

Seconde Quantification

Thierry Klein

thierry.klein@neel.cnrs.fr - 04 76 88 90 64
8 Cours + 5 TDs (théorie BCS)

1. Fonction d'ondes à N particules

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

2. Seconde quantification

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

3. Approximation de Hartree-Fock

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

4. Interaction electron-phonon

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

Chap.1

Fonction d'onde à N particules

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

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

Qui vont agir sur une **fonction d'onde** complexe = un **vecteur** d'un espace de Hilbert de dimension (in)finie = la connaissance de l'état quantique (à t_0) est **complètement** contenue dans cette fonction d'onde (et non plus x et p)

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

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

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

mais l'évolution temporelle du système est *totalemen*t déterminée par l'équation de Schrödinger

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Energie cinétique
Electrons libres

Interactions
electrons-ions



électrons INDEPENDANTS

GAZ de FERMI

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

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

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

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

LIQUIDE de FERMI

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

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

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

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

On ne va donc **pas** déterminer N fonctions d'ondes pour chacune de N particules mais N fonctions d'ondes « globales » décrivant « collectivement » les N particules car les particules peuvent « s'échanger » (**= dégénérescence d'échange**)

L'Hamiltonien est invariant par permutation

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

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

$P_{ij}\Phi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N) = \lambda\Phi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_N)$ et $P_{ij}^2 = \text{Id}$ donc $\lambda^2 = 1, \lambda = \pm 1$. La fonction d'onde est donc soit **symétrique** ($\lambda = +1$), soit **antisymétrique** ($\lambda = -1$)

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

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

fonction d'onde **antisymétrique** par permutation

Et les **BOSONS** = particules de spin **entier** sont :
soit des bosons de jauge : intermédiaires des interactions fondamentales
(photon = interaction électromagnétique, gluons = interaction forte,
 Z_0, W = interaction faible et... le boson de Higgs)
soit des bosons composites (atomes He4), des excitons (phonons)....

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

fonction d'onde **symétrique** par permutation

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

$$|\Phi(r_1, r_2, \dots, r_3, s_1, s_2, \dots, s_N)\rangle_{\pm} = S_{\pm}[|\phi_{l_1} \otimes \phi_{l_2} \otimes \dots \phi_{l_N}\rangle \otimes |s_1 \otimes s_2 \otimes \dots s_N\rangle]$$

Produit tensoriel Spin
 $(A \otimes B)(|u\rangle \otimes |v\rangle) = (A|u\rangle) \otimes (B|v\rangle)$
 Fonction d'onde **à 1 particule**

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

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

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

$$\phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\phi_3(r_3) - \phi_1(r_1)\phi_2(r_3)\phi_3(r_2) - \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)\phi_3(r_3) - \phi_1(r_3)\phi_2(r_2)\phi_3(r_1) + \phi_1(r_2)\phi_2(r_3)\phi_3(r_1) + \phi_1(r_3)\phi_2(r_1)\phi_3(r_2)$$

$$\pi = 0$$

$$\pi = 1$$

$$\pi = 1$$

$$\pi = 1$$

$$\pi = 2$$

$$\pi = 2$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Jusqu'à présent le nombre de particules était conservé.

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

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

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

Remarque : pour des bosons on peut avoir : $|n, 0, \dots, 0\rangle = |\phi_0 \otimes \phi_0 \otimes \dots \phi_0\rangle$
Et, en l'absence d'interaction si ϕ_0 est l'état propre du fondamental à 1 particule, cette condensation (de Bose) permet d'obtenir l'état fondamental du système à N particules.
Ce n'est si simple en présence d'interactions : voir superfluidité et théorie BCS (TD).

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

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

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

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

C'est extrêmement lourd...

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

On peut donc écrire :

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

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

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

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

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

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

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

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

pour conserver la norme de la fonction d'onde

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

et donc

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

et $c_l c_l^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle = (1 - n_l) |n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle$, on retrouve bien $c_l c_l^\dagger + c_l^\dagger c_l = 1$

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

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

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

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

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

et $\sum_l c_l^\dagger c_l |m_1 m_2 \dots m_\infty\rangle = \sum_l m_l |m_1 m_2 \dots m_\infty\rangle = \left(\sum_l m_l \right) |m_1 m_2 \dots m_\infty\rangle$

Ces états sont donc également état propre de l'opérateur

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

cas des bosons :

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

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

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

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

et le carré n'est pas (nécessairement) nul

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

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

on a toujours : $c_l^\dagger c_l | \dots, n_l, \dots \rangle = n_l | \dots, n_l, \dots \rangle$

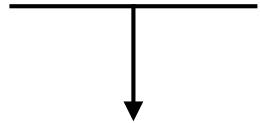
et dans ce cas $c_l c_l^\dagger | \dots, n_l, \dots \rangle = (1 + n_l) | \dots, n_l, \dots \rangle$

soit : $c_l c_l^\dagger - c_l^\dagger c_l = 1$

Chap.2

Seconde quantification

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



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

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

Polynômes d'Hermite

Relations de récurrence :

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

Création c_n^\dagger

et

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

Annihilation c_n

$$c_n^\dagger c_n |\Psi_n\rangle = n |\Psi_n\rangle$$

ici bosons donc n quelconque

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

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

L'Hamiltonien peut donc se récrire :

$$H = \boxed{\hbar\omega(c_n^\dagger c_n) + 1/2}$$

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

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

il faudrait à chaque étape vérifier que

$$\langle 0 | c_{\ell_N}^+ \dots c_{\ell_2}^+ c_{\ell_1}^+ G c_{\ell'_1}^+ c_{\ell'_2}^+ \dots c_{\ell'_{N'}}^+ | 0 \rangle = \langle D_{\ell'_1 \ell'_2 \dots \ell'_{N'}}^{(\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_N)} | G_{\ell} | D_{\ell'_1 \ell'_2 \dots \ell'_{N'}}^{(\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_N')} \rangle$$

nouvelle notation

ancienne notation

on ne le fera pas...

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

Soit, pour commencer
(on reviendra sur la signification)

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

Et réciproquement (en **projéctant** sur les états ϕ_l) on a $c_l^\dagger = \int d^3\vec{r} \phi_l(\vec{r}) \Psi^\dagger(\vec{r})$

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

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

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = \sum_{\lambda, \lambda'} c_\lambda^\dagger c_{\lambda'} \int \phi_\lambda^* \phi_{\lambda'}^* d^3r = \sum_{\lambda} c_\lambda^\dagger c_\lambda = \hat{N}$$

on retrouve le NOMBRE de particules
car la base est orthonormée

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

Remarque : $|\phi\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Expression des opérateurs en seconde quantification

Pour des articules sans interactions, soumises au même **potentiel**, ne dépendant que de \vec{r}

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

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

et en seconde quantification : $F = \int \Psi^\dagger(\vec{r})f(\vec{r})\Psi(\vec{r})d^3\vec{r} = \sum_{\lambda,\lambda'} c_\lambda^\dagger c'_\lambda \int \phi_\lambda^*(\vec{r})f(\vec{r})\phi_{\lambda'}(\vec{r})d^3\vec{r}$
 (cette expression est bien sur valable si $f(\vec{r}, \vec{p})$)

$$F = \sum_{\lambda,\lambda',\sigma} f_{\lambda,\lambda'} c_{\lambda,\sigma}^\dagger c_{\lambda',\sigma}$$

avec $f_{\lambda,\lambda'} = \langle \phi_\lambda | f | \phi_{\lambda'} \rangle$

Remarque : si l'opérateur dépend du spin : $F = \sum_{\sigma,\sigma'} \int \Psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \uparrow \langle \sigma | f(\vec{r}, \vec{p}, \vec{s}) | \sigma' \rangle \Psi_\sigma(\vec{r}) d^3\vec{r}$
 création d'une particule au point r avec un spin σ

par exemple pour l'Hamiltonien

$$\hat{H} = \sum_{n,m} H_{nm} c_m^\dagger c_n$$

avec $H_{mn} = \int \phi_m^* H \phi_n d^3x$

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

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

$$\begin{aligned}
 \sum_i E_i c_i^\dagger c_i |\Phi\rangle &= \sum_i E_i \underbrace{c_i^\dagger c_i}_{\substack{\text{permutations jusqu'à } i=j \\ \text{etats-occupés}}} \pi \underbrace{c_j^\dagger c_j}_{\substack{\text{permutations jusqu'à } i=j}} |0\rangle \\
 &= \sum_i E_i (-1)^{\underbrace{i+i}_{\text{etats-occupés}}} \underbrace{c_i^\dagger c_i \dots c_i^\dagger c_i}_{\substack{\text{etats-occupés}}} c_j^\dagger c_j |0\rangle \\
 &\quad 1 - c_i^\dagger c_i |c_i|_0 = 0. \\
 &= \sum_i E_i (-1)^{\underbrace{i+i}_{\text{etats-occupés}}} \underbrace{c_i^\dagger c_i \dots c_i^\dagger c_i}_{\substack{\text{etats-occupés}}} c_j^\dagger c_j |0\rangle \\
 &= \sum_i E_i (-1)^{\underbrace{i+i}_{\text{etats-occupés}}} c_i^\dagger c_i \dots c_i^\dagger c_i |0\rangle \\
 &= \sum_i E_i \pi \underbrace{c_j^\dagger c_j}_{\substack{\text{etats-occupés}}} |0\rangle = (\sum_i E_i) |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle \text{ avec } E = \sum_i E_i
 \end{aligned}$$

comment prendre en compte les interactions ?

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

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

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

En écrivant :

$$\begin{aligned}
 \varphi_{\lambda}(\vec{r}) &= \sum_{\lambda_1} \varphi_{\lambda_1}(\vec{r}) c_{\lambda_1 \lambda} & \varphi_{\lambda'}(\vec{r}') &= \sum_{\lambda_2} \varphi_{\lambda_2}(\vec{r}') c_{\lambda_2 \lambda'} \\
 \varphi_{\lambda'}^*(\vec{r}') &= \sum_{\lambda_3} \varphi_{\lambda_3}^*(\vec{r}') c_{\lambda_3 \lambda'}^+ & \varphi_{\lambda}^*(\vec{r}) &= \sum_{\lambda_4} \varphi_{\lambda_4}^*(\vec{r}) c_{\lambda_4 \lambda}^+
 \end{aligned}$$

On trouve finalement

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

$$\mathcal{V}_{\lambda_4 \lambda_3 \lambda_2 \lambda_1} = \int d^3 r \int d^3 r' \varphi_{\lambda_4}^*(\vec{r}) \varphi_{\lambda_3}^*(\vec{r}') \mathcal{V}(\vec{r}, \vec{r}') \varphi_{\lambda_2}(\vec{r}') \varphi_{\lambda_1}(\vec{r})$$

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

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

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

et sinon cela se généralise en

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

$$f_{\ell_4 \ell_3 \ell_2 \ell_1} = \int d^3 r \int d^3 r' \varphi_{\lambda_4}^*(\vec{r}) \varphi_{\lambda_3}^*(\vec{r}') \langle \tau_4 \tau_3' | f | \tau_2' \tau_1 \rangle \varphi_{\lambda_2}(\vec{r}') \varphi_{\lambda_1}(\vec{r})$$

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

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

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

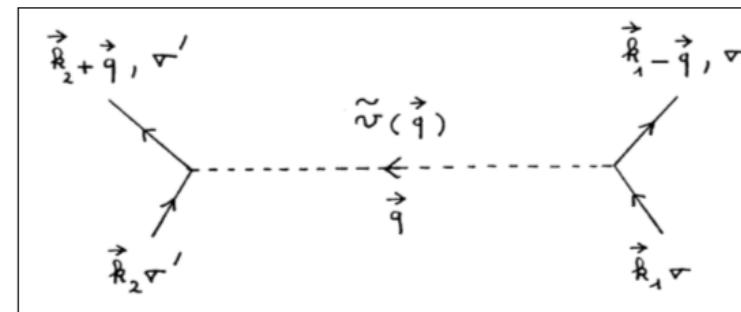
avec $\vec{r}'' = \vec{r} - \vec{r}'$

Transformée de Fourier

$$\vec{q}$$

conservation de l'impulsion

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



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

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

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

avec :

$$\omega_{\lambda_4 \lambda_3 \lambda_2 \lambda_1} = \int d^3 r \int d^3 r' \varphi_{\lambda_4}^*(\vec{r}) \varphi_{\lambda_3}^*(\vec{r}') \omega(\vec{r} - \vec{r}') \varphi_{\lambda_2}(\vec{r}') \varphi_{\lambda_1}(\vec{r})$$

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

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

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

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

Chap.4

Approximation de Hartree Fock

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

En théorie les nouveaux états propre peuvent toujours s'écrire $|\Psi\rangle = \sum_{\{n_l\}} A_{\{n_l\}} |\{n_l\}\rangle$
mais le calcul du coefficient $A_{\{n_l\}}$ est irréalisable....

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

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

Cela consiste à considérer que les états $|n_l\rangle$ ne se couplent qu'à eux-même

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

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

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

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

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

on appelle intégrales de Coulomb les intégrales :

$$\frac{U}{\lambda_1 \lambda_2} = \frac{\nu}{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_2 \lambda_1} = \int d^3r \int d^3r' \left| \varphi_{\lambda_1}(\vec{r}) \right|^2 \nu(\vec{r} - \vec{r}') \left| \varphi_{\lambda_2}(\vec{r}') \right|^2$$

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

et intégrales d'échanges les intégrales :

$$\frac{J}{\lambda_1 \lambda_2} = \frac{\nu}{\lambda_2 \lambda_1 \lambda_2 \lambda_1} = \int d^3r \int d^3r' \varphi_{\lambda_2}^*(\vec{r}) \varphi_{\lambda_1}^*(\vec{r}') \nu(\vec{r} - \vec{r}') \varphi_{\lambda_2}(\vec{r}') \varphi_{\lambda_1}(\vec{r})$$

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

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

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

$$\begin{aligned} \text{donc finalement } H &= \sum_{\lambda, \sigma} \langle \lambda | h | \lambda \rangle c_{\lambda, \sigma}^\dagger c_{\lambda, \sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \sigma, \sigma'} [U_{\lambda_1 \lambda_2} - \delta_{\sigma \sigma'} J_{\lambda_1 \lambda_2}] c_{\lambda_1 \sigma}^\dagger c_{\lambda_1 \sigma} c_{\lambda_2 \sigma'}^\dagger c_{\lambda_2 \sigma'} \\ &= \sum_{\lambda, \sigma} \langle \lambda | h | \lambda \rangle n_{\lambda, \sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \sigma, \sigma'} [U_{\lambda_1 \lambda_2} - \delta_{\sigma \sigma'} J_{\lambda_1 \lambda_2}] n_{\lambda_1 \sigma} n_{\lambda_2 \sigma'} \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Et donc finalement

un nombre et non plus un opérateur

$$\underline{\underline{E_o = -\frac{1}{2} \sum_{(\lambda\sigma) \neq (\lambda'\sigma')} \left(\frac{u_{\lambda\lambda'} - \delta_{\sigma\sigma'}}{\lambda\lambda'} \right) \bar{n}_{\lambda\sigma} \bar{n}_{\lambda'\sigma'}}$$

$$\boxed{H \simeq E_o + \sum_{\lambda\sigma} \left\{ \langle \lambda | \hat{h} | \lambda \rangle + \sum_{\lambda'\sigma' (\neq \lambda\sigma)} \left(\frac{u_{\lambda\lambda'} - \delta_{\sigma\sigma'}}{\lambda\lambda'} \right) \bar{n}_{\lambda'\sigma'} \right\} c_{\lambda\sigma}^+ c_{\lambda\sigma}}$$

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

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

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

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

↓ → **même spin**

$$h_{\text{eff},\sigma}$$

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

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

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

En écriture « première quantification » diagonaliser ce terme revient à chercher les états propres φ_λ vérifiant

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

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

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

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

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

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

par exemple : modèle du Jellium

N électrons dans un volume V

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

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

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

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

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

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

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

$\lambda' = k'$

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

$$\begin{aligned} \int d^3 r' e^{-i \vec{k}' \cdot \vec{r}'} v(\vec{r} - \vec{r}') e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}'} &= e^{i (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}'} \int d^3 r' v(\vec{r} - \vec{r}') e^{-i (\vec{k}' - \vec{k}) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \\ &= e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}'} \tilde{v}(\vec{q}) \text{ avec } \tilde{v}(\vec{q}) = \int d^3 r' v(\vec{r}') e^{+i \vec{q} \cdot \vec{r}'} \end{aligned}$$

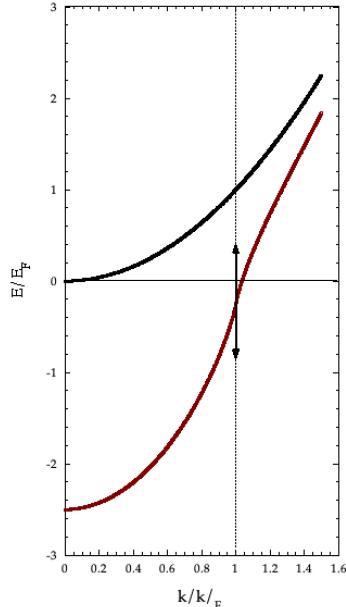
Les ondes planes sont donc des solutions exactes (à tous les ordres) et elles sont **également** les états propres de l'opérateur « énergie cinétique »

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

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \bar{n}_{\vec{k}'} \tilde{v}(\vec{k}' - \vec{k})$$

où \tilde{v} est la TF du potentiel d'interaction

A T=0 la sommation se fait sur les **états occupés**
 (et on peut oublier la condition $\vec{k}' \neq \vec{k}$ lorsque N et V tendent vers l'infini)



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

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

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

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

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

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

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

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

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

On peut montrer que la solution de plus basse énergie correspond bien à $k_{F,\text{up}} = k_{F,\text{down}}$:
 l'effet fondamental est donc à priori NON MAGNETIQUE

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

$$\begin{aligned} E_{\text{totale}} &= \sum_{\nabla} \left\{ \sum_{k < k_F} \frac{\frac{\hbar^2 k^2}{2m}}{2} - \frac{1}{2} \sum_{k < k_F} \Xi_{\nabla}(\vec{k}) \right\} \quad (\text{avec un facteur } 1/2 \text{ pour ne pas compter 2 fois l'échange entre deux électrons de même spin}) \\ &= \sum_{\nabla} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \left\{ \frac{\frac{\hbar^2 k^2}{2m}}{2} - \frac{e^2}{4\pi^2 \epsilon_0} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right) \right\} 4\pi k^2 dk \\ E_{\text{totale}} &= N \left\{ \frac{3\hbar^2 k_F^2}{10m} - \frac{3e^2 k_F}{16\pi^2 \epsilon_0} \right\} = N \left\{ \frac{2.21}{r_0^2} - \frac{0.916}{r_0} \right\} \text{ Rydberg} \end{aligned}$$

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

E_{totale} est minimale pour $r_0 = 2.4$ (cohésion des métaux), néanmoins même si la valeur numérique est satisfaisante, elle n'est **pas universelle** (comprise entre 2 et 6 = limite du traitement champ moyen, il faudrait prendre de « vraies » fonctions d'ondes et non pas les ondes planes car densité non homogène)

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

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

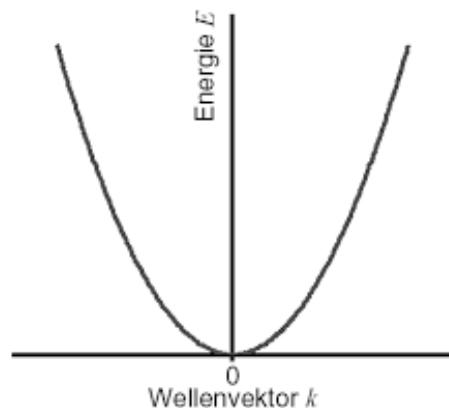
Cette singularité rendrait le développement de Sommerfeld non valide et C_e/T ne serait pas indépendant de la température (contrairement à l'expérience).

Elle provient de la divergence à $q=0$ de $TF(1/r) \propto 1/q^2$
mais le potentiel d'interaction est en fait **écranté**
(par la présence des ions et des autres électrons)

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

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

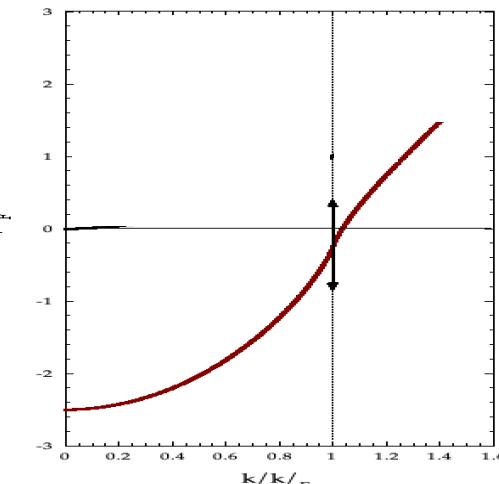
électrons libres



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

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

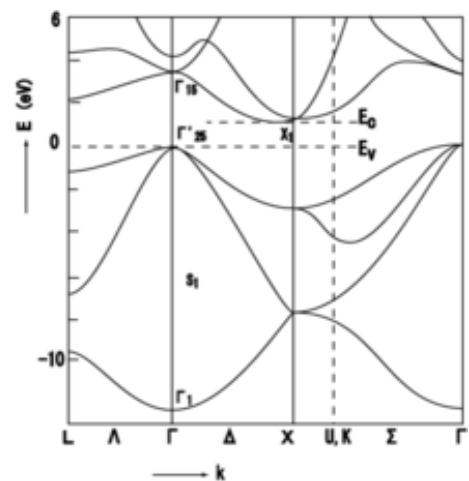
seul le terme **d'échange** contribue



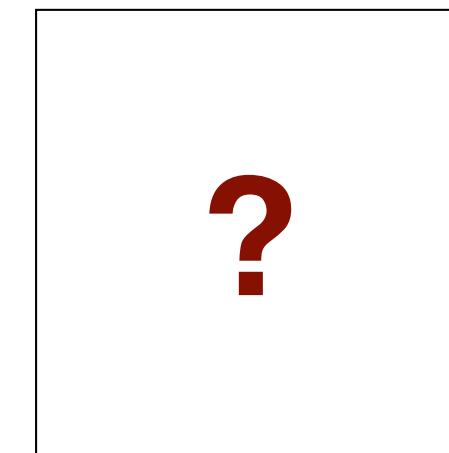
$$U_{\text{e-ions}} = \sum U_K e^{ikr}$$

potentiel **périodique**
pas de corrélations

états de Bloch
 $\varphi_k(r) = u_k(r)e^{ikr}$
structure de bandes



corrélations



dans le cadre d'un modèle de liaisons fortes

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

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

↓
 on passe de j à i
 (premier voisins)

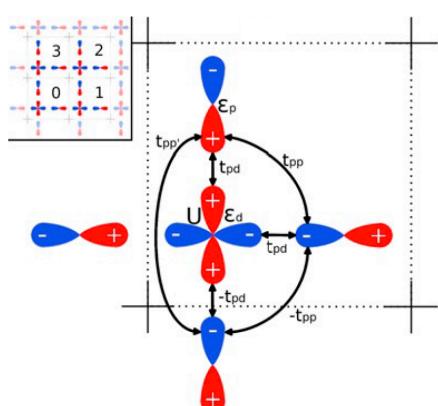
↓
 occupation du site i par
 2 électrons de spin opposé

intégrale de saut
 = la structure de bande)

Hamiltonien de Hubbard

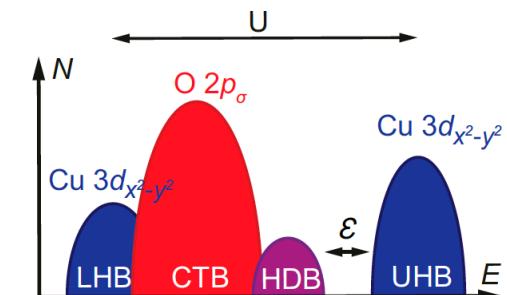
Une solution numérique a été récemment (2022) obtenue pour... **3 orbitales**:

$\{\alpha, \beta\} = \{\text{Cud}, \text{Op}_x \text{ et } \text{Op}_y\}$ et i,j sont les noeuds de la maille **CuO₂**



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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

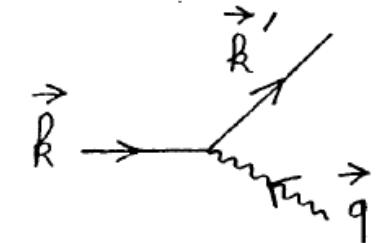
Chap.5

Couplage électron-phonon

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

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

$$U_{e-ph} = \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{\langle \vec{k}', \nu_{\vec{q}} - 1 | V_{e-ions} | \vec{k}, \nu_{\vec{q}} \rangle}{W} c_{\vec{k}'}^\dagger c_{\vec{k}} \frac{1}{\sqrt{\nu_{\vec{q}}}} a_{\vec{q}} \quad \text{norme}$$



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

$$\text{et } V_{e-ions} = \sum_n u(r - R_n) = \sum_n [u(r - R_n^0) - \underbrace{(R_n - R_n^0)}_{\text{position d'équilibre des ions}} \nabla (u(r - R_n^0)) + \dots]$$

vecteur **déplacement** \vec{u}_n (= phonon)

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

en séparant les intégrales sur les électrons et les phonons

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

déplacement

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

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

↑
première zone de Brillouin ↓
phase

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

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

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

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

et finalement pour des ondes planes

$$\boxed{\langle \vec{k}' | \vec{\nabla} U(\vec{r} - \vec{R}_m^{(o)}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int d^3 r' e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}'} \nabla U(\vec{r}' - \vec{R}_m^{(o)})}$$

on a : $\langle \vec{k}' | \vec{\nabla} U(\vec{r} - \vec{R}_m^{(o)}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_m^{(o)}} \int_{\Omega} d^3 r' e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}'} \nabla U(\vec{r}')$

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

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

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

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

facteur de structure du réseau de Bravais

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

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

et donc on obtient finalement

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

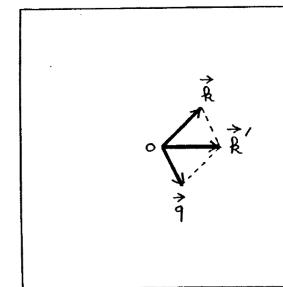
$$\vec{q} + \vec{k} - \vec{k}' = \vec{K}$$

et il faut également prendre en compte le processus faisant intervenir la **création** d'un phonon, soit finalement

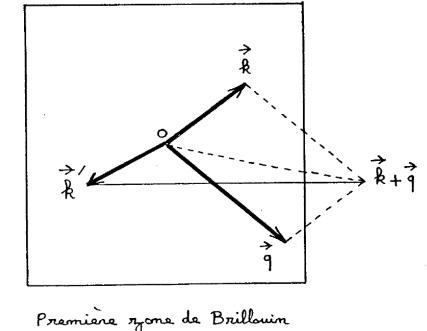
$$U_{e-ph} = i\sqrt{\frac{\hbar}{2M}} \sum_{\vec{k}, \vec{k}' \in PZB, \vec{K}} \vec{e}_q \cdot (\vec{k} - \vec{k}') \tilde{U}(\vec{k} - \vec{k}') \frac{c_k^\dagger c_k (a_q + a_{-q}^\dagger)}{\sqrt{\omega(q)}}$$

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

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



Première zone de Brillouin



Première zone de Brillouin

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon(k) c_{k,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} + \sum_q \hbar \omega_q b_q^\dagger b_q +$$

Hamiltonien à 1 corps
(structure électronique)

$$\sum_{k,q,\sigma} g(k, q) [c_{k+q,\sigma}^\dagger b_q c_{k,\sigma} + c_{k-q,\sigma}^\dagger b_q^\dagger c_{k,\sigma}]$$

phonons

$$\sum_{k,q,\sigma} g(k, q) [c_{k+q,\sigma}^\dagger b_q c_{k,\sigma} + c_{k-q,\sigma}^\dagger b_q^\dagger c_{k,\sigma}]$$

diffusion e-phonon diffusion e-phonon
(annihilation) (création)

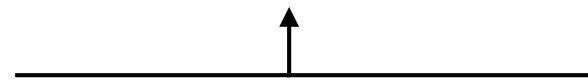
Hamiltonien de Frohlich

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

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

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

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



conservation de l'énergie = diffusion élastique

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

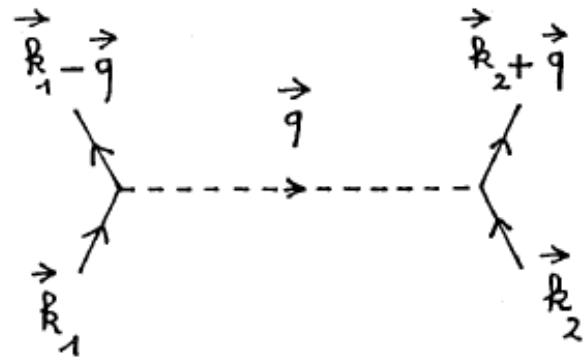
à $T=0$ $\nu_q = 0$ donc $P_{\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{q}}^{\text{annihilation}} = 0$

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

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

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

Interactions electron-electron



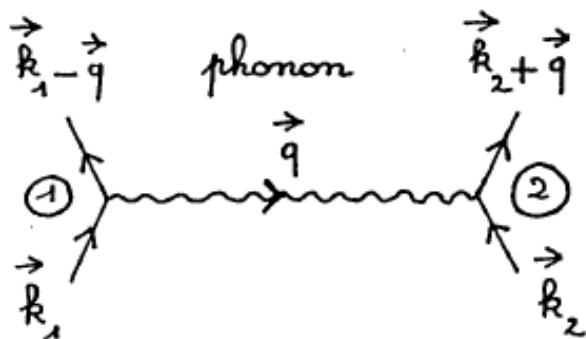
répulsion Coulombienne **directe** (sans phonon)

On a vu que

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

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

(pour des ondes planes)



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

On conserve la forme

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

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

puisque

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

pas de phonons

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

$$\textcircled{1} \quad g_{\vec{q}} \frac{c^+}{\vec{k}_1 - \vec{q}} c_{\vec{k}_1} \frac{a^+}{\vec{k}_1}, \textcircled{2} \quad g_{-\vec{q}} \frac{c^+}{\vec{k}_2 + \vec{q}} c_{\vec{k}_2} \frac{a^+}{\vec{k}_2}$$

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

car $\langle o_{\vec{q}} | a_{\vec{q}} | o_{\vec{q}} \rangle = \langle o_{\vec{q}} | a_{\vec{q}} | o_{\vec{q}} \rangle = 0$

et au second ordre en perturbation

$$\begin{array}{ccc} \boxed{g_{\vec{q}} \frac{c^+}{\vec{k}_1 - \vec{q}} c_{\vec{k}_1} \frac{a^+}{\vec{k}_1}} & |i\rangle = |\vec{k}_1 \vec{k}_2 o_{\vec{q}}\rangle & \boxed{g_{-\vec{q}} \frac{c^+}{\vec{k}_2 + \vec{q}} c_{\vec{k}_2} \frac{a^+}{\vec{k}_2}} \\ |I_1\rangle = |\vec{k}_1 - \vec{q}, \vec{k}_2, o_{\vec{q}}\rangle & \xrightarrow{\boxed{1}} & |I_2\rangle = |\vec{k}_1, \vec{k}_2 + \vec{q}, o_{\vec{q}}\rangle \\ \boxed{g_{-\vec{q}} \frac{c^+}{\vec{k}_2 + \vec{q}} c_{\vec{k}_2} \frac{a^+}{\vec{k}_2}} & \xrightarrow{\boxed{2}} & \boxed{f} = |\vec{k}_1 - \vec{q}, \vec{k}_2 + \vec{q}, o_{\vec{q}}\rangle & \xrightarrow{\boxed{3}} & \boxed{g_{\vec{q}} \frac{c^+}{\vec{k}_1 - \vec{q}} c_{\vec{k}_1} \frac{a^+}{\vec{k}_1}} \end{array}$$

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

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

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

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

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

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

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

négatif : l'interaction est ATTRACTIVE

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

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

interaction Coulombienne
médiée par les phonons

« fréquence plasma » des ions

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

répulsion Coulombienne

constante diélectrique relative **négative**

= « **super-écrantage** »

⇒ supraconductivité

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

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

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