

Seconde Quantification

Thierry Klein

thierry.klein@neel.cnrs.fr - 04 76 88 90 64

8 Cours + 5 TDs (théorie BCS)

1. Fonction d'ondes à N particules

Rappels (fonctions d'ondes, opérateur) : première quantification
Indiscernabilité, dégénérescence d'échange
Fermions/Bosons, déterminants de Blatter
Opérateurs création et annihilation

2. Seconde quantification

Hamiltonian d'un ensemble de N particules sans interaction
Opérateurs champ, opérateur densité
Expression des opérateurs usuels en seconde quantification

3. Approximation de Hartree-Fock

Définition, intégrale de Coulomb et d'échange
Approximation champ moyen

4. Interaction electron-phonon

Seconde quantification pour les bosons
Processus de diffusion electron-phonon
interaction effective electron(-phonon-)electron

Chap.1

Fonction d'onde à N particules

Mécanique classique = espace des phases **E(x,p)**. Une particule classique est donc totalement définie par x et p.

Mais en la « **première** » **quantification** repose sur l'attribution aux variables physiques (x et p) des **opérateurs**.

Qui vont agir sur une **fonction d'onde** complexe = un **vecteur** d'un espace de Hilbert de dimension (in)finie = la connaissance de l'état quantique (à t₀) est **complètement** contenue dans cette fonction d'onde (et non plus x et p)

$$x[\Phi(x)] = x \times \Phi(x)$$

$$\hat{p}[\Phi(x)] = \frac{\hbar \vec{\nabla}(\Phi(x))}{i}$$

Attention la mécanique quantique ne permet PAS de déterminer $\Phi(x, t = 0)$
= c'est la »condition initiale« de la mécanique classique

mais l'évolution temporelle du système est *totalelement déterminée* par l'équation de Schrödinger

$$H\Phi = i\hbar\partial\Phi/\partial t$$

$$-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + V(x) = \text{HAMILTONIEN (énergie totale)}$$

Comme toute autre grandeur x set p sont soumis au principe **d'incertitude**

$$\Delta a = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$$

$$\Delta a \Delta b \geq | \langle [A, B] \rangle | / 2$$

$$[x, p] = i\hbar$$

Si l'espace est fini ($\Delta x \neq 0$) ceci conduit à la (première) **quantification** de l'énergie et des états propres associés

MAIS l'Hamiltonien de départ était lui « classiquement » **continu**.

Mais cela devient *problématique* lorsque l'on a affaire à plusieurs (un grand nombre de) particules car les **interactions** entre ces particules sont elles directement **quantifiées** : **c'est la seconde quantification**.

Les fonctions d'ondes elle-même deviennent alors des opérateurs...

La « position » des différentes particules déterminent directement le potentiel (d'interaction) et chaque particule se déplace dans le « paysage » crée par les autres = **champ** (quantique).

Attention ce n'est pas ici un nouveau *postulat* de la mécanique quantique mais juste une difficulté naturelle liée à la résolution d'un problème complexe.

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - Ze^2 \sum_R \frac{1}{|r_i - R|}$$

Energie cinétique
Electrons libres

Interactions
electrons-ions

électrons INDEPENDANTS

GAZ de FERMI

Ici les R sont connus (position des ions) et pour l'électron on se retrouve à faire la **somme** de N problèmes à **1 corps** (en incluant le principe d'exclusion)

$$\equiv \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m^*} = \text{masse effective}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

Interactions électron-électrons
(corrélations) = problème à N-corps

LIQUIDE de FERMI

la difficulté provient du fait que pour résoudre les équations de Schrodinger afin de déterminer les fonctions d'onde (« trouver r_i ») il faut... connaître ces fonctions d'ondes (« connaître r_j ») !

Dans notre problème à N-corps l'Hamiltonien va donc agir sur une fonction d'ondes

« globale » $\Phi(r_1, r_2, \dots, r_j)$

Et l'**indiscernabilité** fait que $\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) \neq \Phi_1(r_1)\Phi_2(r_2) \dots \Phi_N(r_N)$

On ne va donc **pas** déterminer N fonctions d'ondes pour chacune de N particules mais

N fonctions d'ondes « globales » décrivant « collectivement » les N particules car les

particules peuvent « s'échanger » (= **dégénérescence d'échange**)

L'Hamiltonien est invariant par permutation

$$H(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N) = H(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_N)$$

$[H, P_{ij}] = 0$ et la fonction d'onde est donc également un état propre de

l'opérateur permutation P_{ij} :

$$P_{ij}\Phi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N) = \lambda\Phi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_N) \text{ et } P_{ij}^2 = \text{Id} \text{ donc}$$

$\lambda^2 = 1, \lambda = \pm 1$. La fonction d'onde est donc

soit **symétrique** ($\lambda = +1$), soit **antisymétrique** ($\lambda = -1$)

Comme toutes les particules élémentaires : *leptons* (non soumis à l'interaction forte)
= muons, neutrinos,... les électrons ont un spin **demi-entier** = **FERMIONS**
(c'est également le cas des *quarks*, soumis à toutes les interactions)

Ces particules sont associée à $\lambda = -1$:

fonction d'onde **antisymétrique** par permutation

Et les **BOSONS** = particules de spin **entier** sont :

soit des bosons de jauge : intermédiaires des interactions fondamentales

(photon = interaction électromagnétique, gluons = interaction forte,

Z_0, W = interaction faible et... le boson de Higgs)

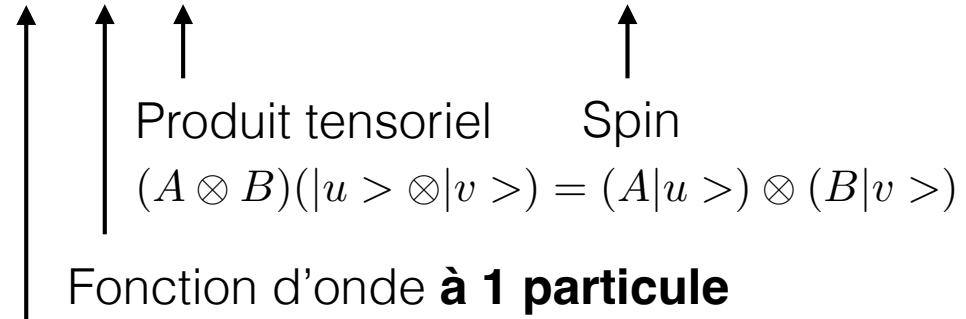
soit des bosons composites (atomes He4), des excitons (phonons)....

Ces particules sont associée à $\lambda = 1$:

fonction d'onde **symétrique** par permutation

la fonction électronique doit être **ANTISYMETRIQUE** soit en spin, soit en orbital

$$|\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N, s_1, s_2, \dots, s_N)\rangle_{\pm} = S_{\pm}[|\phi_{l_1} \otimes \phi_{l_2} \otimes \dots \phi_{l_N}\rangle \otimes |s_1 \otimes s_2 \otimes \dots s_N\rangle]$$



$$S_+ = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum P_{\pi} \text{ et } S_- = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum (-1)^{\pi} P_{\pi} \text{ où } \pi \text{ est l'ordre de la permutation}$$

Par exemple à 2 particules : $\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) - \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)$ si $|\text{spin}\rangle$ symétrique ou

$\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) + \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)$ si $|\text{spin}\rangle$ anti-symétrique et à 3 particules :

$$\begin{array}{cccccc} \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\phi_3(r_3) & - & \phi_1(r_1)\phi_2(r_3)\phi_3(r_2) & - & \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)\phi_3(r_3) & - & \phi_1(r_3)\phi_2(r_2)\phi_3(r_1) & + & \phi_1(r_2)\phi_2(r_3)\phi_3(r_1) & + & \phi_1(r_3)\phi_2(r_1)\phi_3(r_2) \\ \pi = 0 & & \pi = 1 & & \pi = 1 & & \pi = 1 & & \pi = 2 & & \pi = 2 \end{array}$$

On ne peut pas mettre deux fermions dans le même état quantique
(= tous nombres quantiques : n,l,m... ET spins identiques).

En effet si $\phi_i = \phi_j$ alors $|\Phi\rangle = 0$

C'est le **principe d'exclusion de Pauli**

De façon générale pour N particules la fonction d'onde des fermions peut être écrite comme

$$|\Phi_N\rangle = D_{l_1, \dots, l_N}(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{l_1}(r_1) & \dots & \phi_{l_1}(r_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \phi_{l_N}(r_1) & \dots & \phi_{l_N}(r_N) \end{vmatrix} \quad \text{Déterminant de Slatter}$$

$\{l_i\}$ = choix des fonctions d'ondes à une particule
(généralisable si on rajouter le spin l_i = espace ou spin)

les « choix » possibles pour les ϕ_{l_i} sont (a priori) infinis (mais tous différents) ...

$$\text{avec } \sum_n \phi_n^*(x) \phi_n(x) = \delta(x - x') \quad [\text{relation de fermeture}]$$

Remarque 1: les états $\Phi_{l_1 l_2 \dots l_N}$ ainsi constitués ne sont pas, en général, des états propres du hamiltonien du système formé par les N fermions, mais ils forment une base complète.

$$\text{en prenant tous les jeux de } \{l_i\} \text{ possibles avec } N = \sum_{i=1}^{\infty} l_i$$

Remarque 2: deux déterminants de Slatter qui ne diffèrent que par l'ordre des N indices $l_1 l_2 \dots l_N$, et donc éventuellement par leurs signes, représentent le même état quantique.

Jusqu'à présent le nombre le nombre de particules était conservé.

Mais pour avoir une description d'un système avec un **nombre de particules variable** on peut passer de la représentation des (x_i, p_i) à un nouveau type de représentation : "la représentation de **nombre d'occupation**"

$$\text{et écrire } |\Phi_N\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_\infty\rangle$$

ou le rang fait référence à l'état ϕ_i correspondant avec $n_i = 0, 1$

Remarque : pour des bosons on peut avoir : $|n, 0, \dots, 0\rangle = |\phi_0 \otimes \phi_0 \otimes \dots \phi_0\rangle$

Et, en l'absence d'interaction si ϕ_0 est l'état propre du fondamental à 1 particule, cette condensation (de Bose) permet d'obtenir l'état fondamental du système à N particules.

Ce n'est si simple en présence d'interactions : voir superfluidité et théorie BCS (TD).

Mais si on rajoute une $(N+1)^e$ particule avec l'état ϕ_{N+1}

$$|\Phi_{N+1}\rangle \neq |\Phi_N\rangle \otimes |\phi_{N+1}\rangle$$

et il s'agit d'ajouter une ligne et une colonne au déterminant car le nouvel état devient « accessible » pour toutes les autres particules du fait de la dégénérescence d'échange

$$|\Phi_{N+1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \dots & \phi_1(r_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(r_1) & \dots & \phi_N(r_N) \\ \phi_{N+1}(r_1) & \dots & \phi_{N+1}(r_N) & \phi_{N+1}(r_{N+1}) \end{vmatrix}$$

C'est extrêmement lourd...

On doit trouver une représentation.... plus « pratique »

On introduit un *nouvel* opérateur : l'**opérateur création** (et annihilation) : c_i^\dagger (c_i)

qui vérifie : $(c_i^\dagger)^2 = (c_i)^2 = 0$ pour les fermions, c'est le principe d'exclusion

La fonction d'onde peut alors s'écrire : $|\Phi_n\rangle = c_{l_1}^\dagger c_{l_2}^\dagger \dots c_{l_n}^\dagger |0\rangle$

ou $|0\rangle$ est l'état du vide avec $c_i |0\rangle = 0$

et les l_i sont les « choix » de l'état à 1 particule pour la particule i :

Cette représentation est bien adaptée aux calculs d'un ensemble (**grand canonique**) pour lequel le nombre de particule **n'est pas fixé**.

Pour caractériser chacun des états $\Phi_{l_1 l_2 \dots l_N}$, une fois choisie la base d'états ϕ_l à une particule, il suffit d'indiquer quelles sont les N valeurs distinctes l_1, l_2, \dots, l_N de l'indice l qui ont été choisies pour le construire, les N états à une particule associés à ces N valeurs de l'indice l étant alors occupés de manière indiscernable par les N particules. Et le formalisme de la seconde quantification consiste à représenter l'état $\Phi_{l_1 l_2 \dots l_N}$, antisymétrique par rapport à l'ensemble des N fermions

i.e. on crée une particule i dans le système **avec** l'état ϕ_{l_i}

(on ne crée pas la particule i **dans** l'état ϕ_{l_i})

On peut donc écrire :

$$|\Phi_n\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle = \prod_{i=1}^{\infty} (c_{l_i}^\dagger)^{n_i} |0\rangle$$

où les n_l valent 0 ou 1 (pour des fermions)

Pour les fermions : $c_i^\dagger c_j^\dagger = -c_j^\dagger c_i^\dagger$ et de même $c_i c_j = -c_j c_i$

En effet $\langle x_1 | c_{l_1}^\dagger | 0 \rangle = \phi_{l_1}(x_1)$

et $\langle x_1, x_2 | c_{l_2}^\dagger c_{l_1}^\dagger | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{l_1}(x_1)\phi_{l_2}(x_2) - \phi_{l_1}(x_2)\phi_{l_2}(x_1)) = -\langle x_1, x_2 | c_{l_1}^\dagger c_{l_2}^\dagger | 0 \rangle$

mais ces deux fonctions d'onde ne diffèrent que par leur signe c'est bien entendu le même état

Dans la suite on « classera » (par convention) le $c_{l_i}^\dagger$ de gauche à droite pour les i croissant

et $c_i c_j^\dagger + c_j^\dagger c_i = \delta_{ij}$

pour conserver la norme de la fonction d'onde

$$\begin{aligned} & \langle 0 | c_n \dots c_2 c_1 c_1^\dagger c_2^\dagger \dots c_n^\dagger | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | c_n \dots c_2 (1 - c_1^\dagger c_1) c_2^\dagger \dots c_n^\dagger | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | c_n \dots c_2 c_2^\dagger \dots c_n^\dagger \rangle - \langle 0 | c_n \dots c_1^\dagger c_1 c_2^\dagger \dots c_n^\dagger | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | c_n \dots c_2 c_2^\dagger \dots c_n^\dagger \rangle - \langle 0 | c_n \dots c_1^\dagger c_2^\dagger \dots c_n^\dagger c_1 | 0 \rangle \\ &\quad \hookrightarrow 1 - c_2^\dagger c_2 \text{ et on recommence } \rightarrow \langle 0 | 0 \rangle = 1. \end{aligned}$$

et $(c_l^\dagger c_l)^2 = c_l^\dagger c_l c_l^\dagger c_l = c_l^\dagger (1 - c_l^\dagger c_l) c_l = c_l^\dagger c_l - (c_l^\dagger)^2 (c_l)^2 = c_l^\dagger c_l$

$$c_l^+ |m_1, m_2, \dots, m_l, \dots, m_\infty\rangle = (-1)^{\nu_l} \sqrt{1-m_l} |m_1, m_2, \dots, m_{l+1}, \dots, m_\infty\rangle$$

$$c_l |m_1, m_2, \dots, m_l, \dots, m_\infty\rangle = (-1)^{\nu_l} \sqrt{m_l} |m_1, m_2, \dots, m_{l-1}, \dots, m_\infty\rangle$$

où ν_l est le nombre d'états occupés (= permutation à faire) pour $l' < l$

Cet état est nul si $n_l = 1$ pour les fermions (double occupation impossible)

Remarque: $m_l = 0$ ou 1 seulement $\Rightarrow \sqrt{m_l} = m_l$ et $\sqrt{1-m_l} = 1-m_l$, et il y a plusieurs formulations possibles de l'action des opérateurs c_l^+ et c_l sur les états de la base, pour des fermions,

$$\text{En effet: } c_l |m_1, m_2, \dots, m_l, \dots, m_\infty\rangle = (-1)^{\nu_l} \sqrt{m_l} |m_1, m_2, \dots, m_{l-1}, \dots, m_\infty\rangle$$

$$c_l^+ c_l |m_1, m_2, \dots, m_l, \dots, m_\infty\rangle = (-1)^{\nu_l} \sqrt{m_l} c_l^+ |m_1, m_2, \dots, m_{l-1}, \dots, m_\infty\rangle$$

$$= (-1)^{\nu_l} \sqrt{m_l} (-1)^{\nu_l} \sqrt{1-(m_l-1)} |m_1, m_2, \dots, m_l, \dots, m_\infty\rangle$$

$$= m_l |m_1, m_2, \dots, m_l, \dots, m_\infty\rangle, \text{ puisque } \sqrt{m_l(2-m_l)} = \begin{cases} 0, & \text{si } m_l = 0 \\ 1, & \text{si } m_l = 1 \end{cases} = m_l$$

et donc

$$c_l^\dagger c_l |n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle = n_l |n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle$$

et $c_l c_l^\dagger |\dots, n_l\rangle = (1-n_l) |\dots, n_l, \dots\rangle$, on retrouve bien $c_l c_l^\dagger + c_l^\dagger c_l = 1$

Les états $|n_1 n_2, \dots, n_\infty\rangle$ sont donc des états propres de $c_l^\dagger c_l$ avec la valeur propre 0 ou 1

$c_l^\dagger c_l$ est l'opérateur « **nombre d'occupation** »

Remarque : Si on prend un état quelconque $|\Phi\rangle = \sum_{\{n_l\}} A_{\{n_l\}} |\{n_l\}\rangle$ alors

$$\langle \Phi | c_l^\dagger c_l | \Phi \rangle = \sum_{\{n_l\}} |A_{\{n_l\}}|^2 \langle \{n_l\} | c_l^\dagger c_l | \{n_l\} \rangle = \sum_{\{n_l\}} |A_{\{n_l\}}|^2 n_l \text{ et}$$

comme n_l vaut 0 ou 1 : $0 \leq \langle \Phi | c_l^\dagger c_l | \Phi \rangle \leq 1 =$ « moyenne »

et $\sum_{\ell} c_{\ell}^{\dagger} c_{\ell} |m_1 m_2 \dots m_{\infty}\rangle = \sum_{\ell} m_{\ell} |m_1 m_2 \dots m_{\infty}\rangle = \left(\sum_{\ell} m_{\ell} \right) |m_1 m_2 \dots m_{\infty}\rangle$

Ces états sont donc également état propre de l'opérateur

« **nombre de particules** » $\hat{N} = \sum_l c_l^\dagger c_l$

cas des bosons :

$$|n_1, \dots, n_l, \dots\rangle = \frac{(c_1^\dagger)^{n_1} \dots (c_l^\dagger)^{n_l} \dots}{(n_1! \dots n_l! \dots)^{1/2}} |0\rangle$$

(remarque : les opérateurs sont souvent notés a_i^\dagger et a_i)

les opérateurs doivent désormais satisfaire à une règle de commutation afin de rendre la fonction d'onde symétrique

$$[c_i^\dagger, c_j^\dagger] = 0$$

et le carré n'est pas (nécessairement) nul

car **le nombre d'occupation peut prendre n'importe quelle valeur** (entière positive ou nulle)

$$c_l^\dagger |\dots n_l \dots\rangle = \sqrt{n_l + 1} |\dots n_l + 1 \dots\rangle \text{ et } c_l |\dots n_l \dots\rangle = \sqrt{n_l} |\dots n_l - 1 \dots\rangle$$

$$\text{on a toujours : } c_l^\dagger c_l |\dots n_l \dots\rangle = n_l |\dots n_l \dots\rangle$$

$$\text{et dans ce cas } c_l c_l^\dagger |\dots n_l \dots\rangle = (1 + n_l) |\dots n_l \dots\rangle$$

$$\text{soit : } c_l c_l^\dagger - c_l^\dagger c_l = 1$$

Chap.2

Seconde quantification

U = oscillateur harmonique ($\frac{kx^2}{2}$), potentiel central,...

$$H = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{\sqrt{k m} x^2}{\hbar} - \frac{\hbar \partial^2}{\sqrt{k m} \partial x^2} \right) = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\xi^2 - \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \right) \text{ avec } \lambda = \frac{m\omega}{\hbar} \text{ et } \xi = \sqrt{\lambda} x$$

$$\Psi_n = N_n e^{-\lambda x^2/2} H_n(\sqrt{\lambda} x)$$

Polynômes d'Hermite

Relations de récurrence :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \Psi_n = \sqrt{n+1} \Psi_{n+1}$$

Création c_n^\dagger

et

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \Psi_n = \sqrt{n} \Psi_{n-1}$$

Annihilation c_n

$c_n^\dagger c_n |\Psi_n\rangle = n |\Psi_n\rangle$
ici bosons donc n quelconque

Principe d'incertitude ($[\xi, \partial/\partial \xi] = -1$)

$$c_n^\dagger c_n = \frac{1}{2} (\xi^2 - (\partial/\partial \xi)^2 + [\xi, \partial/\partial \xi]) = \frac{1}{2} (\xi^2 - (\partial/\partial \xi)^2 - 1)$$

L'Hamiltonien peut donc se récrire : $H = \boxed{\hbar\omega(c_n^\dagger c_n + 1/2)}$

$$\langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle = \hbar\omega(n + 1/2)$$

On va chercher à généraliser cette nouvelle écriture pour tout opérateur (pertinent)

il faudrait à chaque étape vérifier que

$$\langle 0 | c_N \dots c_2 c_1 \hat{G} c_1^+ c_2^+ \dots c_{N'}^+ | 0 \rangle = \langle \mathcal{D}_{\ell_1 \ell_2 \dots \ell_N}^{(1, 2, \dots, N)} | \hat{G}_{\mathcal{L}} | \mathcal{D}_{\ell'_1 \ell'_2 \dots \ell'_{N'}}^{(1, 2, \dots, N')} \rangle$$

nouvelle notation
ancienne notation

on ne le fera pas...

La « première quantification » consistait à introduire des opérateurs à partir des coordonnées \vec{r} et \vec{p} de l'espace des phases (classique) et dans cette « seconde » étape on va donc introduire des opérateurs à *partir* des fonctions d'ondes elle même....

Soit, pour commencer (on reviendra sur la signification)

$$\Psi^\dagger(\vec{r}) = \sum_{\lambda} \phi_{\lambda}^*(\vec{r}) c_{\lambda}^\dagger \quad \text{et} \quad \Psi(\vec{r}) = \sum_{\lambda} \phi_{\lambda}(\vec{r}) c_{\lambda}$$

Et réciproquement (en **projetant** sur les états ϕ_l) on a

$$c_l^\dagger = \int d^3\vec{r} \phi_l(\vec{r}) \Psi^\dagger(\vec{r})$$

$$c_l = \int d^3\vec{r} \phi_l^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r})$$

Soit l'opérateur $\rho(\vec{r}) = \Psi^\dagger(\vec{r})\Psi(\vec{r})$

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = \sum_{\lambda, \lambda'} c_\lambda^\dagger c_{\lambda'} \int \phi_\lambda^* \phi_{\lambda'} d^3r = \sum_{\lambda} c_\lambda^\dagger c_\lambda = \hat{N} \quad \text{on retrouve le NOMBRE de particules}$$

car la base est orthonormée

$\Psi^\dagger(\vec{r})\Psi(\vec{r})$ est donc **l'opérateur densité** de particules au point \vec{r} (de spin $|s\rangle$)

Remarque :

$$\begin{aligned} |\phi\rangle &= |n_1, n_2, \dots, n_\omega\rangle \\ \langle \phi | \rho | \phi \rangle &= \langle \phi | \sum_{\lambda, \lambda'} \varphi_\lambda^* \varphi_{\lambda'} c_\lambda^\dagger c_{\lambda'} | \phi \rangle \\ &= \sum_{\lambda, \lambda'} \varphi_\lambda^*(\vec{r}) \varphi_{\lambda'}(\vec{r}) \underbrace{\langle \phi | c_\lambda^\dagger c_{\lambda'} | \phi \rangle}_{n_\lambda \delta_{\lambda\lambda'}} \\ &= \sum_{\lambda} |\varphi_\lambda(\vec{r})|^2 n_\lambda \end{aligned}$$

$$[\psi_{\vec{v}}(\vec{\pi}), \psi_{\vec{v}'}^\dagger(\vec{\pi}')]_+ = \sum_{\lambda, \lambda'} \varphi_\lambda(\vec{\pi}) \varphi_{\lambda'}^*(\vec{\pi}') [c_{\lambda\vec{v}}^\dagger, c_{\lambda'\vec{v}'}^\dagger]_+$$

Et en introduisant la relation de fermeture $\sum_{\lambda} \varphi_\lambda(\vec{\pi}) \varphi_\lambda^*(\vec{\pi}') = \delta(\vec{\pi} - \vec{\pi}')$

$$[\Psi(\vec{r}), \Psi^\dagger(\vec{r}')]_+ = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta_{\sigma, \sigma'}$$

$$\text{et } [\Psi(\vec{r}), \Psi(\vec{r}')]_+ = [\Psi^\dagger(\vec{r}), \Psi^\dagger(\vec{r}')]_+ = 0$$

soit $|u\rangle = \Psi^\dagger(r_0)|0\rangle$

$$\begin{aligned}\langle u|\rho|u\rangle &= \langle 0|\Psi(r_0)\Psi^\dagger(r)\Psi(r)\Psi^\dagger(r_0)|0\rangle = \langle 0|\Psi(r_0)\Psi^\dagger(r)(\delta(r-r_0) - \underbrace{\Psi^\dagger(r_0)\Psi(r)}_{=0})|0\rangle \\ &= \langle 0|\Psi(r_0)\Psi^\dagger(r_0)|0\rangle \delta(r-r_0)\end{aligned}$$

et donc $\frac{\langle u|\rho|u\rangle}{\langle u|u\rangle} = \delta(r-r_0)$

la moyenne de la densité de l'état $|u\rangle$ est donc $\delta(r-r_0)$

$\Psi^\dagger(r_0)$ (resp. $\Psi(r_0)$) est l'opérateur champ

qui permet de créer (resp. annihiler) une particule en **un point \vec{r}_0**

de l'espace (avec un spin $|s\rangle$).

Expression des opérateurs en seconde quantification

Pour des articles sans interactions, soumises au même **potentiel**, ne dépendant que de r

L'expression *classique* de ce potentiel est $\hat{f} = \sum_i f(\vec{r}_i) = \int f(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r}$

où la densité s'écrit *classiquement* : $\rho(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$

et en seconde quantification : $F = \int \Psi^\dagger(\vec{r})f(\vec{r})\Psi(\vec{r})d^3\vec{r} = \sum_{\lambda,\lambda'} c_\lambda^\dagger c_{\lambda'} \int \phi_\lambda^*(\vec{r})f(\vec{r})\phi_{\lambda'}(\vec{r})d^3\vec{r}$

(cette expression est bien sur valable si $f(\vec{r}, \vec{p})$)

$$F = \sum_{\lambda,\lambda',\sigma} f_{\lambda,\lambda'} c_{\lambda,\sigma}^\dagger c_{\lambda',\sigma} \quad \text{avec} \quad f_{\lambda,\lambda'} = \langle \phi_\lambda | f | \phi_{\lambda'} \rangle$$

Remarque : si l'opérateur dépend du spin : $F = \sum_{\sigma,\sigma'} \int \Psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \underset{\uparrow}{\langle \sigma | f(\vec{r}, \vec{p}, \vec{s}) | \sigma' \rangle} \Psi_{\sigma'}(\vec{r})d^3\vec{r}$

création d'une particule au point r avec un spin σ

par exemple pour l'Hamiltonien

$$\hat{H} = \sum_{n,m} H_{nm} c_m^\dagger c_n \quad \text{avec } H_{mn} = \int \phi_m^* H \phi_n d^3x$$

et si les E_i sont les valeurs propres de H_i et c_i^\dagger sont les opérateurs création sur les **états propres** de H_i ,

$$\hat{H} = \sum_{\text{états-occupés}} E_i c_i^\dagger c_i$$

$$\begin{aligned} \sum_i E_i c_i^\dagger c_i |\Phi\rangle &= \sum_\lambda E_\lambda c_\lambda^\dagger c_\lambda \pi_j c_j^\dagger |0\rangle \\ &= \sum_\lambda E_\lambda (-1)^{\lambda_i} c_\lambda^\dagger c_1^\dagger \dots c_i c_i^\dagger \dots c_N^\dagger |0\rangle \\ &= \sum_\lambda E_\lambda (-1)^{\lambda_1 + \dots + \lambda_{i-1}} c_1^\dagger \dots c_{i-1}^\dagger c_i c_i^\dagger c_{i+1}^\dagger \dots c_N^\dagger |0\rangle \\ &= \sum_\lambda E_\lambda (-1)^{\lambda_i} (-1)^{\lambda_1 + \dots + \lambda_{i-1}} c_1^\dagger \dots c_i^\dagger \dots c_N^\dagger |0\rangle \\ &= \sum_\lambda E_\lambda \pi_j c_j^\dagger |0\rangle = \left(\sum_i E_i \right) |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle \quad \text{avec } E = \sum_i E_i \end{aligned}$$

comment prendre en compte les interactions ?

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' v(\vec{r}, \vec{r}') \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \\
 &= \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' v(\vec{r}, \vec{r}') \left[\sum_{i,j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) - \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i) \right] \\
 &= \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' v(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}) [\rho(\vec{r}') - \delta(\vec{r}' - \vec{r})]
 \end{aligned}$$

et si on remplace alors $\rho(\vec{r})$ par $\psi^\dagger(\vec{r})\psi(\vec{r})$

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' v(\vec{r}, \vec{r}') \left\{ \psi^\dagger(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \psi^\dagger(\vec{r}') \psi(\vec{r}') - \delta(\vec{r}, \vec{r}') \psi^\dagger(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \right\} \\
 &= \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' v(\vec{r}, \vec{r}') \left\{ \psi^\dagger(\vec{r}) \left[\cancel{\delta(\vec{r}, \vec{r}')} - \psi^\dagger(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \right] \psi(\vec{r}) - \cancel{\delta(\vec{r}, \vec{r}')} \psi^\dagger(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \right\} \\
 &= -\frac{1}{2} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' v(\vec{r}, \vec{r}') \psi^\dagger(\vec{r}) \psi^\dagger(\vec{r}') \psi(\vec{r}) \psi(\vec{r}') = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \psi^\dagger(\vec{r}) \psi^\dagger(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r}) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4} c_{\lambda_4}^\dagger c_{\lambda_3}^\dagger c_{\lambda_2} c_{\lambda_1} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \varphi_{\lambda_4}^*(\vec{r}) \varphi_{\lambda_3}^*(\vec{r}') v(\vec{r}, \vec{r}') \varphi_{\lambda_2}(\vec{r}') \varphi_{\lambda_1}(\vec{r})
 \end{aligned}$$

En écrivant :

$$\begin{aligned}
 \psi_{\nabla}(\vec{r}) &= \sum_{\lambda_1} \varphi_{\lambda_1}(\vec{r}) c_{\lambda_1 \nabla} \quad , \quad \psi_{\nabla'}(\vec{r}') = \sum_{\lambda_2} \varphi_{\lambda_2}(\vec{r}') c_{\lambda_2 \nabla'} \\
 \psi_{\nabla'}^\dagger(\vec{r}') &= \sum_{\lambda_3} \varphi_{\lambda_3}^*(\vec{r}') c_{\lambda_3 \nabla'}^\dagger \quad , \quad \psi_{\nabla}^\dagger(\vec{r}) = \sum_{\lambda_4} \varphi_{\lambda_4}^*(\vec{r}) c_{\lambda_4 \nabla}^\dagger
 \end{aligned}$$

On trouve finalement

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4} V_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4} c_{\lambda_4}^\dagger c_{\lambda_3}^\dagger c_{\lambda_2} c_{\lambda_1}$$

$$v_{\lambda_4 \lambda_3 \lambda_2 \lambda_1} = \int d^3 \pi \int d^3 \pi' \varphi_{\lambda_4}^*(\vec{\pi}) \varphi_{\lambda_3}^*(\vec{\pi}') v(\vec{\pi}, \vec{\pi}') \varphi_{\lambda_2}(\vec{\pi}') \varphi_{\lambda_1}(\vec{\pi})$$

Remarque : si l'opérateur V ne dépend pas du spin

l'état de spin est préservé lors des « transfert 1->4 et 2->3

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4} V_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4} c_{\lambda_4, \sigma}^\dagger c_{\lambda_3, \sigma}^\dagger c_{\lambda_2, \sigma} c_{\lambda_1, \sigma}$$

et sinon cela se généralise en

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\ell_1 \ell_2 \ell_3 \ell_4} f_{\ell_4 \ell_3 \ell_2 \ell_1} c_{\ell_4}^+ c_{\ell_3}^+ c_{\ell_2} c_{\ell_1}, \quad \ell_i = (\lambda_i, \sigma_i)$$

$$f_{\ell_4 \ell_3 \ell_2 \ell_1} = \int d^3 \pi \int d^3 \pi' \varphi_{\lambda_4}^*(\vec{\pi}) \varphi_{\lambda_3}^*(\vec{\pi}') \langle \sigma_4 \sigma_3' | f | \sigma_2' \sigma_1 \rangle \varphi_{\lambda_2}(\vec{\pi}') \varphi_{\lambda_1}(\vec{\pi})$$

Cas particulier pour lequel $v(\vec{r}, \vec{r}') = v(\vec{r} - \vec{r}')$

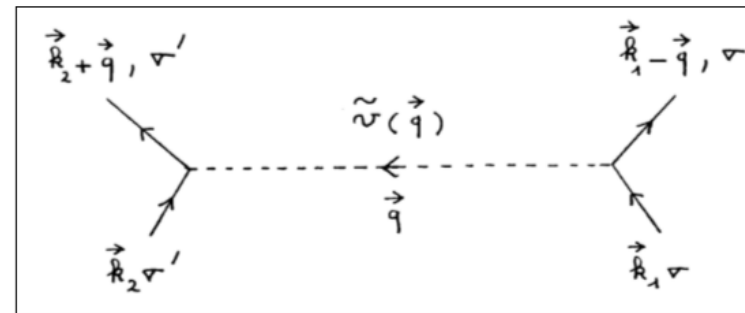
dans ce cas il peut être intéressant d'utiliser la base des ondes planes $\phi_k = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$

$$v_{k_1 k_2 k_3 k_4} = \frac{1}{\Omega} \int d^3 r'' v(\vec{r}'') e^{i(\vec{k}_3 - \vec{k}_2)\vec{r}''} \frac{1}{\Omega} \int d^3 r e^{i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3 - \vec{k}_4)\cdot\vec{r}} = \tilde{v}(\vec{k}_3 - \vec{k}_2) \cdot \delta_{\vec{k}_1 + \vec{k}_2, \vec{k}_3 + \vec{k}_4}$$

avec $\vec{r}'' = \vec{r} - \vec{r}'$

↑ ↓ —
Transformée de Fourier \vec{q} conservation de l'impulsion

Ce processus peut être vu comme une *collision* au cours de laquelle une impulsion q est transférée d'une particule à l'autre



Pour la répulsion **Coulombienne** $v(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ et $\tilde{v}(\vec{q}) = \frac{e^2}{\epsilon_0 \Omega q^2}$

En résumé $H = \sum_i h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ avec $h = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{ions}}(\vec{r})$

$$H = \sum_{\lambda', \lambda \sigma} \langle \lambda' | h | \lambda \rangle c_{\lambda \sigma}^+ c_{\lambda \sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma \sigma'} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4} v_{\lambda_4 \lambda_3 \lambda_2 \lambda_1} c_{\lambda_4 \sigma}^+ c_{\lambda_3 \sigma'}^+ c_{\lambda_2 \sigma'} c_{\lambda_1 \sigma}$$

avec :

$$v_{\lambda_4 \lambda_3 \lambda_2 \lambda_1} = \int d^3 \pi \int d^3 \pi' \varphi_{\lambda_4}^*(\vec{\pi}) \varphi_{\lambda_3}^*(\vec{\pi}') v(\vec{\pi} - \vec{\pi}') \varphi_{\lambda_2}(\vec{\pi}') \varphi_{\lambda_1}(\vec{\pi})$$

Il est alors « facile » de diagonaliser h en prenant les états *anti-symétrisés* construits à partir d'une base complète des **états propres** (orthonormés) **à 1 particules**

(les fonctions de Bloch dans le crystal périodique, en sommant alors sur tous les k de la première ZB et l'ensemble des bandes)

et le premier terme devient alors : $h = \sum_{\sigma, \lambda} \epsilon_{\lambda} c_{\sigma, \lambda}^{\dagger} c_{\sigma, \lambda}$ et $E_0 = \sum_{\sigma, \lambda} n_{\lambda} \epsilon_{\lambda}$

mais malheureusement ces états ne permettent PAS de diagonaliser le terme d'interaction...

Chap.4

Approximation de Hartree Fock

En présence de ces interactions, H n'est donc plus (aisément) diagonalisable à partir des états propres à 1 particule **quelconque** et les éléments de matrice anti-diagonaux n'ont a priori aucune raison d'être négligeables

En théorie les nouveaux états propre peuvent toujours s'écrire $|\Psi\rangle = \sum_{\{n_l\}} A_{\{n_l\}} |\{n_l\}\rangle$

mais le calcul du coefficient $A_{\{n_l\}}$ est irréalisable....

L'approximation de Hartree-Fock consiste à supposer qu'il existe une base d'états à une particule (à déterminer...) pour laquelle les éléments anti-diagonaux sont bien **négligeables**

donc que les interactions **ne modifient PAS les nombres d'occupation n_l** de ces états

Cela consiste à considérer que les états $|\{n_l\}\rangle$ ne se *couplent qu'à eux-mêmes*

donc pour les termes à 1 corps $\lambda = \lambda'$ (le terme à un corps est diagonal) $\langle \lambda | h | \lambda \rangle c_{\lambda\sigma}^\dagger c_{\lambda\sigma}$

et pour les termes à deux corps $\lambda_4 = \lambda_1, \lambda_3 = \lambda_2$

OU $\lambda_4 = \lambda_2, \lambda_3 = \lambda_1$ (dans ce cas de même spin)

$$\text{et } H = \sum_{\lambda, \sigma} \langle \lambda | h | \lambda \rangle c_{\lambda, \sigma}^\dagger c_{\lambda, \sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \sigma, \sigma'} [v_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_2 \lambda_1} c_{\lambda_1 \sigma}^\dagger c_{\lambda_2 \sigma'}^\dagger c_{\lambda_2 \sigma} c_{\lambda_1 \sigma} + v_{\lambda_2 \lambda_1 \lambda_2 \lambda_1} c_{\lambda_2 \sigma}^\dagger c_{\lambda_1 \sigma'}^\dagger c_{\lambda_2 \sigma} c_{\lambda_1 \sigma}]$$

$$= \sum_{\lambda, \sigma} \langle \lambda | h | \lambda \rangle c_{\lambda, \sigma}^\dagger c_{\lambda, \sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \sigma, \sigma'} [U_{\lambda_1 \lambda_2} - \delta_{\sigma \sigma'} J_{\lambda_1 \lambda_2}] c_{\lambda_1 \sigma}^\dagger c_{\lambda_2 \sigma'}^\dagger c_{\lambda_2 \sigma} c_{\lambda_1 \sigma}$$

on appelle intégrales de Coulomb les intégrales :

$$U_{\lambda_1 \lambda_2} = v_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_2 \lambda_1} = \int d^3 \pi \int d^3 \pi' |\varphi_{\lambda_1}(\vec{\pi})|^2 v(\vec{\pi} - \vec{\pi}') |\varphi_{\lambda_2}(\vec{\pi}')|^2$$

valeur moyenne de l'énergie de répulsion
Coulombienne entre deux distributions

et intégrales d'échanges les intégrales :

$$J_{\lambda_1 \lambda_2} = v_{\lambda_2 \lambda_1 \lambda_2 \lambda_1} = \int d^3 \pi \int d^3 \pi' \varphi_{\lambda_2}^*(\vec{\pi}) \varphi_{\lambda_1}^*(\vec{\pi}') v(\vec{\pi} - \vec{\pi}') \varphi_{\lambda_2}(\vec{\pi}') \varphi_{\lambda_1}(\vec{\pi})$$

$$c_{\ell_1}^+ c_{\ell_2}^+ c_{\ell_2} c_{\ell_1} = -c_{\ell_1}^+ c_{\ell_2}^+ c_{\ell_1} c_{\ell_2} = -c_{\ell_1}^+ (\delta_{\ell_1 \ell_2} - c_{\ell_1}^+ c_{\ell_2}^+) c_{\ell_2} = c_{\ell_1}^+ c_{\ell_1} c_{\ell_2}^+ c_{\ell_2} - \delta_{\ell_1 \ell_2} c_{\ell_1}^+ c_{\ell_1}$$

$$H = \sum_{\lambda, \sigma} \langle \lambda | h | \lambda \rangle c_{\lambda, \sigma}^\dagger c_{\lambda, \sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \sigma, \sigma'} [U_{\lambda_1 \lambda_2} - \delta_{\sigma \sigma'} J_{\lambda_1 \lambda_2}] [c_{\lambda_1 \sigma}^\dagger c_{\lambda_1 \sigma} c_{\lambda_2 \sigma'}^\dagger c_{\lambda_2 \sigma'} - \delta_{\lambda_1 \lambda_2} \delta_{\sigma, \sigma'} c_{\lambda_1 \sigma}^\dagger c_{\lambda_1 \sigma}]$$

nul car $U_{\lambda \lambda} = J_{\lambda \lambda}$

donc finalement

$$H = \sum_{\lambda, \sigma} \langle \lambda | h | \lambda \rangle c_{\lambda, \sigma}^\dagger c_{\lambda, \sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \sigma, \sigma'} [U_{\lambda_1 \lambda_2} - \delta_{\sigma \sigma'} J_{\lambda_1 \lambda_2}] c_{\lambda_1 \sigma}^\dagger c_{\lambda_1 \sigma} c_{\lambda_2 \sigma'}^\dagger c_{\lambda_2 \sigma'}$$

$$= \sum_{\lambda, \sigma} \langle \lambda | h | \lambda \rangle n_{\lambda, \sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \sigma, \sigma'} [U_{\lambda_1 \lambda_2} - \delta_{\sigma \sigma'} J_{\lambda_1 \lambda_2}] n_{\lambda_1 \sigma} n_{\lambda_2 \sigma'}$$

L'intégrale de Coulomb est l'interaction directe entre deux distributions de charges mais le principe d'exclusion de Pauli interdit à deux particules de même spin de se rapprocher et la valeur moyenne de leur répulsion Coulombienne se trouve **diminuer** d'une quantité égale à l'intégrale d'échange

si on note $A'_i = c_i^\dagger c_i - \langle c_i^\dagger c_i \rangle = A_i - \langle A_i \rangle$ alors

$$A_i A_j = A_i \langle A_j \rangle + \langle A_i \rangle A_j - \langle A_i \rangle \langle A_j \rangle + A'_i A'_j$$

et si les effets de corrélation sont **faibles** $\langle A'_i A'_j \rangle \approx \langle A'_i \rangle \langle A'_j \rangle = 0$

et on peut alors négliger le quatrième terme (dont la valeur est nulle) et ne conserver que

$$c_{\ell_1}^+ c_{\ell_1} \langle c_{\ell_2}^+ c_{\ell_2} \rangle + \langle c_{\ell_1}^+ c_{\ell_1} \rangle c_{\ell_2}^+ c_{\ell_2} - \langle c_{\ell_1}^+ c_{\ell_1} \rangle \langle c_{\ell_2}^+ c_{\ell_2} \rangle$$

Cette approximation dite de **champs moyen** consiste donc à remplacer les termes à 2 corps par des termes à un corps (comme pour les particules sans interaction) pour une particule se déplaçant dans un champ effectif moyen créé par les autres particules sans le modifier

$$c_{\ell_1}^+ c_{\ell_1} \langle c_{\ell_2}^+ c_{\ell_2} \rangle + \langle c_{\ell_1}^+ c_{\ell_1} \rangle c_{\ell_2}^+ c_{\ell_2} - \langle c_{\ell_1}^+ c_{\ell_1} \rangle \langle c_{\ell_2}^+ c_{\ell_2} \rangle$$

valeur moyenne de l'occupation notée \bar{n}_{λ_i}
(= inconnue du problème)

Et donc finalement

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{(\lambda_1 \sigma) \neq (\lambda_2 \sigma')} \left(u_{\lambda \lambda'} - \delta_{\sigma \sigma'} J_{\lambda \lambda'} \right) \bar{m}_{\lambda \sigma} \bar{m}_{\lambda' \sigma'}$$

un nombre et non plus un opérateur

$$H \approx E_0 + \sum_{\lambda \sigma} \left\{ \langle \lambda | \mathcal{R} | \lambda \rangle + \sum_{\lambda' \sigma' (\neq \lambda \sigma)} \left(u_{\lambda \lambda'} - \delta_{\sigma \sigma'} J_{\lambda \lambda'} \right) \bar{m}_{\lambda' \sigma'} \right\} c_{\lambda \sigma}^+ c_{\lambda \sigma}$$

(le facteur 1/2 a disparu car les deux premiers termes ont la même contribution)

et on peut montrer (... après « un peu » de **physique statistique**) que $\bar{n}_{\lambda\sigma} = \frac{1}{E(\epsilon_{\lambda\sigma} - \mu)/kT + 1}$

et cet Hamiltonien à un corps *diagonalisé* peut se ré-écrire

$$H \approx E_0 + \sum_{\lambda,\sigma} \langle \lambda | h + \bar{v}_{el} + \bar{v}_{ech,\sigma} | \lambda \rangle c_{\lambda,\sigma}^\dagger c_{\lambda,\sigma}$$

\downarrow → même spin
 $h_{\text{eff},\sigma}$

$$\sum_{\lambda'\sigma'(\neq\lambda\sigma)} \bar{v}_{\lambda\lambda'} \bar{m}_{\lambda'\sigma'} = \left\{ \int d^3r \varphi_\lambda^*(\vec{r}) \left\{ \int d^3r' v(\vec{r}-\vec{r}') \sum_{\lambda'\sigma'(\neq\lambda\sigma)} \bar{m}_{\lambda'\sigma'} |\varphi_{\lambda'}(\vec{r}')|^2 \right\} \varphi_\lambda(\vec{r}) \right\} = \langle \lambda | \bar{v}_{el} | \lambda \rangle$$

où $\bar{v}_{el}(\vec{r}) = \int d^3r' v(\vec{r}-\vec{r}') \sum_{\lambda'\sigma' \neq \lambda\sigma} \bar{n}_{\lambda'\sigma'} |\varphi_{\lambda'}(\vec{r}')|^2 =$ **potentiel moyen** crée par les électrons occupant les états $\varphi_{\lambda'}$
 (avec probabilité d'occupation $\bar{n}_{\lambda'}$) = terme de HARTREE

et $\langle \lambda | \bar{v}_{ech,\sigma} | \lambda \rangle = - \int d^3r \varphi_\lambda^*(\vec{r}) \left[\sum_{\lambda' \neq \lambda} \bar{n}_{\lambda'\sigma} \varphi_{\lambda'}(\vec{r}) \int d^3r' \varphi_{\lambda'}^*(\vec{r}') v(\vec{r}-\vec{r}') \varphi_{\lambda'}(\vec{r}') \right]$ est appelé **potentiel d'échange**
 = terme de FOCK
 opérateur **intégral** agissant sur $\varphi_{\lambda'}(\vec{r}')$

En écriture « première quantification » diagonaliser ce terme revient à chercher les états propres φ_{λ} vérifiant

$$\sum_{\lambda' \neq \lambda} \bar{n}_{\lambda'\sigma} \varphi_{\lambda'}(\vec{r}) \int d^3r' \varphi_{\lambda'}^*(\vec{r}') v(\vec{r}-\vec{r}') \varphi_{\lambda'}(\vec{r}') = \epsilon_{\lambda}^{\text{ech}} \varphi_{\lambda}(\vec{r})$$

mais on a besoin des $\varphi_{\lambda'}$ pour cela ! c'est toute la difficulté du problème...

plus explicitement les φ_λ sont donc les états propres de l'ensemble des équations *couplées* :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi_\lambda(\vec{r}) + \left\{ v_{\text{ion}}(\vec{r}) + \bar{v}_{\text{el}}(\vec{r}) \right\} \varphi_\lambda(\vec{r}) - \sum_{\lambda' (\neq \lambda)} \bar{n}_{\lambda'\sigma} \varphi_{\lambda'}(\vec{r}) \int d^3r' \varphi_{\lambda'}^*(\vec{r}') v(\vec{r}-\vec{r}') \varphi_\lambda(\vec{r}') = \epsilon_{\lambda\sigma} \varphi_\lambda(\vec{r})$$

sont appelés **équations de Hartree-Fock** et permettent donc de trouver le spectre $\epsilon_{\lambda\sigma}$

Ces équations ne peuvent être résolues **que NUMÉRIQUEMENT** par **itérations successives**

par exemple : modèle du Jellium

N électrons dans un volume V

la neutralité assurée par une **distribution homogène d'ions** de densité $\rho_{\text{ions}} = \frac{N}{\Omega}$

$$V_{\text{ions}}(r) = - \int d^3r' \rho_{\text{ions}} v(r-r') = - \frac{N}{\Omega} \int d^3r' v(r-r')$$

et on prend à l'ordre zéro $\varphi_\lambda^0(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\lambda r)$

d'où $\bar{V}_{el}^0 = \sum_{\lambda'\sigma' \neq \lambda\sigma} \bar{n}_{\lambda'\sigma'} \int d^3r' |\varphi_{\lambda'}^0|^2 v(r-r') = \frac{N-1}{\Omega} \int d^3r' v(r-r')$

et $\lim_{V \rightarrow \infty} [V_{\text{ions}} + \bar{V}_{el}^0] \sim 1/R \rightarrow 0$

Il reste à résoudre : $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi_\lambda^1 + \langle r | \bar{v}_{ech(\sigma)}^0 | \varphi_\lambda^1 \rangle = \epsilon_{\lambda(\sigma)} \varphi_\lambda^1$

$$\langle \vec{n} | v_{ech, \sigma}^{(0)} | \varphi_{\vec{k}}^{(1)} \rangle = -\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}' (\neq \vec{k})} \bar{n}_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} \int_{\Omega} d^3 r' e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} v(\vec{r} - \vec{r}') \varphi_{\vec{k}'}^{(1)}(\vec{r}')$$

$$\lambda' = k'$$

équation admet en fait pour solution $\varphi_{\vec{k}}^{(1)} = \varphi_{\vec{k}}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\vec{k}\vec{r})$

$$\int d^3 r' e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} v(\vec{r} - \vec{r}') e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} \int d^3 r' v(\vec{r} - \vec{r}') e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} = e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \tilde{v}(\vec{q})$$

avec $\tilde{v}(\vec{q}) = \int d^3 r v(\vec{r}) e^{+i\vec{q} \cdot \vec{r}}$

Les ondes planes sont donc des solutions exactes (à tous les ordres) et elles sont **également** les états propres de l'opérateur « énergie cinétique »

$$d'ai \left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \sum_{\vec{k}'} \bar{n}_{\vec{k}'} \tilde{v}(\vec{q}) \right\} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \epsilon_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

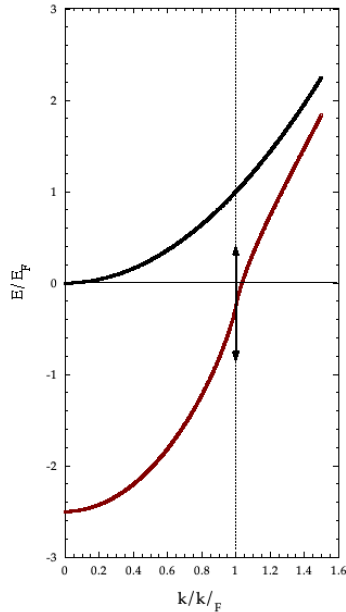
$$\epsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \bar{n}_{\vec{k}'} \tilde{v}(\vec{k}' - \vec{k}) \quad \text{où } \tilde{v} \text{ est la TF du potentiel d'interaction}$$

A T=0 la sommation se fait sur les **états occupés**

(et on peut oublier la condition $\vec{k}' \neq \vec{k}$ lorsque N et V tendent vers l'infini)

$$\sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \bar{n}_{\vec{k}'} \tilde{v}(\vec{k}' - \vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k' \tilde{v}(\vec{k}' - \vec{k})$$

Et avec un potentiel en 1/r : $\tilde{v}(\vec{q}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} TF(1/r) = \frac{e^2}{\epsilon_0 V q^2}$



$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2}{(2\pi)^3 \epsilon_0} \int_0^{k_F} \frac{d^3k'}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2}{2\pi^2 \epsilon_0} k_F F(k/k_F)$$

sur les états occupés à **T=0** (de spin σ)

(un peu de...) calcul intégral donne $F(X) = \frac{1}{2} + \frac{1-X^2}{4X} \text{Ln} \left| \frac{1+X}{1-X} \right|$ avec $F(1)=0.5$

et $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{4\pi^2 \epsilon_0}$

Remarque 1 : le niveau de Fermi est le même pour les deux sous-bandes de spin

Donc : $k_{F,\text{up}} = k_{F,\text{down}} = k_F$ avec $k_F^3 = 3\pi^2 N/V$

OU $k_{F,\text{up}} + k_{F,\text{down}} = \frac{me^2}{2\pi^2 \epsilon_0 \hbar^2}$ avec $k_{F,\text{up}}^3 + k_{F,\text{down}}^3 = 6\pi^2 N/V$

On peut montrer que la solution de plus basse énergie correspond bien à $k_{F,\text{up}} = k_{F,\text{down}}$:

l'effet fondamental est donc à priori **NON MAGNETIQUE**

Remarque 2 : en sommant (intégrant $\epsilon(\vec{k})$ sur) les \vec{k} on peut trouver **l'énergie totale**

$$E_{\text{totale}} = \sum_{\sigma} \left\{ \sum_{k < k_{F\sigma}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{2} \sum_{k < k_{F\sigma}} \mathcal{I}_{\sigma}(\vec{k}) \right\} \quad (\text{avec un facteur } 1/2 \text{ pour ne pas compter 2 fois l'échange entre deux électrons de même spin})$$

$$= \sum_{\sigma} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{k_{F\sigma}} \left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi^2 \epsilon_0} k_{F\sigma} F\left(\frac{k}{k_{F\sigma}}\right) \right\} 4\pi k^2 dk$$

$$E_{\text{totale}} = N \left\{ \frac{3\hbar^2 k_F^2}{10m} - \frac{3e^2 k_F}{16\pi^2 \epsilon_0} \right\} = N \left\{ \frac{2.21}{\pi_0^2} - \frac{0.916}{\pi_0} \right\} \text{ Rydberg}$$

où $r_0 = r_e/a_0$ avec $V/N = 4\pi r_e^3/3 = 3\pi^2/k_F^3$ et a_0 est le rayon de Bohr

E_{totale} est minimale pour $r_0 = 2.4$ (cohésion des métaux), néanmoins

même si la valeur numérique est satisfaisante, elle n'est **pas**

universelle (comprise entre 2 et 6 = limite du traitement champ moyen,

il faudrait prendre de « vraies » fonctions d'ondes et non pas les ondes

planes car densité non homogène)

Remarque 3 : L'énergie cinétique ne dominerait que pour les très fortes concentrations électroniques ($r_0 \ll 2$), ce qui n'est PAS le cas. Les corrélations jouent donc un rôle essentiel en physique du solide moderne, à l'origine des comportements « exotiques » des métaux...
le traitement exact de ces corrélations reste un effet complexe...

Remarque 4: La nouvelle relation de dispersion (prenant en compte les interactions) a une caractéristique « pathologique » : $\left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k} \right|_{\epsilon_F} \propto v_F \rightarrow \infty$

Cette singularité rendrait le développement de Sommerfeld non valide et C_e/T ne serait pas indépendant de la température (contrairement à l'expérience).

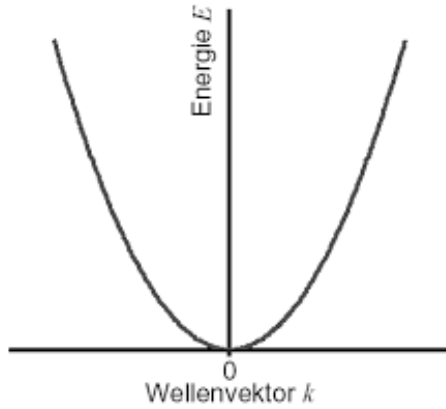
Elle provient de la divergence à $q=0$ de $TF(1/r) \propto 1/q^2$

mais le potentiel d'interaction est en fait **écranté**
(par la présence des ions et des autres électrons)

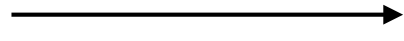
le potentiel est alors de la forme $e^{-k_0 r}/r$ et sa TF $\propto \frac{1}{q^2 + k_0^2}$

: la divergence en $q=0$ est levée, $2\pi/k_0 =$ longueur d'onde de Thomas-Fermi : $k_0^2 = e^2 g(\epsilon_F)/\epsilon_0$

électrons libres

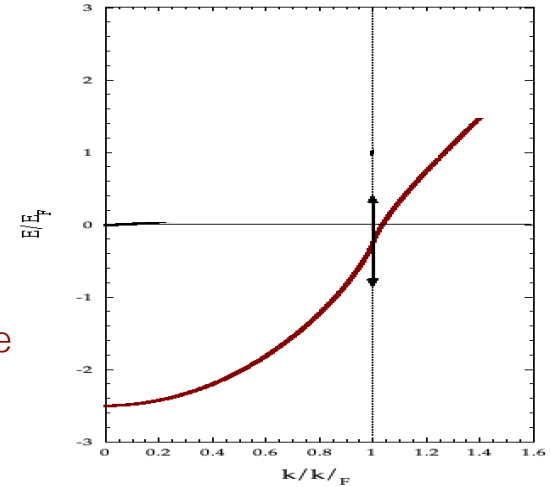


densité **uniforme** de charges
(jellium) : pas de périodicité
(donc pas de bandes)



$$\varphi_k(r) = e^{ikr}$$

seul le terme **d'échange** contribue



$$U_{e\text{-ions}} = \sum U_K e^{iKr}$$

potentiel **périodique**
pas de corrélations

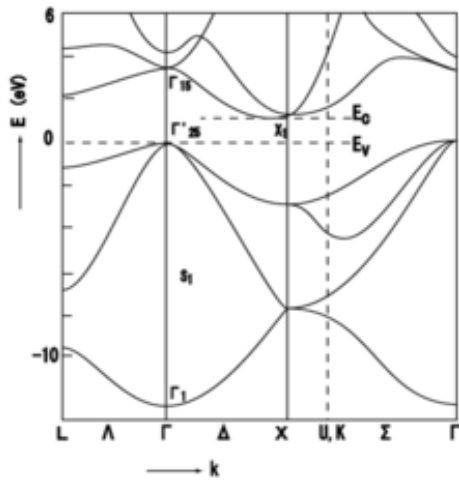


états de Bloch

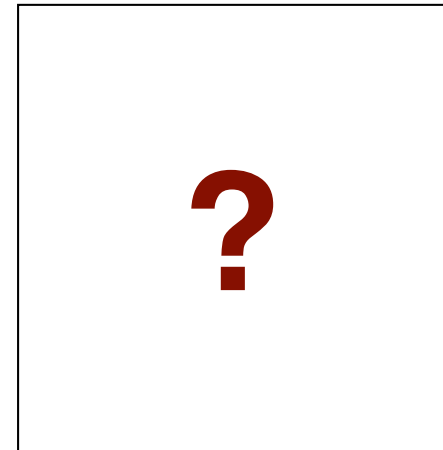
$$\varphi_k(r) = u_k(r) e^{ikr}$$

structure de bandes

potentiel **périodique**



corrélations



dans le cadre d'un modèle de liaisons fortes

il est plus pertinent de prendre les orbitales atomiques comme base et on peut montrer que le terme d'échange décroît dans ce cas beaucoup plus rapidement avec r que l'interaction directe et on peut écrire (par exemple) :

$$H = t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}$$

↓

on passe de j à i
(premier voisins)

↓

intégrale de saut
(= la structure de bande)

↓

occupation du site i par
2 électrons de spin opposé

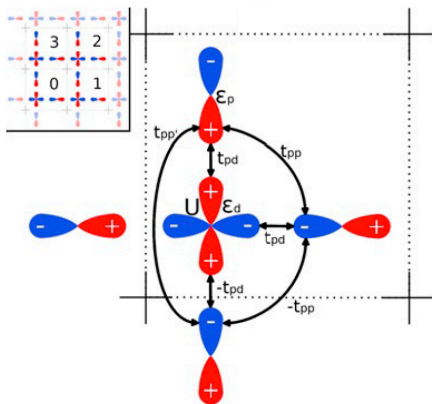
↓

Répulsion Coulombienne directe (Hartree : $\lambda = \lambda' = i$)

Hamiltonien de Hubbard

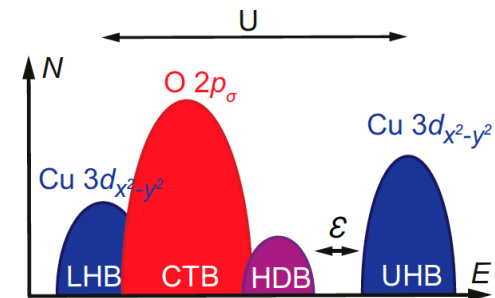
Une solution numérique a été récemment (2022) obtenue pour... **3 orbitales** :

$\{\alpha, \beta\} = \{\text{Cu}d, \text{O}p_x \text{ et } \text{O}p_y\}$ et i, j sont les noeuds de la maille **CuO₂**



$$H = \sum_{ij\alpha\beta\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

donnant des résultats encourageants pour la compréhension des supraconducteurs à haute température critique



Vous verrez (« états quantiques de la matière ») que l'interaction électrostatique peut être écrite sous la forme d'un Hamiltonien de spin (avec $J = 4t^2/U$) : $\sum J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ (Heisenberg) dont la résolution est (généralement) loin d'être triviale pour $J > 0$.

Ici on se limitera à remarquer que pour ce faire on peut être amené à définir des opérateurs de création d'une **particule spin up** au point i ($f_{i\uparrow}^+$).

Cette *quasi-particule* « exotique » (qui ne porte pas charge* !) est appelée SPINON et on peut alors ré-écrire les opérateurs de spin (par exemple) : $2S_i^z = f_{i\uparrow}^+ f_{i\uparrow} - f_{i\downarrow}^+ f_{i\downarrow}$

Etonnement l'opérateur f_i peut être fermionique (on parle de fermions d'Abrikosov) **ou**** bosonique (on parle de bosons de Schwinger).

Et en **champ moyen** l'opérateur d'Heisenberg peut se mettre sous la forme :

$$H_{MF} = \sum_{\langle i,j \rangle} \chi_{ij} (f_{i\downarrow}^+ f_{j\downarrow} + f_{i\uparrow}^+ f_{j\uparrow}) + \eta_{ij} (f_{i\uparrow} f_{j\downarrow} - f_{i\downarrow} f_{j\uparrow}) + cc$$

terme de saut des spinons

terme de couplage des spinons

Les excitations (retournement d'un spin) peuvent alors conduire à l'existence de spinons qui pourront se « découpler » et se déplacer indépendamment dans la chaîne...

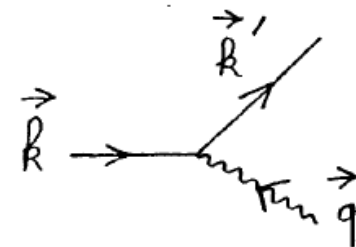
* des excitations de charge sans spin (holon) peuvent également exister.

** en respectant dans les deux cas les règles de commutation des opérateurs moments cinétiques

Chap.5

Couplage électron-phonon

On cherche à déterminer l'Hamiltonien décrivant le phénomène de **diffusion** d'un électron avec annihilation (ou la création) d'un phonon.



On note $\nu_{\vec{q}}$ le nombre initial de phonon de vecteur d'onde \vec{q}

$$U_{e-ph} = \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \underbrace{\langle \vec{k}', \nu_q - 1 | V_{e-ions} | \vec{k}, \nu_q \rangle}_{\mathbf{W}} c_{k'}^\dagger c_k \frac{1}{\sqrt{\nu_q}} a_q \quad \leftarrow \text{norme}$$

où on a utilisé la notation a pour l'opérateur annihilation des bosons et $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$
(à un vecteur du réseau réciproque près, voir plus loin)

$$\text{et } V_{e-ions} = \sum_n u(r - R_n) = \sum_n [u(r - R_n^0) - \underbrace{(R_n - R_n^0)}_{\text{vecteur déplacement } \vec{u}_n (= \text{phonon})} \nabla (u(r - R_n^0)) + \dots]$$

↓ position d'équilibre des ions ↓

$$\text{et } \langle \vec{k}', \nu_q - 1 | u(\vec{r} - \vec{R}_m^{(0)}) | \vec{k}, \nu_q \rangle = \langle \vec{k}' | u(\vec{r} - \vec{R}_m^{(0)}) | \vec{k} \rangle \underbrace{\langle \nu_q - 1 | \nu_q \rangle}_{= 0}$$

en séparant les intégrales sur les électrons et les phonons

$$\text{et en se rappelant que } a_q^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \text{ et } a_q = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \text{ avec } \lambda_q = \frac{M\omega(q)}{\hbar} \text{ et } \xi = \sqrt{\lambda(q)} x \quad \uparrow$$

déplacement

$\vec{e}_{q'}$ polarisation (vecteur unitaire = direction du déplacement)

on obtient la vecteur déplacement ($\equiv x$) :
$$\vec{u}_n = \sqrt{\frac{\hbar}{2M}} \sum_{\vec{q}' \in \text{PZB}} \frac{\vec{e}_{q'}}{\sqrt{\omega(q')}} (a_{q'}^\dagger e^{-i\vec{q}' \cdot \vec{R}_n^0} + a_{q'} e^{i\vec{q}' \cdot \vec{R}_n^0})$$

↑
↓

première zone de Brillouin phase

le déplacement d'un ion n est la superposition de tous les phonons

et comme : $\langle \nu_{\vec{q}} - 1 | a_{\vec{q}'}^\dagger | \nu_{\vec{q}} \rangle = 0, \forall \vec{q}'$, et $\langle \nu_{\vec{q}} - 1 | a_{\vec{q}} | \nu_{\vec{q}} \rangle = \delta_{\vec{q}', \vec{q}} \sqrt{\nu_{\vec{q}}}$

il nous reste : $\langle \nu_q - 1 | \vec{u}_n | \nu_q \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2M}} \frac{\vec{e}_q}{\sqrt{\omega(q)}} \sqrt{\nu_q} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n^0}$

donc :
$$W = - \sqrt{\frac{\hbar \nu_q}{2M \omega(q)}} \vec{e}_q \cdot \sum_n \langle \vec{k}' | \vec{\nabla} U(\vec{r} - \vec{R}_n^0) | \vec{k} \rangle e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n^0}$$

et finalement pour des ondes planes

$$\langle \vec{k}' | \nabla U(\vec{\pi} - \vec{R}_m^{(0)}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{\pi} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{\pi}} \nabla U(\vec{\pi} - \vec{R}_m^{(0)})$$

on a :
$$\langle \vec{k}' | \nabla U(\vec{\pi} - \vec{R}_m^{(0)}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_m^{(0)}} \int_{\Omega} d\vec{\pi}' e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{\pi}'} \nabla U(\vec{\pi}')$$

et après une intégration par parties, en tenant compte du fait que $U \rightarrow 0$ pour $\vec{r} \rightarrow \infty$

$$\langle \vec{k}' | \nabla U(\vec{r} - \vec{R}_m^{(0)}) | \vec{k} \rangle = -\frac{i}{\Omega} (\vec{k} - \vec{k}') e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_m^{(0)}} \int_{\Omega} U(\vec{r}') e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}'} d^3 r'$$

soit en introduisant la transformée de Fourier : $\tilde{U}(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega} \int U(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 r$

$$W = i \sqrt{\frac{\hbar \nu_q}{2M\omega(q)}} \vec{e}_q \cdot (\vec{k} - \vec{k}') \tilde{U}(\vec{k} - \vec{k}') \sum_n e^{i(\vec{q} + \vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_n^0}$$

facteur de structure du réseau de Bravais

=1 si $\vec{q} + \vec{k} - \vec{k}' = \vec{K}$ (noeud du réseau réciproque), 0 sinon

et $\vec{k}, \vec{k}' \in$ première zone de Brillouin

et donc on obtient finalement

$$U_{e-ph} = i \sqrt{\frac{\hbar}{2M}} \sum_{\vec{k}, \vec{k}' \in \text{PZB}, \vec{K}} \vec{e}_q \cdot (\vec{k} - \vec{k}') \tilde{U}(\vec{k} - \vec{k}') \frac{1}{\sqrt{\omega(q)}} c_{k'}^\dagger c_k a_q = \sum_{\vec{k}, \vec{k}' \in \text{PZB}, \vec{K}} g_q c_{k'}^\dagger c_k a_q$$

$$\vec{q} + \vec{k} - \vec{k}' = \vec{K}$$

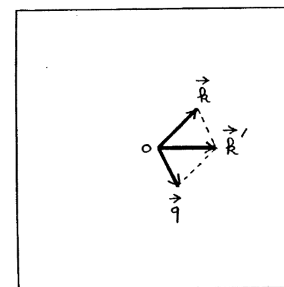
et il faut également prendre en compte le processus faisant intervenir

la **création** d'un phonon, soit finalement

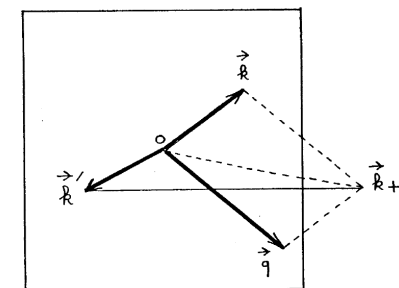
$$U_{e-ph} = i\sqrt{\frac{\hbar}{2M}} \sum_{\vec{k}, \vec{k}' \in \text{PZB}, \vec{K}} \vec{e}_q \cdot (\vec{k} - \vec{k}') \tilde{U}(\vec{k} - \vec{k}') \frac{c_k^\dagger c_{k'} (a_q + a_{-q}^\dagger)}{\sqrt{\omega(q)}}$$

$$\vec{q} + \vec{k} - \vec{k}' = \vec{K}$$

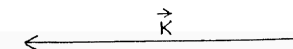
Remarque 1 : $\vec{e}_q \cdot \vec{q} = 0$ pour les modes **transverses** qui ne donnent donc lieu à un couplage e-phonon que pour les processus dit **umklapp** pour lesquels $\vec{K} \neq \vec{0}$



Première zone de Brillouin



Première zone de Brillouin



$$H = \underbrace{\sum_{k,\sigma} \epsilon(k) c_{k,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma}}_{\text{Hamiltonien à 1 corps (structure électronique)}} + \underbrace{\sum_q \hbar\omega_q b_q^\dagger b_q}_{\text{phonons}}$$

Hamiltonien à 1 corps
(structure électronique)

phonons

$$\sum_{k,q,\sigma} g(k, q) \left[\underbrace{c_{k+q,\sigma}^\dagger b_q c_{k,\sigma}}_{\text{diffusion e-phonon (annihilation)}} + \underbrace{c_{k-q,\sigma}^\dagger b_q^\dagger c_{k,\sigma}}_{\text{diffusion e-phonon (création)}} \right]$$

diffusion e-phonon
(annihilation)

diffusion e-phonon
(création)

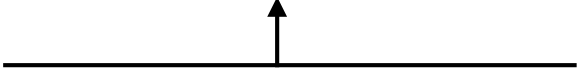
Hamiltonien de Frohlich

Remarque 2 : L'interaction électron-phonon est un processus essentiel intervenant dans la résistivité (en plus de l'interaction avec les défauts, voir transport).

Il sera important de calculer la probabilité de transition de l'état \vec{k} à l'état $\vec{k} + \vec{q}$

Celle-ci est donnée par **la règle d'or de Fermi** :

$$P_{\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{q}}^{\text{annihilation}} = \frac{2\pi t}{\hbar} g_q^2 (1 - f_{k+q}) f_k \nu_q \delta(E(\vec{k} + \vec{q}) - E(\vec{k}) - \hbar\omega(\vec{q}))$$


 conservation de l'énergie = diffusion élastique

et de même : $P_{\vec{k} \rightarrow \vec{k} - \vec{q}}^{\text{creation}} = \frac{2\pi t}{\hbar} g_q^2 f_k (1 - f_{k-q}) (\nu_q + 1) \delta(E(\vec{k} - \vec{q}) - E(\vec{k}) + \hbar\omega(\vec{q}))$

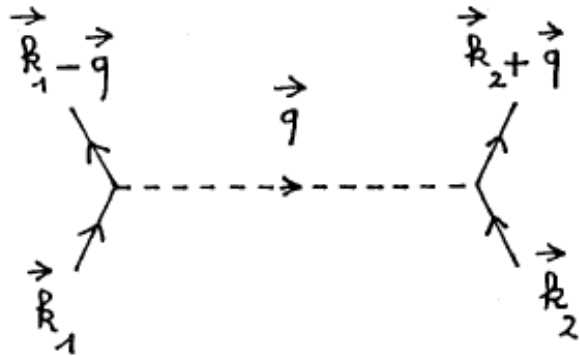
a T=0 $\nu_q = 0$ donc $P_{\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{q}}^{\text{annihilation}} = 0$

et $P_{\vec{k} \rightarrow \vec{k} - \vec{q}}^{\text{creation}}$ est **également nul** à T=0 car tous les états sont occupés pour

$E < E_F$ et $E(\vec{k} - \vec{q}) = E(\vec{k}) - \hbar\omega(\vec{q}) < E(\vec{k})$ donc $f_{k-q} = 1$

et $P_{\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{q}} = 0$ pour T=0

Interactions electron-electron



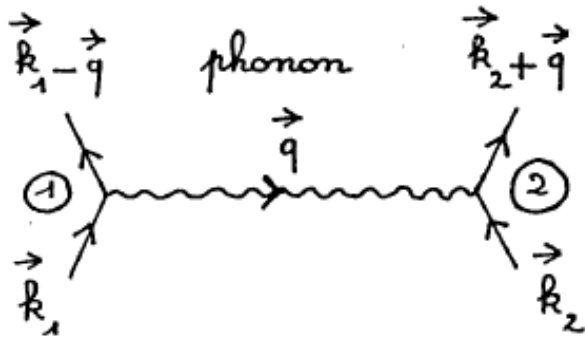
répulsion Coulombienne **directe** (sans phonon)

On a vu que

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2, q} V_{k_1 k_2 q} c_{\sigma, k_1 - q}^\dagger c_{\sigma', k_2 + q}^\dagger c_{\sigma', k_2} c_{\sigma, k_1}$$

$$\text{et } \langle \vec{k}_2 + \vec{q}, \vec{k}_1 - \vec{q} | \frac{e^{i2}}{|\vec{n} - \vec{n}'|} | \vec{k}_1, \vec{k}_2 \rangle = \frac{e^2}{\epsilon_0 \Omega q^2} > 0$$

(pour des ondes planes)



et avec échange d'un phonon (**virtuel**)

On conserve la forme

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2, q} V_{k_1 k_2 q} c_{\sigma, k_1 - q}^\dagger c_{\sigma', k_2 + q}^\dagger c_{\sigma', k_2} c_{\sigma, k_1}$$

puisque

$$|f\rangle = |\vec{k}_1 - \vec{q}, \vec{k}_2 + \vec{q}, 0_{\vec{q}}\rangle$$

$$|i\rangle = |\vec{k}_1, \vec{k}_2, 0_{\vec{q}}\rangle$$

pas de phonons

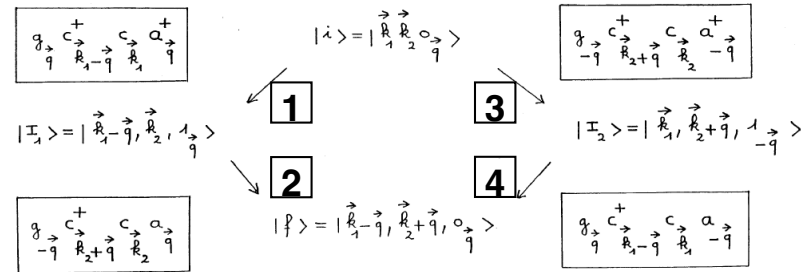
mais le calcul de l'élément de matrice se fait « en deux temps »

$$\textcircled{1} g_{\vec{q}} c_{\vec{k}_1 - \vec{q}}^+ c_{\vec{k}_1} a_{\vec{q}}^+, \textcircled{2} g_{-\vec{q}} c_{\vec{k}_2 + \vec{q}}^+ c_{\vec{k}_2} a_{\vec{q}}$$

et au premier ordre en perturbation : $\langle H_{\text{el-ph}} \rangle = 0$

$$\text{car } \langle 0_{\vec{q}} | a_{\vec{q}}^+ | 0_{\vec{q}} \rangle = \langle 0_{\vec{q}} | a_{\vec{q}} | 0_{\vec{q}} \rangle = 0$$

et au second ordre en perturbation



$$\langle H_{\text{el-ph-el}}^{(2)} \rangle = \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \sum_{\vec{q}} (2 \sum_{\vec{q}} |g_{\vec{q}}|^2 \left\{ \frac{1}{E(k_1) - (E(k_1 - q) + \hbar\omega(q))} + \frac{1}{E(k_2) - (E(k_2 + q) + \hbar\omega(-q))} \right\})$$

et en utilisant la conservation de l'énergie $E(k_1) + E(k_2) = E(k_1 - q) + E(k_2 + q)$

$$H_{\text{el-ph-el}}^{(2)} = \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \sum_{\vec{q}} \frac{4|g_q|^2 \hbar \omega(q)}{(\Delta E)^2 - (\hbar \omega(q))^2} c_{k_1-q}^\dagger c_{k_2+q}^\dagger c_{k_2} c_{k_1}$$

où on a écrit $E(k_1) - E(k_1 - q) = E(k_2 + q) - E(k_2) = \Delta E$

et pour les supraconducteurs $\vec{k}_2 = -\vec{k}_1 \in SF$ et $\Delta E \sim 0$

et en prenant $\hbar \omega(q) \sim \hbar \omega_D$ on obtient

$$H_{\text{el-ph-el}}^{(2)} \approx - \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \frac{4|g_q|^2}{\hbar \omega_D} c_{k-q}^\dagger c_{-k+q}^\dagger c_{-k} c_k$$

négatif : l'interaction est ATTRACTIVE

$$g_q = i \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega(q)}} \vec{e}_q \cdot \vec{q} \tilde{U}(\vec{q}) \text{ avec } \tilde{U} = -\frac{Ze^2}{\epsilon_0 \Omega q^2} \text{ pour un potentiel en } 1/r$$

et $\vec{e}_q \cdot \vec{q} = q$ pour des modes longitudinaux,

$$\text{soit finalement : } |g_q|^2 = \left(\frac{Ze^2}{\epsilon_0 \Omega q} \right)^2 \frac{\hbar}{2M\omega(q)}$$

interaction Coulombienne
médiée par les phonons

« fréquence plasma » des ions



$$H_{\text{el-ph-el}}(q, \omega) = \sum_{k,q} \boxed{\frac{e^2}{\epsilon_0 \Omega q^2}} \times \boxed{\left[-\frac{2(Ze)^2 / \epsilon_0 \Omega M}{\omega(q)^2} \right]} c_{k-q}^\dagger c_{-k+q}^\dagger c_{-k} c_k$$

↓
 répulsion Coulombienne

↓
 constante diélectrique relative **négative**
 = « **super-écranage** »
 ⇒ supraconductivité

$$\sim \sum_{k,q} -\frac{e^2}{\epsilon_0 \Omega q^2} \times \left[\frac{\omega_P}{\omega_D} \right]^2 c_{k-q}^\dagger c_{-k+q}^\dagger c_{-k} c_k = \sum_{k,q} V_{k,q} c_{k-q}^\dagger c_{-k+q}^\dagger c_{-k} c_k$$

$V_{k,q} < 0$ **Hamiltonien BCS voir TD**

Remarque : la valeur de q est ici *peu pertinente* (même si en fait le couplage varie d'un q à

l'autre). Il existe une seconde option : $k_2 = k_1 - q$ qui consiste à « échanger » les deux électrons. Cette situation est particulièrement intéressante s'il existe des grande partie de la SF en regard (= nesting). C'est le cas des composés 1D pour lesquels toutes les électrons se couplent via **un seul phonon** $q = 2k_F$ pour former une **onde de densité de charge** ($\omega(q) \rightarrow 0$)