les différentes grandeurs en tenant compte à tout ordre de l'effet des fluctuations. Il est clair que la mise en application de telles relations doit conduire à des approximations nouvelles.

Un des intérêts de ces relations réside dans le fait qu'il en existe une infinité. L'équation (28) a été établie en partant de la fonction de partition, or la moyenne d'une grandeur quelconque s'exprime également comme une intégrale fonctionnelle. Écrire l'invariance de cette quantité par rapport à la variable muette, le champ, donne alors des relations. Celles - ci sont différentes pour chacune des grandeurs étudiées. *Il me semble qu'il serait intéressant d'analyser la signification de ces relations, dont il n'existe pas, à ma connaissance, d'équivalent en physique des liquides.* Par exemple, est-il possible de combiner plusieurs de ces relations et éliminer certaines variables ? Quelle est la nature de ces nouvelles relations et quelles informations peuvent-elles apporter sur les systèmes étudiés ?

8.1.2 Propriétés de symétrie.

Les relations de Ward – Takahashi que j'ai présenté au paragraphe 5.2 sont des outils puissants de la théorie des champs. Ils décrivent les conséquences de propriétés de symétrie. J'en ai présenté un exemple simple pour l'invariance par translation et par

rotation qui sont des symétries globales. L'intérêt d'une formulation en terme de variables continues, les champs, est de pouvoir de manière analogue établir d'autres relations en exploitant d'autres symétries continues du Hamiltonien. *Je me propose d'explorer cette voie dans le futur.*

Dans cet esprit, il serait intéressant de voir s'il existe sur le Hamiltonien exact, par exemple, un principe d'invariance de phase analogue à celui de l'électrodynamique quantique sur ce type de Hamiltonien. Une telle invariance pourrait-elle être liée aux propriétés de l'équation de Poisson, existe-t-il une relation avec le fait que le potentiel électrique est défini à une constante près ?

Notons aussi que la signification de champ peut être généralisée, il n'est pas nécessaire que le champ soit la densité de matière. Dans le cas des systèmes chargés, il existe d'autres champs – le potentiel ou le champ électrique. Est-t-il possible de transformer le Hamiltonien exact en termes de ces nouveaux champs ? Si oui, est-il possible d'analyser le Hamiltonien transformé à l'aide de nouvelles symétries ?

Dans le cas des systèmes coulombiens, on sait que la forme du potentiel d'interaction à longue portée conduit aux relations de Stillinger–Lovett, en volume ou aux interfaces. Dès lors, est-il possible de dériver ces relations fondamentales en utilisant une propriété de symétrie ou plus généralement une transformation sur les champs ? Ceci permettrait de donner un nouvel éclairage à ces relations caractéristiques des systèmes coulombiens. Une telle démarche pourrait être particulièrement utile dans l'étude du voisinage du point critique où l'universalité des comportements est traditionnellement discutée en terme de propriétés générales telles que des symétries. Ceci sera détaillé au paragraphe 8.2.1.

J'ai insisté dans cette partie sur le rôle des propriétés de symétrie du Hamiltonien, car leur utilisation est naturelle en théorie des champs et elles constituent un outil robuste. Dans ce qui suit je préciserai ce rôle pour certaines applications.

8.1.3 Autre symétries. Systèmes inhomogènes.

Dans le cadre de mon travail sur les systèmes coulombiens aux interfaces chargées, j'ai introduit, en théorie de champ moyen, un ensemble d'équations différentielles à l'interface et montré qu'elles correspondent à une représentation d'un groupe de Lie à un paramètre. A priori, la structure en groupe de Lie n'est pas générale car l'approximation de champ moyen néglige les corrélations. Toutefois, l'analyse de la théorie de champ moyen est une étape essentielle dans l'élaboration d'une théorie plus raffinée. Dans cette optique, l'analyse à partir d'un groupe de Lie est utile car elle permet des discussions simples.

Par exemple, l'existence de la structure de groupe continu pose le problème de l'existence d'invariants. Dans l'étude des solutions ioniques aux interfaces (§ 7.1), l'un de ces invariants n'est autre que la pression qui est clairement une quantité conservée à travers l'interface. On sait également qu'il existe, pour ce système, deux autres invariants pour lesquels j'essaie de trouver le sens physique. Ce type d'approche permet aussi d'élaborer des interprétations qui ont une portée générale. Ainsi, le phénomène de désorption prévu dans cette approche, permet de rendre compte d'une large classe de résultats expérimentaux.

L'intérêt et l'importance de la structure de groupe suggère de nombreuses interrogations. On peut se demander quelle est justement la signification physique d'une brisure de cette symétrie ? Y a-t-il un lien avec les propriétés d'adsorption du système ou l'apparition de transitions de phases aux interfaces ?

8.1.4 D'autres questions ...

Une des originalités de l'approche par la théorie des champs est d'introduire une sorte d'indiscernabilité sur les champs qui doit être associée au principe d'indiscernabilité pour les particules. Le Hamiltonien idéal introduit, par une algèbre particulière, le groupe des permutations au niveau des champs. Au chapitre 6, sur un exemple précis, nous avons vu que ce terme apporte une interprétation simple et pertinente à l'entropie idéale. Pour les systèmes coulombiens, il introduit le mélange entre les champs de charge et de densité ce qui a des conséquences importantes et non triviales sur les propriétés de ces systèmes aux interfaces. Je pense que bien que nous en connaissions certains effets, il reste fort à faire pour comprendre les diverses manifestations du Hamiltonien idéal.

Une de ses particularités est de donner une formulation locale de l'indiscernabilité, ce qui, à mon avis, représente une forme assez naturelle. En effet, elle ne nécessite plus la notion usuelle de permutations des "labels" de particules localisés en différents points de l'espace.

Aussi, l'utilisation nécessaire de l'énergie libre dans le Hamiltonien semble introduire exactement non seulement l'entropie idéale, mais également l'énergie interne. Ceci suggère qu'il devrait être possible de généraliser ce Hamiltonien pour y inclure les degrés de liberté cinétiques.

On peut se demander alors si cette théorie des champs classique, par sa manière originale d'introduire des éléments de la physique quantique, peut apporter des réponses et une vision nouvelle en ce qui concerne la correspondance entre la description du monde quantique et de sa limite classique ?

8.2 Des systèmes modèles.

8.2.1 Systèmes coulombiens.

• "Théorème de contact" pour la charge : la conjecture de Henderson - Fawcett.

J'ai montré dans la partie 5.4, que le théorème de contact peut être obtenu dans le cadre de la théorie des champs et que cela apporte une nouvelle interprétation à cette relation. Ce théorème de contact peut être généralisé pour les systèmes coulombiens en incluant le terme de pression électrostatique.

Dans un article récent, sous la forme d'une conjecture, Henderson et Fawcett [69] ont suggéré un théorème de contact pour la charge. Il s'agit d'un problème intéressant car il n'est pas évident qu'il existe une relation simple pour la charge, analogue à celle que l'on a pour la densité. L'existence du potentiel coulombien à longue portée fait que, a priori, il faut connaître le système dans son intégralité pour en discuter le comportement. Mais, sous un autre angle, la réponse du système consiste généralement à écranter les grandeurs électriques, ce qui peut ramener alors le problème à la discussion d'un phénomène local.

Dans le cas d'une théorie de champ moyen, le problème est soluble et conduit à un théorème de contact pour la charge que l'on déduit de la théorie de Gouy–Chapman. *Avec Myroslav Holovko, nous essayons de discuter ce problème en mettant en parallèle l'approche par la théorie des champs et les équations intégrales de la physique des liquides.* Les premiers résultats semblent montrer que l'on peut discuter cette relation non pas en terme d'équilibre mécanique, mais en terme d'équilibre électrochimique. Nous sommes en contact avec Douglas Henderson et nous allons discuter de nos résultats.

• **Phénomènes critiques dans les systèmes coulombiens.**

Il y a dans la littérature une contreverse en ce qui concerne la classe d'universalité du modèle primitif (sphères dures chargées de même diamètre). Aujourd'hui, il semble établi que du point de vue des simulations numériques [70, 71] le comportement critique de ce modèle soit celui du modèle d'Ising. D'un point de vue expérimental [72–74], ceci est très difficile à mettre en évidence car le domaine où le système n'a pas un comportement de type champ moyen est très réduit. En ce qui concerne les approches théoriques, il n'existe, à ma connaissance, pas d'arguments rigoureux capables d'expliquer ce résultat [72,74,75].

Il n'est pas sûr que cette théorie des champs puisse apporter une réponse directe à cette question car le potentiel de sphères dures est singulier et difficile à étudier dans ce formalisme. Néanmoins, il ne me semble pas que cet aspect soit important. On peut considérer un autre potentiel répulsif régulier comme un potentiel gaussien. En revanche, la symétrie des ions (en taille et en charge) qui conditionne les relations entre les champs de densité et de charge me semble importante [76]. Dans le cas du modèle primitif, au voisinage de la transition, les fluctuations de densité sont importantes. Les interactions répulsives, identiques entre les ions, ne suffisent pas à prévoir une telle transition. Le rôle du potentiel coulombien est donc essentiel. Or, ce dernier porte sur la charge. Il me semble donc important que l'approche théorique rende compte d'un couplage entre les fluctuations de charge et celles de densité. Nous avons vu qu'un tel couplage apparaît naturellement dans le formalisme de la théorie des champs comme une conséquence du Hamiltonien idéal. Avec Myroslav Holovko, nous avons l'intention de discuter dans un premier temps, de manière générale, un schéma minimal pour l'apparition du comportement critique en relation avec un couplage charge – densité qui, dans le cas qui nous intéresse, est un couplage à trois corps. À long terme, nous serons conduits à développer la théorie de perturbation autour du point critique et à discuter les équations de Callan - Symanzik décrivant le comportement critique. Dans cette étude on peut penser que des contraintes comme les conditions de Stillinger–Lovett sur l'électroneutralité ou

la conductivité du milieu peuvent jouer un rôle important. On peut se demander si les fluctuations de charge et de densité, dont on pense qu'elles sont fortement couplées au voisinage du point critique, modifient la charge effective dans le système ou les propriétés de conductivité du système ?

8.2.2 Autres systèmes.

Les approximations de la théorie des champs font apparaître des développements en terme de puissances croissantes des fluctuations du champ. Pour des systèmes denses ces dernières doivent être petites et on peut espérer que les développements de la théorie des champs sont être assez rapidement convergents.

Les systèmes coulombiens ne sont pas les seuls systèmes que j'entends étudier. D'un point de vue pratique, j'envisage d'étudier des systèmes avec un potentiel de type Yukawa, dans la mesure où ce type de potentiel permet d'effectuer des calculs analytiques [XVII]. Qui plus est ce potentiel est réminiscent du potentiel écranté de la théorie de Debye–Hückel.

Un autre potentiel qui me semble intéressant est le potentiel de type gaussien, récemment utilisé pour modéliser les interactions dans les polymères [77–82] en volume ou en phase inhomogène. Dans un article [83], Stillinger note le fait qu'aux basses températures et faibles densités, ce modèle gaussien se comporte comme des sphères dures avec un diamètre de plus en plus grand, conduisant à une solidification du système. Ceci correspond à un régime en théorie des champs où justement les fluctuations sont faibles. Il me semble que ce type de modèle devrait permettre d'étudier des systèmes denses, et de voir s'il est possible d'aborder l'étude des transitions de phase de type liquide - solide dans ce formalisme.

Avec M. Holovko nous avons commencé à envisager une théorie des champs pour décrire les liquides présentant des associations moléculaires.

8.3 Application à des systèmes complexes.

8.3.1 Élaboration de nouveaux outils.

Un autre intérêt possible du formalisme de théorie des champs est de pouvoir élaborer de nouvelles méthodes pour décrire les systèmes complexes où les molécules sont complexes ou bien forment des systèmes autoorganisés. Au chapitre 7, j'ai indiqué comment l'utilisation d'une variable de champ et de constantes de couplage permettent de modéliser de manière simple certaines propriétés microscopiques. Il est clair que plus le système est complexe, plus l'on s'efforce de mettre en place des outils d'analyse simples – étude des symétries ou de groupes de transformation. Ce type d'approche phénoménologique permet de se focaliser sur des aspects précis – localité ou non localité des interactions ou propriétés de mélange des champs. Il serait intéressant d'étudier le lien entre ces approches phénoménologiques avec l'approche quantitative. Pour les différents modèles, je souhaite clarifier quel est le type d'approximation (resommation topologique, approximation locale ...) nécessaire pour obtenir le Hamiltonien phénoménologique en partant du Hamiltonien exact. Une telle démarche permettrait de donner une interprétation microscopique aux différents éléments des Hamiltoniens phénoménologiques, tel que cela a été ébauché pour les constantes de couplage [VI].

Des outils tels que l'analyse en groupe de Lie ont ici tout leur sens. Par exemple, l'existence de plusieurs composants est a priori liée à différentes échelles de longueur. Même si l'on ne connait pas le détail des interactions microscopiques, l'on peut se demander que devient la structure en groupe de Lie, faut-il considérer une structure de groupe de Lie à plusieurs paramètres et que peut-on dire alors sur les propriétés du système. Dans le même esprit, l'utilisation de champs permet d'envisager une analyse en terme de *décomposition spectrale* qui doit, elle aussi, permettre de mieux cerner et discuter la physique des différents systèmes.

8.3.2 Liquides ioniques.

À long terme, je pense appliquer les différents outils d'analyse de la théorie des champs à la compréhension des liquides ioniques, étudiés expérimentalement au sein du laboratoire par l'équipe de Pierre Letellier. Ces systèmes ont des comportements très intéressants. Le fait qu'ils soient liquides à température ambiante et qu'ils aient la faculté de dissoudre à la fois les espèces moléculaires et ioniques reste à élucider. En outre, ces systèmes exhibent des phases mettant en valeur des phénomènes d'autoorganisation. Ainsi, ils partagent de nombreuses propriétés avec l'eau, connue pour être un solvant très particulier.

Ces systèmes possèdent plusieurs propriétés qui justifient d'aborder leur étude par une approche de la théorie des champs. Les ions sont constitués d'une partie polaire et d'une partie organique. Ils combinent à la fois la problématique des systèmes coulombiens, celle des systèmes denses et celles de systèmes complexes. C'est pourquoi j'envisage d'aborder leur étude en discutant la compétition entre interactions coulombiennes et interactions spécifiques.

Pour mettre en œuvre ce projet, je participe avec Mireille Turmine à une étude sur les volumes molaires partiels dans ces milieux liquides ioniques. Pour commencer une caractérisation des interactions, nous nous sommes focalisés sur l'étude de solutés dans le NEA (nitrate d'éthylammonium qui est un liquide à température ambiante) ayant la même tête polaire que le solvant et des chaînes carbonées de longueur variable. Un fait remarquable dans ces systèmes est l'existence de phénomènes d'aggrégation ne s'accompagnant d'aucune modification du volume molaire partiel du soluté. Ceci se démarque des observations des phénomènes d'aggrégation dans les milieux aqueux, pour lesquels il existe un changement de volume molaire généralement attribué à la réorganisation du solvant autour du soluté. Une autre approche pour comprendre la spécificité de ces milieux, est d'étudier les propriétés de transfert d'ions entre une phase aqueuse et une phase liquide ionique très hydrophobe. Ce travail en collaboration avec Juliette Sirieix Plenet, Laurent Gaillon et l'équipe de Marcin Opallo à Varsovie s'appuie sur des méthodes électrochimiques.

8.4 Vers de nouvelles méthodes de simulation ?

Jusqu'à présent, nous avons constaté que le formalisme de la théorie des champs pose des questions originales et introduit des manières nouvelles d'aborder les problèmes. Je pense que ce formalisme devrait aussi permettre d'envisager de nouvelles méthodes de simulation numérique.

L'évaluation des grandeurs physiques, en théorie des champs, se fait en calculant une intégrale fonctionnelle – en sommant les contributions de l'intégrant pour différentes configurations du champ. *Simuler numériquement de telles intégrales introduit de nouvelles problématiques.* On peut envisager de représenter ces champs en considérant une décomposition spectrale sur une base de fonctions adéquates. C'est-à-dire pour laquelle un nombre limité de composantes spectrales suffirait à décrire efficacement le problème. Dans ce cadre, des problèmes cruciaux tel que celui du temps de calcul n'ont pas la même signification que dans le cadre des simulations usuelles où, par exemple, c'est le nombre de particules simulées qui représente une limitation.

Un autre aspect important de la théorie des champs est celui de se prêter à la modélisation dans le cadre de Hamiltoniens phénoménologiques. Cette modélisation peut se faire à plusieurs niveaux. On peut, par exemple, réinterpréter les champs comme étant des densités de matière pour des échelles mésoscopiques. Aussi au chapitre 7, nous avons vu que l'on peut grandement simplifier les interactions, en les réduisant par exemple à des constantes de couplage traduisant l'affinité entre espèces. De telles simplifications pourraient permettre d'aborder l'étude de situations complexes telles que l'étude de la distribution spatiale des composants d'un mélange à une interface où une approche directe à l'échelle microscopique serait difficile à envisager. *De telles études structurelles pourraient avoir un intérêt dans des domaines divers pouvant aller de l'électrochimie aux sciences du vivant.*

Bibliographie.

Références

[1] R.B. Griffiths. *J. Math. Phys.*, 28 :313, 1967.

[2] D.G. Kelly and S. Sherman. *J. Math. Phys.*, 9 :466, 1968.

[3] G.A. Baker Jr. *Quantitative Theory of Critical Phenomena.* Academic Press, New York, 1990.

[4] J. Glimm and A. Jaffe. *Quantum Physics : A Functional Integral point of View.* Springer Verlag, New York, 1981.

[5] J. Zinn-Justin. *Quantum field theory and critical phenomena.* Clarendon, Oxford, 1989.

[6] S. K. Ma. *Modern Theory of Critical Phenomena.* Frontiers in Physics, Benjamin, 1976.

[7] M. Le Bellac. *Des phenomenes critiques aux champs de jauge.* Interéditions, 1988.

[8] K. Wilson and I.G. Kogut. *Phys. Rep.*, 12 :75, 1974.

[9] K. Wilson. *Rev. Mod. Phys.*, 47 :774, 1975.

[10] E. Brézin, J.C. Le Guillou, and J. Zinn-Justin. *Field theoretical approach to critical phenomena.*, volume 6 of *Phase transitions and Critical Phenomena.* Academic Press, 2005.

[11] J.V. Sengers and J.M.H. Levelt-Sengers. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 37 :189, 1986.

[12] M.S. Green, M.J. Cooper, and J.M.H. Levelt-Sengers. *Phys. Rev. Lett.*, 26 :492, 1971.

[13] N.D. Mermin and J.J Rehr. *Phys. Rev. Lett.*, 26 :1155, 1971.

[14] V. Rivasseau. *From perturbative to constructive renormalization.* Princeton university press, Princeton, 1991.

[15] R. Lovett, C.Y. Mou, and F.P. Buff. *J. Chem. Phys.*, 65 :570, 1976.

[16] M.S. Wertheim. *J. Chem. Phys.*, 65 :2377, 1976.

[17] M. Kac. *Phys. Fluids*, 2 :8, 1959.

[18] A. Siegert. *Physica*, 26 :530, 1960.

[19] R.L. Stratonovich. *Sov. Phys. Solid State*, 2 :1824, 1958.

[20] J. Hubbard. *Phys. Rev. Lett.*, 3 :77, 1954.

[21] J. Hubbard and P. Shofield. *Phys. Lett.*, 40A :245, 1972.

[22] J.M. Caillol. *Mol. Phys.*, 101 :1617, 2003.

[23] J.L. Raimbault and J.M. Caillol. *J. Stat. Phys.*, 103 :777, 2001.

[24] J.M. Caillol. *J. Stat. Phys.*, 115 :1461, 2004.

[25] V.M. Nabutovskii, N.A. Nemov, and Y.G. Peisakhovich. *Phys. Lett.*, 79A :98, 1980.

[26] V.M. Nabutovskii, N.A. Nemov, and Y.G. Peisakhovich. *Mol. Phys.*, 54 :979, 1985.

[27] S. Samuel. *Phys. Rev. D*, 18 :1916, 1978.

[28] R.R. Netz and H. Orland. *Eur. Phys. J. E*, 1 :203, 2000.

[29] R.R. Netz. *Eur. Phys. J. E*, 5 :189, 2001.

[30] C. Ebner, W.F. Saam, and D. Stroud. *Phys. Rev. A*, 14 :2264, 1976.

[31] A.J.M. Yang, P.D. Fleming, and J.H. Gibbs. *J. Chem. Phys.*, 64 :3732, 1976.

[32] W.F. Saam and C. Ebner. *Phys. Rev. A*, 15 :2566, 1977.

[33] R. Evans. *Adv. Phys.*, 28 :143, 1979.

[34] R. Evans. *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids.* ed. D. Henderson. New York : Dekker, 1992. page 85.

[35] J.D. Weeks, D. Chandler, and H.C. Andersen. *J. Chem. Phys.*, 54 :5237, 1971.

[36] D. Amit. *Field theory, the renormalization group, and critical phenomena.* World Scientific, Singapore, 1984.

[37] J.P. Hansen and I.R. McDonald. *Theory of simple liquids.* Academic, New York, 1986.

[38] R.P. Feynman and A.R. Hibbs. *Quantum Mechanics and Path Integrals.* McGraw Hill, New York, 1965.

[39] R.J. Baxter. *J. Chem. Phys.*, 41 :553, 1964.

[40] D. Henderson and L. Blum. *J. Chem. Phys.*, 69 :5441, 1978.

[41] B. Jancovici. *J. Stat. Phys.*, 28 :43, 1982.

[42] B. Jancovici. *J. Stat. Phys.*, 29 :263, 1982.

[43] B. Jancovici. *J. Stat. Phys.*, 80 :445, 1995.

[44] J.N. Aqua and F. Cornu. *J. Stat. Phys.*, 97 :173, 1999.

[45] J.N. Aqua and F. Cornu. *J. Stat. Phys.*, 105 :245, 2001.

[46] M. Abramowitz and I.A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions with formulas, graphs and mathematical tables.* Applied Mathematics Series 55. National Bureau of Standards, Washington, 1965.

[47] K. R. Painter, P. Ballone, M. P. Tosi, P. J. Grout, and N. H. March. Capacitance of metal-molten-salts interfaces. *Surf. Sci.*, 133 :89, 1983.

[48] P. Ballone, M. P. Pastore, M. P. Tosi, K. R. Painter, P. J. Grout, and N. H. March. *Phys. Chem. Liq.*, 13 :269, 1984.

[49] N. H. March and M. P. Tosi. *Coulomb Liquids.* Academic Press, London, 1984.

[50] D. Boda, D. Henderson, and K.Y. Chan. *J. Chem. Phys.*, 110 :5346, 1999.

[51] P.S. Crozier, R.L. Rowley, D. Henderson, and D. Boda. *Chem. Phys. Lett.*, 325 :675, 2000.

[52] D. Boda, D. Henderson, K.Y. Chan, and D.T. Wasan. *Chem. Phys. Lett.*, 308 :473, 1999.

[53] M. Holovko, V. Kapko, D. Henderson, and D. Boda. *Chem. Phys. Lett.*, 341 :363, 2001.

[54] D. Boda, D. Henderson, L. Mier y Teran, and S. Sokolowski. *J. Phys. : Condens. Matter*, 14 :11945, 2002.

[55] J. ReskoZygmunt, S Sokolowski, D. Henderson, and D. BodaD. *J. Chem. Phys.*, 122 :084504, 2005.

[56] Z. Borkowska and W.R. Fawcett. *Can. J. Chem.*, 59 :710, 1981.

[57] B. B. Damaskin and Tu.M. Povaravov. *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, 140 :394, 1961.

[58] Z. Borkowska and W.R. Fawcett. *Elektrokhimiya*, 16 :1692, 1980.

[59] B.B. Damaskin, R.V. Ivanova, and A.A. Survila. *Elektrokhimiya*, 1 :767, 1963.

[60] R. Payne. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, volume 7 of *Interscience Publishers*. P. Delahay and C. W. Tobias, New York, 1970.

[61] R. Payne. *J. Am. Chem. Soc.*, 89 :489, 1967.

[62] A.B. Bhatia and D.E. Thornton. *Phys. Rev. B*, 2 :3004, 1954.

[63] F. Munoz and E.H. Chimowitz. *J. Chem. Phys.*, 99 :5438, 1993.

[64] F. Munoz and E.H. Chimowitz. *J. Chem. Phys.*, 99 :5450, 1993.

[65] F.H. Stillinger. *J. Chem. Phys.*, 78 :4654, 1983.

[66] T. Boublik. *J. Chem. Phys.*, 53 :471, 1970.

[67] G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling, and T.W. Leland. *J. Chem. Phys.*, 54 :1523, 1971.

[68] S. Lamperski and C.W. Outhwaite. *J. Electroanal. Chem.*, 567 :263, 2004.

[69] D. Henderson and D. Boda. *J. Electroanal. Chem.*, 582 :16, 2005.

[70] E. Luijten, M.E. Fisher, and A.Z. Panagiotopoulos. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :185701, 2002.

[71] J.M Caillol, D. Levesque, and J.J. Weiss. *J. Chem. Phys.*, 116 :10794, 2002.

[72] M.E. Fisher. *J. Phys. Condens. Matter*, 8 :9103, 1996.

[73] M.E. Fisher. *J. Stat. Phys.*, 75 :1, 1994.

[74] H. Weingärtner and W. Schröer. *Adv. Chem. Phys.*, 116 :1, 2001.

[75] G. Stell. *J. Stat. Phys.*, 78 :197, 1995.

[76] J.M. Caillol. *J. Phys. : Condens. Matter*, 17 :L251, 2005.

[77] A.A. Louis, P.G. Bolhuis, J.P. Hansen, and E.J. Meijer. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :2522, 2000.

[78] A.A. Louis, P.G. Bolhuis, and J.P. Hansen. *Phys. Rev. E*, 62 :7961, 2000.

[79] P.G. Bolhuis, A.A. Louis, J.P. Hansen, and E.J. Meijer. *J. Chem. Phys.*, 114 :4296, 2001.

[80] A.J. Archer and R. Evans. *Phys. Rev. E*, 64 :041501, 2001.

[81] A.J. Archer and R. Evans. *J. Phys. : Condens. Matter*, 14 :1131, 2002.

[82] A.J. Archer and R. Evans. *J. Chem.Phys.*, 118 :9726, 2003.

[83] F.H. Stillinger. *J. Chem. Phys.*, 65 :3968, 1976.

Bibliographie personnelle

[I] N. Billy, B. Girard, G. Gouédard, J. Vigué, D. di Caprio, B. Caillaud, J.L. Le Gall and M. Venturi. *Crossed beam study of the I_2 + F_2 → IF(B) + IF(X) reaction : Spectrum cheminiluminescence and rovibrational distribution of IF(B).*, J. Chem. Phys. 90 :4198–4207, 1989.

[II] Thèse de doctorat de l'université de Paris VI (décembre 1993) : *Contribution à l'étude des phénomènes critiques en phase liquide.* Mention très honorable avec les félicitations du jury.

[III] D. di Caprio, J.P. Badiali and V. Russier. *Properties of the n − body correlation functions near the liquid − gas critical point. Correlation inequalities* J. Stat. Phys. 80 :1241-1278, 1995.

[IV] V. Russier, D. di Caprio and J.P. Badiali. *Correlation inequalities in the vicinity of the liquid-gas critical point.* Condensed Matter Physics, 7 :149-156, 1996.

[V] D. di Caprio, Q. Zhang and J.P. Badiali. *Invariance properties and correlation functions in liquid-state theory : Connection with the Ward-Takahashi identities.* Phys. Rev. E. 53 :2320-2325, 1996.

[VI] D. di Caprio, J Stafiej and J.P. Badiali. *A field theory study of the effect of specific ionic interactions in ionic systems.* J. Chem. Phys. 108 :8572-8583, 1998.

[VII] J. Stafiej, D. di Caprio and J.P. Badiali. *A simple model to investigate the effects of non Coulombic interactions on the structure of charged interfaces.* J. Chem. Phys. 109 :3607-3618, 1998.

[VIII] J. Stafiej, D. di Caprio and J.P. Badiali. *Theoretical analysis of the competition between coulombic and specific interactions at charged interfaces.* Electrochimica Acta, 43 :2947-2955, 1998.

[IX] J. Stafiej, D. di Caprio and J.P. Badiali. *Desorption transition at charged interfaces : Theoretical approach and experimental evidence* Phys Rev E. 61 :3877-3883, 2000.

[X] D. di Caprio, A.E. Filippov, J. Stafiej and J.P. Badiali. *Bicontinuous phases in coulombic systems. The role of specific interactions.* J. Mol. Liq., 87 :163-175, 2000.

[XI] D. di Caprio, J. Stafiej, J. P. Badiali and Z. Borkowska. *Fluctuations of electric variables in Debye–Hückel electrolyte at a neutral hard wall.* Electrochimica Acta, 46 :3051-3055, 2001.

[XII] D. di Caprio and J. Stafiej. *A field theoretical approach to the Debye-Hückel electrolyte differential capacitance in a slab.* Cond. Matt. Physics, 4 :715-726, 2001.

[XIII] D. di Caprio and J. Stafiej. *New theoretical aspects of the ionic solution structure at a charged interface and in the bulk phase.* Recent Res. Devel. Electrochem. 4 :39-53, 2001.

[XIV] D. di Caprio, J. Stafiej and Z. Borkowska. *Simple extension of the Gouy–Chapman theory including hard sphere effects. Diffuse layer contribution to the differential capacity curves for the electrode — electrolyte interface* J. Electroanal. Chem., 540 :p.17-23, 2003.

[XV] D. di Caprio, J. Stafiej and J.P. Badiali. *Field theory for ionic systems. From fluctuations and structure at a hard wall to thermodynamics.* Electrochimica Acta 48 :2967-2974, 2003.

[XVI] D. di Caprio, J. Stafiej and J.P. Badiali. *Field theoretical approach to inhomogeneous ionic systems : Thermodynamic consistency with the contact theorem, Gibbs adsorption, and surface tension.* Mol. Phys. 101 :2545-2558, 2003.

[XVII] D. di Caprio, J. Stafiej and J.P. Badiali. *Density field theory for a fluid interacting with the Yukawa potential. Role of the ideal entropy.* Mol. Phys. 101 :3197-3202, 2003.

[XVIII] D. di Caprio, M.F. Holovko and J.P. Badiali. *Density field theory to study association in a Yukawa fluid. Role of the fluctuations.* Cond. Matt. Physics, 6 :693-702, 2003.

[XIX] D. di Caprio, Z. Borkowska, J. Stafiej. *Specific ionic interactions within a simple extension of the Gouy–Chapman theory including hard sphere effect.* J. Electroanal. Chem. 572 :51-59, 2004.

[XX] D. di Caprio, J. Stafiej and J.P. Badiali. *Field theoretical approach of ionic systems.* in *Ionic Soft Matter : Modern Trends in Theory and Applications.* ed. D. Hen-

derson, M. Holovko, A. Trokhymchuk, volume 206, Springer, 2005.

[**XXI**] D. di Caprio, J. Stafiej and Z. Borkowska. *Anomalous temperature dependence of differential capacity at an uncharged interface with Debye-Hückel electrolyte. Field theoretical approach.* J. Electroanal. Chem. 582 :41-49, 2005.

[XXII] J. Niedziolka, E. Rozniecka, J. Stafiej, J. Sirieix-Plenet, L. Gaillon, D. di Caprio and M. Opallo. *Ion transfer processes at ionic liquid based redox active drop deposited on an electrode surface.* Chem. Comm., 2954-2956, 2005.

[XXIII] D. di Caprio, J. Stafiej and J.P. Badiali. *Contact theorem.* En préparation à soumettre dans Phys. Rev. E, 2005.

[XXIV] M. Holovko, J.P. Badiali and D. di Caprio, *Contact conditions for the charge in the theory of the electrical double layer.* J. Chem. Phys., sous presse, 2005.

Éléments significatifs de ma carrière.

A Relations internationales.

A.1 Congrès internationaux

1. **29th International Conference on Solution Chemistry (ICSC)** : 21 - 25/08/05 Portorož (Slovenie).
   Field theoretical approach of the classical liquids. Application to ionic systems. D. Di Caprio et J. Stafiej. Présentation orale.

2. **7th International Symposium on Molten Salts Chemistry & Technology, (MS7)** : 29 - 02/09/05 Toulouse.
   Properties of micellisation in fused ethylammonium at 298 K. Study of the particular case of imidazolium surfactants in this ionic liquid. I. Bou Malham, S. Bordel Velasco, D. Di Caprio, P. Letellier et M. Turmine. Contribution par poster.

3. **International Society of Electrochemistry (ISE), 55th annual meeting** : 19 - 24/09/04 Thessaloniki (Grèce).
   Field theoretic approach to ionic solutions at charged interfaces. D. di Caprio, J. Stafiej et J.P. Badiali. Présentation orale.

4. **EUCHEM 2004 (Molten Salts Conference)** : 20 - 25/06/2004 Piechowice (Pologne).
   (a) *Aggregation phenomena in an ionic liquid, Ethylammonium nitrate (EAN). Effect of the length of the alkyl chain.* M. Turmine, S. Bordel Velasco et D. di Caprio. Présentation orale.
   (b) *Field theoretical approach to ionic liquids.* D. di Caprio, J. Stafiej. Présentation orale.

5. **NATO Advanced Research Workshop on Ionic Soft Matter** : 14 - 17 04/2004, Lviv (Ukraine).
   Field theoretic approach to ionic solutions. D. di Caprio, J. Stafiej et J.P. Badiali. Présentation orale.

6. **Yangtze Conference of Fluid and Interface.** : 19 - 26/10/2002, Fleuve Yangtsé (Chine).
   Field theoretical approach of charged interface J.P. Badiali, D. Di Caprio et J. Stafiej. Présentation orale.

7. **5th Liquid Matter Conference** : 14 - 18/09/2002, Konstanz (Allemagne).
   Ionic depletion for the DebyeHuckel electrolyte at a neutral hard wall. A step beyond the mean field. D. di Caprio, J. Stafiej et J. P. Badiali. Contribution par poster.

8. **International Society of Electrochemistry (ISE), 53rd annual meeting** : 12 - 15/09/2002, Dusseldorf (Allemagne).
   Fluctuations of charges and electric potential in ionic solutions at a neutral interface. Connection with the interfacial tension. J.P. Badiali, D. Di Caprio et J. Stafiej. Présentation orale.
9. **PLMMP. Physics of Liquid Matter : Modern Problems** : 14 - 19/09/2001, Kyiv (Ukraine).
   A field theoretical approach to the Debye-Hückel electrolyte differential capacitance in a slab. D. di Caprio et J. Stafiej. Présentation orale.
10. **Workshop : Modern Problems of Soft Matter Theory.** : 27 - 31/08/2000, Lviv (Ukraine).
    Field statistical approach to electrolyte solutions at charged walls. J. Stafiej, D. di Caprio et J.P. Badiali. Présentation orale.
11. **International Society of Electrochemistry (ISE). Meeting at the turn of millenium.** 3 - 8/09/2000, Varsovie (Pologne).
    Field theorical approach of charged interfaces J.P. Badiali, D. di Caprio et J. Stafiej. Présentation orale.
12. **4th Liquid Matter Conference** : 3 - 7/07/1999, Granada (Espagne).
    Ion specificity in a field theoretical description of electrolyte solutions. D. di Caprio, J. Stafiej et J. P. Badiali. Contribution par poster.
13. **NATO-ASI school : "New approaches to old and new problems in liquid state theory : Inhomogeneities and phase separation in simple, complex and quantum fluids."** 7 - 17/07/1998, Patti Marina (Italie).
    Charged systems : Bicontinous phases induced by the specific interactions.
    D. di Caprio, A.E. Filippov, J. Stafiej et J.P. Badiali, Contribution par poster.
14. **5th Liblice Conference on the statistical mechanics of liquids** : 7 - 12/06/1998, Zelezna Ruda (République Tchèque).
    A field theoretic description of ionic systems.
    D. di Caprio, J.P. Badiali, J. Stafiej et A. Filippov. Présentation orale.
15. **Karlsruhe 7th International Fischer Symposium** : 15 - 20/06/1997, Karlsruhe, (Allemagne).
    Ginzburg Landau approach to electrified interfaces. J.Stafiej, D. di Caprio et J.P. Badiali. Contribution par poster.
16. **Third Liquid Matter Conference** : 6 - 10/07/1996, Norwich (U.K.).
    Properties of correlation functions in liquid state theory : connection with the Ward-

Takahashi identities. D. di Caprio, Q. Zhang et J.P. Badiali. Contribution par poster.

17. **Symposium Franco-Ukrainien de Science et Industrie** : 1993, Lviv (Ukraine).
    Criticality in liquid phases. V. Russier, D. di Caprio et J.P. Badiali. Présentation orale.

18. **Stat. Phys. 18** : 08/1992, Berlin (Allemagne).
    Calculation of the critical exponents : renormalization of the Ornstein-Zernike equation. D. di Caprio, V. Russier. Contribution par poster.

19. **Conférence : Journées de la matière molle** : 04/1992, Fédération des Instituts de la montagne Sainte Geneviève, E.N.S.
    Phénomènes critiques en phase liquide. D. di Caprio, J.P. Badiali. Présentation orale.

A.2 Collaborations internationales.

1. Coopération franco-polonaise n ° 16675, durée deux ans : 2004 - 2005.
   Titre : *Élaboration et étude de capteurs rédox constitués de liquide ionique dans une matrice sol-gel.*
   Responsable français : *D. di Caprio*
   Responsable polonais : *M. Opallo*

2. Coopération franco - ukrainienne n ° 12611, durée de deux ans, renouvelés : 2001 - 2002 et 2003 - 2004
   Titre : *Utilisation d'une théorie des champs pour décrire des systèmes présentant des associations intermoléculaires : Formation de phases bicontinues et théorie des interfaces chargées.*
   Responsable français : *J.P. Badiali*
   Responsable ukrainien : *M. Holovko*

3. Coopération franco - polonaise n ° 9769, durée de deux ans : 2001 - 2002.
   Titre : *Étude de solutions ioniques avec de fortes interactions non coulombiennes. Propriétés de volume et aux électrodes.*
   Responsable français : *D. di Caprio*
   Responsable polonais : *J. Stafiej*

4. PAI (Programme d'Actions Intégrées) Polonium n ° 01589ZE, durée de deux ans : 2000 - 2001.
   Titre : *Étude des fluctuations de charge aux interfaces.*
   Responsable français : *D. di Caprio*
   Responsable polonais : *Z. Borkowska*

5. Coopération franco - ukrainienne 1996-1999.
   Responsable français : *J.P. Badiali*
   Responsable ukrainien : *A. Filippov*

A.3 Séjours à l'étranger.

1. Coopération franco - polonaise n ° 16675.
   Séjour de deux semaines à Varsovie du 25/06 au 08/07/2004.

2. Coopération franco - polonaise n ° 9769.
   Séjour de deux semaines à Varsovie du 22/10 au 06/11/2002.

3. Coopération franco - polonaise n ° 9769.
   Séjour de un mois à Varsovie du 01/09 au 03/10/2001, incluant un congrès en Ukraine du 14 au 19/09/01.

4. Coopération franco - polonaise n ° 9769.
   Séjour de un mois à Varsovie du 11/04 au 12/05/2001.

5. Contrat Polonium n ° 01589ZE.
   Séjour de un mois à Varsovie du 30/09 au 30/10/2000.

B Séminaires.

1. *Solutions ioniques aux interfaces : Une application de la théorie des champs à la physique des liquides.*

   D. di Caprio, J.P. Badiali, J. Stafiej, Z. Borkowska. Université P. et M. Curie, Paris, juin 2005.

2. *Structure de l'interface électrochimique au point de charge nulle. Approche théorique.*

   J.P. Badiali, D. di Caprio, J. Stafiej, Université Libre de Bruxelles, Belgique, janvier 2002.

3. *Functional integration and path integral formalism. New theoretical tools in statistical physics.*

   J.P. Badiali, D. di Caprio, J. Stafiej, Institut de Physique de la Matière Condensée, Lviv, Ukraine, novembre 2001.

4. *Field theoretic approach of charged interfaces. Structure of the metal/solution interface at the point of zero charge.*

   J.P. Badiali, D. di Caprio, J. Stafiej, Université d'Ulm, Allemagne, octobre 2001.

5. *Ionic solutions from the statistical field theory point of view.*

   D. di Caprio, J.P. Badiali, Z. Borkowska, J. Stafiej, Institut de Chimie-Physique, Varsovie, octobre 2000.

C Enseignement.

C.1 Activités d'enseignement

1. AMN (Allocataire Moniteur Normalien) trois années du 01/09/90 au 31/08/93. Travaux dirigés de première année de DEUG SNV. Université de Paris VI.
2. ATER (Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche) un an du 01/09/93 au 31/08/94. Travaux dirigés de première année de DEUG SSM. Université de Paris VI.

C.2 Activités d'encadrement d'étudiants.

1. *Analyse de profils de distributions ioniques à l'interface d'une solution ionique et d'un mur chargé.*
   J. Pilmé. Stage de Maîtrise (1999).
2. *Étude de la structure des mélanges eau-nitrate d'éthyl ammonium à l'interface électrode de mercure-solution.*
   M. Ammam. Stage de DEA d'Électrochimie (Ile de France) (2002).
3. *Propriétés de solvatation d'un liquide ionique : le nitrate d'éthylammonium.*
   S. Bordel Velasco. Stage de microthèse de l'ENSCP, DEA de Chimie Appliquée et Génie des Procédés Industriels (2003).

[**IX**]

D. di Caprio, J. Stafiej and J.P. Badiali,

Desorption transition at charged interfaces : Theoretical approach and experimental evidence.

Phys Rev E. 61 :3877-3883, 2000.

[XIII]

D. di Caprio and J. Stafiej,

New theoretical aspects of the ionic solution structure at a charged interface and in the bulk phase.

Recent Res. Devel. Electrochem. 4 :39-53, 2001.

[XVI]

D. di Caprio, J. Stafiej and J.P. Badiali,

Field theoretical approach to inhomogeneous ionic systems : Thermodynamic consistency with the contact theorem, Gibbs adsorption, and surface tension.

Mol. Phys. 101 :2545-2558, 2003.

[XIX]

D. di Caprio, Z. Borkowska and J. Stafiej,

Specific ionic interactions within a simple extension of the Gouy–Chapman theory including hard sphere effect.

J. Electroanal. Chem. 572 :51-59, 2004.

[XX]

D. di Caprio, J. Stafiej and J.P. Badiali,

Field theoretical approach of ionic systems.

in ***Ionic Soft Matter : Modern Trends in Theory and Applications.***

ed. D. Henderson, M. Holovko, A. Trokhymchuk. Vol. 206

Springer

[XXI]

D. di Caprio, J. Stafiej and Z. Borkowska,

Anomalous temperature dependence of differential capacity at an uncharged interface with Debye-Hückel electrolyte. Field theoretical approach.

J. Electroanal. Chem. 582 :41-49, 2005.