

# Cours de Problème à N corps

Master I Physique Théorique

**Nadjib BAADJI**

# Problème à N corps

Nadjib Baadji

25/07/2013

---

*The vain effrontery of understanding every thing can only be due to not understanding anything, because if one has experienced for only one time the full understanding of one thing only and has enjoyed the pleasure of the knowledge, he would know how big is the universe of things which he does not understand.*

Galileo Galilei

From "Dialogo Sopra i due Massimi Sistemi del Mondo"

# Contents

<b>1</b>	<b>Problème a N corps et deuxième Quantification</b>	<b>2</b>
1.1	Première et deuxième Quantification . . . . .	2
1.1.1	Première quantification, systèmes à une particule . . . . .	4
1.2	Première quantification, système à plusieurs particules . . . . .	6
1.3	Symétrie par permutation et indiscernabilité . . . . .	6
1.3.1	Les états à une particule comme états de base . . . . .	8
1.3.2	Les opérateurs de première quantification . . . . .	10
1.4	La seconde quantification, les concepts de base . . . . .	11
1.4.1	La représentation des nombres d'occupation . . . . .	12
1.4.2	Les opérateurs de création et d'annihilation bosoniques . . . . .	13
1.4.3	Les opérateurs de création et d'annihilation Fermioniques . . . . .	15
1.4.4	La forme générale des opérateurs dans la seconde quantification . . . . .	16
1.4.5	Changement de base dans la seconde quantification . . . . .	17
1.4.6	Opérateurs de champs quantiques et leurs transformées de Fourier . . . . .	18
1.5	La seconde quantification, des opérateurs spécifiques . . . . .	20
1.5.1	L'oscillateur harmonique dans la seconde quantification . . . . .	20
1.5.2	Le champ électromagnétique dans la seconde quantification . . . . .	21
1.6	Matrices densité réduites . . . . .	21
1.7	Gaz d'électrons libres . . . . .	23
1.7.1	Densité d'états (DOS) . . . . .	24
<b>2</b>	<b>Théories de champ moyen</b>	<b>27</b>
2.1	Approximation Hartree-Fock: Approche traditionnelle . . . . .	27
2.1.1	Application au gaz d'électrons homogène . . . . .	31
2.2	Théorie de la fonctionnelle de densité . . . . .	37
2.2.1	Approximation de Thomas-Fermi . . . . .	38
2.3	Théorie de Hohenberg-Kohn-Sham . . . . .	40
2.4	Equations de Kohn et Sham . . . . .	41
2.5	Approximation de la densité locale (LDA) . . . . .	43

<b>3</b>	<b>La Fonction de Green</b>	<b>45</b>
3.1	Représentation d'interaction . . . . .	45
3.1.1	Représentation de Schrödinger . . . . .	45
3.1.2	Représentation de Heisenberg . . . . .	46
3.1.3	Représentation d'interaction . . . . .	46
3.2	Matrice <b>S</b> . . . . .	48
3.3	Fonction d'onde initiale . . . . .	49
3.4	Fonction de Green à température nulle . . . . .	50
3.4.1	Fonction de Green ( $\mathbf{G}_0$ ) pour une bande vide . . . . .	52
3.4.2	Fonction de Green ( $\mathbf{G}_0$ ) pour un gaz d'électrons dégénéré . . . . .	53
3.5	Fonction de Green phononique . . . . .	55
3.5.1	La Fonction de Green phononique non-perturbée . . . . .	56
3.6	Théorème de Wick . . . . .	57
3.6.1	Application aux interactions électron-phonon . . . . .	60
3.7	Diagrammes de Feynman . . . . .	62
3.8	Graphes de la polarisation du vide . . . . .	64
3.9	Equation de Dyson . . . . .	65
3.10	Fonction de Green dans la représentation position . . . . .	68
	<b>Bibliographie</b>	<b>69</b>

# Chapter 1

## Problème a N corps et deuxième Quantification

### 1.1 Première et deuxième Quantification

La théorie quantique est la théorie la plus complète microscopique que nous avons aujourd'hui décrivant la physique de l'énergie et de la matière. Elle a été appliquée avec succès pour expliquer des phénomènes allant de plusieurs ordres de grandeur, de l'étude des particules élémentaires à l'échelle sous-nucléonique à l'étude des étoiles à neutrons et d'autres objets astrophysiques à l'échelle cosmologique. Seule l'inclusion de la gravitation se distingue comme un problème non résolu dans la théorie quantique fondamentale. Historiquement, la physique quantique a abordé seulement la quantification du mouvement des particules quittant le champ électromagnétique classique, d'où le nom de la mécanique quantique (Heisenberg, Schrödinger, et Dirac 1925-26). Plus tard aussi le champ électromagnétique a été quantifiée (Dirac, 1927), et même les particules elles-mêmes se sont représentés par des champs quantifiés (Jordan et Wigner, 1928), ce qui entraîne le développement de l'électrodynamique quantique (QED) et la théorie quantique des champs (QFT) en général . Par convention, la forme originale de la mécanique quantique est notée première quantification, alors que la théorie quantique des champs est formulé dans la langue de la seconde quantification.

Indépendamment de la représentation, que ce soit la première ou la seconde quantification, certains concepts de base sont toujours présents dans la formulation de la théorie quantique. Le point de départ est la notion d'états quantiques et les observables du système étudié. Théorie quantique postule que tous les états quantiques sont représentés par des vecteurs d'état dans un espace de Hilbert, et que toutes les observables sont représentées par

des opérateurs hermitiens agissant sur cet espace. Vecteurs d'état parallèles représentent le même état physique, et par conséquence on traite principalement des vecteurs d'état normalisés. Tout opérateur hermitien donné  $A$  a un nombre d'états propres  $|\psi_\alpha\rangle$  que jusqu'à un facteur d'échelle  $\alpha$  réel est invariant par l'action de l'opérateur,  $A|\psi_\alpha\rangle = \alpha|\psi_\alpha\rangle$ . Les facteurs d'échelle sont indiquées les valeurs propres de l'opérateur.

Il s'agit d'un théorème fondamental de la théorie de l'espace de Hilbert que l'ensemble de tous les vecteurs propres d'un opérateur hermitien quelconque constituent une base complète de l'espace de Hilbert. En général, les états propres  $|\psi_\alpha\rangle$  et  $|\phi_\beta\rangle$  de deux différents opérateurs hermitiens  $A$  et  $B$  ne sont pas les mêmes. Par mesure de type  $B$  de l'état quantique peut être préparé dans un état propre  $\phi_\beta$  de l'opérateur  $B$ . Cet état peut aussi être exprimée comme une superposition d'états propres  $\psi_\alpha$  de l'opérateur  $A$  comme  $|\phi_\beta\rangle = \sum_\alpha C_{\alpha\beta}|\psi_\alpha\rangle$ . Si, dans cet état, on mesure la variable dynamique associée à l'opérateur  $A$ , on ne peut en général prévoir l'issue avec certitude. Il est seulement décrit en termes probabilistes. La probabilité d'avoir tout donné  $\psi_\alpha\rangle$  que le résultat est donné par le carré absolu du coefficient de développement associé  $|C_{\alpha\beta}|^2$ . Cet élément, non causale de la théorie quantique est également connu comme l'effondrement de la fonction d'onde. Cependant, entre les événements d'effondrement, l'évolution temporelle des états quantiques est parfaitement déterministe. L'évolution temporelle du vecteur d'état  $|\psi(t)\rangle$  est régi par l'opérateur central dans la mécanique quantique, l'Hamiltonien  $H$  (l'opérateur associé à l'énergie totale du système), par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle \quad (1.1)$$

Chaque vecteur d'état  $|\psi\rangle$  est associée à un vecteur d'état adjoint ( $|\psi\rangle$ ) $^\dagger = \langle\psi|$ . On peut former des produits intérieurs,  $\langle\psi|\phi\rangle$  entre adjoint de l'état  $|\psi\rangle$  *bra* et l'état *ket*  $|\phi\rangle$ , et utiliser la terminologie géométrique, par exemple, la norme au carré de  $|\psi\rangle$  est donnée par  $\langle\psi|\psi\rangle$ , et  $|\psi\rangle$  et  $|\phi\rangle$  sont dits orthogonaux si  $\langle\psi|\phi\rangle = 0$ . Si  $\{|\psi_\alpha\rangle\}$  est une base orthonormée de l'espace de Hilbert, alors les coefficients de développement  $C_{\alpha\beta}$  mentionnée ci-dessus sont obtenus en faisant le produit scalaire:  $C_{\alpha\beta} = \langle\psi_\alpha|\phi_\beta\rangle$ . Un autre lien entre l'espace direct de Hilbert et son adjoint est donné par la relation  $\langle\psi|\phi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle^*$ , ce qui conduit également à la définition des opérateurs adjoints. Pour un opérateur donné  $A$  un opérateur adjoint  $A^\dagger$  est définie en exigeant  $\langle\phi|A^\dagger|\psi\rangle = \langle\phi|A|\psi\rangle^*$  pour tout  $|\psi\rangle$  et  $|\phi\rangle$ . Dans ce chapitre, nous allons examiner brièvement la première quantification standard pour des systèmes d'une et de plusieurs particules.

### 1.1.1 Première quantification, systèmes à une particule

Par souci de simplicité on considère une particule non-relativiste, disons un électron avec une charge  $-e$ , se déplaçant dans un champ électromagnétique externe décrit par le potentiel scalaire  $\varphi(r, t)$  et le potentiel vectoriel  $\mathbf{A}(t, r)$ . L'hamiltonien correspondant est

$$H = \frac{1}{2m} \left( -i\hbar\vec{\nabla} + e\mathbf{A} \right)^2 - e\varphi(r, t) \quad (1.2)$$

Un état propre décrivant un électron libre de spin-up voyageant à l'intérieur d'une boîte de volume  $v$  peut s'écrire comme un produit d'une onde plane et un spineur spin-up. En utilisant la notation de Dirac le ket d'état peut être écrit comme  $|\psi_{k,\uparrow}\rangle = |k, \uparrow\rangle$ , où l'on se contente d'énumérer les numéros quantiques dans le ket. La fonction d'état (noté aussi la fonction d'onde) et le ket sont liés par

$$\psi_{k\sigma}(r) = \langle r | k, \sigma \rangle = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{ik \cdot r} \chi_\sigma \quad (1.3)$$

c'est à dire par le produit intérieur du bra position  $\langle r |$  avec le ket état. La représentation onde plane  $|k, \sigma\rangle$  n'est pas toujours un bon point de départ pour les calculs. Par exemple, en physique atomique, où les électrons orbitent autour d'un noyau en forme d'une charge positive ponctuelle, les états propres hydrogénoïdes  $|n, l, m, \sigma\rangle$  sont beaucoup plus utiles. Rappelons que

$$\langle r | n, l, m, \sigma \rangle = R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) \chi_\sigma \quad \text{orbitales d'hydrogène} \quad (1.4)$$

où  $R_{nl}(r)$  est une fonction radiale avec  $n - l$  noeuds, tandis que  $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  est un harmonique sphérique, représentant le moment cinétique  $l$  avec la composante par rapport à l'axe  $z$ . Un troisième exemple est un électron se déplaçant dans un champ magnétique constant  $\vec{B} = B\vec{e}_z$ , qui, dans la jauge de Landau  $\mathbf{A} = xB\vec{e}_y$  conduit à aux états propres de Landau  $|n, k_y, k_z, \sigma\rangle$ , où  $n$  est un nombre entier,  $k_y$  ( $k_z$ ) est  $y$  ( $z$ ) composante de  $\vec{k}$ ,  $\sigma$  étant la variable de spin. Rappelons que

$$\langle r | n, k_y, k_z, \sigma \rangle = H_n(x/l - k_y l) e^{-\frac{1}{2}(x/l - k_y l)^2} \frac{1}{L_y L_z} e^{i(k_y y + k_z z)} \chi_\sigma \quad (1.5)$$

où  $l = \sqrt{\hbar/eB}$  est la longueur magnétique et  $H_n$  est le polynôme de Hermite d'ordre  $n$  normalisée associée au potentiel d'oscillateur harmonique induite par le champ magnétique.

En général, un ensemble complet de nombres quantiques est notée  $\nu$ . Les trois exemples donnés ci-dessus correspondent à  $\nu = (k_x, k_y, k_z, \sigma)$ ,  $\nu = (n, l, m, \sigma)$ , et  $\nu = (n, k_y, k_z, \sigma)$  chacune produisant une fonction d'état du forme  $\psi_\nu(r) = \langle r | \nu \rangle$ . Le fait qu'une base soit complète ainsi que la normalisation des vecteurs d'état jouent un rôle central dans la théorie quantique. Grosso modo la condition de normalisation signifie que l'unité avec la probabilité d'une particule dans un état quantique donné  $\psi_n u(r)$  doit être quelque part dans l'espace:  $\int dr |\psi_n u(r)|^2 = 1$ , ou dans la notation de Dirac:  $1 = \int dr \langle \nu | r \rangle \langle r | \nu \rangle = \langle \nu | \nu \rangle$  ( $\int dr |r \rangle \langle r|$ )  $|\nu \rangle$ . Nous en concluons

$$\int dr |r \rangle \langle r| = 1 \quad (1.6)$$

De même, un ensemble des états de base  $|\psi_\nu \rangle$  est complet signifie que si une particule est dans un état  $\psi(r)$ , il doit être trouvé avec unité de probabilité dans les orbitales de l'ensemble de base:  $\sum_\nu |\langle \nu | \psi \rangle|^2 = 1$ .

Encore une fois en utilisant la notation de Dirac, nous trouvons

$$1 = \sum_\nu \langle \nu | \psi \rangle \langle \psi | \nu \rangle = \langle \psi | \left( \sum_\nu |\nu \rangle \langle \nu| \right) | \psi \rangle$$

, et nous concluons

$$\sum_\nu |\nu \rangle \langle \nu| = 1 \quad (1.7)$$

Nous utilisons souvent les équations de fermeture (1,7). Un exemple simple est l'expansion d'une fonction d'état dans une base donnée:  $\psi(r) = \langle r | \psi \rangle = \sum_\nu \langle r | \nu \rangle \langle \nu | \psi \rangle$ , qui peut être exprimée par

$$\psi(r) = \sum_\nu \psi_\nu(r) \int dr' \psi_\nu^*(r') \psi(r') \quad (1.8)$$

Il est à noter que l'indice quantique  $\nu$  peut contenir à la fois nombres quantiques discrets et continus. Dans ce cas, le symbole  $\nu$  doit être interprété comme une combinaison de sommations et des intégrations. Par exemple, dans le cas de l'équation. (1,5) avec les orbitales Landau dans une boîte avec des longueurs de côté  $L_x, L_y, L_z$  et, nous avons

$$\sum_\nu = \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L_y}{2\pi} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L_z}{2\pi} dk_z \quad (1.9)$$

Dans la formulation mathématique de la théorie quantique nous rencontrons souvent les fonctions spéciales suivantes. La fonction delta de Kronecker  $\delta_{n,k}$  pour les variables discrètes,

$$\delta_{n,k} = 0 \text{ si } n \neq k \quad \delta_{n,k} = 1 \text{ si } n = k \quad (1.10)$$

la fonction delta de Dirac  $\delta(r)$  pour les variables continues,

$$\delta(r) = 0 \text{ si } r \neq 0 \quad \text{alors que } \int dr \delta(r) = 1 \quad (1.11)$$

et la fonction échelon (Heaviside)  $\vartheta(x)$  pour les variables continues,

$$\vartheta(x) = 1 \text{ si } x > 0 \quad \vartheta(x) = 0 \text{ si } x < 0 \quad (1.12)$$

## 1.2 Première quantification, système à plusieurs particules

On s'intéresse maintenant aux systèmes à N particules, à savoir un système contenant N particules identiques, par exemple, les électrons, trois hypothèses supplémentaires sont ajoutées aux hypothèses de base définissant la théorie quantique. La première hypothèse est l'extension naturel de la fonction d'état à une particule  $\psi(r)$ , qui (en négligeant le degré de liberté de spin pour le moment) est une fonction d'onde complexe dans l'espace à 3 dimensions, à une fonction d'état à N particules  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ , qui est une fonction complexe dans l'espace de configuration  $3N$  dimensions. Comme pour une particule de cette fonction d'état de N-particules est interprétée comme l'amplitude de probabilité de telle sorte que son carré absolu est liée à une probabilité:

$$|\Psi(r_1, \dots, r_N)|^2 \prod_{j=1}^N dr_j = \left\{ \begin{array}{l} \text{la probabilité de trouver N-particules dans} \\ \text{l'élément de volume } \prod_{j=1}^N dr_j \text{ dans l'espace} \\ \text{à } 3N\text{-dimensions autour de point } (r_1, \dots, r_N) \end{array} \right\} \quad (1.13)$$

## 1.3 Symétrie par permutation et indiscernabilité

Une différence fondamentale entre la mécanique classique et quantique concerne le concept de l'*indiscernabilité* des particules identiques. Dans la mécanique classique chaque particule peut être équipé d'un marqueur d'identification (par exemple une tache de couleur sur une boule de billard) sans influencer

son comportement, et en outre, elle suit sa propre trajectoire continue dans l'espace des phases. Ainsi, en principe, chaque particule dans un groupe de particules identiques peuvent être identifiés. Ce n'est pas le cas en mécanique quantique. Même pas, en principe, est-il possible de marquer une particule sans influencer sur son état physique et, pire encore, si un certain nombre de particules identiques sont portées à la même région de l'espace, leurs fonctions d'onde se propagera rapidement et se chevauchent, ce qui rend impossible de dire lequel des particules est où. La deuxième hypothèse fondamentale pour les systèmes N-particules est donc que des particules identiques, à savoir les particules caractérisées par les mêmes nombres quantiques telles que la masse, la charge et de spin, sont en principe impossibles à distinguer. De l'indiscernabilité des particules en résulte que si deux coordonnées d'une fonction d'état de N-particules sont échangés il en résultate le même état physique et la fonction d'état correspondante ne peut être différents de l'original que par un simples préfacteur  $\lambda$ . Si les deux mêmes coordonnées sont alors intervertis un second temps, nous nous retrouvons exactement la même fonction d'état,

$$\begin{aligned}\Psi(r_1, \dots, r_j \dots, r_k \dots, r_n) &= \lambda \Psi(r_1, \dots, r_k \dots, r_j \dots, r_n) \\ &= \lambda^2 \Psi(r_1, \dots, r_j \dots, r_k \dots, r_n)\end{aligned}$$

et nous concluons que  $\lambda^2 = 1$  ou  $\lambda = \pm 1$ . Seules deux espèces de particules sont donc possibles en physique quantique, les bosons et fermions<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned}\Psi(r_1, \dots, r_j \dots, r_k \dots, r_n) &= \Psi(r_1, \dots, r_k \dots, r_j \dots, r_n) \text{ Bosons} \\ \Psi(r_1, \dots, r_j \dots, r_k \dots, r_n) &= -\Psi(r_1, \dots, r_k \dots, r_j \dots, r_n) \text{ Fermions}\end{aligned}\tag{1.14}$$

L'importance de la prise de l'indiscernabilité des particules dans la physique quantique n'est pas exagérée, et il a été introduit en raison de preuves expérimentales écrasantes. Pour les fermions elle conduit immédiatement au principe d'exclusion de Pauli indiquant que deux fermions ne peuvent pas occuper le même état, parce que si dans l'équation. (1.15) nous laissons  $r_j = r_k$  donc  $\Psi = 0$ . elle explique ainsi le tableau périodique des éléments, et par conséquent le point de départ de notre compréhension de la physique atomique, physique de la matière condensée et de la chimie. Il joue en outre un rôle fondamental dans les études de la nature des étoiles et des

<sup>1</sup>Cette symétrie discrète permutation est toujours obéi. Toutefois, certains quasiparticules en 2D présentent une phase  $e^{i\varphi}$ , une phase dite de Berry, à l'échange adiabatique. Ces particules exotiques sont appelés anyons

processus de diffusion en physique des hautes énergies. Pour les bosons de cette hypothèse est nécessaire pour comprendre la loi du rayonnement de Planck pour le champ électromagnétique, et des phénomènes spectaculaires comme la condensation de Bose-Einstein, superfluidité et le laser.

Le théorème de spin-statistique qui énonce que *les particules qui ont un spin entier sont des bosons et leurs fonctions d'ondes sont symétriques par rapport aux permutations, tandis que les particules ayant un spin demi-entier sont des fermions et possèdent des fonctions d'ondes antisymétriques par échange des coordonnées des particules.*

### 1.3.1 Les états à une particule comme états de base

Nous allons maintenant montrer que les états de base pour le système de N particules peuvent être construit à partir de n'importe quelle base complète et orthonormale  $\{\psi_n u(r)\}$  à une seule particule

$$\sum_{\nu} \psi_{\nu}^*(r) \psi_{\nu}(r') = \delta(r - r') \quad \int dr \psi_{\nu}^*(r) \psi_{\mu}(r) = \delta_{\nu, \mu} \quad (1.15)$$

En partant d'un état à N-particules arbitraire  $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ , on forme la fonction de (N - 1)-particules  $A_{\nu 1}(r_2, \dots, r_N)$  par projection sur l'état de base  $\psi_{\nu 1}(r_1)$  :

$$A_{\nu 1}(r_2, \dots, r_N) = \int dr_1 \psi_{\nu 1}^*(r_1) \Psi(r_1, \dots, r_N) \quad (1.16)$$

Cela peut être inversé en multipliant par  $\psi_{\nu 1}(r)$  et en sommant sur  $\nu 1$ ,

$$\Psi(r, r_2, r_3, \dots, r_N) = \sum_{\nu 1} A_{\nu 1}(r_2, \dots, r_N) \psi_{\nu 1}(r) \quad (1.17)$$

Définissons maintenant  $A_{\nu 1 \nu 2}(r_3, \dots, r_N)$  analogue à  $A_{\nu 1}(r_2, r_3, \dots, r_N)$ :

$$\begin{aligned} A_{\nu 1 \nu 2}(r_3, \dots, r_N) &= \int dr_2 \psi_{\nu 2}^*(r_2) A_{\nu 1}(r_2, r_3, \dots, r_N) \\ &= \int dr_1 dr_2 \psi_{\nu 1}(r_1) \psi_{\nu 2}^*(r_2) \Psi(r_1, \dots, r_N) \end{aligned}$$

Comme avant, nous pouvons inverser cette expression pour donner  $A_{\nu 1}$  en termes de  $A_{\nu 1 \nu 2}$ , qui lors de l'insertion dans l'équation. (1,18) conduit à

$$\Psi(r, r', r_3, \dots, r_N) = \sum_{\nu 1 \nu 2} A_{\nu 1 \nu 2}(r_3, \dots, r_N) \psi_{\nu 1}(r) \psi_{\nu 2}(r') \quad (1.18)$$

Continue pour tous les  $r_N$ , nous nous retrouvons avec

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N} A_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N} \psi_{\nu_1}(r_1) \psi_{\nu_2}(r_2) \cdots \psi_{\nu_N}(r_N) \quad (1.19)$$

où  $A_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N}$  est juste un nombre complexe. Ainsi, toute fonction d'état à  $N$  particules peut être écrite comme une superposition (assez compliqué) linéaire de produits d'états contenant  $N$  facteurs des états de base à une seule particule. Même si le produit obtenu sous une forme  $\prod_j \psi_{\nu_j}(r_j)$  a parfaitement un sens mathématique comme une base valable pour l'espace de Hilbert à  $N$  particules, nous savons de la discussion sur indiscernabilité que physiquement ce n'est pas une base utile puisque les coordonnées doivent apparaître de manière symétrique. Aucune perturbation physique peut jamais briser la symétrie fondamentale du fermion ou boson, elle doit donc être explicitement intégrées dans les états de base. Les exigences de symétrie des équations (1.15) sont dans l'équation. (1.21) caché dans le coefficients  $A_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N}$ . Une base physique significative portant toutes les  $N$  coordonnées également dans les produits  $\psi_{\nu_1}(r_1) \psi_{\nu_2}(r_2) \cdots \psi_{\nu_N}(r_N)$  des fonctions de l'état à une particule est obtenue en appliquant l'opérateur de symétrisation bosonique  $S_+$  ou l'anti-symétrisation fermionique  $S_-$  défini par les *déterminants* et les *permanents* suivants :

$$S_{\pm} \prod_j \psi_{\nu_j}(r_j) = \begin{vmatrix} \psi_{\nu_1}(r_1) & \psi_{\nu_1}(r_2) & \cdots & \psi_{\nu_1}(r_N) \\ \psi_{\nu_2}(r_1) & \psi_{\nu_2}(r_2) & \cdots & \psi_{\nu_2}(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\nu_N}(r_1) & \psi_{\nu_N}(r_2) & \cdots & \psi_{\nu_N}(r_N) \end{vmatrix}_{\pm} \quad (1.20)$$

Le cas de fermions implique déterminants ordinaires, qui sont désignés en physique déterminants de Slater,

$$\begin{vmatrix} \psi_{\nu_1}(r_1) & \psi_{\nu_1}(r_2) & \cdots & \psi_{\nu_1}(r_N) \\ \psi_{\nu_2}(r_1) & \psi_{\nu_2}(r_2) & \cdots & \psi_{\nu_2}(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\nu_N}(r_1) & \psi_{\nu_N}(r_2) & \cdots & \psi_{\nu_N}(r_N) \end{vmatrix}_- = \sum_{\mathbf{p}} \prod_j \psi_{\nu_j}(r_{p(j)}) \text{sign} \mathbf{p} \quad (1.21)$$

tandis que pour les bosons, le permanent

$$\begin{vmatrix} \psi_{\nu_1}(r_1) & \psi_{\nu_1}(r_2) & \cdots & \psi_{\nu_1}(r_N) \\ \psi_{\nu_2}(r_1) & \psi_{\nu_2}(r_2) & \cdots & \psi_{\nu_2}(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\nu_N}(r_1) & \psi_{\nu_N}(r_2) & \cdots & \psi_{\nu_N}(r_N) \end{vmatrix}_+ = \sum_{\mathbf{p}} \prod_j \psi_{\nu_j}(r_{p(j)}) \quad (1.22)$$

$S_N$  est le groupe de  $N!$  permutations sur l'ensemble des  $N$  coordonnées, et  $\text{signp}$ , utilisé dans le déterminant de Slater, est le signe de la permutation  $\mathbf{P}$ . Notez comment dans le cas de fermions  $\nu_j = \nu_k$  conduit à  $\Psi = 0$ , c'est à dire le principe de Pauli. Utilisation de la base symétrisée d'états de l'expansion dans l'équation. (1,21) sera remplacé par l'expression suivante, où l'expansion de nouveaux coefficients  $B_{\nu_1, \nu_2 \dots \nu_N}$  sont complètement symétriques dans leurs indices  $\nu$ ,

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \sum_{\nu_1, \nu_2 \dots \nu_N} B_{\nu_1, \nu_2 \dots \nu_N} S_{\pm} \psi_{\nu_1}(r_1) \psi_{\nu_2}(r_2) \cdots \psi_{\nu_N}(r_N) \quad (1.23)$$

Nous n'avons pas besoin de s'inquiéter à propos de la relation précise entre les deux ensembles de coefficients A et B puisque nous n'allons pas l'utiliser.

### 1.3.2 Les opérateurs de première quantification

Nous passons maintenant à la troisième hypothèse nécessaire pour compléter la théorie quantique des systèmes à N-particules. Il **précise** que les opérateurs à un seul corps (particule) et à plusieurs corps définies pour les états-simples et plusieurs-particules restent inchangés lorsqu'ils agissent sur les états à N-particules. Dans ce cours, nous travaillons uniquement avec des opérateurs à un et à deux corps. Commençons par les opérateurs à un corps définis sur une état à une particule décrits par les coordonnées  $\mathbf{r}_j$ . Un opérateur local à un corps donné  $T_j = T(r_j, \nabla r_j)$ , disons par exemple, l'opérateur énergie cinétique  $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_j}^2$  ou un potentiel externe  $V(r_j)$ , prend la forme suivante dans la représentation  $|\alpha\rangle$  d'un système à une seule particule:

$$\hat{T}_j = \sum_{\alpha, \beta} T_{\alpha, \beta} |\psi_{\alpha}(r_j)\rangle \langle \psi_{\beta}(r_j)| \quad (1.24)$$

ou

$$T_{\alpha, \beta} = \int \psi_{\alpha}^*(r) T(r, \nabla r) \psi_{\beta}(r) dr^3 \quad (1.25)$$

Dans un système de N particules toutes les coordonnées de particules N doit apparaître de façon symétrique, par conséquent, l'opérateur approprié de l'énergie cinétique dans ce cas doit être (symétrique) opérateur d'énergie cinétique totale associée à l'ensemble des coordonnées,

$$\hat{T}_{tot} = \sum_j \hat{T}_j = \sum_j \sum_{\alpha, \beta} T_{\alpha, \beta} |\psi_{\alpha}(r_j)\rangle \langle \psi_{\beta}(r_j)| \quad (1.26)$$

L'action de l'opérateur  $\hat{T}_{tot}$  sur le produit tensoriel des états  $\{|\psi_{\alpha}\rangle\}$

$$\hat{T}_{tot} |\psi_1, \psi_2 \cdots \psi_n\rangle = \sum_j \sum_{\alpha, \beta} T_{\alpha, \beta} \delta_{\beta, i} |\psi_1, \psi_2 \cdots \psi_n\rangle \quad (1.27)$$

Nous passons maintenant à discuter opérateurs symétrique à deux particules  $V_{jk}$ , tels que le interaction coulombienne entre une paire d'électrons  $V(r_j - r_k) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_j - r_k|}$ . Pour un système à deux particule décrite par les coordonnées  $r_j$  et  $r_k$  dans la représentation- $|\alpha\rangle$

$$\hat{V}_{jk} = \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} V_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} |\psi_\alpha(r_j) \psi_\beta(r_k)\rangle \langle \psi_\gamma(r_j) \psi_\delta(r_k)| \quad (1.28)$$

ou

$$V_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} = \int d\mathbf{r}_j d\mathbf{r}_k \psi_\alpha^*(r_j) \psi_\beta^*(r_k) V(r_j, r_k) \psi_\gamma(r_j) \psi_\delta(r_k) \quad (1.29)$$

Dans le système à N-particules, nous devons à nouveau prendre la combinaison symétrique des coordonnées, c'est à dire introduire l'opérateur du total de l'énergie d'interaction  $\hat{V}_{tot}$

$$\hat{V}_{tot} = \sum_{j>k} \hat{V}_{jk} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \hat{V}_{jk} \quad (1.30)$$

$\hat{V}_{tot}$  agit comme suit:

$$\hat{V}_{tot} |\psi_1, \psi_2 \cdots \psi_n\rangle = \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} V_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \delta_{\delta, j} \delta_{\gamma, k} |\psi_1, \psi_2 \cdots \psi_n\rangle \quad (1.31)$$

Un hamiltonien typique pour un système de N particules prend ainsi la forme

$$\hat{H} = \hat{T}_{tot} + \hat{V}_{tot} = \sum_j \hat{T}_j + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \hat{V}_{jk} \quad (1.32)$$

Un exemple concret est l'hamiltonien de l'atome d'hélium, qui sous une forme simple, en négligeant les interactions de spins, peut être considérée comme deux électrons avec des coordonnées  $\mathbf{r} = r_1$  et  $\mathbf{r} = r_2$  orbitent autour d'un noyau de charge  $Z = +2e$  à  $\mathbf{r} = 0$ ,

$$\hat{H} = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_1} \right) + \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|} \quad (1.33)$$

Cet hamiltonien est constitué de quatre opérateurs à un corps et un à deux corps.

## 1.4 La seconde quantification, les concepts de base

La physique de plusieurs-particules est formulé en termes d'une représentation dite *seconde quantification*, également connu sous un nom plus descriptive *la*

*représentation des nombres d'occupation.* Le point de départ de ce formalisme est la notion d'indiscernabilité des particules discutés à la Sec. 2.1 combinée avec l'observation à la Sec. 2.2 que les déterminants ou les permanents des états à une seule particule forment une base de l'espace de Hilbert des états à  $N$  particules. Comme nous le verrons, la théorie quantique peut être formulé en termes de nombres d'occupation de ces états à une particule.

### 1.4.1 La représentation des nombres d'occupation

La première étape dans la définition de la représentation nombre d'occupation est de choisir n'importe quelle base d'états à une particule ordonnée et complète  $\{|\nu_1 \rangle, |\nu_2 \rangle, \dots\}$ , L'ordre étant d'une importance capitale pour les fermions. Il est clair, à partir de la forme  $\pm S_{\pm} \Pi_j \psi_{\nu_j}(r_j)$  des états de base dans l'équation (25), que dans chaque terme seulement les états occupés à une particule  $|\nu_j \rangle$  joue un rôle. Il doit en quelque sorte être plus simple de formuler une représentation où l'on compte simplement le nombre des particules dans chaque orbitale  $|\nu_j \rangle$ . Cette simplification est obtenue avec la représentation de nombre d'occupation. Les états de base pour un système à  $N$  particules dans la représentation des nombres d'occupation sont obtenues simplement en énumérant (listing) les nombres d'occupation de chaque état de base

$$\text{état de base de N-particules: } |n_{\nu_1}, n_{\nu_2}, \dots \rangle, \quad \sum_j n_{\nu_j} = N. \quad (1.34)$$

Il est donc naturel de définir l'opérateur de nombre d'occupation  $\hat{n}_{\nu_j}$  qui a comme des états propres les états base  $|n_{\nu_j} \rangle$ , associés aux valeurs propres  $n_{\nu_j}$  qui est le nombre de particules occupant l'état  $|n_{\nu_j} \rangle$ ,

$$\hat{n}_{\nu_j} |n_{\nu_j} \rangle = n_{\nu_j} |n_{\nu_j} \rangle \quad (1.35)$$

Nous montrerons plus tard que pour les fermions  $n_{\nu_j}$  peut être 0 ou 1, tandis que pour les bosons, il peut être n'importe quel nombre non négatif,

$$n_{\nu_j} = \begin{cases} 0, 1 & \text{Fermions} \\ 0, 1, 2, \dots & \text{Bosons} \end{cases} \quad (1.36)$$

Naturellement, la question est de savoir comment relier la base de nombre d'occupation de l'équation (36) avec la base de première quantification de l'équation (23). Ce sera répondu dans la section suivante.

L'espace engendré par la base de nombre d'occupation est notée l'espace de Fock  $\mathcal{F}$ . Il peut être défini comme

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 \oplus \mathcal{F}_1 \oplus \mathcal{F}_2 \dots$$

Où

$$\mathcal{F}_n = \text{span} \left\{ |n_{\nu 1}, n_{\nu 2}, \dots \rangle \mid \sum_j n_{\nu j} = N \right\}.$$

Il faut noter, en vertu de la somme directe, les états formés d'un nombre différent de particules sont orthogonales par définition

### 1.4.2 Les opérateurs de création et d'annihilation bosoniques

Pour connecter la première et la deuxième quantification, nous allons d'abord traiter les bosons. Etant donné l'opérateur nombre d'occupation, il est naturel d'introduire l'opérateur de création  $b_{\nu j}^\dagger$  que augmente l'occupation nombre  $n_{\nu j}$  de l'état  $|n_{\nu j} \rangle$  par 1,

$$b_{\nu j}^\dagger |\dots n_{\nu j-1}, n_{\nu j}, n_{\nu j+1} \dots \rangle = B_+(n_{\nu j}) |\dots n_{\nu j-1}, n_{\nu j} + 1, n_{\nu j+1} \dots \rangle \quad (1.37)$$

où  $B_+(n_{\nu j})$  est une constante de normalisation à déterminer. Les seuls éléments non nuls de la matrice de  $b_{\nu j}^\dagger$  sont  $\langle n_{\nu j} + 1 | b_{\nu j}^\dagger | n_{\nu j} \rangle$ , où par souci de concision (brevety), nous écrivons explicitement seulement le nombre d'occupation de  $|\nu j \rangle$ . L'adjoint de  $b_{\nu j}^\dagger$  est obtenué par la conjugaison complexe  $\langle n_{\nu j} + 1 | b_{\nu j}^\dagger | n_{\nu j} \rangle^* = \langle n_{\nu j} | (b_{\nu j}^\dagger)^\dagger | n_{\nu j} + 1 \rangle$ . Par conséquent, on définit l'opérateur d'annihilation  $b_{\nu j} = (b_{\nu j}^\dagger)^\dagger$ , qui réduit le nombre d'occupation de l'état  $|\nu j \rangle$  par 1,

$$b_{\nu j} |\dots n_{\nu j-1}, n_{\nu j}, n_{\nu j+1} \dots \rangle = B_-(n_{\nu j}) |\dots n_{\nu j-1}, n_{\nu j} - 1, n_{\nu j+1} \dots \rangle \quad (1.38)$$

Les opérateurs de création  $b_{\nu j}^\dagger$  et d'annihilation  $b_{\nu j}$  sont des opérateurs fondamentaux dans le formalisme de nombre d'occupation. Comme nous le démontrerons plus tard, tout opérateur peut être exprimée en termes d'eux.

Comme les bosons sont symétriques dans l'état à une seule particule  $|\nu j \rangle$ , on demande que  $b_{\nu j}^\dagger$  et  $b_{\nu k}^\dagger$  commutent, et donc par conjugaison hermitienne  $b_{\nu j}$  et  $b_{\nu k}$  commutent également. Le commutateur  $[A, B]$  de deux opérateurs  $A$  et  $B$  est défini comme

$$[A, B] = AB - BA \text{ tel que si } [A, B] = 0 \equiv AB = BA \quad (1.39)$$

Autrement dit

$$b_{\nu j}^\dagger b_{\nu k}^\dagger = b_{\nu k}^\dagger b_{\nu j}^\dagger \quad \text{\textcircled{S}}\text{-à-d} \quad [b_{\nu j}^\dagger, b_{\nu k}^\dagger] = 0$$

et

$$b_{\nu j} b_{\nu k} = b_{\nu k} b_{\nu j} \quad \text{\textcircled{S}}\text{-à-d} \quad [b_{\nu j}, b_{\nu k}] = 0$$

Nous demandons en outre que si  $j \neq k$  alors  $b_{\nu j}^\dagger$  et  $b_{\nu k}$  commute. Toutefois, si  $j = k$ , nous devons être prudents. Il est évident que si un état est inoccupé, elle ne peut pas être vidée, nous devons exiger donc

$$b_{\nu j} | \cdots n_{\nu j-1}, n_{\nu j} = 0, n_{\nu j+1} \cdots \rangle = 0$$

Nous avons aussi la liberté de normaliser l'opérateurs  $b_{\nu j}^\dagger$ , en exigeant

$$b_{\nu j}^\dagger | \cdots n_{\nu j-1}, n_{\nu j} = 0, n_{\nu j+1} \cdots \rangle = | \cdots n_{\nu j-1}, n_{\nu j} = 1, n_{\nu j+1} \cdots \rangle$$

mais puisque

$$\left( b_{\nu j}^\dagger \right)^\dagger = b_{\nu j}$$

on a

$$b_{\nu j} | \cdots n_{\nu j-1}, n_{\nu j} = 1, n_{\nu j+1} \cdots \rangle = | \cdots n_{\nu j-1}, n_{\nu j} = 0, n_{\nu j+1} \cdots \rangle$$

ou plus simplement

$$b_{\nu j}^\dagger |0 \rangle = |1 \rangle \quad b_{\nu j} |1 \rangle = |0 \rangle$$

il est clair

$$b_{\nu j}^\dagger b_{\nu j} \neq b_{\nu j} b_{\nu j}^\dagger$$

puisque

$$b_{\nu j} b_{\nu j}^\dagger |0 \rangle = |0 \rangle \quad \text{tandis que} \quad b_{\nu j}^\dagger b_{\nu j} |0 \rangle = 0$$

En résumé, nous définissons l'algèbre des opérateurs de création et d'annihilation bosoniques par les trois relations de commutation:

$$\left[ b_{\nu j}^\dagger, b_{\nu k}^\dagger \right] = 0 \quad \left[ b_{\nu j}, b_{\nu k} \right] = 0 \quad \left[ b_{\nu j}, b_{\nu k}^\dagger \right] = \delta_{jk} \quad (1.40)$$

Les opérateurs de création et d'annihilation bosoniques ne sont pas hermitiens, par définition, tandis que  $b_{\nu j}^\dagger b_{\nu j}$  est hermitien. On peut montrer que l'opérateur  $\hat{n}_{\nu j} = b_{\nu j}^\dagger b_{\nu j}$  est l'opérateur de nombre d'occupation

$$\hat{n}_{\nu j} | \cdots n_{\nu j-1}, n_{\nu j}, n_{\nu j+1} \cdots \rangle = n_{\nu j} | \cdots n_{\nu j-1}, n_{\nu j}, n_{\nu j+1} \cdots \rangle \quad (1.41)$$

En outre on peut montrer

$$b_{\nu j}^\dagger | \cdots n_{\nu j-1}, n_{\nu j}, n_{\nu j+1} \cdots \rangle = \sqrt{n_{\nu j} + 1} | \cdots n_{\nu j-1}, n_{\nu j} + 1, n_{\nu j+1} \cdots \rangle \quad (1.42)$$

et

$$b_{\nu j} | \cdots n_{\nu j-1}, n_{\nu j}, n_{\nu j+1} \cdots \rangle = \sqrt{n_{\nu j}} | \cdots n_{\nu j-1}, n_{\nu j} - 1, n_{\nu j+1} \cdots \rangle \quad (1.43)$$

On déduit

$$\sqrt{n_\nu!} |n_\nu \rangle = (b_\nu^\dagger)^{n_\nu} |0 \rangle \quad (1.44)$$

et nous pouvons donc identifier les états de base de la première et la deuxième quantification

$$S_+ \mathbf{\Pi}_j |\psi_{\nu_j}(r_j) \rangle = b_{\nu_1}^\dagger b_{\nu_2}^\dagger \cdots b_{\nu_n}^\dagger |0 \rangle \quad (1.45)$$

où les deux parties contiennent N particule-état-ket complètement symétrique par permutation des indices  $\nu_j$ .

### 1.4.3 Les opérateurs de création et d'annihilation Fermioniques

Également pour les fermions, il est naturel d'introduire les opérateurs de création et d'annihilation, désormais notée  $c_{\nu_j}^\dagger$  et  $c_{\nu_j}$ , étant l'adjoint hermitique de l'autre:

$$c_{\nu_j}^\dagger |\cdots n_{\nu_{j-1}}, n_{\nu_j}, n_{\nu_{j+1}} \cdots \rangle = (1 - n_{\nu_j}) |\cdots n_{\nu_{j-1}}, n_{\nu_j} + 1, n_{\nu_{j+1}} \cdots \rangle \quad (1.46)$$

et

$$c_{\nu_j} |\cdots n_{\nu_{j-1}}, n_{\nu_j}, n_{\nu_{j+1}} \cdots \rangle = n_{\nu_j} |\cdots n_{\nu_{j-1}}, n_{\nu_j} - 1, n_{\nu_{j+1}} \cdots \rangle \quad (1.47)$$

Mais pour maintenir l'antisymétrie fermionique fondamentale par rapport à l'échange des orbitales (indices) apparentes dans l'équation. (1,23), il ne suffit pas d'énumérer les nombres d'occupation des états dans le cas fermionique, mais aussi l'ordre du états occupés a un sens. Nous devons donc exiger

$$|\cdots n_{\nu_{j-1}}, n_{\nu_j}, n_{\nu_{j+1}} \cdots \rangle = -|\cdots n_{\nu_{j-1}}, n_{\nu_{j+1}}, n_{\nu_j} \cdots \rangle \quad (1.48)$$

et par conséquent nous devons avoir  $c_{\nu_j}^\dagger$  et  $c_{\nu_k}^\dagger$  anti-commutent, et donc par conjugaison hermitienne qui a également  $c_{\nu_j}$  et  $c_{\nu_k}$  anti-commutent. L'anticommutateur  $\{A, B\}$  pour deux opérateurs A et B est définie comme

$$\{A, B\} = AB + BA \quad \text{tel que si } \{A, B\} = 0 \equiv AB = -BA \quad (1.49)$$

Pour  $j \neq k$  nous exigeons également que  $c_{\nu_j}$  et  $c_{\nu_k}^\dagger$  anti-commutent. Toutefois, si  $j = k$ , nous devons faire attention à nouveau. Il est évident que depuis un état inoccupé peut pas être vidée plus loin, nous devons exiger

$$c_{\nu_j} |\cdots n_{\nu_{j-1}}, n_{\nu_j} = 0, n_{\nu_{j+1}} \cdots \rangle = 0$$

Nous avons aussi la liberté de normaliser l'opérateurs de création

$$c_{\nu_j}^\dagger |\cdots n_{\nu_{j-1}}, n_{\nu_j} = 0, n_{\nu_{j+1}} \cdots \rangle = |\cdots n_{\nu_{j-1}}, n_{\nu_j} = 1, n_{\nu_{j+1}} \cdots \rangle$$

il s'ensuit que

$$c_{\nu j} |\cdots n_{\nu j-1}, n_{\nu j} = 1, n_{\nu j+1} \cdots \rangle = |\cdots n_{\nu j-1}, n_{\nu j} = 0, n_{\nu j+1} \cdots \rangle$$

Il est clair que l'anticommutateur de  $c_{\nu j}$  et  $c_{\nu j}^\dagger$  n'est pas nul. En résumé, nous définissons l'algèbre des opérateurs de création et d'annihilation fermionique par les trois relations suivantes anticommutation:

$$\{c_{\nu j}^\dagger, c_{\nu k}^\dagger\} = 0 \quad \{c_{\nu j}, c_{\nu k}\} = 0 \quad \{c_{\nu j}, c_{\nu k}^\dagger\} = \delta_{jk} \quad (1.50)$$

Une conséquence immédiate des relations de anti-commutation Eq. 1.50 est

$$(c_{\nu j}^\dagger)^2 = 0 \quad (c_{\nu j})^2 = 0 \quad (1.51)$$

Maintenant, comme pour les bosons, nous introduisons l'opérateur hermitien  $\hat{n}_{\nu j} = c_{\nu j}^\dagger c_{\nu j}$ , et en utilisant l'équation d'algèbre des opérateurs fermioniques (1.50), nous montrons que cet opérateur est en fait l'opérateur nombre d'occupation. et  $\hat{n}_{\nu j}$  a comme valeurs propres 0 ou 1 conduisant à une normalisation simple de  $c_{\nu j}$  et  $c_{\nu j}^\dagger$ . En résumé, nous avons

$$\hat{n}_{\nu j} = c_{\nu j}^\dagger c_{\nu j} \quad c_{\nu j}^\dagger c_{\nu j} |n_{\nu j}\rangle = n_{\nu j} |n_{\nu j}\rangle \quad n_{\nu j} = 0, 1 \quad (1.52)$$

$$c_{\nu j}^\dagger |0\rangle = |1\rangle \quad c_{\nu j} |0\rangle = 0 \quad c_{\nu j}^\dagger |1\rangle = 0 \quad c_{\nu j} |1\rangle = |0\rangle \quad (1.53)$$

et nous pouvons facilement identifier les états de base de la première et deuxième quantification,

$$S_{-\mathbf{\Pi}_j} |\psi_{\nu j}(r_j)\rangle = c_{\nu 1}^\dagger c_{\nu 2}^\dagger \cdots c_{\nu n}^\dagger |0\rangle \quad (1.54)$$

où les deux parties contiennent N état-kets à une particule normalisés, totalement anti-symétrique par rapport aux permutations des indices de particule, en conformité avec le principe d'exclusion de Pauli.

#### 1.4.4 La forme générale des opérateurs dans la seconde quantification

Dans la seconde quantification tous les opérateurs peut être exprimée en termes des opérateurs de création et d'annihilation fondamentaux définis dans les deux sections précédentes. Cette réécriture des opérateurs de la première quantification des équations (29) et (33) dans leur forme de la

seconde quantification est obtenue en utilisant les identités des états de base (équations 47 et 56) reliant les deux représentations.

Si nous laissons  $a^\dagger$  désigner soit un opérateur bosonique  $b^\dagger$  ou un opérateur de fermions  $c^\dagger$ , on peut conclure que la forme générale des opérateurs a un et de deux corps de la seconde quantification:

$$T = \sum_{ij} T_{\nu i \nu j} a_{\nu i}^\dagger a_{\nu j} \quad (1.55)$$

$$V = \sum_{ijkl} V_{\nu i \nu j, \nu k \nu l} a_{\nu i}^\dagger a_{\nu j}^\dagger a_{\nu l} a_{\nu k} \quad (1.56)$$

Opérateurs de la seconde quantification sont ainsi composés de combinaisons linéaires des produits des opérateurs de création et d'annihilation multipliés par les éléments de matrice appropriés des opérateurs calculé en première quantification. Notez l'ordre des indices, ce qui est extrêmement important dans le cas des opérateurs à deux-corps fermioniques. L'élément de matrice de la première quantification peut être considéré comme une transition induite à partir de l'état initial  $|\nu_k \nu_l\rangle$  à l'état final  $|\nu_i \nu_j\rangle$ . Dans la seconde quantification, l'état initial  $|\nu_k\rangle$  est annulé en première et après l'état  $|\nu_l\rangle$ , tandis que l'état final est créé premièrement par la création de l'état  $|\nu_j\rangle$  et puis l'état  $|\nu_i\rangle$ :

$$|0\rangle = a_{\nu i}^\dagger a_{\nu j} |\nu_j \nu_i\rangle \quad |\nu_i \nu_j\rangle = a_{\nu i}^\dagger a_{\nu j}^\dagger |0\rangle \quad (1.57)$$

Notez comment toutes les propriétés de symétrie par permutation sont prises en charge par l'utilisation de l'algèbre  $a_\nu^\dagger$  et  $a_\nu$ . Les éléments de la matrice sont tous dans la forme simple non-symétrisée de l'équation (31).

### 1.4.5 Changement de base dans la seconde quantification

Différents opérateurs quantiques sont plus naturellement exprimé dans différentes représentations, ce qui apporte les changements de base comme une question centrale dans la physique quantique. Dans cette section, nous donnons les règles de transformation généraux qui doivent être exploitées tout au long de ce cours.

Soit  $\{|\psi_{\nu 1}\rangle, |\psi_{\nu 2}\rangle, \dots\}$  et  $\{|\tilde{\psi}_{\mu 1}\rangle, |\tilde{\psi}_{\mu 2}\rangle, \dots\}$  deux différents ensembles de base à une particule complets et ordonnés. De l'équation de fermeture, nous avons la loi de transformation de base à une particule qui suit:

$$|\psi_\nu\rangle = \sum_{\mu} \langle \tilde{\psi}_\mu | \psi_\nu \rangle |\tilde{\psi}_\mu\rangle = \sum_{\mu} \langle \psi_\nu | \tilde{\psi}_\mu \rangle^* |\tilde{\psi}_\mu\rangle \quad (1.58)$$

Dans le cas d'un système à une particule, nous définissons tout naturellement les opérateurs de création  $a_\nu^\dagger$  et  $\tilde{a}_\mu^\dagger$  correspondant aux deux ensembles de base, on trouve directement à partir de l'équation (60) et comme

$$a_\nu^\dagger |0\rangle = |\psi_\nu\rangle = \sum_\mu \langle \tilde{\psi}_\mu | \psi_\nu \rangle |\tilde{\psi}_\mu\rangle = \sum_\mu \langle \tilde{\psi}_\mu | \psi_\nu \rangle \tilde{a}_\mu^\dagger |0\rangle,$$

ce qui nous guide vers les règles de transformation pour les opérateurs de création et d'annihilation

$$a_\nu^\dagger = \sum_\mu \langle \tilde{\psi}_\mu | \psi_\nu \rangle \tilde{a}_\mu^\dagger \quad a_\nu = \sum_\mu \langle \psi_\nu | \tilde{\psi}_\mu \rangle \tilde{a}_\mu \quad (1.59)$$

La validité générale de l'équation. (61) découle de l'application des résultats à une particule la première quantification (60) à l'état de base quantifiés à N-particule  $S_\pm \prod_j |\psi_{\nu j}(r_j)\rangle$  menant à

$$a_{\nu 1}^\dagger a_{\nu 2}^\dagger \cdots a_{\nu n}^\dagger |0\rangle = \left( \sum_{\mu 1} \langle \tilde{\psi}_{\mu 1} | \psi_{\nu 1} \rangle \tilde{a}_{\mu 1}^\dagger \right) \cdots \left( \sum_{\mu n} \langle \tilde{\psi}_{\mu n} | \psi_{\nu n} \rangle \tilde{a}_{\mu n}^\dagger \right) |0\rangle \quad (1.60)$$

Les règles de transformation Eq. (61) conduit à deux résultats très souhaitables. Tout d'abord, la transformation préserve la base des statistiques des particules bosoniques ou fermioniques,

$$\left[ a_\nu, a_{\nu 1}^\dagger \right]_\pm = \delta_{\nu, \nu 1} \quad \left[ \tilde{a}_\mu, \tilde{a}_{\mu 1}^\dagger \right]_\pm = \delta_{\mu, \mu 1} \quad (1.61)$$

et d'autre part, elles laissent le nombre total de particules inchangés

$$\sum_\nu a_\nu^\dagger a_\nu = \sum_\mu \tilde{a}_\mu^\dagger \tilde{a}_\mu \quad (1.62)$$

### 1.4.6 Opérateurs de champs quantiques et leurs transformées de Fourier

En particulier une représentation de la seconde quantification qui nécessite une attention particulière, à savoir la représentation de l'espace réel conduisant à la définition des opérateurs de champs quantiques. Si l'on laisse dans la section précédente (Sec. 3.5) l'ensemble de base transformé  $\{|\tilde{\psi}_\mu\rangle\}$  l'ensemble continu des kets de position  $\{|r\rangle\}$  et, la suppression de l'indice de spin, désignons un  $a_\nu^\dagger$  par  $\Psi^\dagger(r)$ , on obtient à partir de l'équation (61)

$$\Psi^\dagger(r) = \sum_\mu \langle \psi_\mu | r \rangle a_\mu^\dagger = \sum_\mu \psi_\mu^*(r) a_\mu^\dagger \quad \Psi = \sum_\mu \psi_\mu(r) a_\mu \quad (1.63)$$

Notez que  $\Psi^\dagger(r)$  et  $\Psi(r)$  sont des opérateurs de la deuxième quantification, tandis que les coefficients  $\psi_\mu(r)$  et  $\psi_\mu^*(r)$  sont des fonctions d'onde de la première quantification ordinaires. Grosso modo,  $\Psi^\dagger(r)$  est la somme de toutes les manières possibles pour ajouter une particule au système à la position  $r$  par l'un des états de base  $\psi_\mu(r)$ . Alors,  $\Psi^\dagger(r)$  et  $\Psi(r)$  sont des opérateurs de seconde quantification définies dans chaque point de l'espace, ils sont appelés des opérateurs de champs quantiques. A partir de l'équation(63), il est simple de calculer le commutateur et anti-commutateur,

$$[\Psi(r), \Psi^\dagger(r')] = \delta(r - r') \quad \text{Champ bosonique} \quad (1.64)$$

$$\{\Psi(r), \Psi^\dagger(r')\} = \delta(r - r') \quad \text{Champ Fermionique} \quad (1.65)$$

Dans un certain sens, les opérateurs quantiques des champs exprimer l'essence de la dualité onde/particule de la physique quantique. D'une part, ils sont définis comme des champs, c'est à dire comme une sorte de vagues, mais d'autre part ils présentent des propriétés de commutation associés à des particules. L'introduction des opérateurs de champs quantiques rend facile l'écriture des opérateurs dans la représentation de l'espace réel. En appliquant la définition Eq. (65) à l'équation des opérateur de deuxième quantification de particules isolées. (57), on obtient

$$T = \sum_{ij} T_{\nu i \nu j} a_{\nu i}^\dagger a_{\nu j} = \int dr \Psi^\dagger(r) T \Psi(r) \quad (1.66)$$

$$V = \int dr dr' \Psi^\dagger(r) \Psi^\dagger(r') \mathbf{V} \Psi(r') \Psi(r) \quad (1.67)$$

Ainsi, dans la représentation de l'espace réel, c'est à dire en utilisant des opérateurs des champs quantiques, les opérateurs de deuxième quantification ont une forme analogue aux éléments de matrice de première quantification. Enfin, lorsqu'on travaille avec des systèmes homogènes, il est souvent souhaitable de transformer entre l'espace réel et réciproque (impulsion), c'est à dire d'effectuer une transformation de Fourier. En substituant dans l'équation (65) les base  $|\psi_\mu\rangle$  avec la base réciproque  $|\mathbf{k}\rangle$

$$\Psi^\dagger(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \quad \Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{a}_{\mathbf{k}} \quad (1.68)$$

Les expressions inverses sont obtenues en multipliant par  $e^{\pm i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$  et intégrant sur  $r$ ,

$$a_{\mathbf{q}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{V}} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \Psi^\dagger(r) \quad a_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \Psi(r) \quad (1.69)$$

## 1.5 La seconde quantification, des opérateurs spécifiques

Dans cette section, nous allons utiliser le formalisme général de deuxième quantification pour dériver des expressions spécifiques pour les opérateurs que nous allons utiliser à plusieurs reprises dans ce cours.

### 1.5.1 L'oscillateur harmonique dans la seconde quantification

L'oscillateur harmonique à une dimension en première quantification est caractérisée par deux variables conjuguées figurant dans l'hamiltonien: la position  $\mathbf{x}$  et l'impulsion  $\mathbf{p}$ ,

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega\mathbf{x}^2 \quad [\mathbf{x}, \mathbf{p}] = i\hbar \quad (1.70)$$

Ceci peut être réécrit en seconde quantification en identifiant deux opérateurs  $a^\dagger$  et  $a$  vérifiant les relations de commutation de bosons Eq. (42). Par inspection, il peut être vérifié que les opérateurs suivants satisfont ces conditions,

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\mathbf{x}}{l} + i \frac{\mathbf{p}}{\hbar l} \right) \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\mathbf{x}}{l} - i \frac{\mathbf{p}}{\hbar l} \right) \quad (1.71)$$

et

$$\mathbf{x} = \frac{l}{\sqrt{2}} (a + a^\dagger) \quad \mathbf{p} = \frac{i\hbar}{\sqrt{2}l} (a^\dagger - a) \quad (1.72)$$

où  $\mathbf{x}$  est exprimée en unités de longueur d'oscillateur harmonique  $l = \sqrt{\hbar/m\omega}$  et  $\mathbf{p}$  dans les unités de l'impulsion d'oscillateur harmonique  $\hbar/l$ . On peut penser à  $a$  comme étant un nombre complexe (normalisée) formé par la partie réelle  $\mathbf{x}/l$  et la partie imaginaire  $\mathbf{p}/(\hbar/l)$ , tandis que  $a^\dagger$  est défini comme l'opérateur adjoint à  $a$ . A partir des équations (73) et (74), nous obtenons le hamiltonien  $H$ , et les états propres  $|n\rangle$ :

$$H = \hbar\omega \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad |n\rangle = \frac{(a^\dagger)^n}{n!} |0\rangle \quad \text{avec } H|n\rangle = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) |n\rangle \quad (1.73)$$

L'excitation de l'oscillateur harmonique peut donc être interprétée comme remplissant l'oscillateur avec quanta bosonique créé par l'opérateur  $a^\dagger$ . Cette image est particulièrement utile dans les études de les champs des photons et des phonons.

### 1.5.2 Le champ électromagnétique dans la seconde quantification

Historiquement, le champ électromagnétique est le premier exemple de la seconde quantification (Dirac, 1927). La nature quantique du champ de rayonnement, et le concept associé de photons jouent un rôle crucial dans la théorie des interactions entre la matière et la lumière. Dans la plupart des applications de ce cours nous allons, cependant, traiter le champ électromagnétique classique. La quantification du champ électromagnétique est basé sur l'observation que les modes propres du champ classique peut être considéré comme une collection d'oscillateurs harmoniques. Ceux-ci sont ensuite quantifiés. Dans le cas de champ libre le champ électromagnétique est entièrement déterminée par le potentiel vecteur  $\mathbf{A}(r, t)$  dans un jauge spécifique. Normalement, la condition de transversalité  $\nabla \Delta \mathbf{A} = 0$  est choisi, dans ce cas,  $\mathbf{A}$  est noté le champ de rayonnement (radiation), et nous avons

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad \mathbf{E} = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (1.74)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad \left( \nabla^2 - \frac{1}{c^2} \partial_t^2 \right) \mathbf{A} = 0 \quad (1.75)$$

Nous supposons que les conditions aux limites périodiques pour  $\mathbf{A}$  enfermé dans une boîte énorme considéré comme un cube de volume  $V$  et de longueur  $L = V^{\frac{1}{3}}$ . La loi de dispersion est  $\omega_k = kc$  et les double polarisations du champ est décrit par le vecteur de polarisation  $\varepsilon_\lambda$ ,  $\lambda = 1, 2$ . Les modes propres normalisées  $\mathbf{u}_{k,\lambda}(r, t)$  de l'équation d'onde (76) sont considérés comme étant

$$\mathbf{u}_{k,\lambda}(r, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \varepsilon_\lambda e^{i(kr - \omega_k t)} \quad \lambda = 1, 2 \quad \omega_k = kc \quad (1.76)$$

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad \text{de même pour } k_y, k_z$$

L'ensemble  $\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \mathbf{k}/|k|\}$  forme un ensemble de base directe et orthonormée. Le champ  $\mathbf{A}$  ne prend que des valeurs réelles et il a donc un développement en série de Fourier de la forme

$$\mathbf{A}(r, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} (A_{k,\lambda} e^{i(kr - \omega_k t)} + A_{\mathbf{k},\lambda}^* e^{-i(kr - \omega_k t)}) \varepsilon_\lambda \quad (1.77)$$

## 1.6 Matrices densité réduites

On peut définir la densité à une particule  $n(r)$

$$n(r) = \int dr_2 \cdots \int dr_n \Psi^*(r, r_2, \dots, r_n) \Psi(r, r_2, \dots, r_n) \quad (1.78)$$

on peut aussi définir la densité une particule à deux point  $n(r, r')$

$$n(r, r') = \int dr_2 \cdots \int dr_n \Psi^*(r, r_2, \cdots, r_n) \Psi(r', r_2, \cdots, r_n) \quad (1.79)$$

et enfin la densité de deux particules

$$\hat{n}(r, r') = \int dr_3 \cdots \int dr_n \Psi^*(r, r', r_3, \cdots, r_n) \Psi(r, r', r_3, \cdots, r_n) \quad (1.80)$$

## 1.7 Gaz d'électrons libres

Comme nous avons vu, les niveaux d'énergie d'une particule libre à  $d$  dimension(s) dans une boîte de longueur  $L_i$  ( $1 \leq i \leq d$ ) sont donnés par:

$$\varepsilon_i = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_i^2 \quad (1.81)$$

avec les valeurs permises de

$$\mathbf{k}_i = \frac{2\pi n_i}{L_i} \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (1.82)$$

La valeur 0 est permise car on considère les conditions aux limites de Born-Van Karmen, i.e,

$$\Psi(r_i) = \Psi(r_i + L_i) \quad i = x, y, z$$

Mais à cause de principe de Pauli, chaque niveau d'énergie ne peut être occupé que par deux électrons, un avec un spin up et l'autre avec un spin down. Si le système contient  $N$  électrons, il y aura  $m = \frac{N}{2}$  niveaux d'énergie occupés. On s'intéresse ici, comme dans le reste du cours, à la limite thermodynamique  $N \rightarrow \infty$  et  $L_i \rightarrow \infty$  mais la densité des électrons

$$\rho = \frac{N}{\prod_{i=1}^d L_i},$$

reste constante. Dans ce cas la distance entre les états tends vers zéro et les états dans l'espace des impulsion  $k$  deviennent denses. Il est clair que le nombre des électrons peut s'écrire:

$$N = 2 \sum_{occ} = 2 \sum_k \theta(k_F - k) \quad (1.83)$$

Où  $k_F$  est le vecteur d'onde  $k$  le plus large qui correspond un état occupé. Le facteur 2 vient de spin. A la limite thermodynamique

$$\sum_k \rightarrow \frac{\prod_{i=1}^d L_i}{(2\pi)^d} \int d^d k \quad (1.84)$$

si  $L_i = L \forall i \leq d$

$$\sum_k = \left( \frac{L}{2\pi} \right)^d \int d^d k$$

On obtient donc

$$\rho = \frac{N}{\prod_{i=1}^d L_i} = \frac{2}{(2\pi)^d} \int d^d k \theta(k_F - k) = \frac{2S_d}{(2\pi)^d} \int_0^{k_F} k^{d-1} dk$$

$$\rho = \frac{2S_d}{d(2\pi)^d} k_F^d$$

où  $S_d$  est la généralisation de l'angle

$$S_d = \begin{cases} 1 & \text{si } d = 1 \\ 2\pi & \text{si } d = 2 \text{ l'angle total dans le plan} \\ 4\pi & \text{si } d = 3 \text{ l'angle solide total dans l'espace} \end{cases} \quad (1.85)$$

On définit le vecteur d'onde de Fermi (impulsion de Fermi, momentum)

$$k_F = \left[ \frac{d(2\pi)^d \rho}{2S_d} \right]^{\frac{1}{d}} \quad (1.86)$$

qui dépend uniquement de la densité électronique  $\rho$  et la dimensionalité du système. On associe à  $k_F$  une énergie de Fermi  $E_F$  tel que

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{d(2\pi)^d \rho}{2S_d} \right]^{\frac{2}{d}}$$

L'ensemble des points dans l'espace des momentum ( $k$ ) pour lesquels

$$\varepsilon_k = E_F$$

définit la surface de Fermi.

### 1.7.1 Densité d'états (DOS)

La densité d'états (density of states DOS)  $D(E)$  est le nombre d'états entre le niveau d'énergie  $E$  et  $E + dE$  et donnée par

$$D(E) = \frac{2}{V} \sum_k \delta(E - \varepsilon_k) = \frac{2}{(2\pi)^d} \int d^d k \delta(E - \varepsilon_k) \quad (1.87)$$

pour un gaz d'électrons libres on obtient

$$D(E) = \frac{S_d}{(2\pi)^d} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{d}{2}} E^{\frac{d}{2}-1} \quad (1.88)$$

$$D(E) = \frac{\rho d}{2E_F} \left( \frac{E}{E_F} \right)^{\frac{d-2}{2}}$$

Il faut remarquer que encore une fois la densité d'états fait apparaître  $E_F$  qui montre que la surface de Fermi est d'une importance prépondérante dans la physique des solides.

On note aussi que la dimensionnalité du système joue un rôle important, car pour par exemple  $d = 1$  et à partir de l'équation (1.88), la densité d'états

$$D(E) \propto E^{1/2}$$

diverge pour  $E = 0$  tandis que pour  $d = 2$  la DOS est constante

$$D(E) = \frac{\rho}{E_F} = \frac{m}{\pi \hbar^2}$$

Pour  $d = 3$  la densité d'états est présentée sur la figure suivante. A température nulle, les états au dessous de niveau de Fermi sont complètement occupés tandis que pour des températures finies l'occupation d'états est donnée par la distribution de Fermi-Dirac

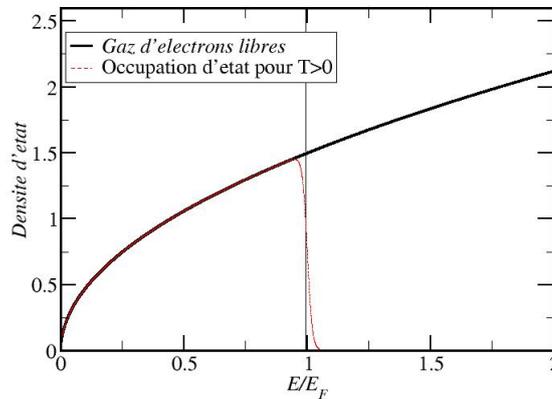


Figure 1.1: Densité d'états (DOS) d'un gaz d'électrons homogène (ligne noire) et l'occupation par état pour des températures non-nulles (pointillé rouge).

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{KT}} + 1}$$

où  $K$  est la constante de Boltzmann et  $\mu$  est le potentiel chimique

$$\mu = E_F \quad \text{si } T = 0$$

On peut aussi exprimer les énergies et DOS en fonction des distances caractéristiques du système à la place de la densité. Pour cela on définit le rayon moyen par électron  $r_0$  pour lequel

$$N.v_e = N \frac{S_d}{d} r_0^d = V$$

où  $v_e$  est le "volume" moyen occupé par électron et  $N$  est le nombre d'électrons et  $V$  est le volume de système

$$r_0 = \left[ \frac{dV}{S_d N} \right]^{\frac{1}{d}} = \left[ \frac{d}{S_d \rho} \right]^{\frac{1}{d}} \quad (1.89)$$

Et comme on est entrain d'étudier des systèmes d'ordre atomique, on utilise le rayon de Bohr ( $a_0 = \hbar^2/me^2$  en unité atomique), ou

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2},$$

et on introduit le nombre  $r_s$  sans unité

$$r_s = \frac{r_0}{a_0} \quad (1.90)$$

Dans ce cas on montre que l'énergie de Fermi d'un gaz d'électrons

$$E_F = \left[ \frac{d^2(2\pi)^d}{2S_d^2} \right]^{2/d} \left\{ \frac{me^4}{2\hbar^2} \right\} \frac{1}{r_s^2}$$

la quantité entre les deux accolades est le Rydberg (l'énergie d'ionisation de l'orbite 1s de l'atome de l'hydrogène)

$$1Ry = 13.6eV = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \quad SI$$

### Exercice

Calculer l'énergie totale et l'énergie par particule pour le gaz d'électrons libres dans la limite thermodynamique.

# Chapter 2

## Théories de champ moyen

Il existe un grand nombre de systèmes à  $N$ -corps en physique du solide pour lesquels on peut faire une approximation de champ moyen qui donne de bons résultats. Dans ce type d'approximation, on remplace le problème extrêmement complexe de  $N$  particules en interaction par un problème à 1 ou 2 corps, dans lequel on considère de façon exacte le mouvement d'une ou deux particules et on remplace l'action de toutes les autres particules par une espèce d'action moyenne, représentée par exemple par un champ électrique moyen.

Nous allons dans ce chapitre étudier de façon assez détaillée diverses formes d'approximation de champ moyen pour un système électronique, en commençant par l'approximation de Hartree-Fock dans sa formulation historique et enfin la théorie de la fonctionnelle de densité, qui est générale, mais qui est toujours utilisée dans une approximation de champ moyen (l'approximation LDA).

### 2.1 Approximation Hartree-Fock: Approche traditionnelle

Dans sa formulation traditionnelle, la théorie de Hartree-Fock ne fait pas usage du formalisme de la seconde quantification. Pour résoudre le problème de  $N$  électrons en interaction dans la formulation traditionnelle, nous devons en principe procéder de la manière suivante:

- nous choisissons une base  $\varphi_\mu(r)$ , de dimension  $M > N$ , de fonctions à une particule;
- pour un système de  $N$ -fermions, les états de base de l'espace de Fock sont les déterminants de Slater notés  $|\psi_m\rangle$  et formés à partir de  $N$

fonctions choisies parmi les  $M$  de la base monoparticulaire

- nous écrivons l'Hamiltonien  $H$  pour  $N$ -électrons en interaction:

$$H = H_0 + H_{int} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(r_i, r_j) \quad (2.1)$$

où  $H_0$  est l'Hamiltonien des particules libres et  $H_{int}$  est l'Hamiltonien d'interaction (coulombienne dans ce cas);

- nous cherchons l'état fondamental  $|\Psi\rangle$  de  $H$  exprimé dans la base  $|\psi_m\rangle$

$$|\Psi\rangle = \sum_m \alpha_m |\psi_m\rangle$$

Malheureusement, cette approche ne peut pas être appliquée directement pour un problème avec beaucoup de particules. En effet, le nombre de déterminants de Slater est donné par:

$$\frac{M!}{N!(M-N)!}$$

où  $M > N$ . Si  $M$  et  $N$  sont grands et très différents, le nombre de déterminants est très important et il devient impossible de résoudre le problème directement. Par exemple, si  $N = M/2$  (bande à moitié vide), nous avons en utilisant l'approximation de Stirling  $\ln(x!) \approx x \ln(x) - x$ :

$$\frac{M!}{N!(M-N)!} = 2^{2N}$$

Comme le problème dans sa généralité est insoluble, il est venu l'idée suivante: tenter d'écrire une approximation à l'état fondamental par un seul déterminant de Slater, mais en optimisant le choix des fonctions  $\varphi_\mu(r)$ . Afin de tenir compte du spin, et pour alléger la notation, nous considérons  $r = \{r, \sigma\}$ , et

$$\varphi_\mu(r) = u_\mu(r)\chi_\mu(\sigma)$$

où  $u_\mu(r)$  est la partie spatiale de la fonction d'onde ne dépendant que de la position et  $\chi_\mu(\sigma)$  est la partie de spin de la fonction d'onde ne dépendant que du spin. Nous avons la relation d'orthogonalité:

$$\langle \varphi_\nu | \varphi_\mu \rangle = \int dr u_\nu^*(r) u_\mu(r) \chi_\nu^* \chi_\mu = \delta_{\nu,\mu}$$

Pour notre problème,  $\sigma$  ne peut prendre que les valeurs up et down. Un déterminant de Slater peut s'écrire de la manière suivante:

$$\langle r_1, r_2, \dots, r_n | \psi_m \rangle = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \cdots & \varphi_1(r_N) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \cdots & \varphi_2(r_N) \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \varphi_N(r_1) & \varphi_N(r_2) & \cdots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

où l'indice  $i$  de  $\varphi_i$  concerne l'état et l'indice  $j$  de  $r_j$  concerne la particule, et  $|\cdots|$  signifie le déterminant. Nous cherchons à calculer l'énergie, c'est-à-dire  $\langle \psi_m | H | \psi_m \rangle$ . Après calculs, nous obtenons pour l'énergie cinétique:

$$\langle \psi_m | H_0 | \psi_m \rangle = \sum_{\mu} \langle \varphi_{\mu} | \frac{p_i^2}{2m} | \varphi_{\mu} \rangle$$

où la somme sur  $\mu$  inclut une somme sur les spins et s'étend sur les  $N$  fonctions qui forment le déterminant. L'élément de matrice  $\langle \varphi_{\mu} | \frac{p_i^2}{2m} | \varphi_{\nu} \rangle$  est donné par:

$$\langle \varphi_{\mu} | \frac{p_i^2}{2m} | \varphi_{\nu} \rangle = \int \varphi_{\mu}^*(r) \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right] \varphi_{\nu}(r) \delta_{\sigma_{\mu}, \sigma_{\nu}} \quad (2.2)$$

Pour l'énergie potentielle, nous obtenons:

$$\langle \psi_m | H_{int} | \psi_m \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \langle \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} | H_{int} | \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} \rangle - \langle \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} | H_{int} | \varphi_{\nu} \varphi_{\mu} \rangle$$

avec

$$\langle \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} | H_{int} | \varphi_{\lambda} \varphi_{\rho} \rangle = \sum_{\sigma, \sigma'} \iint dr dr' \varphi_{\mu}^*(r, \sigma) \varphi_{\nu}^*(r', \sigma') V(r, r') \varphi_{\lambda}(r, \sigma) \varphi_{\rho}(r', \sigma') \quad (2.3)$$

Ainsi, nous avons la propriété:

$$\langle \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} | H_{int} | \varphi_{\lambda} \varphi_{\rho} \rangle = \langle \varphi_{\nu} \varphi_{\mu} | H_{int} | \varphi_{\rho} \varphi_{\lambda} \rangle$$

Nous devons donc minimiser l'énergie  $E_0$  donnée par

$$E_0 = \sum_{\mu} \langle \varphi_{\mu} | \frac{p_i^2}{2m} | \varphi_{\mu} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \langle \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} | V | \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} \rangle - \langle \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} | V | \varphi_{\nu} \varphi_{\mu} \rangle \quad (2.4)$$

en faisant varier les fonctions  $\varphi_{\mu}$  avec la condition de normalisation

$$\langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\mu} \rangle = 1.$$

Soulignons que la somme porte sur les états occupés. Cela revient à résoudre:

$$\frac{\delta}{\delta\varphi_\lambda} \left[ E_0 - \sum_{\mu} \varepsilon_{\mu} \int dr \varphi_{\mu}^*(r) \varphi_{\mu}(r) \right] = 0$$

où les  $\varepsilon_{\mu}$  sont des multiplicateurs de Lagrange. Le calcul des variations par rapport à  $\varphi_{\lambda}$  donne:

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_H(r) \right] \varphi_{\mu}(r) + \int dr' V_x(r, r') \varphi_{\mu}(r') = \varepsilon_{\mu} \varphi_{\mu}(r) \quad (2.5)$$

où les potentiels de Hartree et de Fock sont respectivement

$$V_H(r) = \int dr' V(r, r') \sum_{\nu} \varphi_{\nu}^*(r') \varphi_{\nu}(r') \quad (2.6)$$

$$V_x(r, r') = \sum_{\nu} V(r, r') \varphi_{\nu}^*(r') \varphi_{\nu}(r) \delta_{\sigma_{\nu}, \sigma_{\mu}} \quad (2.7)$$

L'équation (2.5) est l'équation de Hartree-Fock. Il s'agit d'une équation intégral-différentielle qu'il faut résoudre de façon auto-cohérente, car les potentiels  $V_H$  et  $V_x$  dépendent des solutions  $\varphi_{\mu}$ . Formellement, cette équation ressemble à une équation de Schrödinger pour une particule, à la différence que le potentiel de Fock est non local, c'est-à-dire que son effet sur une fonction d'onde  $\varphi_{\mu}(r)$  fait intervenir cette fonction dans tout l'espace. Le premier terme de (2.5) est l'énergie cinétique. Le deuxième est le terme de Hartree dont l'interprétation est simple. En effet, la grandeur entre parenthèses dans (2.6) n'est rien d'autre que la densité électronique totale  $n(r')$ :

$$n(r) = \sum_{\mu} |\varphi_{\mu}(r)|^2,$$

de sorte que  $V_H(r)$  est le potentiel électrostatique au point  $r$  produit par la distribution de charge  $-|e|n(r)$  des  $N$  électrons du système. L'approximation de Hartree consiste à négliger le terme de Fock dans l'équation (2.5). Dans ce cas, l'état électronique  $\varphi_{\mu}$  de l'électron  $\mu$  correspond au  $\mu$ ème état excité de l'Hamiltonien à une particule  $T + V_H(r)$ . Comme  $n(r)$  inclut la densité de l'électron  $\mu$ , le potentiel  $V_H$  contient l'interaction électrostatique de cet électron avec lui-même, ce qui n'est pas physique. On peut voir que cette "self-interaction" est exactement annulée par le terme de Fock. En effet, chaque électron  $\mu$  de spin  $\sigma_{\mu}$  donne la contribution

$$\int dr' V(r, r') |\varphi_{\mu}(r')|^2 \varphi_{\mu}(r).$$

Cette contribution est compensée par le terme

$$\int dr' V(r, r') |\varphi_\mu(r')|^2 \varphi_\mu(r)$$

qui vient du potentiel de Fock.

Le troisième terme de (2.5) est le terme de Fock ou terme d'échange ( $x$  pour exchange). Ce terme est purement quantique et provient de l'antisymétrie de la fonction d'onde à  $N$ -particules sous l'échange de deux particules (principe de Pauli), d'où sa dénomination. Comme deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même position, il résulte un mouvement corrélé qui tend à éloigner les électrons de même spin. Ceci réduit l'énergie d'interaction coulombienne et diminue donc l'énergie totale du système (d'où le signe négatif du terme d'échange dans (2.4) et (2.7)).

### 2.1.1 Application au gaz d'électrons homogène

Nous savons que pour un gaz d'électrons libres, les ondes planes, qui sont les états propres de l'opérateur d'énergie cinétique, constituent la base adéquate pour construire les états à  $N$  à particules. Nous allons voir que les ondes planes sont également les solutions des équations Hartree-Fock pour un gaz d'électrons en interaction, dans le cas où la densité électronique  $n(r) = n$  est uniforme (gaz d'électrons homogène). Pour voir cela, il suffit d'introduire les ondes planes  $u_k(r) = e^{ik\Delta r}$  (normalisées dans un volume unité, de sorte que  $n = N$  où  $n$  est la densité et  $N$  le nombre d'électrons) dans (2.5). Le terme d'énergie cinétique donne

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_\mu(r) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \varphi_\mu(r)$$

Le potentiel de Hartree est simplement:

$$V_H(r) = \int dr' V(r - r') = NV(\mathbf{q} = 0)$$

où  $V(\mathbf{q}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 q^2}$  est la transformée de Fourier du potentiel de Coulomb.

Le terme de Fock dans (2.5) donne finalement:

$$-\sum_{k'} \int dr' V(r, r') e^{-ik'r'} e^{ik'r} e^{ikr'}$$

En notant que la somme sur  $k'$  est limitée aux  $N$  états occupés, on peut réécrire l'énergie d'échange

$$\sum_{k' \text{ occ}} V(k - k') = \sum_{k'} V(k - k') n(k') = \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) n(k + \mathbf{q})$$

avec  $n(k)$  la fonction de distribution du système. Nous voyons donc que les ondes planes sont des solutions des équations de Hartree-Fock avec des énergies propres

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \Sigma_{HF} \quad (2.8)$$

$$\Sigma_{HF} = \Sigma_H + \Sigma_F = NV(\mathbf{q} = 0) + \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q})n(k + \mathbf{q})$$

On peut montrer que l'ajout de l'interaction électrons-ions dans l'Hamiltonien donne une contribution  $-\Sigma_H$  à la self-énergie et le terme de Hartree dans (2.8) peut donc être ignoré.

Nous pouvons évaluer la self-énergie de Fock en remplaçant la somme sur  $k$  par une intégrale:

$$\Sigma_F(k) = - \sum_{occ} V(k - k')$$

si on met  $x = \frac{k}{k_F}$  on obtient

$$\Sigma_F(k) = - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} \frac{k_F a_0}{\pi/4} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \left( \frac{1}{x} - x \right) \log \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right] = - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} \frac{k_F a_0}{\pi/4} F(x) \quad (2.9)$$

Nous avons introduit le rayon de Bohr  $a_0 = 4\pi\varepsilon_0 \hbar^2 / me^2 = 0.53 \text{Å}$  (rayon moyen de l'orbitale 1s de l'atome d'Hydrogène) de telle façon que la grandeur entre accolades est une énergie appelée le Rydberg (Ry) correspondant à  $13.6 eV$ , c'est-à-dire l'énergie du niveau fondamental de l'atome d'Hydrogène. La fonction  $F(x)$  définie par la dernière équation est appelée fonction de Lindhard.

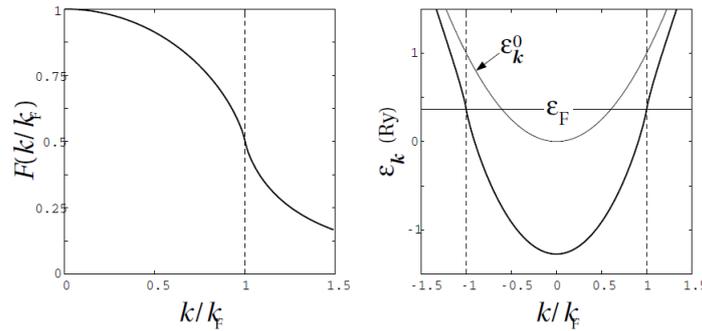


Figure 2.1: Bande d'énergie dans l'approximation Hartree-Fock pour le gaz d'électrons homogène.

Le comportement de  $F(x)$  et de  $\varepsilon_k = \varepsilon_0 + \Sigma_F(k)$  en fonction de  $k$  est illustré sur la figure (2.1). La fonction  $F(k/k_F)$  devient verticale en  $k = k_F$  ( $\frac{dF}{dx}(1) = -\infty$ ), de même que la dispersion  $\varepsilon_k$ . Ceci signifie que la densité d'états  $N(\varepsilon)$  qui est reliée à  $(d\varepsilon/dk)^{-1}$  (voir section de gaz d'électrons libres) s'annule à l'énergie de Fermi. Nous présentons la densité d'états pour un gaz d'électrons libres, tandis que la densité d'états (DOS) dépend de l'énergie comme  $\sqrt{\varepsilon}$ , la DOS au niveau de Fermi est identiquement nulle pour un gaz d'électrons dans l'approximation de Hartree-Fock. Nous reviendrons sur ce point plus loin.

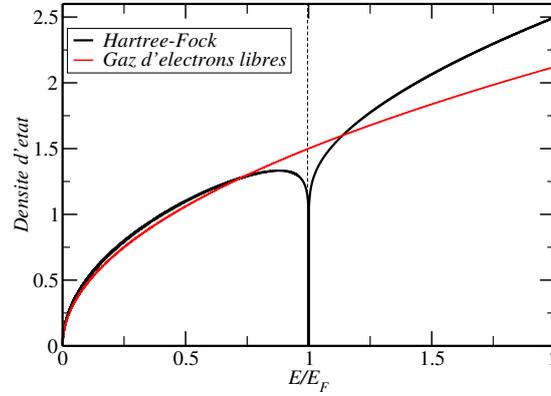


Figure 2.2: Densité d'états (DOS) dans l'approximation Hartree-Fock (ligne noire) pour le gaz d'électrons homogène (ligne rouge).

### Energie totale du gaz d'électrons homogène dans l'approximation de Hartree-Fock

Nous pouvons calculer l'énergie totale (électronique) du gaz d'électrons homogène en utilisant l'équation (2.4) où les  $\varphi_\mu$  sont les ondes planes. Le gaz d'électrons est supposé neutralisé par une distribution uniforme de charges positives (modèle du jellium). Il est plus parlant de considérer l'énergie par particule  $E_0/N$ . Commençons par calculer  $N$  :

$$N = \sum_{\mu \text{ occ}} 1 = \sum_{k, \sigma \text{ occ}} 1 = 2 \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\text{occ}} d^d k = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (2.10)$$

L'énergie cinétique par particule est

$$\begin{aligned} \varepsilon_{cin} &= \frac{1}{N} \sum_{\mu} \langle \varphi_\mu | - \left[ \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right] | \varphi_\mu \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ \varepsilon_{cin} &= \frac{\hbar^2}{2mN} \frac{V}{(2\pi)^3} \int k^2 d^3 k = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{m} k_F^2 \end{aligned} \quad (2.11)$$

en utilisant (2.10). L'énergie de Hartree est le deuxième terme de (2.4), soit

$$\begin{aligned}\varepsilon_H &= \frac{1}{2N} \sum_{k,\sigma,k',\sigma'} \langle k\sigma, k'\sigma' | V | k\sigma, k'\sigma' \rangle \\ \varepsilon_H &= \frac{1}{2} n V(\mathbf{q} = 0)\end{aligned}\quad (2.12)$$

Nous avons utilisé (2.3) et le fait que les ondes planes sont normalisées dans un volume unité, de sorte que  $\iint dr dr' V(r, r') = V(\mathbf{q} = 0)$ . Finalement, l'énergie d'échange par particule est

$$\begin{aligned}\varepsilon_x &= -\frac{1}{2N} \sum_{k,\sigma,k',\sigma'} \langle k\sigma, k'\sigma' | V | k'\sigma', k\sigma \rangle = -\frac{1}{2N} \sum_{k,\sigma,k',\sigma'} \delta_{\sigma,\sigma'} \iint dr dr' V(r, r') e^{-i(k-k')(r-r')} \\ \varepsilon_x &= -\frac{1}{N} \frac{1}{(2\pi)^6} \iint_{occ} \frac{e^2 dk dk'}{\varepsilon_0 |k - k'|} \\ \varepsilon_x &= -\frac{e^2}{\varepsilon_0} \frac{k_F^4}{(2\pi)^4 N} = -\frac{3}{16} \frac{e^2}{\pi^2 \varepsilon_0} k_F\end{aligned}\quad (2.13)$$

Le détail du calcul de l'intégrale est donné dans Kittel *Quantum Theory of Solids* (voir appendices). Nous pouvons remarquer que l'énergie totale par particule  $\varepsilon_{cin} + \varepsilon_H + \varepsilon_x$  n'est pas égale à la somme des énergies propres des électrons (appelée aussi "énergie de bande"), donnée (par électron) par  $1/N \sum_{k\sigma} \varepsilon_k = \varepsilon_{cin} + 2\varepsilon_H + 2\varepsilon_x$ . En effet,  $\varepsilon_k$  contient l'énergie cinétique de l'électron  $k$  et son énergie d'interaction coulombienne (Hartree et échange) avec tous les autres. En sommant les  $\varepsilon_k$ , on compte donc deux fois les termes coulombiens.

Dans un solide, dans l'approximation du jellium, l'énergie de Hartree des électrons  $\varepsilon_H$  ne joue pas de rôle décisif car elle est compensée par l'énergie d'interaction électrons-ions et ions-ions. En effet, l'interaction électrons-ions donne une contribution négative  $-NV(\mathbf{q} = 0)$  à l'énergie totale, alors que l'interaction ions-ions, tout comme l'interaction électrons-électrons, donne une contribution positive  $\frac{1}{N}V(0)$ . Nous pouvons exprimer les énergies cinétique et d'échange par particule en fonction de la densité  $n$ . Avec  $k_F^3 = 3\pi^2 n$ , nous trouvons

$$\varepsilon_{cin} = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3} \hbar^2}{10 m} n^{2/3}\quad (2.14)$$

$$\varepsilon_x = \frac{3^{4/3}}{16\pi^{4/3}} \frac{e^2}{\varepsilon_0} n^{1/3}\quad (2.15)$$

Ceci montre que l'énergie cinétique augmente plus vite avec  $n$  que l'énergie d'échange ne diminue. A haute densité, c'est l'énergie cinétique qui domine et les électrons se comportent comme des électrons libres. A faible densité, par contre, le principe de Pauli joue un rôle important. Il est d'usage de caractériser la densité électronique au moyen du nombre sans dimension

$$r_s = \frac{r_0}{a_0}$$

où  $a_0$  est le rayon de Bohr introduit plus haut et  $4\pi r_0^3$  est le volume propre de chaque électron. La distance moyenne entre deux électrons voisins est donc  $2r_0 = 2a_0 r_s$ . Comme le volume propre de chaque électron est  $V/N = 1/n$ , nous avons

$$\frac{4}{3}\pi r_0^3 = \frac{1}{n} \Rightarrow n = \frac{3}{4\pi r_0^3} = \frac{3}{(4\pi)^4} \left(\frac{me^2}{\varepsilon_0 \hbar^2}\right)^3 \frac{1}{r_s^3},$$

et les énergies deviennent

$$\varepsilon_{cin} = \frac{3}{10} \left(\frac{9\pi}{\sqrt{2}}\right)^{\frac{2}{3}} \left\{ \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0} \right\} \frac{1}{r_s^2} \quad (2.16)$$

$$\varepsilon_x = - \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{5}{3}} \frac{1}{\pi^{\frac{2}{3}}} \left\{ \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0} \right\} \frac{1}{r_s} \quad (2.17)$$

où nous avons à nouveau mis en évidence le Rydberg entre accolades. En introduisant les valeurs numériques, nous trouvons donc finalement pour l'énergie par particule du jellium dans l'approximation Hartree-Fock:

$$\varepsilon_{cin} + \varepsilon_x = \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} \quad (Ryd) \quad (2.18)$$

Pour des métaux normaux, nous avons typiquement  $2 < r_s < 5$ .

### Stabilité de la matière: énergie de cohésion

L'énergie de cohésion d'un matériau est la différence entre son énergie totale et celle de sa "vapeur", autrement dit l'énergie des atomes du matériau lorsqu'ils sont infiniment éloignés les uns des autres. Lorsque l'énergie de cohésion est négative, le matériau est plus stable que sa vapeur, c'est-à-dire qu'il peut exister à l'état solide (ou liquide). Dans le cas contraire, le matériau se vaporiserait spontanément. L'énergie de cohésion peut être mesurée expérimentalement: la figure 4.2 montre l'énergie de cohésion de quelques métaux simples, en fonction de la valeur de  $r_s$  déduite de la densité électronique pour chacun de ces matériaux. Dans le modèle du jellium,

l'énergie de la vapeur est nulle à  $T = 0$  et l'énergie de cohésion est donc simplement  $\varepsilon_{cin} + \varepsilon_x$  donné en (2.18), et représenté par la courbe continue dans la figure. Nous voyons que cette approximation fonctionne relativement bien lorsque  $r_s > 2.5$  — c'est-à-dire lorsque le terme d'échange l'emporte dans (2.18) — sauf pour les métaux nobles (cuivre, argent et or). En revanche, le modèle du jellium n'explique pas la stabilité des métaux pour lesquels  $r_s < 2.5$ , puisque dans ce cas l'énergie de cohésion prédite est positive. Pour les hautes densités (petits  $r_s$ ) un meilleur modèle semble nécessaire. La courbe pointillée montre un exemple d'un tel modèle, qui corrige bien le résultat pour les petits  $r_s$ , mais s'avère moins bon pour les grands  $r_s$ .

## 2.2 Théorie de la fonctionnelle de densité

Dans la théorie de la fonctionnelle de densité, les propriétés de l'état fondamental sont exprimées en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  ou de la densité de spin  $\rho_\sigma(r)$ . Thomas et Fermi sont les premiers à avoir proposé une théorie qui va dans ce sens, mais elle s'est avérée défailante sur de nombreux points. Plus tard, Hohenberg, Kohn et Sham ont repris cette idée et proposé une théorie plus élaborée qui permet de mieux tenir compte de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange et de corrélation. Avant de voir cela, nous allons tout d'abord introduire sommairement la notion de fonctionnelle.

### Qu'est-ce qu'une fonctionnelle?

Une fonction  $f$  dépendant de  $n$  variables  $x_1, x_2, \dots, x_n$  peut être développée en série de Taylor:

$$f(x_1, \dots, x_n) = f(x_1^0, \dots, x_n^0) + \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \delta x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_i \delta x_j + \dots$$

Une fonctionnelle est une fonction  $f$  dépendant de toutes les valeurs que prend une autre fonction  $g$ . Une fonctionnelle est donc une fonction d'une infinité de variables, les valeurs de  $g$  en une infinité de points  $r$  dans un intervalle donné. De manière purement heuristique, nous pouvons dans un premier temps discrétiser les valeurs de  $r$  et écrire:

$$f[g] = f(g(r_1), g(r_2), \dots) \equiv f(g_{r_1}, g_{r_2}, \dots).$$

Nous pouvons aussi faire un développement en série:

$$f(g_{r_1}, g_{r_2}, \dots) = f(g_{r_1}^0, g_{r_2}^0, \dots) + \sum_i \frac{\partial f}{\partial g_{r_i}} \delta g_{r_i} + \dots$$

Si l'indice de sommation devient continu, alors nous écrivons:

$$f[g] = f[g^0] + \int dr \frac{\delta f}{\delta g(r)} \delta g(r) + \iint dr dr' \frac{\delta^2 f}{\delta g(r) \delta g(r')} \delta g(r) \delta g(r') + \dots$$

Nous voyons que la variable  $r$  joue le rôle d'indice, et que la fonction  $g$  joue le rôle des variables. Ainsi, la grandeur  $\frac{\delta f}{\delta g(r)}$ , appelée première *dérivée fonctionnelle* de  $f$ , décrit la façon dont  $f$  dépend de la valeur de  $g$  en un point  $r$  particulier, à l'ordre linéaire. De même,  $\delta^2 f / \delta g(r) \delta g(r')$  est la deuxième dérivée fonctionnelle, etc. L'exemple le plus simple de fonctionnelle est une intégrale:

$$f[g] = \int dr \alpha(r) g(r) \Rightarrow \delta f = \int dr \alpha(r) \delta g(r) \Rightarrow \frac{\delta f}{\delta g(r)} = \alpha(r)$$

### 2.2.1 Approximation de Thomas-Fermi

La démarche générale que nous adoptons est donc de tenter d'écrire l'énergie totale d'un gaz d'électrons inhomogène dans l'état fondamental comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(r)$ :  $E_0 \equiv E_0[\rho]$ . Si une densité  $\rho(r)$  quelconque est donnée, cette fonctionnelle permet de calculer explicitement l'énergie totale. Parmi toutes les densités possibles, il s'agit ensuite de trouver celle qui donne l'énergie totale la plus petite, autrement dit il faut minimiser la fonctionnelle sur l'ensemble des densités  $\rho(r)$  possibles. Evidemment, la forme exacte de  $E_0[\rho]$  n'est pas connue et l'efficacité de la méthode repose sur le choix d'une bonne approximation pour  $E_0[\rho]$ . L'approche de Thomas-Fermi consiste à faire le choix le plus simple pour cette fonctionnelle.

L'énergie d'interaction d'une densité de charge  $\rho(r)$  avec un potentiel extérieur donné  $V(r)$  (par exemple le potentiel associé aux noyaux dans un solide) est donnée par  $\int dr V(r)\rho(r)$ . Ce terme donne une première contribution à l'énergie totale. Pour tenir compte de manière approximative de l'interaction coulombienne entre les électrons, nous y ajoutons le terme classique

$$\frac{1}{2} \iint dr dr' V_C(|r - r'|) \rho(r) \rho(r')$$

où  $V_C(r) = e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$  est le potentiel de Coulomb. Nous voyons que ces deux premiers termes sont en effet des fonctionnelles de la densité  $\rho(r)$ . Il manque encore à notre fonctionnelle l'énergie cinétique des électrons ainsi que la différence entre l'énergie coulombienne exacte et le terme coulombien classique. Cette dernière contribution, qui contient en particulier l'énergie d'échange, est négligée dans l'approximation de Thomas-Fermi. Pour l'énergie cinétique, nous procédons par analogie avec le gaz d'électrons homogène. Dans ce cas, nous avons vu [équation (2.11)] que l'énergie cinétique par particule est proportionnelle à  $n^{2/3}$  où  $n$  est la densité. Donc l'énergie cinétique par unité de volume est proportionnelle à  $n^{2/3} \times n = n^{5/3}$ . Dans le cas où  $\rho(r)$  varie lentement dans l'espace, nous pouvons supposer que ce résultat est encore valable. Sous cette hypothèse, la densité d'énergie cinétique au point  $r$  est proportionnelle à  $\rho^{5/3}(r)$ . En regroupant les trois termes discutés ci-dessus, nous obtenons la fonctionnelle suivante:

$$E_V[\rho] = a \int dr \rho^{5/3}(r) + \int dr V(r)\rho(r) + b \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|}, \quad (2.19)$$

avec  $a = (3^{5/3}\pi^{4/3}\hbar^2)/(10m)$  et  $b = e^2/(8\pi\epsilon_0)$ . Soulignons le fait que  $E_V[\rho]$  ne contient pas de terme d'échange, mais que celui-ci pourrait être ajouté en faisant le même raisonnement que pour l'énergie cinétique à partir de l'équation (2.11).

Nous voulons maintenant minimiser la fonctionnelle  $E_V[\rho]$  sur l'ensemble des densités  $\rho(r)$  "acceptables". Par acceptables, nous entendons que  $\rho(r)$  doit en principe posséder certaines

propriétés (comme par exemple d'être continue). Ici, nous nous contentons d'exiger que  $\rho(r)$  corresponde à un nombre [U+FB01]xé de particules  $N$ , c'est-à-dire que  $\int dr \rho(r) = N$ . Le minimum de  $E_V$  pour des  $\rho(r)$  satisfaisant cette condition est obtenu en résolvant l'équation

$$\delta \left[ E_V(\rho) - \mu \int dr \rho(r) \right] = 0$$

où  $\mu$  est un multiplicateur de Lagrange, dont la valeur doit être déterminée après coup en imposant la condition de normalisation de  $\rho$ . En appliquant les principes du paragraphe précédent, nous trouvons que cette équation est équivalente:

$$\frac{5}{3} a \rho^{\frac{2}{3}}(r) + V(r) + 2b \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} - \mu = 0 \quad (2.20)$$

Le troisième terme n'est rien d'autre que le potentiel de Hartree que nous avons déjà rencontré. Avec la relation

$$\nabla^2 \left[ \frac{1}{|r - r'|} \right] = -4\pi \delta(|r - r'|),$$

nous en déduisons

$$\nabla^2 V_H(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon_0} \rho(r),$$

qui n'est autre que l'équation de Poisson. Nous avons donc la relation  $\rho(r) = -\frac{\varepsilon_0}{e^2} \nabla^2 V_H(r)$ , avec laquelle nous pouvons éliminer  $\rho(r)$  et réécrire (2.20):

$$\frac{5}{3} a \left[ -\frac{\varepsilon_0}{e^2} \nabla^2 V_H(r) \right]^{\frac{2}{3}} + V(r) + V_H(r) - \mu = 0$$

ou encore, en introduisant explicitement la valeur de  $a$ :

$$\varepsilon_0 \nabla^2 V_H(r) = -\frac{e^2}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} [\mu - V(r) - V_H(r)]^{\frac{3}{2}} \quad (2.21)$$

C'est l'équation de Thomas-Fermi, qui est une équation différentielle pour  $V_H(r)$ . Curieusement, la formule (2.21) a été surtout utilisée pour l'étude des propriétés des atomes isolés, alors que nous l'avons supposée valable pour des densités presque uniformes. Appliquée à des systèmes presque uniformes comme les métaux, en revanche, cette formule donne de mauvais résultats, essentiellement parce que la fonctionnelle (2.19) ne constitue pas une bonne approximation pour l'énergie cinétique. La théorie de Thomas-Fermi a été remplacée par une théorie exacte: celle de Hohenberg, Kohn et Sham.

## 2.3 Théorie de Hohenberg-Kohn-Sham

### Théorèmes fondamentaux

#### Théorème 1

L'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V(r)$  peut être écrite sous la forme:

$$E_V[\rho_0] = F[\rho_0] + \int dr V(r) \rho_0(r)$$

où  $F[\rho_0]$  est une fonctionnelle universelle de  $\rho_0$  (c'est-à-dire indépendante de  $V$ ) et  $\rho_0(r)$  est la densité dans l'état fondamental.

#### Théorème 2

Si nous considérons la densité  $\rho(r)$  comme une variable dans  $E_V[\rho]$ , alors  $E_V[\rho_0]$  peut être obtenue en minimisant  $E_V[\rho]$  sur l'ensemble des densités:

$$E_V[\rho_0] = \min_{\rho} E_V[\rho]$$

Ces deux théorèmes établissent la validité de la méthode des fonctionnelles de densité en démontrant l'existence (théorème 1) et la propriété variationnelle (théorème 2) de la fonctionnelle énergie. Pour démontrer ces deux théorèmes, nous allons devoir tout d'abord démontrer un lemme:

**Lemme** Soit  $H_V = H_0 + H_C + V$  l'Hamiltonien décrivant le système pour un potentiel  $V(r)$ . Alors nous avons:

$$\{H_V\} \leftrightarrow \{|\Psi_0\rangle_V\} \leftrightarrow \{\rho_V\}, \quad (2.22)$$

où  $\{H_V\}$  est l'ensemble des Hamiltoniens obtenus avec tous les  $V(r)$  possibles,  $\{|\Psi_0\rangle_V\}$  l'ensemble des états fondamentaux correspondant à chacun de ces Hamiltoniens et  $\{\rho_V\}$  l'ensemble des densités correspondant à chacun de ces états fondamentaux. La notation  $\leftrightarrow$  signifie qu'il existe une relation bijective entre les différents ensembles. Ici, nous supposons que  $|\Psi_0\rangle_V$ , l'état fondamental de  $H_V$  est non dégénéré.

**Démonstration du théorème 2.** Grâce au lemme, nous avons pour une observable  $O$  quelconque les relations:

$$\rho(r) \rightarrow |\Psi_0[\rho]\rangle \rightarrow \langle \Psi_0[\rho] | O | \Psi_0[\rho] \rangle = O[\rho],$$

ce qui montre que toute observable est une fonctionnelle de la densité, i.e., si  $\rho(r)$  est donné, nous pouvons en principe calculer  $O$ . Ceci est vrai, en particulier, pour  $O = H_V$ , de sorte que

$$\langle \Psi_0[\rho] | H_V | \Psi_0[\rho] \rangle = E_V[\rho],$$

est bien une fonctionnelle de  $\rho$ . Considérons un potentiel  $V_0$  [U+FB01]xé et supposons que la densité dans l'état fondamental de  $H_{V_0}$  est  $\rho_0$ . La fonctionnelle  $E_{V_0}[\rho]$  fait correspondre à chaque  $\rho(r)$  de l'ensemble  $\{\rho_V\}$  défini plus haut une certaine énergie  $E$  par la relation

$$\rho(r) \rightarrow |\Psi_0[\rho]\rangle \rightarrow E = \langle \Psi_0[\rho] | H_{V_0} | \Psi_0[\rho] \rangle \equiv E_{V_0}[\rho]$$

Parmi tous les  $|\Psi_0\rangle$  de  $\{|\Psi_0\rangle_V\}$ , celui qui minimise  $\langle \Psi_0 | H_{V_0} | \Psi_0 \rangle$  est évidemment l'état fondamental de  $H_{V_0}$ , c'est-à-dire  $|\Psi_0[\rho_0]\rangle$ . Nous avons donc

$$E_{V_0}[\rho_0] = \langle \Psi_0[\rho_0] | H_{V_0} | \Psi_0[\rho_0] \rangle < E_{V_0}[\rho] \quad \forall \rho \neq \rho_0.$$

Ainsi, parmi toutes les densités possibles, celle qui correspond à l'état fondamental de  $H_{V_0}$  est celle qui minimise  $E_{V_0}[\rho]$ . Ceci démontre le théorème 2.

**Démonstration du théorème 1.** — Pour un  $V$  donné, la fonctionnelle énergie peut s'écrire sous la forme:

$$E_V[\rho] = \langle \Psi_0[\rho] | H_0 + H_C | \Psi_0[\rho] \rangle + \int dr V(r) \rho(r) = F[\rho] + \int dr V(r) \rho(r)$$

Comme  $\rho$  est liée à  $|\Psi_0[\rho]\rangle$  ne dépend pas de  $V$  (la fonctionnelle est définie en prenant toutes les valeurs possibles de  $V$ ), on a immédiatement que  $F[\rho]$  est une fonctionnelle universelle. Il faut par contre insister sur le fait que  $F$  dépend de  $H_0 + H_C$ .

## 2.4 Equations de Kohn et Sham

L'idée de base de Kohn et Sham est de représenter un système de  $N$  électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V(r)$  par un système auxiliaire de  $N$  particules sans interactions se déplaçant dans un potentiel effectif  $V_{eff}(r)$ . Pour des particules sans interaction, tous les raisonnements ci-dessus restent valables et la fonctionnelle  $F[\rho]$  se réduit à l'énergie cinétique de  $N$  particules indépendantes; nous l'appellerons  $T_0[\rho]$ . Pour les électrons "fictifs" de Kohn-Sham, la densité est donc obtenue en minimisant la fonctionnelle

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int d\vec{r} V_{eff}(r) \rho(r) \quad (2.23)$$

Comme ce sont des particules indépendantes, nous pouvons simplement résoudre l'équation de Schrödinger à une particule:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_\lambda(r) = \varepsilon_\lambda \psi_\lambda(r) \quad (2.24)$$

et calculer la densité comme (le facteur 2 vient du spin):

$$\rho(r) = 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} |\psi_{\lambda}(r)|^2 \quad (2.25)$$

Cette densité est normalisée à N et minimise la fonctionnelle 2.23; elle vérifie donc l'équation

$$\delta\{E[\rho] - \mu_{eff} \int dr \rho(r)\} = 0 \quad (2.26)$$

Autrement dit

$$\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho} + V_{eff}(r) - \mu_{eff} = 0 \quad (2.27)$$

Nous réécrivons maintenant la fonctionnelle d'énergie des électrons *en interaction* comme

$$E_v[\rho] = T_0[\rho] + \int dr V(r) \rho(r) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[\rho] \quad (2.28)$$

$$E_v[\rho] = T_0[\rho] + \int dr \left[ V(r) + \frac{1}{2} V_H[\rho](r) \right] \rho(r) + E_{xc}[\rho] \quad (2.29)$$

Le potentiel de Hartree est défini comme dans l'approximation de Thomas-Fermi

$$V_H[\rho](r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.30)$$

et nous avons explicitement indiqué qu'il dépend de  $\rho$ . En (2.28), nous avons simplement extrait de  $F[\rho]$  le terme  $T_0[\rho]$  ainsi que l'énergie coulombienne classique. Le terme  $E_{xc}[\rho]$ , appelé *fonctionnelle d'échange-corrélation*, contient le reste. Afin que la densité  $\rho(r)$  des particules indépendantes (électrons fictifs) soit la même que celle des électrons en interaction, nous demandons que  $\rho$  minimise aussi la fonctionnelle (2.28), ce qui implique

$$\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho} + V(r) + V_H[\rho](r) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} - \mu = 0 \quad (2.31)$$

Le facteur  $\frac{1}{2}$  disparaît car l'énergie de Hartree est proportionnelle à  $\rho^2$ . En éliminant le terme  $\delta T_0[\rho]/\delta \rho(r)$  entre les équations (2.28) et (2.31), nous trouvons le potentiel effectif de Kohn-Sham:

$$V_{eff}(r) = V(r) + V_H[\rho](r) + V_{xc}(r); \quad V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.32)$$

Nous avons omis la constante sans importance  $\mu_{eff} - \mu$  qui ne fait que déplacer le zéro de l'énergie. Les équations (2.24), (2.25) et (2.32) sont les

équations de Kohn-Sham. Elles doivent être résolues de façon auto-cohérente car le potentiel  $V_{eff}$  qui permet de calculer la densité dépend lui-même de la densité. Avec ces équations, le problème consistant à déterminer la densité (et l'énergie) dans l'état fondamental pour un système de  $N$  -particules est remplacé par un ensemble équivalent d'équations auto-cohérentes à une particule. Par rapport à la théorie de Thomas-Fermi, la supériorité des équations de Kohn-Sham vient du fait que  $T_0[\rho]$  est une bien meilleure approximation pour l'énergie cinétique que  $\int \rho^{5/3}(r)dr$ . Explicitement, nous avons

$$T_0[\rho] = 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} \langle \psi_\lambda | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \psi_\lambda \rangle$$

D'après (2.28), les  $|\Psi_\lambda \rangle$ , de même que les  $\varepsilon_\lambda$ , sont bien des fonctionnelles de  $\rho$  (bien qu'assez compliquées) dans le sens qu'ils sont uniquement déterminés par la donnée de  $\rho(r)$ . En utilisant (2.24), (2.25) et (2.32) nous pouvons réécrire

$$T_0[\rho] = 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} \langle \psi_\lambda | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} | \psi_\lambda \rangle - 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} \langle \psi_\lambda | V_{eff} | \psi_\lambda \rangle$$

$$T_0[\rho] = 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} \varepsilon_\lambda - \int (V(r) + V_H[\rho](r) + V_{xc}(r)) \rho(r) dr$$

Ainsi, l'énergie de l'état fondamental devient d'après (2.28):

$$E_v[\rho] = 2 \sum_{\lambda=1}^{N/2} \varepsilon_\lambda - \int \left( \frac{1}{2} V_H[\rho](r) + V_{xc}(r) \right) \rho(r) dr + E_{xc}[\rho] \quad (2.33)$$

## 2.5 Approximation de la densité locale (LDA)

Dans la forme donnée ci-dessus, les équations de Kohn-Sham ne sont pas directement utilisables car la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$  n'est pas connue et le potentiel  $V_{eff}(r)$  ne peut donc pas être calculé. Rappelons que cette fonctionnelle est définie par

$$E_{xc}[\rho] = F[\rho] - T_0[\rho] - \frac{1}{2} \int V_H[\rho](r) \rho(r) dr$$

Elle contient donc un terme cinétique (la différence entre l'énergie cinétique exacte du système et  $T_0[\rho]$  et des termes coulombiens (en particulier le terme d'échange). Pour donner une approximation de  $E_{xc}[\rho]$ , l'approche

la plus simple est la même que celle utilisée pour l'énergie cinétique dans l'approximation de Thomas-Fermi: nous supposons que la densité d'énergie d'échange et de corrélation au point  $r$  est la même que celle d'un gaz d'électrons homogène de densité  $\rho(r)$ , ce qui est en principe valable pour des densités lentement variables dans l'espace. Connaissant la fonction  $\varepsilon_{xc}(n)$  qui donne l'énergie d'échange-corrélation par particule pour le gaz homogène de densité  $n$ , nous définissons

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \rho(r) dr$$

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho} = \frac{d}{dn} [n\varepsilon_{xc}(n)]_{n=\rho(r)}$$

Le calcul de  $\varepsilon_{xc}(n)$  est lui-même difficile, mais peut être effectué une fois pour toutes par des méthodes numériques et paramétrisé par une fonction analytique de  $n$ . Nous pouvons en donner une première estimation en ne retenant que le terme d'échange calculé précédemment :

$$\varepsilon_x(n) = -\frac{\frac{4}{3}e^2}{16\varepsilon_0\pi\frac{4}{3}}n^{1/3} = -an^{1/3}$$

de sorte que

$$E_x^{LDA}[\rho] = -a \int dr \rho^{4/3}(r)$$

et

$$V_x^{LDA}[\rho](r) = -\frac{4}{3}a\rho^{1/3}(r).$$

Dans l'approximation LDA, le potentiel d'échange-corrélation au point  $r$  ne dépend que de la densité au point  $r$ : il est donc local et facile à calculer une fois que  $\rho(r)$  est donné (il est même plus facile à calculer que  $V_H[\rho](r)$  qui, lui, dépend de la densité dans tout l'espace). Globalement, les équations de Kohn-Sham sont ainsi plus aisées à résoudre que celles de Hartree-Fock dans lesquelles le potentiel d'échange est non-local, et permettent d'aller au delà en incluant aussi un terme de corrélation.

# Chapter 3

## La Fonction de Green

En général, la solution exacte d'un problème hamiltonien est impossible et on a besoin souvent de faire des approximations. L'approximation la plus utilisée est de décomposer l'hamiltonien en deux parties : une partie exactement solvable, et l'autre considérée comme perturbation.

$$H = H_0 + V$$

On essaye souvent de choisir  $V$  pour être petit devant  $H_0$ . La procédure standard est de commencer par le système décrit complètement par  $H_0$  et on introduit l'effet de  $V$  et on essaye de trouver comment le système évolue.

### 3.1 Représentation d'interaction

Il y a trois représentations pour décrire l'évolution temporelle d'un système quantique, qu'on va discuter brièvement:

#### 3.1.1 Représentation de Schrödinger

La mécanique quantique est basée sur l'équation de Schrödinger ( $\hbar = 1$ )

$$i \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = H \psi(r, t)$$

et qui possède la solution formelle

$$\psi(r, t) = e^{-iHt} \psi(r, 0)$$

Ceci nécessite quelques suppositions:

- La fonction d'onde dépend du temps, même si cette dépendance est juste un facteur de phase.
- Les opérateurs tel que l'hamiltonien sont considérés comme indépendants.

### 3.1.2 Représentation de Heisenberg

On peut aussi résoudre le problème quantique dans la représentation de Heisenberg qui les propriétés suivantes

- La fonction d'onde est indépendantes du temps.
- Les opérateurs tel que l'hamiltonien dépendent du temps.

$$O(t) = e^{iHt}O(0)e^{-iHt} \quad (3.1)$$

ou bien on essayera de résoudre

$$i\frac{\partial O(t)}{\partial t} = [O(t), H] \quad (3.2)$$

### 3.1.3 Représentation d'interaction

C'est une autre façon pour trouver la solution. Ici la fonction d'onde ainsi que les opérateurs dependent du temps. Ceci est donné par la séparation

$$H = H_0 + V \quad (3.3)$$

Les opérateurs et les fonctions d'ondes seront dénotés par un chapeau La dépendance des opérateurs ( $\hbar = 1$ )

$$\hat{O}(t) = e^{iH_0t}Oe^{-iH_0t} \quad (3.4)$$

et

$$\hat{\psi}(r, t) = e^{iH_0t}e^{-iHt}\psi(r, 0) \quad (3.5)$$

Si on calcule

$$i\frac{\partial \hat{\psi}(r, t)}{\partial t} = \hat{V}(t)\hat{\psi}(r, t) \quad (3.6)$$

On peut définir l'opérateur d'évolution

$$U(t) = e^{iH_0t}e^{-iHt} \quad \hat{\psi}(r, t) = U(t)\hat{\psi}(r, 0) \quad (3.7)$$

cette opérateur a une valeur d'unité lorsque  $t = 0$

$$U(0) = \mathbf{1}$$

En plus, il obéit at l'équation différentielle

$$i\frac{\partial U(t)}{\partial t} = \hat{V}(t)U(t)$$

Par intégration des deux côtés

$$U(t) - U(0) = -i \int_0^t \hat{V}(t')U(t')dt'$$

cette équation peut être réitérer et on obtient

$$U(t) = 1 - i \int_0^t dt_1 \hat{V}(t_1) - \int_0^t \int_0^{t_1} dt_1 dt_2 \hat{V}(t_1) \hat{V}(t_2) \cdots$$

$$U(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n \int_0^t \int_0^{t_1} \cdots \int_0^{t_{n-1}} \hat{V}(t_1) \hat{V}(t_2) \cdots \hat{V}(t_n) dt_1 dt_2 \cdots dt_n \quad (3.8)$$

A ce point il est conveninet d'introduire le *produit chronologique* ( $\mathbf{T}$ ). L'opérateur  $\mathbf{T}$  agit sur un group des opérateurs dépendants du temps ( $A(t_1)B(t_2)C(t_3)$  par exemple), et il les arrange en mettant l'opérateur antérieur at droite

$$\mathbf{T}(A(t_1)B(t_2)C(t_3)) = C(t_3)A(t_1)B(t_2) \quad \text{Si } t_3 > t_1 > t_2$$

On introduit maintenant la fonction échelon (*step function*)

$$\vartheta(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x > 0 \\ 0 & \text{si } x < 0 \\ \frac{1}{2} & \text{si } x = 0 \end{cases} \quad (3.9)$$

Donc, pour deux opérateurs, la définition explicite du produit chronologique est

$$\mathbf{T}(A(t_1)B(t_2)) = \vartheta(t_1 - t_2)A(t_1)B(t_2) + \vartheta(t_2 - t_1)B(t_2)A(t_1) \quad (3.10)$$

Bien sûr, si  $t_1 = t_2$ , l'ordre chronologique n'a pas d'importance.

On essaye d'introduire  $\mathbf{T}$  dans la définition de  $U(t)$  et pour cela on vérifiera

$$\int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \mathbf{T} [\hat{V}(t_1) \hat{V}(t_2)] = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \vartheta(t_1 - t_2) \hat{V}(t_1) \hat{V}(t_2) + \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \vartheta(t_2 - t_1) \hat{V}(t_2) \hat{V}(t_1)$$

$$\int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \mathbf{T} [\hat{V}(t_1) \hat{V}(t_2)] = \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \hat{V}(t_1) \hat{V}(t_2) + \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \hat{V}(t_2) \hat{V}(t_1)$$

Il est clair que

$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \hat{V}(t_1) \hat{V}(t_2) = \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \hat{V}(t_2) \hat{V}(t_1)$$

et on obtient donc

$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \hat{V}(t_1) \hat{V}(t_2) = \frac{1}{2!} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \mathbf{T} [\hat{V}(t_1) \hat{V}(t_2)]$$

de même on peut montrer que

$$\int_0^t dt_1 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \hat{V}(t_1) \cdots \hat{V}(t_n) = \frac{1}{n!} \int_0^t dt_1 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \mathbf{T} [\hat{V}(t_1) \cdots \hat{V}(t_n)]$$

et par conséquence

$$U(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_0^t dt_1 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \mathbf{T} [\hat{V}(t_1) \cdots \hat{V}(t_n)] \quad (3.11)$$

ou

$$U(t) = \mathbf{T} \exp \left[ \int_0^t \hat{V}(t') dt' \right] \quad (3.12)$$

## 3.2 Matrice $\mathbf{S}$

On a montré dans la section précédente que la fonction d'onde dans la représentation d'interaction s'écrit

$$\hat{\psi}(r, t) = U(t) \psi(r, 0)$$

on définit la matrice  $\mathbf{S}$  comme étant l'opérateur qui relie les fonctions d'ondes at deux instants

$$\hat{\psi}(r, t) = \mathbf{S}(t, t') \hat{\psi}(r, t')$$

De la définition il en résulte

$$\mathbf{S}(t, t') = U(t) U^\dagger(t') \quad (3.13)$$

La matrice  $\mathbf{S}$  possède les propriétés suivantes

1.  $\mathbf{S}(t, t) = \mathbf{1}$
2.  $\mathbf{S}^\dagger(t, t') = \mathbf{S}(t', t)$
3.  $\mathbf{S}(t, t') = \mathbf{S}(t, t_1)\mathbf{S}(t_1, t')$

Enfin on veut montrer que  $\mathbf{S}$  est exprimer en fonction du produit chronologique car

$$i\partial_t \mathbf{S}(t, t') = \hat{V}(t)\mathbf{S}(t, t') \quad (3.14)$$

$$\mathbf{S}(t, t') = \mathbf{T} \exp \left[ \int_{t'}^t \hat{V}(t_1) dt_1 \right] \quad (3.15)$$

et

$$\mathbf{S}(t, t') = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{t'}^t dt_1 \cdots \int_{t'}^t dt_n \mathbf{T} [\hat{V}(t_1) \cdots \hat{V}(t_n)] \quad (3.16)$$

### 3.3 Fonction d'onde initiale

Dans les trois représentations on a exprimé la fonction d'onde à n'importe quel instant  $t$  en fonction la fonction d'onde initiale (à  $t = 0$ ). Cette fonction d'onde est un vecteur propre de l'hamiltonien total  $H$ , et représente l'état fondamental, mais le but est de calculer le spectre de  $H$ , y inclut l'état fondamental. Il faut donc exprimer la fonction d'onde initiale en fonction d'onde connue associée avec la partie de l'hamiltonien qu'on peut diagonaliser (ou trouver les valeurs et les vecteurs propres). comme

$$|\psi_S(0)\rangle = |\psi_H\rangle = |\hat{\psi}(0)\rangle$$

Pour relier  $|\psi_S(0)\rangle$  à la fonction d'état fondamentale de  $H_0$ , on suppose que le potentiel  $V$  est appliqué *adiabatiquement*, et en plus il est enlever *adiabatiquement*, en écrivant

$$H = H_0 + V e^{-\varepsilon|t|}$$

ç'est à dire

$$H_0 = \lim_{t \rightarrow \pm\infty} H$$

Cependant cette définition est limitée à des systèmes en équilibre. Donc à la limite  $t \rightarrow -\infty$ ,  $H = H_0$  et si en plus suppose que

$$H_0|\phi\rangle = E_0|\phi\rangle \quad (3.17)$$

où  $|\phi\rangle$  est une fonction d'état indépendante du temps (stationnaire) et

$$|\psi_S(0)\rangle = |\psi_H\rangle = |\hat{\psi}(0)\rangle = \mathbf{S}(0, -\infty)|\phi\rangle \quad (3.18)$$

Cette relation a été établie par *Gell-Mann et Low*. De même on peut relier la fonction d'onde à  $t = 0$  à la fonction d'onde à  $t \rightarrow \infty$  et

$$|\psi_S(0)\rangle = |\psi_H\rangle = |\hat{\psi}(0)\rangle = \mathbf{S}(0, \infty)|\Phi\rangle \quad (3.19)$$

Pour les systèmes en équilibre, les deux fonctions d'onde ne diffèrent que par une phase

$$|\Phi\rangle = e^{iL}|\phi\rangle = \mathbf{S}(\infty, -\infty)|\phi\rangle \quad e^{iL} = \langle\phi|\mathbf{S}(\infty, -\infty)|\phi\rangle \quad (3.20)$$

Cette phase se réduit à l'unité si l'état fondamental n'est pas dégénéré ç-à-d ( $e^{iL} = \mathbf{1}$ ).

*Pour étudier les systèmes hors équilibre, l'état à  $t \rightarrow \infty$  ne peut être relié à  $|\phi\rangle$  par un facteur de phase*

$$|\Phi\rangle \neq e^{iL}|\phi\rangle.$$

### 3.4 Fonction de Green à température nulle

La fonction de Green fermionique à une particule est définie comme

$$\mathbf{G}(\lambda, t, t') = -i\langle|\mathbf{T}C_\lambda(t)C_\lambda^\dagger(t')|\rangle \quad (3.21)$$

où  $\lambda$  peut prendre n'importe quelle valeur dépendant du problème ( $\lambda = \{\vec{r}, \sigma, \vec{p}, \dots\}$ ),  $|\rangle$  est l'état fondamental de Heisenberg qui satisfait

$$H|\rangle = E|\rangle \quad (3.22)$$

Les opérateurs de création et d'annihilation dans la représentation de Heisenberg sont donnés par

$$C_\lambda(t) = e^{iHt}C_\lambda e^{-iHt} \quad C_\lambda^\dagger(t) = e^{iHt}C_\lambda^\dagger e^{-iHt} \quad (3.23)$$

et  $\mathbf{T}$  est le produit chronologique pour les fermions

$$\mathbf{T}C_\lambda(t)C_\lambda^\dagger(t') = \theta(t - t')C_\lambda(t)C_\lambda^\dagger(t') - \theta(t' - t)C_\lambda^\dagger(t')C_\lambda(t) \quad (3.24)$$

où

$$\mathbf{T}C_\lambda(t)C_\lambda^\dagger(t') = \begin{cases} C_\lambda(t)C_\lambda^\dagger(t') & \text{si } t > t' \\ -C_\lambda^\dagger(t')C_\lambda(t) & \text{si } t' > t \end{cases} \quad (3.25)$$

Il n'y a pas de contradiction entre la définition actuelle du produit chronologique et celle des sections précédentes, car les opérateurs contiennent toujours un nombre paire des opérateurs fermioniques, et à chaque permutation on multiplie par  $(-)$ . La fonction de Green s'écrit

$$\mathbf{G}_\lambda(t, t') = \begin{cases} -ie^{iE(t-t')} \langle |C_\lambda e^{-iH(t-t')} C_\lambda^\dagger| \rangle & \text{si } t > t' \\ ie^{-iE(t-t')} \langle |C_\lambda^\dagger e^{iH(t-t')} C_\lambda| \rangle & \text{si } t' > t \end{cases} \quad (3.26)$$

De plus si  $C_\lambda^\dagger| \rangle$  est un vecteur propre de  $H$  et normé

$$HC_\lambda^\dagger| \rangle = E_\lambda C_\lambda^\dagger| \rangle$$

la fonction de Green dans ce cas ( $t > t'$ ) est

$$\mathbf{G}_\lambda(t, t') = -ie^{i(E-E_\lambda)(t-t')}$$

Maintenant on veut exprimer la fonction de Green dans la représentation d'interaction, on va appeler  $|\psi\rangle >$  l'état fondamental de  $H_0$  et

$$| \rangle = \mathbf{S}(0, -\infty)|\phi\rangle \quad (3.27)$$

Après on écrit les opérateurs  $C_\lambda(t)$  et  $C_\lambda^\dagger(t)$

$$C_\lambda(t) = \mathbf{S}(0, t)\hat{C}_\lambda(t)\mathbf{S}(t, 0) \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{G}(\lambda, t, t') &= -i\theta(t-t')\langle \phi|\mathbf{S}(-\infty, 0)\mathbf{S}(0, t)\hat{C}_\lambda(t)\mathbf{S}(t, 0)\mathbf{S}(0, t')\hat{C}_\lambda^\dagger(t')\mathbf{S}(t', 0)\mathbf{S}(0, -\infty)|\phi\rangle \\ &\quad i\theta(t-t')\langle \phi|\mathbf{S}(-\infty, 0)\mathbf{S}(0, t')\hat{C}_\lambda^\dagger(t')\mathbf{S}(t', 0)\mathbf{S}(0, t)\hat{C}_\lambda(t)\mathbf{S}(t, 0)\mathbf{S}(0, -\infty)|\phi\rangle \end{aligned}$$

Cette expression peut être regrouper en utilisant les propriétés de la matrice  $\mathbf{S}$ , et en utilisant l'équation (3.20)

$$\langle \Phi| = e^{-iL}\langle \Phi = e^{iL}\langle \phi|\mathbf{S}(-\infty, \infty)$$

$$\langle \phi|\mathbf{S}(-\infty, 0) = e^{-iL}\langle \phi|\mathbf{S}(\infty, -\infty)\mathbf{S}(-\infty, 0) = \frac{\langle \phi|\mathbf{S}(\infty, 0)}{\langle \phi|\mathbf{S}(\infty, -\infty)|\phi\rangle}$$

et encore

$$\begin{aligned} \theta(t-t')\langle \phi|\mathbf{S}(\infty, t)\hat{C}_\lambda(t)\mathbf{S}(t, t')\hat{C}_\lambda^\dagger(t')\mathbf{S}(t', -\infty)|\phi\rangle &= \\ \theta(t-t')\langle \phi|\mathbf{T}\hat{C}_\lambda(t)\hat{C}_\lambda^\dagger(t')\mathbf{S}(\infty, -\infty)|\phi\rangle & \end{aligned}$$

Et la fonction de Green à zéro température et à l'équilibre dans la représentation d'interaction s'écrit

$$\mathbf{G}(\lambda, t - t') = -i \frac{\langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_\lambda(t) \hat{C}_\lambda^\dagger(t') \mathbf{S}(\infty, -\infty) | \phi \rangle}{\langle \phi | \mathbf{S}(\infty, -\infty) | \phi \rangle} \quad (3.29)$$

Pour les système hors équilibre aucun référence de l'état pour  $t \rightarrow \infty$  ne doit apparaitre dans l'expression de  $\mathbf{G}$  et s'écrit

$$\mathbf{G}(\lambda, t - t') = -i \langle \phi | \mathbf{S}(-\infty, \infty) \mathbf{T} \hat{C}_\lambda(t) \hat{C}_\lambda^\dagger(t') \mathbf{S}(\infty, -\infty) | \phi \rangle \quad (3.30)$$

Mais on s'intéresse qu'aux fonctions de Green en équilibre dans ce cours.

La fonction de Green peut être définie pour un cas spécial où  $V = 0$ , dans ce cas  $\mathbf{S} = \mathbf{1}$  et

$$\mathbf{G}_0(\lambda, t - t') = -i \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_\lambda(t) \hat{C}_\lambda^\dagger(t') | \phi \rangle \quad (3.31)$$

Cette fonction est la *fonction de Green non-perturbée*.

Il faut noter aussi que dans ce cas ( $V = 0$ ) les deux représentations de Heisenberg et d'interaction sont identiques ( $\hat{C}(t) = C(t)$ ).

### 3.4.1 Fonction de Green ( $\mathbf{G}_0$ ) pour une bande vide

Ici on veut étudier les propriétés d'un électron dans une bande d'énergie dans laquelle il est le seul électron. Dans ce cas, l'état fondamental est l'état vide d'électron  $|0\rangle$ . Cet état possède les propriétés

$$C_p |0\rangle = 0$$

Par conséquence l'action de  $H_0$  et  $V$  sur cet état est nul, donc

$$\mathbf{S}(t, -\infty) |0\rangle = |0\rangle \quad (3.32)$$

Les états  $| \rangle$  et  $| \phi \rangle$  sont l'état de vide. La fonction Green a un seul terme

$$\mathbf{G}(\lambda, t - t') = -i \theta(t - t') \langle | C_\lambda(t) C_\lambda^\dagger(t') | \rangle$$

La fonction de Green non-perturbée

$$\mathbf{G}(\lambda, t - t') = -i \theta(t - t') e^{-i\varepsilon_\lambda(t-t')} \quad (3.33)$$

La transformé de Fourier de  $\mathbf{G}(\lambda, t)$  est définie comme

$$\mathbf{G}(\lambda, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} G(\lambda, t)$$

Pour que l'intégrale converge, on doit ajouter une quantité infinitésimale  $i\delta$  à l'exponentiel (on le verra que ce terme vient du principe de causalité)

$$\mathbf{G}_0(\lambda, \omega) = -i \int_0^{\infty} dt e^{i(\omega - \varepsilon_\lambda + i\delta)t} G(\lambda, t)$$

$$\mathbf{G}_0(\lambda, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_\lambda + i\delta} \quad (3.34)$$

### 3.4.2 Fonction de Green ( $\mathbf{G}_0$ ) pour un gaz d'électrons dégénéré

Notre deuxième exemple est le cas où les électrons dans la mer de Fermi à zéro température. Le système possède un niveau de Fermi  $\mu$ , pour lequel tous les états avec des énergies inférieures sont occupés et les énergies supérieures sont vides. Si les états non-perturbés (vecteurs propres de  $H_0$ ) sont caractérisés par les énergies  $\varepsilon_k$ , et l'état fondamental est  $|\phi\rangle$ . Il est plus commode d'exprimer les énergies en tenant le niveau de Fermi comme référence  $\xi_k = \varepsilon_k - \mu$ . Pour une surface de Fermi sphérique de rayon  $k_F$  (cas d'un gaz d'électrons libres)

$$\langle \phi | C_k^\dagger C_k | \phi \rangle = \theta(k_f - k)$$

$$\langle \phi | C_k C_k^\dagger | \phi \rangle = \theta(k - k_f)$$

On peut utiliser la définition de la fonction  $\theta(\xi)$

$$\theta(\xi) = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{1}{e^{\beta\xi} + 1} = \lim_{\beta \rightarrow \infty} n_F(\xi) \quad (3.35)$$

Il est utile aussi d'introduire la représentation intégrale de la fonction échelon

$$\theta(\xi) = - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi i} \frac{e^{-i\omega\xi}}{\omega + i\eta} \quad (3.36)$$

Cette équation est vérifiée car: si  $\xi > 0$ , alors le contour d'intégration est fermé dans le demi-plan inférieur de  $\omega$  qui contient le pôle simple  $\omega = -i\eta$  avec un résidu  $-1$ . Si  $\xi < 0$ , donc le contour doit être fermé dans le demi-plan supérieur et l'intégrale est donc zéro (la fonction est analytique dans le demi-plan supérieur).

La fonction de Green non-perturbée

$$\mathbf{G}_0(k, t - t') = -i \langle \phi | \mathbf{T} C_k(t) C_k^\dagger(t') | \phi \rangle$$

$$\mathbf{G}_0(k, t - t') = [-i\theta(t - t')\theta(\xi_k) + i\theta(t' - t)\theta(-\xi_k)] e^{-i\xi_k(t-t')} \quad (3.37)$$

La transformé de Fourier s'écrit

$$\mathbf{G}_0(k, \omega) = \int dt e^{i\omega t} \mathbf{G}(k, t)$$

$$\mathbf{G}_0(k, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt [-i\theta(t)\theta(\xi_k) + i\theta(-t)\theta(-\xi_k)] e^{i(\omega - \xi_k)t}$$

en remplaçant  $\theta(t)$  et si on met

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt [-i\theta(t)\theta(\xi_k)] e^{i(\omega - \xi_k)t} = I$$

et

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt [i\theta(-t)\theta(-\xi_k)] e^{i(\omega - \xi_k)t} = II$$

On commence par  $I$ ,

$$I = -i\theta(\xi_k) \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} \frac{id\omega' e^{i(\omega - \omega' - \xi_k)t}}{2\pi \omega' + i\eta}$$

En utilisant le théorème des résidus

$$I = -i\theta(\xi_k) \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} dt e^{i(\omega - \xi_k + i\eta)t}$$

$$I = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{\theta(\xi_k)}{\omega - \xi_k + i\eta}$$

Ou on peut considérer

$$I = \frac{\theta(\xi_k)}{\omega - \xi_k + i\eta}$$

de même on obtient pour  $II$

$$II = \frac{\theta(-\xi_k)}{\omega - \xi_k - i\eta}$$

et la transformé de Fourier de la fonction de Green non-perturbée

$$\mathbf{G}_0(k, \omega) = \frac{\theta(\xi_k)}{\omega - \xi_k + i\eta} + \frac{\theta(-\xi_k)}{\omega - \xi_k - i\eta} \quad (3.38)$$

ou bien dans une forme plus condensée

$$\mathbf{G}_0(k, \omega) = \frac{1}{\omega - \xi_k + i\eta \mathbf{sign}(\xi_k)} \quad (3.39)$$

où **sign** est la fonction signe

$$\mathbf{sign}(x) = \begin{cases} +1 & \text{si } x > 0 \\ -1 & \text{si } x < 0 \end{cases}$$

### 3.5 Fonction de Green phononique

Les phonons sont des quasi-particules bosoniques, qui décrit la propagation de sons dans le solide, par analogie au photons, cependant leur spin  $s = 0$ . On définit la fonction de Green des phonons

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}, \lambda, t, t') = -i \langle \mathbf{T} A_{\mathbf{q}\lambda}(t) A_{-\mathbf{q}\lambda}(t') \rangle \quad (3.40)$$

avec

$$A_{\mathbf{q}\lambda}(t) = a_{\mathbf{q}\lambda}(t) + a_{-\mathbf{q}\lambda}^\dagger(t)$$

On doit mentionner ici que  $A_{\mathbf{q}\lambda}^\dagger = A_{-\mathbf{q}\lambda}$ .

Comme pour les électrons, les opérateurs  $A$  et  $a(a^\dagger)$  sont exprimés dans la représentation de Heisenberg,  $| \rangle$  réfère à l'état fondamental de Heisenberg associée à l'hamiltonien total  $H$ . L'indice  $\lambda$  est associé à la polarisation du phonon. On s'intéresse que pour des phonons avec une polarisation bien donnée, pour cela l'indice  $\lambda$  sera omis. Le produit chronologique  $\mathbf{T}$  est le même pour les fermions sauf il n'y a des signes lorsqu'on permute les opérateurs, ç-a-d :

$$\mathbf{A}(t)B(t') = \theta(t - t')A(t)B(t') + \theta(t' - t)B(t')A(t)$$

Dans la représentation d'interaction on a

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}, \lambda, t, t') = -i \frac{\langle \phi | \mathbf{T} \hat{A}_{\mathbf{q}\lambda}(t) \hat{A}_{-\mathbf{q}\lambda}(t') \mathbf{S}(\infty, -\infty) | \phi \rangle}{\langle \phi | \mathbf{S}(\infty, -\infty) | \phi \rangle} \quad (3.41)$$

Comme pour les électrons  $|\phi\rangle$  est l'état fondamental stationnaire de l'hamiltonien non-perturbé  $H_0$

### 3.5.1 La Fonction de Green phononique non-perturbée

Si  $V = 0$  la fonction de réduit

$$\mathbf{D}^0(q, t - t') = -i \langle \phi | \mathbf{T} \hat{A}_q(t) \hat{A}_{-q}(t') | \phi \rangle$$

$$\mathbf{D}^0(q, t - t') = -i \langle \phi | \mathbf{T} \left( a_q(t) + a_{-q}^\dagger(t) \right) \left( a_q(t') + a_{-q}^\dagger(t') \right) | \phi \rangle$$

et comme à température nulle il n'y a des phonons, c'est à dire  $|\phi\rangle = |0\rangle$ ,  $H_0|0\rangle = 0$ , et

$$H_0|q\rangle = H_0 a_q^\dagger |0\rangle = \omega_q |q\rangle$$

et aussi

$$\langle 0 | a_q a_q^\dagger | 0 \rangle = 1 \quad \langle 0 | a_q^\dagger a_q | 0 \rangle = 0$$

et on a

$$\mathbf{D}^0(q, t - t') = -i \left[ \theta(t - t') e^{-i\omega_q(t-t')} + \theta(t' - t) e^{i\omega_q(t-t')} \right] \quad (3.42)$$

La transformée de Fourier est donnée par

$$\mathbf{D}^0(q, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \mathbf{D}(q, t) dt$$

On obtient aussi

$$\mathbf{D}^0(q, \omega) = \frac{1}{\omega - \omega_q + i\eta} - \frac{1}{\omega + \omega_q - i\eta} \quad (3.43)$$

ou

$$\mathbf{D}^0(q, \omega) = \frac{2\omega_q}{\omega^2 - \omega_q^2 + i\delta} \quad (3.44)$$

### 3.6 Théorème de Wick

L'évaluation de la fonction de Green se fait par le développement (expansion) de la matrice  $\mathbf{S}$  en série, en utilisant l'équation 3.16. La fonction de Green devient

$$\mathbf{G}(\lambda, t-t') = \frac{-i\langle\phi|\mathbf{T}\hat{C}_\lambda(t)\hat{C}_\lambda^\dagger(t')|\phi\rangle}{\langle\phi|\mathbf{S}(\infty, -\infty)|\phi\rangle} \left[ 1 - i \int_{-\infty}^{\infty} \hat{V}(t_1)dt_1 + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{T}\hat{V}(t_1)\hat{V}(t_2)dt_1dt_2 + \dots \right] |\phi\rangle \quad (3.45)$$

Ignorons pour le moment le terme  $\langle\phi|\mathbf{S}(\infty, -\infty)|\phi\rangle$ , et considérons seulement

$$\aleph = \langle\phi|\mathbf{T}\hat{C}_\lambda(t)\hat{C}_\lambda^\dagger(t')\mathbf{S}(\infty, -\infty)|\phi\rangle = \langle\phi|\mathbf{T}\hat{C}_\lambda(t)\hat{C}_\lambda^\dagger(t') \times \left[ 1 - i \int_{-\infty}^{\infty} \hat{V}(t_1)dt_1 + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{T}\hat{V}(t_1)\hat{V}(t_2)dt_1dt_2 + \dots \right] |\phi\rangle$$

Les opérateurs  $\hat{V}(t_i)$  contiennent le même nombre des opérateurs de création et d'annihilation électroniques (conservation de nombre de particules), on aura des termes de la forme

$$\aleph = \langle\phi|\mathbf{T}\hat{C}_\lambda(t)\hat{C}_\lambda^\dagger(t')\hat{C}_{k_1}^\dagger(t_1)\hat{C}_{k_1}(t_1)\hat{C}_{k_2}^\dagger(t_2)\hat{C}_{k_2}(t_2)\dots\hat{C}_{k_n}^\dagger(t_n)\hat{C}_{k_n}(t_n)|\phi\rangle$$

L'évaluation de  $\aleph$  peut se faire en utilisant l'algèbre de commutation pour les bosons et anti-commutation pour les fermions, mais cette procédure devient rapidement compliquée. On peut calculer  $\aleph$  en utilisant le théorème de Wick qui réduit  $\aleph$  à un produit des contractions des opérateurs de créations et d'annihilation. Il faut d'abord lister quelques définitions:

1. **Le produit chronologique:** On a déjà défini le produit chronologique pour les fermions et pour les phonons. Il consiste à ordonner les opérateurs selon leurs arguments du temps, en mettant l'opérateur avec le temps le plus antérieur à droite et celui avec l'arguments de temps le plus postérieur à gauche, et à chaque fois on multiplie par  $(-1)^P$ , où  $P = 0$  pour les bosons. Pour les fermions  $P$  est le nombre de permutations nécessaires.
2. **Le produit normal** Ce produit ordonne les opérateurs en mettant les opérateurs d'annihilation à droite et les opérateurs de création à gauche, de telle sorte que l'action de produit normal sur l'état fondamental (le vide pour une seule particule) est nul en multipliant aussi par  $(-1)^P$ . Si

l'état fondamental est occupé, on doit utiliser des opérateurs auxiliaires pour les fermions

$$\hat{d}_k = \begin{cases} \hat{C}_k & \text{Si } k > k_F \\ \hat{C}_k^\dagger & \text{Si } k < k_F \end{cases}$$

de telle sorte que

$$\hat{d}_k|\phi\rangle = 0 \quad \forall k$$

Pour les bosons (phonons) on considère toujours l'état fondamental  $|0\rangle$ .

$$\mathbf{N}(\hat{d}_k \hat{d}_{k'}^\dagger) = -\hat{d}_{k'}^\dagger \hat{d}_k \quad (3.46)$$

et

$$\mathbf{N}(\hat{d}_{k'}^\dagger \hat{d}_k) = \hat{d}_{k'}^\dagger \hat{d}_k \quad (3.47)$$

Les deux produit  $\mathbf{N}$  et  $\mathbf{T}$  sont distributifs

3. **Contractions** La contraction de deux opérateurs  $U$  et  $V$  notée  $\dot{U}\dot{V}$  est égale à la différence entre le produit chronologique et le produit normal de  $U$  et  $V$

$$\dot{U}\dot{V} = \mathbf{T}(\hat{U}\hat{V}) - \mathbf{N}(\hat{U}\hat{V}) \quad (3.48)$$

De la définition de la contraction, il en découle que

$$\dot{d}_k \dot{d}_{k'}^\dagger = \dot{d}_k^\dagger \dot{d}_{k'}^\dagger = \dot{a}_q \dot{a}_{q'} = \dot{a}_q^\dagger \dot{a}_{q'}^\dagger = 0 \quad (3.49)$$

l'équation 3.49 montre que la plus part des contractions sont nulles. Les seules contraction non-nulles sont celles qui contiennent un opérateur de création et un opérateur d'annihilation. En particulier

$$\dot{d}_k(t) \dot{d}_{k'}^\dagger(t') = \begin{cases} i\delta_{kk'} \mathbf{G}(k, t - t') & \text{Si } t > t' \\ 0 & \text{Si } t < t' \end{cases}$$

Le  $t = t'$  sera étudié ultérieurement. On doit noter que *les contractions sont des nombres complexes* et

$$\dot{U}\dot{V} = \pm \dot{V}\dot{U}$$

#### 4. Théorème de Wick

$$\begin{aligned} \mathbf{T}(\hat{U}\hat{V}\hat{W}, \dots \hat{X}\hat{Y}\hat{Z}) &= \mathbf{N}(\hat{U}\hat{V}\hat{W}, \dots \hat{X}\hat{Y}\hat{Z}) + \mathbf{N}(\dot{U}\dot{V}\hat{W}, \dots \hat{X}\hat{Y}\hat{Z}) \\ &+ \mathbf{N}(\dot{U}\hat{V}\dot{W}, \dots \hat{X}\hat{Y}\hat{Z}) + \dots + \mathbf{N}(\dot{U}\dot{V}\dot{W}, \dots \hat{X}\hat{Y}\hat{Z}) \\ &+ \dots \end{aligned}$$

$$\mathbf{T}(\hat{U}\hat{V}\hat{W}, \dots \hat{X}\hat{Y}\hat{Z}) = \mathbf{N}(\hat{U}\hat{V}\hat{W}, \dots \hat{X}\hat{Y}\hat{Z}) + \\ + \mathbf{N}(\text{somme des toutes les paires de contractions possibles})$$

5. cas  $t = t'$ 

Nous avons défini l'opérateur de nombre d'occupation

$$\hat{n}_k = C_k^\dagger C_k \quad n_F(\varepsilon_k) = \langle \hat{n}_k \rangle$$

on peut montrer que

$$n_F(\varepsilon_k) = \lim_{t' \rightarrow t^+} i\mathbf{G}(k, t - t')$$

et on obtient

$$\dot{d}_k(t) \dot{d}_{k'}^\dagger(t') = -\delta_{kk'} n_F(\varepsilon_k) \quad \text{Si } t' \rightarrow t^+$$

On doit mentionner ici que

$$n_F(\varepsilon_k) = \begin{cases} f(\varepsilon_k) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} & \text{Si } T > 0 \\ \theta(\mu - \varepsilon_k) & \text{Si } T = 0 \end{cases}$$

où  $\mu$  est le potentiel chimique ( $= E_F$  à  $T=0$ ),  $f(\varepsilon)$  est la distribution de Fermi-Dirac et  $\beta = \frac{1}{KT}$ .

Le théorème de Wick nous permet donc de calculer  $\mathfrak{R}$ . Elle se traduit par prendre toutes les paires contenant un opérateur de création et un d'annihilation, chaque paire doit être ordonnée chronologiquement. Le produit chronologique de chaque paire nous donne le produit chronologique de l'ensemble. Par exemple

$$\langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_\alpha(t) \hat{C}_\beta^\dagger(t_1) \hat{C}_\gamma(t_2) \hat{C}_\delta^\dagger(t') | \phi \rangle = \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_\alpha(t) \hat{C}_\beta^\dagger(t_1) | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_\gamma(t_2) \hat{C}_\delta^\dagger(t') | \phi \rangle \\ - \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_\alpha(t) \hat{C}_\delta^\dagger(t') | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_\gamma(t_2) \hat{C}_\beta^\dagger(t_1) | \phi \rangle$$

Il faut aussi que le nombre des opérateurs de création doit être égale au nombre des opérateurs d'annihilation pour que le produit chronologique ne

soit pas nul ( $\mathfrak{R}$ ). Pour un produit chronologique de la forme de  $\mathfrak{R}$  contenant  $n$  opérateurs de création et  $n$  d'annihilations il y'aura  $n!$  termes. Par exemple pour  $n = 3$  il y aura 6 termes

$$\begin{aligned} \langle \phi | \mathbf{T} C_1 C_1^\dagger C_2 C_2^\dagger C_3 C_3^\dagger | \phi \rangle &= \langle \phi | \mathbf{T} C_1 C_1^\dagger | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} C_2 C_2^\dagger | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} C_3 C_3^\dagger | \phi \rangle \\ &- \langle \phi | \mathbf{T} C_1 C_1^\dagger | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} C_2 C_3^\dagger | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} C_3 C_2^\dagger | \phi \rangle \\ &- \langle \phi | \mathbf{T} C_1 C_2^\dagger | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} C_2 C_1^\dagger | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} C_3 C_3^\dagger | \phi \rangle \\ &+ \langle \phi | \mathbf{T} C_1 C_2^\dagger | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} C_2 C_3^\dagger | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} C_3 C_1^\dagger | \phi \rangle \\ &+ \langle \phi | \mathbf{T} C_1 C_3^\dagger | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} C_2 C_2^\dagger | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} C_1 C_3^\dagger | \phi \rangle \\ &- \langle \phi | \mathbf{T} C_1 C_3^\dagger | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} C_2 C_3^\dagger | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} C_1 C_2^\dagger | \phi \rangle \end{aligned}$$

Un autre point qu'on doit considérer dans le cas où  $\mathfrak{R}$  contient des opérateurs fermioniques et bosoniques, il faut tenir en compte que les opérateurs fermioniques et bosoniques commutent. Si on note par  $A, B$  et  $C$  les opérateurs fermioniques et  $X, Y$  et  $Z$  les opérateurs bosoniques on a

$$\langle \phi | \mathbf{T} A X B Y C Z | \phi \rangle = \langle \phi | \mathbf{T} A B C | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} X Y Z | \phi \rangle$$

et

$$\langle \phi | \mathbf{T} A B | \phi \rangle = (-1)^P \langle \phi | \mathbf{T} B A | \phi \rangle$$

### 3.6.1 Application aux interactions électron-phonon

Pour décrire un système d'électrons sans interaction mutuelles, qui interagissent avec un reservoir de phonons, l'hamiltonien total s'écrit

$$H = H_0 + V$$

avec

$$H_0 = \sum_k \varepsilon_k C_k^\dagger C_k$$

et

$$V = \sum_{k,q} M_q C_{k+q}^\dagger C_k A_q$$

On veut calculer la fonction de Green électronique

$$\mathbf{G}(k, t - t') = -i \frac{\langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_k(t) \hat{C}_k^\dagger(t') \mathbf{S}(\infty, -\infty) | \phi \rangle}{\langle \phi | \mathbf{S}(\infty, -\infty) | \phi \rangle}$$

$|\phi\rangle$  est la fonction d'état fondamental stationnaire de l'hamiltonien  $H_0$ . En développant  $\mathbf{S}$  en série, et on ignore pour l'instant le terme  $\langle\phi|\mathbf{S}(\infty, -\infty)|\phi\rangle$ . on a

$$\begin{aligned} \langle\phi|\mathbf{T}\hat{C}_k(t)\hat{C}_k^\dagger(t')\mathbf{S}(\infty, -\infty)|\phi\rangle &= \langle\phi|\mathbf{T}\hat{C}_k(t)\hat{C}_k^\dagger(t')|\phi\rangle \\ &\quad - i \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \langle\phi|\mathbf{T}\hat{C}_k(t)\hat{C}_k^\dagger(t')\hat{V}(t_1)|\phi\rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 dt_2 \langle\phi|\mathbf{T}\hat{C}_k(t)\hat{C}_k^\dagger(t')\mathbf{T}\hat{V}(t_1)\hat{V}(t_2)|\phi\rangle \\ &\quad \dots \end{aligned}$$

le deuxième terme est nul, car  $\hat{V}$  contient un seul opérateur  $A_q$ , il reste donc à calculer

$$\mathfrak{S} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 dt_2 \langle\phi|\mathbf{T}\hat{C}_k(t)\hat{C}_k^\dagger(t')\mathbf{T}\hat{V}(t_1)\hat{V}(t_2)|\phi\rangle$$

en substituant  $V$  par son expression on a

$$\begin{aligned} \mathfrak{S} &= \sum_{k_1 k_2 q_1 q_2} \mathbf{M}_{q_1} \mathbf{M}_{q_2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 dt_2 \times \\ &\quad \langle\phi|\mathbf{T}\hat{C}_k(t)\hat{C}_k^\dagger(t')\hat{C}_{k_1+q_1}^\dagger(t_1)C_{k_1}(t_1)A_{q_1}(t_1)\hat{C}_{k_2+q_2}^\dagger(t_2)C_{k_2}(t_2)A_{q_2}(t_2)|\phi\rangle \end{aligned}$$

en utilisant le théorème de Wick

$$\begin{aligned} \mathfrak{S} &= \sum_{k_1 k_2 q_1 q_2} \mathbf{M}_{q_1} \mathbf{M}_{q_2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 dt_2 \times \\ &\quad \langle\phi|\mathbf{T}\hat{C}_k(t)\hat{C}_k^\dagger(t')\hat{C}_{k_1+q_1}^\dagger(t_1)C_{k_1}(t_1)(t_1)\hat{C}_{k_2+q_2}^\dagger(t_2)C_{k_2}(t_2)|\phi\rangle \langle\phi|\mathbf{T}A_{q_1}A_{q_2}(t_2)|\phi\rangle \end{aligned}$$

mais

$$\langle\phi|\mathbf{T}A_{q_1}A_{q_2}(t_2)|\phi\rangle = i\delta_{q_1, -q_2}\mathbf{D}^0(q_1, t_1 - t_2)$$

et  $\mathfrak{S}$  devient

$$\mathfrak{S} = i \sum_{k_1 k_2 q_1} \mathbf{M}_{q_1} \mathbf{M}_{-q_1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 dt_2 \times \\ \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_k(t) \hat{C}_k^\dagger(t') \hat{C}_{k_1+q_1}^\dagger(t_1) C_{k_1}(t_1) C_{k_1}(t_1) \hat{C}_{k_2-q_1}^\dagger(t_2) C_{k_2}(t_2) | \phi \rangle \mathbf{D}^0(q_1, t_1 - t_2)$$

On calcule maintenant

$$\Gamma = \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_k(t) \hat{C}_k^\dagger(t') \hat{C}_{k_1+q_1}^\dagger(t_1) C_{k_1}(t_1) C_{k_1}(t_1) \hat{C}_{k_2-q_1}^\dagger(t_2) C_{k_2}(t_2) | \phi \rangle$$

en appliquant théorème de Wick on obtient

$$\Gamma = \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_k(t) \hat{C}_{k_1+q_1}^\dagger(t_1) | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} C_{k_1}(t_1) C_{k_2-q_1}^\dagger(t_2) | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_{k_2}(t_2) | \hat{C}_k^\dagger(t') \phi \rangle \\ + \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_k(t) \hat{C}_{k_2-q_1}^\dagger(t_2) | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} C_{k_2}(t_2) C_{k_1+q_1}^\dagger(t_1) | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_{k_1}(t_1) | \hat{C}_k^\dagger(t') \phi \rangle \\ + \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_k(t) \hat{C}_{k_1+q_1}^\dagger(t_1) | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} C_{k_1}(t_1) \hat{C}_k^\dagger(t') | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_{k_2-q_1}^\dagger(t_2) \hat{C}_{k_2}(t_2) | \phi \rangle \\ + \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_k(t) \hat{C}_k^\dagger(t') | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} C_{k_1+q_1}^\dagger(t_1) C_{k_1}(t_1) | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_{k_2-q_1}^\dagger(t_2) \hat{C}_{k_2}(t_2) | \phi \rangle \\ + \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_k(t) \hat{C}_{k_2-q_1}^\dagger(t_2) | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} C_{k_2}(t_2) \hat{C}_k^\dagger(t') | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_{k_1+q_1}^\dagger(t_1) \hat{C}_{k_1}(t_1) | \phi \rangle \\ - \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_k(t) \hat{C}_k^\dagger(t') | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} C_{k_1}(t_1) \hat{C}_{k_2-q_1}^\dagger(t_2) | \phi \rangle \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_{k_2}(t_2) C_{k_1+q_1}^\dagger(t_1) | \phi \rangle$$

Maintenant on remplace chaque bracket soit par une fonction de Green soit par une densité. Les six termes donnent

$$\Gamma = i^3 \delta_{k=k_1+q_1=k_2} \mathbf{G}(k, t - t_1) \mathbf{G}(k - q_1, t_1 - t_2) \mathbf{G}(k, t_2 - t') \\ + i^3 \delta_{k=k_1=k_2-q_1} \mathbf{G}(k, t - t_2) \mathbf{G}(k + q_1, t_2 - t_1) \mathbf{G}(k, t_1 - t') \\ + i^2 \delta_{q_1=0} \delta_{k=k_1} n_F(\varepsilon_{k_2}) \mathbf{G}(k, t - t_1) \mathbf{G}(k, t_1 - t') \\ + i \delta_{q_1=0} n_F(\varepsilon_{k_1}) n_F(\varepsilon_{k_2}) \mathbf{G}(k, t - t') \\ + i^2 \delta_{q_1=0} \delta_{k=k_2} n_F(\varepsilon_{k_1}) \mathbf{G}(k, t - t_2) \mathbf{G}(k, t_2 - t') \\ - i^3 \delta_{k_1+q_1=k_2} \mathbf{G}(k, t - t') \mathbf{G}(k_1, t_1 - t_2) \mathbf{G}(k_1 + q_1, t_2 - t_1)$$

### 3.7 Diagrammes de Feynman

Feynman a eu l'idée de représenter les termes dans l'équation précédente par des graphes. Ces graphes, dites "*diagrammes*" est extrêmement pratiques pour donner une vision des processus physiques représentés par ces diagrammes.

Ces diagrammes peuvent être présentés soit pour  $\mathbf{G}(k, t)$  ou pour sa transformée de Fourier  $\mathbf{G}(k, \omega)$ .

Les diagrammes dans l'espace-temps sont tracés par présenter la fonction de Green électronique  $\mathbf{G}^0(k, t - t')$  par une ligne continue allant de  $t'$  à  $t$  comme montré sur la figure 3.1. Une flèche est généralement incluse pour représenter la direction. La fonction de Green phononique est représentée par un pointillée. La fonction de Green des phonons ne possède pas une direction car

$$\mathbf{D}^0(q, t - t') = \mathbf{D}^0(-q, t' - t)$$

le signe de  $q$  n'est pas important.

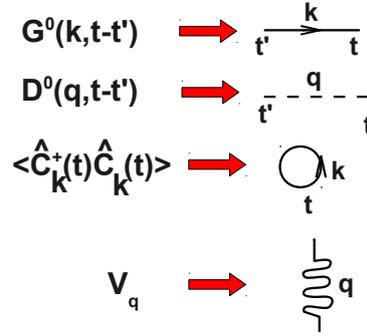


Figure 3.1: Diagrammes de Feynman associés à différents termes.

Ensuite on doit représenter les termes de la forme

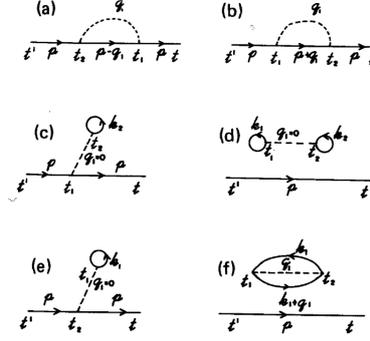
$$\langle \phi | \hat{C}_k^\dagger(t) C_k(t) | \phi \rangle = n_F(\varepsilon_k)$$

sont représentés par un anneau (voir fig3.1) qui commence et termine par le même point dans le temps. On ajoutera ici une ligne associée à l'interaction électron-électron correspond à  $V_q$

Maintenant en utilisant ces règles, on peut représenter les différents termes dans l'équation de  $\Gamma$ , ces termes sont représentés sur la figure3.2 par les diagrammes de (a) à (f) successivement. Chaque diagramme contient une ligne pointillée joignant  $t_1$  et  $t_2$ .

Dans la figure 3.2 les termes (c), (d) et (e) sont nuls car ils existent si le vecteur d'onde de phonon  $q = 0$ . Mais il n'y a pas de phonons avec  $q = 0$ .  $q = 0$  correspond soit à une translation du solide ou bien à une stress permanente. On doit exclure  $q = 0$  de la somme sur  $q$ .

Les deux termes (a) et (b) sont non-nuls et leur contribution à  $\Im$  est donné

Figure 3.2: Diagrammes de Feynman associés à différents termes de  $\Gamma$ .

par

$$\frac{i}{2!} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \sum_q |\mathbf{M}_q|^2 \mathbf{D}^0(q, t_1 - t_2) [\mathbf{G}^0(k, t - t_1) \mathbf{G}^0(k - q, t_1 - t_2) \\ \times \mathbf{G}^0(k, t_2 - t') + \mathbf{G}^0(k, t - t_2) \mathbf{G}^0(k + q, t_2 - t_1) \mathbf{G}^0(k, t_1 - t')] ]$$

Les deux diagrammes sont identiques et leurs contributions sont les mêmes. Il suffit de renommer les variable d'intégration  $t_1, t_2$  et remplacer  $q$  par  $-q$ .

Le terme (f) de la figure3.2 est

$$\mathbf{G}^0(k, t - t') F_1$$

où

$$F_1 = \frac{-i}{2!} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \sum_{kq} |\mathbf{M}_q|^2 \mathbf{D}^0(q, t_1 - t_2) [\mathbf{G}^0(k, t_1 - t_2) \mathbf{G}^0(k + q, t_2 - t_1)]$$

Ce diagramme présente deux parts qui sont topologiquement déconnectées à la fonction de Green  $\mathbf{G}^0(k, t - t')$ . Les diagrammes dans lesquels, toutes les parts ne sont pas connectées, sont dites *diagrammes déconnectés*.

### 3.8 Graphes de la polarisation du vide

On s'intéresse maintenant au facteur qu'on a ignoré

$$\langle \phi | \mathbf{S}(\infty, -\infty) | \phi \rangle = \langle \phi | \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{t'}^t dt_1 \cdots \int_{t'}^t dt_n \mathbf{T} [\hat{V}(t_1) \cdots \hat{V}(t_n)] | \phi \rangle$$

et si on considère l'hamiltonien d'interaction électron-phonon, et on évalue les termes jusqu'au  $n = 2$  (deuxième ordre) et en utilisant le théorème de Wick on obtient

$$\langle \phi | \mathbf{S}(\infty, -\infty) | \phi \rangle = 1 + F_1 + \dots$$

où  $F_1$  correspond au terme ( $f$ ) de la figure 3.2.

Le terme  $\langle \phi | \mathbf{S}(\infty, -\infty) | \phi \rangle$  est appelé *le terme de polarisation de vide*.

**Théorème** *Les diagrammes de polarisation de vide se simplifient exactement avec tous les diagrammes déconnectés dans le calcul de  $\mathbf{G}(k, t - t')$ .*

Le calcul de la fonction de Green se réduit donc au calcul des termes connectés et

$$\mathbf{G}(k, t - t') = -i \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_k(t) \hat{C}_k^\dagger(t') \mathbf{S}(\infty, -\infty) | \phi \rangle_c \quad (3.50)$$

où  $_c$  est pour connectés.

### 3.9 Equation de Dyson

La fonction de Green en fonction de l'énergie est donnée par la transformée de Fourier par rapport au temps

$$\mathbf{G}(k, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega(t-t')} \mathbf{G}(k, t - t') \quad (3.51)$$

On a déjà évalué la transformée de Fourier pour une seule particule dans une bande, et pour un gaz homogène d'électrons.

$$\mathbf{G}^0(k, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_k + i\delta}$$

où  $\delta = \eta$  pour une particule dans une bande, et  $\delta = \eta \text{sign}(\varepsilon_k)$ .

La transformée de Fourier peut être appliquée à chaque terme de la matrice  $\mathbf{S}$

$$\begin{aligned} \mathbf{G}(k, \omega) = & -i \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n \\ & \times \langle \phi | \mathbf{T} \hat{C}_k(t) \hat{C}_k^\dagger(t') V(t_1) \cdots V(t_n) | \phi \rangle_c \end{aligned}$$

On doit considérer que les diagrammes connectés. Si on reconsidère l'exemple d'interaction électron-phonon, les deux premiers termes sont  $\mathbf{G}^0$

plus un terme de *self-énergie*

$$\begin{aligned} \mathbf{G}(k, \omega) &= \mathbf{G}^0(k, \omega) + (-i)^3 \sum_q \mathbf{M}_q^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega(t-t')} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \\ &\quad \times \mathbf{G}^0(k, t - t_1) \mathbf{G}^0(k + q, t_1 - t_2) \mathbf{G}^0(k, t_2 - t') \mathbf{D}^0(q, t_1 - t_2) \end{aligned}$$

Les fonctions de Green phononiques en fonction de l'énergie sont définies

$$\mathbf{D}(q, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \mathbf{D}(q, t)$$

et

$$\mathbf{D}(q, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \mathbf{D}(q, \omega)$$

On obtient

$$\mathbf{G}(k, \omega) = \mathbf{G}^0(k, \omega) + \mathbf{G}^0(k, \omega) \mathbf{\Sigma}^1(k, \omega) \mathbf{G}^0(k, \omega) \quad (3.52)$$

où

$$\mathbf{\Sigma}^1(k, \omega) = i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \sum_q \mathbf{M}_q^2 \mathbf{G}^0(k, \omega - \omega') \mathbf{D}^0(q, \omega') \quad (3.53)$$

On peut étendre cette définition à des ordres plus élevés. et on écrit

$$\mathbf{G}(k, \omega) = \frac{\mathbf{G}^0(k, \omega)}{1 - \mathbf{\Sigma}(k, \omega) \mathbf{G}^0(k, \omega)} \quad (3.54)$$

où

$$\mathbf{\Sigma}(k, \omega) = \sum_n \mathbf{\Sigma}^{(n)}(k, \omega) \quad (3.55)$$

En dérivant l'équation de Dyson, à la place de calculer le développement limité de  $\mathbf{G}$ , on développe la *self-énergie*. On doit noter que le calcul de  $\mathbf{\Sigma}$  n'est pas toujours facile à effectuer, et souvent des approximations sont nécessaire pour obtenir des résultats approchés au problème considéré. Ces approximations dépend essentiellement de l'intensité du couplage  $V$ , et des résultats satisfaisants sont obtenus à la limite du couplage faible.

L'équation de Dyson peut être écrite dans une forme un peu différente mais équivalente

$$\mathbf{G}(k, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_k + i\delta - \mathbf{\Sigma}(k, \omega)}$$

La self-énergie possède une partie réelle et une imaginaire

$$\Sigma(k, \omega) = \Sigma_R(k, \omega) + i\Sigma_I(k, \omega) \quad (3.56)$$

La partie imaginaire de  $\Sigma(k, \omega)$  change de signe si  $\omega$  change de signe

$$\Sigma_I(k, \omega) < 0 \quad \omega > 0$$

$$\Sigma_I(k, \omega) > 0 \quad \omega < 0$$

la self-énergie est appelée aussi opérateur de masse

Pour les phonons on a aussi une équation de Dyson équivalente

$$\mathbf{D}(q, \omega) = \frac{\mathbf{D}^0(q, \omega)}{1 - \mathbf{\Pi}(q, \omega)\mathbf{D}^0(q, \omega)} \quad (3.57)$$

ou sous une forme équivalente

$$\mathbf{D}(q, \omega) = \frac{2\omega_q}{\omega^2 - \omega_q^2 + i\delta - 2\omega_q\mathbf{\Pi}(q, \omega)}$$

La self-énergie de phonon  $\mathbf{\Pi}$  est appelée opérateur de polarisation.

### 3.10 Fonction de Green dans la représentation position

L'indice  $k$  (ou  $\lambda$ ) utilisé dans la définition de la fonction de Green est toujours considéré comme discret. Dans la représentation position la fonction de Green est définie

$$\mathbf{G}_{\alpha\beta}(x, x', t - t') = -i \langle |\mathbf{T}\psi_\alpha(x, t)\psi_\beta^\dagger(x', t')| \rangle \quad (3.58)$$

(la fonction de Green en deux points). L'étude de la fonction de Green a en plus de l'avantage de la représentation simple des diagrammes de Feynman, elle permet de calculer la valeur moyenne de n'importe quel opérateur à un corps, l'énergie de l'état fondamental et finalement le spectre d'excitation du système. Pour montrer cela, il suffit de considérer un opérateur à un corps

$$\hat{J} = \int d^3x \hat{j}(x)$$

Dans la représentation de deuxième quantification

$$\hat{j}(x) = \sum_{\alpha\beta} \psi_\alpha(x) J_{\alpha\beta}(x) \psi_\beta^\dagger(x)$$

donc la valeur moyenne de la densité  $j$

$$\langle \hat{j}(x) \rangle = \pm i \lim_{t' \rightarrow t^+} \lim_{x' \rightarrow x} Tr [J(x) \mathbf{G}(x, x', t - t')]$$

+ est pour les bosons et (-) pour les fermions.

Un opérateur d'importance cruciale est la l'opérateur d'occupation

$$\langle \hat{n}(x) \rangle = \pm Tr \mathbf{G}(x, x, t - t^+)$$

# Bibliography

- [1] G. Giuliani, G. Vignale. *Quantum theory of the electron liquid*, Cambridge University Press (2005).
- [2] A. Zagoskin *Quantum Theory of Many-Body Systems: Techniques and Applications*, Springer (1998).
- [3] A. Altland, Ben D. Simons, *Condensed Matter Field Theory*, Cambridge University Press (2010).
- [4] H. Bruus, K. Flensberg *Many-body quantum theory in condensed matter physics - an introduction*, Oxford University Press (2004).
- [5] E. K. U. Gross, R. M. Dreizler, *Density Functional Theory* Plenum, New York, (1993).
- [6] G. D. Mahan, *Many Particle Physics*, Third Edition. Plenum, New York, (2000 ).