
Éléments de théorie quantique des solides

(Cours + Exercices)

Auteur : **Bouguerra Abdesselam**
Département de Sciences de la Matière
Université de Souk-Ahras

22 mai 2020
LibreOffice Writer 6.4.2.2

Table des matières

Chapitre 1	Seconde quantification.....	3
1.1	Systèmes de particules identiques.....	4
1.2	États à plusieurs particules et symétrie de permutation.....	5
1.2.1	Opérateur de permutation.....	6
1.2.2	Opérateur de transposition.....	7
1.2.3	Construction d'une base d'états à N particules.....	11
1.3	Représentation de Fock « discrète ».....	13
1.3.1	Nombres d'occupation n_i	14
1.3.2	Représentation nombre d'occupation.....	15
1.3.3	Opérateurs de création et d'annihilation.....	16
Chapitre 2	Gaz de fermions et approximation de Hartree-Fock.....	21
2.1	Hamiltonien d'un cristal.....	22
2.1.1	Approximation adiabatique.....	23
2.1.2	Hamiltonien ionique – phonons.....	26
2.1.3	Approximation monoélectronique : Hartree-Fock.....	27
2.2	Corrélation électronique.....	33
2.3	Bandes d'énergie.....	34
2.4	Exercices.....	38
Chapitre 3	L'énergie en tant que fonctionnelle de la densité.....	41
3.1	Base théorique de la DFT.....	42
3.2	Approximations.....	44
3.3	Exercices.....	47

⚠ : Le polycopié est en cours d'élaboration. Les chapitres arriveront et s'amélioreront au fur et à mesure. Ceci n'est que le premier jet...

Chapitre 1

Seconde quantification

Dans le cours de base de mécanique quantique, nous n'avons rencontré que des systèmes quantiques avec un très petit nombre de particules : une seule particule dans le cas de l'oscillateur harmonique et deux (un électron et un noyau) dans le problème de l'atome d'hydrogène. Le domaine d'application le plus important de la physique quantique est peut-être celui des systèmes composés de plusieurs particules. Les degrés de liberté électroniques dans les solides, les supraconducteurs, les gaz d'atomes ultra-froids piégés, les aimants, etc. en sont des exemples. Les méthodes que nous avons rencontrées jusqu'ici ne sont pas adaptées à l'étude de ces problèmes. Dans cette partie du cours, nous introduisons un cadre qui nous permettra d'étudier la mécanique quantique des systèmes à plusieurs particules.

Le formalisme de la seconde quantification permet une simplification considérable de la description des systèmes à plusieurs particules, mais il ne s'agit finalement que d'une reformulation de l'équation de Schrödinger originelle, et ne représente donc pas une méthode pour sa solution. Cette approche est basée sur l'idée suivante : pour décrire un système de particules on utilise, au lieu d'une collection complète de grandeurs mécaniques (*i.e.*, ECOC) caractérisant les états individuels des différentes particules, *le nombre de particules occupant ces états*. Elle suppose la connaissance des états quantiques possibles et de leur occupation ou non, par des particules. Le terme « *seconde quantification* » n'est pas vraiment adéquat car, du point de vue physique, il n'y a aucune quantification supplé-

mentaire. Cette appellation consacrée par l'usage est d'origine historique¹, il faut vivre avec.

La procédure de seconde quantification se caractérise par l'introduction d'opérateurs dits de *création* et d'*annihilation*, qui rendent inutile la construction fastidieuse des états N -particulaires comme produits symétriques ou antisymétriques des états d'une seule particule.

L'ensemble des propriétés statistiques est alors inclus dans les relations fondamentales de commutation de ces opérateurs de *création* et d'*annihilation*. Les mécanismes d'interaction qui ont lieu dans les systèmes à plusieurs particules s'expriment en termes de création et d'annihilation d'un certain type de particules.

1.1 Systèmes de particules identiques

Nous entendons par particules identiques² des particules ayant même masse m , même charge e , même spin s , etc. ; placées dans les mêmes conditions (champ extérieur, présence d'autres particules, etc.) ces particules se comportent toutes de la même manière. De telles particules identiques sont dites *indiscernables* (par des mesures objectives). Dans les cas particuliers où certaines propriétés physiques permettent de distinguer ces particules, nous disons qu'elles sont *discernables*, et leur description continuera à se faire directement à partir des postulats généraux de la mécanique quantique.

¹ Elle est due au fait que les premiers champs à quantifier étaient des solutions de l'équation de Dirac. Ainsi, la procédure semblait être une quantification de fonctions d'ondes, déjà quantifiées en mécanique quantique conventionnelle, et il semblait donc que nous avions quantifié le même système deux fois. Mais ce n'est pas la bonne façon de voir les choses : Nous avons abandonné le concept de « particule » comme concept primaire et l'avons remplacé par des *champs*, à partir desquels les particules (ou « quasi-particules », en physique du solide) émergeront comme des excitations du *champ* par rapport à son état fondamental (appelé « état vide »). Dans un cas (point de vue de « particule ») comme dans l'autre (point de vue de « champ »), nous quantifions une seule fois (*quantification canonique*). Rappelons que l'équation de Dirac est une équation de champ classique à l'origine, ce champ, une fois quantifié, offre une façon d'arriver à une théorie quantique des champs pour les électrons-positrons. Dans un certain sens, cette équation est pour les électrons-positrons ce que sont les équations de Maxwell pour les photons.

² En mécanique classique, pour un système de deux particules, il est toujours possible, à un instant t , de mesurer exactement la position de chacune d'entre elles. Il est alors possible de définir à cet instant la particule 1 et la particule 2. Nous dirons donc, qu'en *mécanique classique*, deux particules dans un système sont *toujours discernables* sans avoir à nous préoccuper si elles sont *identiques* ou non. La situation est très différente en mécanique quantique où la notion de trajectoire n'a plus de sens. Nous pouvons certes, à un instant donné, mesurer la position de chaque particule et leur affecter les numéros 1 et 2. Mais, si de plus ces deux particules sont identiques (*i.e.*, mêmes propriétés intrinsèques), nous serons devant l'impossibilité de les distinguer au cours du temps si leurs états se chevauchent et, pire encore, s'intriquent.

L'indiscernabilité des particules a des conséquences qui affectent profondément la nature physique du système. Habituellement, l'indiscernabilité s'exprime dans la théorie en imposant des contraintes de symétrie spéciales sur les états et sur les observables. Ainsi, les vecteurs d'état doivent être symétriques ou antisymétriques dans l'échange de deux quelconques des numérotations de deux particules, et toutes les observables doivent être invariantes dans le cadre d'une telle opération. Les conséquences physiques de ce « postulat de symétrisation » semblent être en bon accord avec les faits expérimentaux.

1.2 États à plusieurs particules et symétrie de permutation

Considérons un système de N particules. L'espace de Hilbert est le produit tensoriel des espaces de Hilbert associés à chaque particule.

$$\mathcal{H}_N = \mathcal{H}_1^1 \otimes \mathcal{H}_1^2 \otimes \mathcal{H}_1^3 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_1^N \quad (1.1)$$

Dans le cas de particules identiques, les espaces \mathcal{H}_1^i constituent N copies du même espace de Hilbert monoparticulaire \mathcal{H}_1 . Comme base de \mathcal{H}_N , on emploie le produit tensoriel des états de base monoparticules correspondants

$$|\phi_N\rangle = |\alpha_1^{(1)}\alpha_2^{(2)}\dots\alpha_N^{(N)}\rangle = |\alpha_1^{(1)}\rangle \otimes |\alpha_2^{(2)}\rangle \otimes \dots \otimes |\alpha_N^{(N)}\rangle \quad (1.2)$$

Un état quelconque de N particules peut être développé en termes de $|\phi_n\rangle$:

$$|\Psi_N\rangle = \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} c(\alpha_1, \dots, \alpha_N) |\alpha_1^{(1)}\alpha_2^{(2)}\dots\alpha_N^{(N)}\rangle \quad (1.3)$$

Avant d'aller plus loin, insistons sur le fait que $|\alpha_1^{(1)}\alpha_2^{(2)}\dots\alpha_N^{(N)}\rangle$ est notre notation pour un état N - particules quelconque, mais que dans le contexte particulier de l'équation (1.3) et à chaque fois que c'est nécessaire nous l'identifions au produit tensoriel des états de base à une particule (1.2).

Pour les systèmes de particules identiques, tout problème qui nécessite l'observation de particules individuelles est un faux problème, car les états d'un système de particules identiques sont toujours tels qu'il n'est possible de parler que de l'état du système dans sa globalité, sans préciser leur répartition par états. Cette hypothèse est confirmée par les faits. Physiquement pertinentes, sont exclusivement les quantités mesurables du système physique pris en entier. Ceux-ci ne sont pas les opérateurs nus ni les états, mais plutôt les valeurs moyennes des observables ou les produits scalaires des états. Ces quantités doivent être invariantes si les numéros de deux particules dans un état à N particules sont échangés : autrement on aurait une procédure expérimentale qui distinguerait les deux particules. On peut donc considérer la relation suivante comme l'équation de définition pour les systèmes de particules identiques :

$$\begin{aligned} \langle \alpha_1^{(1)}, \dots, \alpha_i^{(i)} \dots \alpha_j^{(j)} \dots \alpha_N^{(N)} | \mathcal{A} | \alpha_1^{(1)}, \dots, \alpha_i^{(i)} \dots \alpha_j^{(j)} \dots \alpha_N^{(N)} \rangle = \\ \langle \alpha_1^{(1)}, \dots, \alpha_i^{(j)} \dots \alpha_j^{(i)} \dots \alpha_N^{(N)} | \mathcal{A} | \alpha_1^{(1)}, \dots, \alpha_i^{(j)} \dots \alpha_j^{(i)} \dots \alpha_N^{(N)} \rangle \end{aligned} \quad (1.4)$$

valable pour une observable \mathcal{A} et un état à N particules quelconque, et où les exposants numérotent les particules tandis que les indices sont relatifs aux états. À partir de cette équation (1.4), beaucoup de propriétés caractéristiques des opérateurs comme des états peuvent être déduites. Elle est évidemment valable pour toutes les paires (i, j) et pas seulement pour l'échange de deux particules, mais plutôt pour une *permutation* quelconque des numéros des particules. Nous rappelons que toute *permutation* peut être écrite comme le produit de *transpositions* du type (1.4).

1.2.1 Opérateur de permutation \mathcal{P}

On définit un opérateur linéaire \mathcal{P} dont l'action sur un état à N particules :

$$\mathcal{P} | \alpha_1^{(1)} \alpha_2^{(2)} \dots \alpha_N^{(N)} \rangle = | \alpha_1^{(i_1)} \alpha_2^{(i_2)} \dots \alpha_N^{(i_N)} \rangle \quad (1.5)$$

où (i_1, i_2, \dots, i_N) est le N -tuple permuté $(1, 2, \dots, N)$. \mathcal{P} est supposé agir sur les numéros des particules, mais bien sûr, les numéros des états α_i peuvent tout aussi bien être utilisés.

1.2.2 Opérateur de transposition \mathcal{P}_{ij}

Une transposition est une permutation qui échange deux exposants et ne touche pas aux autres ; notons \mathcal{P}_{ij} l'opérateur qui se borne à permuter i et j , on a donc par définition :

$$\mathcal{P}_{ij} |\cdots \alpha_i^{(i)} \cdots \alpha_j^{(j)} \cdots\rangle = |\cdots \alpha_i^{(j)} \cdots \alpha_j^{(i)} \cdots\rangle \quad (1.6)$$

Cet opérateur joue un rôle particulièrement important. Discutons quelques-unes de ses propriétés. En appliquant \mathcal{P}_{ij} deux fois sur un état à N particules, on obtient évidemment l'état initial. Ceci signifie que :

$$\mathcal{P}_{ij}^2 = \mathbf{1} \iff \mathcal{P}_{ij} = \mathcal{P}_{ij}^{-1} \quad (1.7)$$

De plus, on peut montrer que *pour n'importe quelle paire* (i, j) , nous avons l'identité « opératorielle » suivante :

$$\mathcal{A} = \mathcal{P}_{ij}^+ \mathcal{A} \mathcal{P}_{ij} \quad (1.8)$$

En effet, on a d'une part , à partir de l'équation (1.4) (i.e., éléments de matrice diagonaux) :

$$\begin{aligned} \langle \phi_N | \mathcal{A} | \phi_N \rangle &= \langle \mathcal{P}_{ij} \phi_N | \mathcal{A} | \mathcal{P}_{ij} \phi_N \rangle \\ &= \langle \phi_N | \mathcal{P}_{ij}^+ \mathcal{A} \mathcal{P}_{ij} | \phi_N \rangle \end{aligned} \quad (1.9)$$

qui est valable pour tout état à N particules de \mathcal{H}_N . D'autre part, un élément de matrice quelconque du type $\langle \phi_N | \mathcal{A} | \psi_N \rangle$ peut être ramené à la forme précédente par la décomposition suivante :

$$\begin{aligned} 4 \times \langle \phi_N | \mathcal{A} | \psi_N \rangle &= \langle \phi_N + \psi_N | \mathcal{A} | \phi_N + \psi_N \rangle \\ &\quad - \langle \phi_N - \psi_N | \mathcal{A} | \phi_N - \psi_N \rangle \\ &\quad + i \langle \phi_N - i\psi_N | \mathcal{A} | \phi_N - i\psi_N \rangle \\ &\quad - i \langle \phi_N + i\psi_N | \mathcal{A} | \phi_N + i\psi_N \rangle \end{aligned} \quad (1.10)$$

Par conséquent, un préalable nécessaire et presque trivial pour les observables d'un système de particules identiques est qu'elles dépendent explicitement des coordonnées de *toutes* les N particules.

Si on prend $\mathcal{A} = \mathbf{1}$ dans (1.8), on a :

$$\mathbf{1} = \mathcal{P}_{ij}^+ \mathcal{P}_{ij} \implies \mathcal{P}_{ij} = \mathcal{P}_{ij}^+ \mathcal{P}_{ij}^2 = \mathcal{P}_{ij}^+ \quad (1.11)$$

\mathcal{P}_{ij} est donc Hermitique et unitaire dans \mathcal{H}_N :

$$\mathcal{P}_{ij} = \mathcal{P}_{ij}^+ = \mathcal{P}_{ij}^{-1} \quad (1.12)$$

À partir de (1.8), on a :

$$\mathcal{P}_{ij} \mathcal{A} = \mathcal{P}_{ij} \mathcal{P}_{ij}^+ \mathcal{A} \mathcal{P}_{ij} = \mathcal{A} \mathcal{P}_{ij} \quad (1.13)$$

Autrement dit, toutes les observables à N particules commutent avec \mathcal{P}_{ij} :

$$[\mathcal{P}_{ij}, \mathcal{A}]_- = \mathcal{P}_{ij} \mathcal{A} - \mathcal{A} \mathcal{P}_{ij} = 0 \quad (1.14)$$

Pour l'hamiltonien \mathcal{H} du système, on a donc :

$$[\mathcal{P}_{ij}, \mathcal{H}]_- = 0 \quad (1.15)$$

Rappelons que ce dernier résultat (1.15) est nécessaire car si ce n'était pas le cas, il existerait un moyen qui rendrait les particules concernées discernables. En vertu de (1.4) l'état $|\phi_N\rangle$ et celui qui s'en déduit par application de \mathcal{P}_{ij} caractérisent un seul et même état physique et ne peuvent différer entre eux que par un facteur³ de phase non essentiel. De (1.6), il s'ensuit que $|\phi_N\rangle$ doit être un état propre de \mathcal{P}_{ij} (pour tous les i et j):

³ À vrai dire, cette assertion est nécessairement vraie pour $N=2$, car c'est uniquement pour un système de deux particules qu'on a un opérateur de permutation unique (qui s'identifie à une transposition), pouvant être diagonalisé en même temps que l'hamiltonien. Par contre pour $N>2$, les opérateurs de permutations ne commutent pas entre eux et ne peuvent donc être ramenés simultanément à la forme diagonale. Autrement dit, les états ne sont pas forcément les mêmes (à un facteur de phase près) à chaque permutation de particules. En effet, l'équation (1.4) peut être satisfaite pour des états aux symétries compliquées. Par conséquent, de ce point de vue, cette assertion cache ce que certains auteurs appellent le « postulat de symétrisation ». Nous y reviendrons plus en détails en Travaux Dirigés, une fois abordée la notion importante de « représentations irréductibles du groupe de permutations ».

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{ij} |\cdots \alpha_i^{(i)} \cdots \alpha_j^{(j)} \cdots\rangle &= |\cdots \alpha_i^{(j)} \cdots \alpha_j^{(i)} \cdots\rangle \\ &= \lambda |\cdots \alpha_i^{(i)} \cdots \alpha_j^{(j)} \cdots\rangle \end{aligned} \quad (1.16)$$

En faisant agir deux fois de suite \mathcal{P}_{ij} on ne modifie pas les états ($\mathcal{P}_{ij}^2 = \mathbf{1}$), ce qui entraîne $\lambda^2 = 1$. L'opérateur \mathcal{P}_{ij} étant Hermitique, seules les valeurs propres réelles sont à considérer, $\lambda = \pm 1$. Cela signifie que les états propres de l'opérateur de transposition \mathcal{P}_{ij} sont des états qui ou bien restent invariables lors de l'échange des particules i et j ou bien ne font que changer de signe. Dans le premier cas nous dirons que les états sont *symétriques*, et dans le second nous dirons que les états sont *antisymétriques* par rapport à l'échange (ou permutation) des particules i et j .

Ainsi ces considérations, découlant de l'équivalence de toutes les particules identiques, laissent prévoir que les états possibles d'un système de N particules identiques doivent être soit *symétriques* soit *antisymétriques* pour n'importe quel couple de particules identiques, de sorte qu'il ne peut exister d'états qui soient *symétriques* pour une partie de particules et *antisymétriques* pour une autre partie. En fin de compte, il résulte du principe d'identité des particules qu'il ne peut y avoir que deux classes (ou espaces de Hilbert $\mathcal{H}_N^{(\pm)}$) d'états pour les particules identiques :

- $\mathcal{H}_N^{(+)}$: états *symétriques* pour toutes les particules

$$\mathcal{P}_{ij} \left| \psi_N^{(+)} \right\rangle = \left| \psi_N^{(+)} \right\rangle \quad (i, j \text{ quelconques})$$

- $\mathcal{H}_N^{(-)}$: états *antisymétriques* pour toutes les particules

$$\mathcal{P}_{ij} \left| \psi_N^{(-)} \right\rangle = - \left| \psi_N^{(-)} \right\rangle \quad (i, j \text{ quelconques})$$

Il ne peut y avoir de transitions entre ces deux classes d'états, si à un instant donné le système se trouve dans un état symétrique ($\left| \psi_N^{(+)} \right\rangle$) ou antisymétrique ($\left| \psi_N^{(-)} \right\rangle$) il y restera aussi longtemps qu'on le veut. Pour le démontrer il suffit de mettre l'équation de Schrödinger sous une autre forme et profiter de ce que le hamiltonien est nécessairement symétrique (1.15) par rapport à des particules iden-

tiques. Supposons qu'à l'instant t le vecteur d'état est symétrique ou antisymétrique ($\epsilon = \pm 1$), le vecteur d'état à l'instant $t + dt$ s'écrit :

$$\left| \psi_N^{(\epsilon)}(t + dt) \right\rangle = \left(1 - i \frac{\mathcal{H} dt}{\hbar} \right) \left| \psi_N^{(\epsilon)}(t) \right\rangle \quad (1.17)$$

On a alors

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{ij} \left| \psi_N^{(\epsilon)}(t + dt) \right\rangle &= \left(1 - i \frac{\mathcal{H} dt}{\hbar} \right) \mathcal{P}_{ij} \left| \psi_N^{(\epsilon)}(t) \right\rangle \\ &= \left(1 - i \frac{\mathcal{H} dt}{\hbar} \right) \epsilon \left| \psi_N^{(\epsilon)}(t) \right\rangle \\ &= \epsilon \left| \psi_N^{(\epsilon)}(t + dt) \right\rangle \end{aligned} \quad (1.18)$$

Si donc un système se trouve initialement dans un état *symétrique* ou *antisymétrique*, il gardera cette propriété durant l'évolution hamiltonienne. Nous venons de montrer que la subdivision des états en deux classes revêt un caractère « absolu » : si à un instant donné un système de particules identiques se trouve dans un état *symétrique* ou *antisymétrique*, il restera dans cet état (*symétrique* ou *antisymétrique*) pour toujours : il ne pourra jamais changer de classe. Cette transition reste impossible quelle que soit la variation des champs extérieurs, car tout champ exerce la même influence sur des particules identiques et par suite, quelle que soit la modification imprimée au champ extérieur, le hamiltonien reste symétrique.

S'il est utile de savoir que tous les états des particules indiscernables doivent appartenir à l'une ou l'autre des deux classes de symétrie et qu'un système se trouvant dans l'une de ces deux classes de symétrie à un instant de temps quelconque restera dans cette classe pour toujours, nous ne savons toujours pas comment relier la symétrie des états d'un système de particules donné aux autres propriétés de ces particules : dépend-elle des charges, des masses et du potentiel dans lequel se meuvent ces particules, ou peut-elle être créée délibérément par un processus de mesure intelligent ? Autrement dit, lequel des espaces \mathcal{H}_N^+ ou \mathcal{H}_N^- est approprié pour tel ou tel type de particules identiques ? L'expérience et la théorie nous enseignent que la réponse à cette question est la suivante : la symétrie de tout état de particules indiscernables ne peut être « choisie » ou modifiée ; les particules naissent prédestinées à n'être que dans des états globaux ayant l'une ou l'autre symétrie prédéterminée par leur « rotation

intrinsèque » (*i.e.*, **spin**). Il s'avère que les particules dont le *spin* *demi-entier* ne peuvent exister que dans des états globaux *antisymétriques*, alors que les particules à *spin entier* ne peuvent être que dans des états globaux *symétriques*. Cette assertion est appelée théorème, connexion ou relation *spin – statistique*. Cette connexion entre spin et statistique est surtout un fait d'observation qui ne souffre aucune exception : ainsi les électrons et les nucléons (spin 1/2) sont appelés fermions (obéissant à la statistique de Fermi-Dirac) ; les photons (« spin »⁴ 1) et les mésons (spins 0, 1, 2, ...) sont appelés bosons (obéissant à la statistique de Bose-Einstein). Elle est aussi la conséquence profonde et étonnante⁵ du mariage de la mécanique quantique avec la relativité (approche connue sous le nom de « Théorie Quantique Relativiste des Champs »). Il n'existe pas d'argument intuitif simple⁶ pour justifier ce théorème⁷. Nous l'admettons.

1.2.3 Construction d'une base d'états à N particules

Pour un système de N particules *discernables*, l'espace des états est engendré à partir d'une base de l'espace des états à une particule en utilisant les états produit tensoriel du type (1.2). Si l'espace à une particule est de dimension finie d , la dimension de l'espace des états pour N particules *discernables* est d^N . Pour des particules *indiscernables*, la

⁴ Parler du spin du photon est un abus de langage. Le photon ne possède pas de spin, mais une *hélicité* (projection du spin sur l'axe de l'impulsion). On ne peut pas définir un référentiel propre pour le photon (dans lequel il serait au repos) car il se déplace toujours à la vitesse limite.

⁵ Car, d'une part, elle concerne le comportement collectif des particules quantiques (ou quantons), même si elles sont peu nombreuses (au moins deux) pour prétendre à une description statistique. D'autre part, elle met en correspondance une propriété *individuelle* (*i.e.*, la valeur du spin de chaque quanton) et une propriété *collective* (*i.e.*, la symétrie par rapport aux permutations de l'état global d'un système de plusieurs quantons).

⁶ La manière la plus simple (pour le cas du spin 1/2) utilise les animations du fameux « tour de la ceinture », une astuce imaginée par PAUL DIRAC : 1) **une ceinture possède les mêmes propriétés qu'une particule avec spin 1/2** et 2) **deux particules avec spin 1/2 sont des fermions**. La première animation montre par exemple comment on peut tordre (2π) et détordre (encore 2π) une ceinture en faisant tourner l'extrémité de la ceinture *toujours dans le même sens*. Pour bien saisir le rapport avec la physique, il faut imaginer que la ceinture est invisible et que l'on n'observe que l'objet carré qui représente la particule. On constate alors qu'une telle particule (l'objet carré) peut revenir au point de départ après rotation de 4π (et non après 2π). Une telle particule « ceinturée » répond donc à la propriété déterminante d'une particule de spin 1/2. La ceinture agit ici comme la fonction d'onde de spin (spineur). Une version interactive se trouve [ici](#).

⁷ Le théorème spin – statistique a été énoncé pour la première fois par MARKUS FIERZ en 1939 et indépendamment par WOLFGANG PAULI la même année. Cependant la démonstration de PAULI n'a été publiée qu'en 1940. La note de bas de page de son article dans *Physical Review* indique que cet article fait partie du rapport préparé pour le Congrès Solvay de 1939, qui n'a pas eu lieu à cause de la guerre en Europe.

contrainte de symétrie qu'on vient de voir réduit drastiquement la dimension du sous-espace physiquement acceptable.

Notre point de départ étant l'état à N particules non symétrisé⁸ du type (1.2), appliquons l'opérateur de symétrisation suivant :

$$\mathcal{S}_\epsilon = \sum_{\mathcal{P}} \epsilon^p \mathcal{P} \quad (1.19)$$

avec $\epsilon = \pm 1$, et où p désigne le nombre de transpositions qui construisent \mathcal{P} . La somme s'effectue sur tous les opérateurs de permutation possibles du N -uplet $(1, 2, \dots, N)$. Si \mathcal{P} dans la somme est multipliée par une transposition \mathcal{P}_{ij} , alors évidemment une permutation différente \mathcal{P}' , qui est aussi dans la somme, apparaît, avec $p' = p \pm 1$. Nous pouvons donc écrire :

$$\mathcal{P}_{ij} \mathcal{S}_\epsilon = \sum_{\mathcal{P}} \epsilon^p \mathcal{P}_{ij} \mathcal{P} = \sum_{\mathcal{P}} \epsilon^p \mathcal{P}' = \epsilon \sum_{\mathcal{P}'} \epsilon^{p'} \mathcal{P}' \quad (1.20)$$

Autrement dit :

$$\mathcal{P}_{ij} \mathcal{S}_\epsilon = \epsilon \mathcal{S}_\epsilon \quad (1.21)$$

Par conséquent, l'opération :

$$\left| \phi_N^{(\epsilon)} \right\rangle = \mathcal{S}_\epsilon \left| \alpha_1^{(1)} \alpha_2^{(2)} \dots \alpha_N^{(N)} \right\rangle \quad (1.22)$$

permet de produire, à partir d'un ket produit tensoriel, un état à N particules physiquement acceptable, symétrique si $\epsilon = +1$ et antisymétrique si $\epsilon = -1$. En effet, on a :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{ij} \left| \phi_N^{(\epsilon)} \right\rangle &= \mathcal{P}_{ij} \mathcal{S}_\epsilon \left| \alpha_1^{(1)} \alpha_2^{(2)} \dots \alpha_N^{(N)} \right\rangle \\ &= \epsilon \mathcal{S}_\epsilon \left| \alpha_1^{(1)} \alpha_2^{(2)} \dots \alpha_N^{(N)} \right\rangle \\ &= \epsilon \left| \phi_N^{(\epsilon)} \right\rangle \end{aligned} \quad (1.23)$$

Enfin, pour une permutation \mathcal{P} quelconque, on a naturellement :

$$\mathcal{P} \mathcal{S}_\epsilon = \epsilon^p \mathcal{S}_\epsilon \iff \mathcal{P} \left| \phi_N^{(\epsilon)} \right\rangle = \epsilon^p \left| \phi_N^{(\epsilon)} \right\rangle \quad (1.24)$$

⁸ Qu'on pourra qualifier de ket mathématique.

1.3 Représentation de Fock « discrète »

Nous allons introduire les opérateurs de création et d'annihilation qui sont caractéristiques de la seconde quantification. Notre premier problème consiste à construire une base pour l'espace \mathcal{H}_ϵ^N via les états propres mono-particules d'une observable $\hat{\alpha}$ à spectre discret⁹.

Notre point de départ est donc l'état à N particules (1.2) :

$$|\alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_N\rangle = |\alpha_1^{(1)}\rangle \otimes |\alpha_2^{(2)}\rangle \otimes \cdots |\alpha_N^{(N)}\rangle \quad (1.25)$$

Nous appliquons l'opérateur de symétrisation \mathcal{S}_ϵ (1.19) pour obtenir l'état à N particules (*anti*-)symétrisé suivant :

$$|\alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_N\rangle^{(\epsilon)} = C_\epsilon \sum_{\mathcal{P}} \epsilon^{\mathcal{P}} \mathcal{P} |\alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_N\rangle \quad (1.26)$$

Le facteur C_ϵ est une constante de normalisation qu'on déterminera. Dans le cas de fermions ($\epsilon = -1$), l'état anti-symétrisé n'est rien d'autre que le déterminant :

$$|\alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_N\rangle^{(\epsilon)} = C_- \begin{vmatrix} |\alpha_1^{(1)}\rangle & \cdots & |\alpha_1^{(N)}\rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ |\alpha_N^{(1)}\rangle & \cdots & |\alpha_N^{(N)}\rangle \end{vmatrix} \quad (1.27)$$

connu sous le nom de « déterminant de Slater ». Si deux ensembles de nombres quantiques sont identiques dans l'état à N particules ($\alpha_i = \alpha_j$), cela signifie que deux lignes du déterminant seraient identiques. Le déterminant serait alors nul. La probabilité de trouver deux fermions dans le même état mono-particule est donc égal à zéro. C'est le *principe d'exclusion de Pauli*, qui ne s'applique évidemment pas seulement au cas examiné ici (spectre discret).

Exercice 1.1 : Montrer que dans l'espace de Hilbert $\mathcal{H}_N^{(\epsilon)}$, tout opérateur de permutation \mathcal{P} est Hermitique (i.e., $\mathcal{P} = \mathcal{P}^+$).

⁹ Le cas continu sera traité en Travaux Dirigés.

1.3.1 Nombres d'occupation n_i

Ces nombres donnent la fréquence avec laquelle un état mono-particule $|\alpha_i\rangle$ apparaît dans l'état à N particules $|\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_N\rangle^{(\epsilon)}$, autrement dit, le nombre de particules identiques dans l'état $|\alpha_i\rangle$. On a évidemment :

$$\begin{aligned}\sum_i n_i &= N \\ n_i &= 0, 1 \quad \text{fermions} \\ n_i &= 0, 1, 2, \dots \quad \text{bosons}\end{aligned}\tag{1.28}$$

Déterminons d'abord la constante de normalisation, que nous supposons réelle :

$$\begin{aligned}1 &= \langle \phi_N^{(\epsilon)} | \phi_N^{(\epsilon)} \rangle \\ &= C_\epsilon \sum_{\mathcal{P}} \epsilon^p \langle \alpha_1, \dots, \alpha_N | \mathcal{P}^+ | \phi_N^{(\epsilon)} \rangle \\ &= C_\epsilon \sum_{\mathcal{P}} \epsilon^{2p} \langle \alpha_1, \dots, \alpha_N | \phi_N^{(\epsilon)} \rangle \\ &= N! C_\epsilon \langle \alpha_1, \dots, \alpha_N | \phi_N^{(\epsilon)} \rangle\end{aligned}\tag{1.29}$$

Soit enfin :

$$(N! C_\epsilon^2)^{-1} = \sum_{\mathcal{P}} \epsilon^p \langle \alpha_1^{(1)} | \cdots \langle \alpha_N^{(N)} | \left(\mathcal{P} | \alpha_1^{(1)} \rangle \cdots | \alpha_N^{(N)} \rangle \right)\tag{1.30}$$

Cas des fermions ($\epsilon = -1$) : chaque état se produit une et une seule fois. Autrement dit, les N états de base mono-particule (qui sont orthonormés) sont tous distincts les uns des autres. Le membre de droite de l'équation est donc différent de zéro seulement si \mathcal{P} est l'identité. Il vaut 1 car $\epsilon^0 = +1$, d'où :

$$C_- = \frac{1}{\sqrt{N!}}\tag{1.31}$$

Cas des bosons ($\epsilon = +1$) : seules les permutations qui échangent les particules dans les n_i états mono-particule $|\alpha_i\rangle$ équivalents donnent un résultat non nul. Ces permutations sont au nombre de $n_1! n_2! \cdots n_i! \cdots$ et contribue chacune de $+1$. On a donc :

$$C_+ = \frac{1}{\sqrt{N! \prod_i n_i!}} \quad (1.32)$$

On peut remarquer que puisque $0! = 1! = 1$, cette expression est formellement valable pour les fermions aussi.

1.3.2 Représentation nombre d'occupation

Il est maintenant évident qu'on peut caractériser de façon univoque un état (anti-)symétrique en donnant les nombres d'occupation. Nous allons ainsi construire le formalisme de la seconde quantification en montrant que les propriétés d'(anti-)symétrie vont être transférées sur les propriétés algébriques de certains opérateurs (relations de commutation). Commençons par définir ce qu'on appelle une représentation à l'aide des états de Fock ou « représentation nombre d'occupation ».

En regroupant les particules identiques par états occupés, on peut écrire :

$$\begin{aligned} |N; n_1 \dots n_i \dots n_j \dots \rangle^{(\epsilon)} &\equiv |\alpha_1 \dots \alpha_N \rangle^{(\epsilon)} = \\ &= C_\epsilon \sum_{\mathcal{P}} \epsilon^p \mathcal{P} \left\{ \underbrace{|\alpha_1^1 \rangle |\alpha_1^2 \rangle \dots}_{n_1} \dots \underbrace{|\alpha_i^p \rangle |\alpha_i^{p+1} \rangle \dots}_{n_i} \dots \right\} \end{aligned} \quad (1.33)$$

où, bien évidemment, nous devons faire figurer tous les nombres d'occupation, même ceux avec $n_i = 0$. Deux états sont identiques si et seulement s'ils ont les mêmes nombres d'occupation. Les relations d'orthonormalisation et de fermeture découlent naturellement de celles des états (anti-)symétriques correspondants :

$${}^{(\epsilon)} \langle N; \dots n_i \dots | \bar{N}; \dots \bar{n}_i \dots \rangle^{(\epsilon)} = \delta_{N\bar{N}} \prod_i \delta_{n_i \bar{n}_i} \quad (1.34)$$

$$\underbrace{\sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_i} \dots}_{\sum_i n_i = N} |N; \dots n_i \dots \rangle^{(\epsilon)} {}^{(\epsilon)} \langle N; \dots n_i \dots | = \mathbf{1} \quad (1.35)$$

1.3.3 Opérateurs de création et d'annihilation

La construction des états (anti-)symétriques à partir des états mono-particule devient vite très laborieuse dès que le nombre de particules augmente. Nous allons voir comment construire ces états à l'aide d'opérateurs spéciaux complètement à partir d'un état fondamental appelé « état vide » :

$$|0\rangle \quad ; \quad \langle 0|0\rangle = 1 \quad (1.36)$$

Au début, nous associons un *opérateur de création* $a_{\alpha_r}^+$ à chaque état mono-particule $|\alpha_r\rangle$. Cet opérateur est défini par son action comme suit :

$$\begin{aligned} a_{\alpha_r}^+ |N; \dots n_r \dots\rangle^{(\epsilon)} &= a_{\alpha_r}^+ |\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle^{(\epsilon)} \\ &\equiv \sqrt{n_r + 1} \left| \underbrace{\alpha_r \alpha_1 \alpha_1 \dots}_{n_1} \dots \underbrace{\alpha_r \alpha_r \dots}_{n_r} \right\rangle^{(\epsilon)} \\ &= \epsilon^{N_r} \sqrt{n_r + 1} \left| \underbrace{\alpha_1 \alpha_1 \dots}_{n_1} \dots \underbrace{\alpha_r \alpha_r \dots}_{n_r+1} \right\rangle^{(\epsilon)} \end{aligned} \quad (1.37)$$

Le facteur $\sqrt{n_r + 1}$ qui apparaît dans cette définition est introduit pour des raisons de commodité ultérieure. Nous y reviendrons. Ainsi $a_{\alpha_r}^+$ crée une particule additionnelle dans l'état mono-particule $|\alpha_r\rangle$. Dans l'équation (1.37) N_r représente le nombre de transpositions nécessaires pour amener $|\alpha_r\rangle$ à sa position correcte. On a bien évidemment :

$$N_r = \sum_{i=1}^{r-1} n_i \quad (1.38)$$

Explicitement, l'*opération de création* agit donc de la façon suivante :

Bosons :

$$a_{\alpha_r}^+ |N; \dots n_r \dots\rangle^{(+)} = \sqrt{n_r + 1} |N + 1; \dots n_r + 1 \dots\rangle^{(+)} \quad (1.39)$$

Fermions :

$$a_{\alpha_r}^+ |N; \dots n_r \dots\rangle^{(-)} = (-1)^{N_r} \delta_{n_r,0} |N+1; \dots n_r+1 \dots\rangle^{(-)} \quad (1.40)$$

Enfin, tout état à N particules peut être construit ou créé par application répétée des *opérateurs de création* sur l'état vide $|0\rangle$:

$$|N; \dots n_i \dots\rangle^{(\epsilon)} = \prod_p^{(\sum n_p=N)} \frac{1}{\sqrt{n_p!}} (a_{\alpha_p}^+)^{n_p} \epsilon^{N_p} |0\rangle \quad (1.41)$$

Introduisons maintenant l'opération d'annihilation a_{α_r} qui est par définition l'adjoint de $a_{\alpha_r}^+$:

$$a_{\alpha_r} \equiv (a_{\alpha_r}^+)^+ \quad (1.42)$$

Pour voir son action, examinons l'élément de matrice suivant :

$$\begin{aligned} & \langle N; \dots n_r \dots | a_{\alpha_r} | \bar{N}; \dots \bar{n}_r \dots \rangle^{(\epsilon)} = \\ & = \epsilon^{N_r} \sqrt{n_r+1} \langle N+1; \dots n_r+1 \dots | \bar{N}; \dots \bar{n}_r \dots \rangle^{(\epsilon)} \\ & = \epsilon^{N_r} \sqrt{n_r+1} \delta_{N+1, \bar{N}} (\delta_{n_1, \bar{n}_1} \dots \delta_{n_r+1, \bar{n}_r} \dots) \\ & = \epsilon^{\bar{N}_r} \sqrt{\bar{n}_r} \delta_{N, \bar{N}-1} (\delta_{n_1, \bar{n}_1} \dots \delta_{n_r, \bar{n}_r-1} \dots) \\ & = \epsilon^{\bar{N}_r} \sqrt{\bar{n}_r} \langle N; \dots n_r \dots | \bar{N}-1; \dots \bar{n}_r-1 \dots \rangle^{(\epsilon)} \end{aligned} \quad (1.43)$$

Comme le bra est quelconque, nous avons donc :

$$a_{\alpha_r} |N; \dots n_r \dots\rangle^{(\epsilon)} = \epsilon^{N_r} \sqrt{n_r} |N-1; \dots n_r-1 \dots\rangle^{(\epsilon)} \quad (1.44)$$

Son action est donc d'annihiler ou détruire une particule dans l'état $|\alpha_r\rangle$. Concrètement, l'action de l'*opérateur d'annihilation* est :

Bosons :

$$a_{\alpha_r} |N; \dots n_r \dots\rangle^{(+)} = \sqrt{n_r} |N-1; \dots n_r-1 \dots\rangle^{(+)} \quad (1.45)$$

Fermions :

$$a_{\alpha_r} |N; \dots n_r \dots\rangle^{(-)} = \delta_{n_r,1} (-1)^{N_r} |N-1; \dots n_r-1 \dots\rangle^{(-)} \quad (1.46)$$

L'ordre d'application de ces opérateurs est important.

Exercice 1.2 : En utilisant (1.39 et 1.40) et (1.45 et 1.46), trouver les relations de commutation¹⁰ fondamentales suivantes :

$$\begin{aligned} [a_{\alpha_r}, a_{\alpha_s}]_{-\epsilon} &= [a_{\alpha_r}^+, a_{\alpha_s}^+]_{-\epsilon} = 0 \\ [a_{\alpha_r}, a_{\alpha_s}^+]_{-\epsilon} &= \delta_{\alpha_r, \alpha_s} \end{aligned} \quad (1.47)$$

Nous introduisons en plus deux opérateurs spéciaux, à savoir, l'opérateur *nombre d'occupation* :

$$\mathbf{n}_r = a_{\alpha_r}^+ a_{\alpha_r} \quad (1.48)$$

et l'opérateur nombre de particules :

$$\mathbf{N}_r = \sum_r \mathbf{n}_r \quad (1.49)$$

On peut montrer facilement que les états de Fock sont des états propres de ces deux opérateurs.

Exercice 1.3 : Montrer que les relations de commutation suivantes sont satisfaites aussi bien pour les bosons que pour les fermions :

$$\begin{aligned} [\mathbf{n}_r, a_{\alpha_s}^+]_{-\epsilon} &= \delta_{rs} a_{\alpha_r}^+ \\ [\mathbf{n}_r, a_{\alpha_s}]_{-\epsilon} &= -\delta_{rs} a_{\alpha_r} \\ [\mathbf{N}, a_{\alpha_s}^+]_{-\epsilon} &= a_{\alpha_s}^+ ; [\mathbf{N}, a_{\alpha_s}]_{-\epsilon} = -a_{\alpha_s} \end{aligned} \quad (1.50)$$

¹⁰ $[A, B]_{-\epsilon} = AB - \epsilon BA$

Exercice 1.4 : Soit une observable quelconque, à spectre discret, qui peut se mettre sous la forme générale suivante (une partie mono-particule + une partie à deux particules) :

$$\mathcal{A} = \sum_i^N \mathcal{A}_i^{(1)} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{i \neq j} \mathcal{A}_{i,j}^{(2)} \quad (1.51)$$

Trouver son expression dans le formalisme de la seconde quantification.

Exercice 1.5 : Deux particules identiques se déplacent dans un puits de potentiel infini unidimensionnel :

$$\begin{cases} V(x) = 0 & \text{pour } 0 \leq x \leq a \\ V(x) = \infty & \text{pour } x < 0 \text{ et } x > a \end{cases} \quad (1.52)$$

Calculer les énergies et les états propres du système constitué de ces deux particules dans les deux cas, a) les particules sont des bosons, et b) les particules sont des fermions. Quelle est l'énergie du niveau fondamental dans le cas d'un système de N particules (bosons ou fermions) avec $N \gg 1$.

Chapitre 2

Gaz de fermions et approximation de Hartree-Fock

Dans ce chapitre, nous abordons les propriétés électroniques des cristaux d'un point de vue théorique formel. Celles-ci sont principalement caractérisées par l'existence de « bandes d'énergie » permises, séparées par des « bandes d'énergie interdites » (gaps). Pour comprendre quantitativement les bandes d'énergie, il faut résoudre l'équation de Schrödinger pour plusieurs électrons dans un potentiel dû à tous les ions du cristal. Par exemple, en ignorant les électrons du coeur, un cristal composé de N atomes Si peut être considéré comme un réseau de N ions Si^{+4} et $4N$ électrons incorporés dans le potentiel de Coulomb compliqué en raison de la présence de tous ces ions et des électrons eux-mêmes.

Le problème peut sembler ardu. Cependant, la périodicité du réseau cristallin entraîne des simplifications majeures : En gros, il suffit d'étudier les propriétés électroniques d'une seule maille soumise aux conditions aux limites périodiques qui découlent de la symétrie du réseau. Ainsi, nous pouvons réduire le problème à un problème plus simple impliquant « seulement » huit électrons et deux ions Si quatre fois ionisés.

Nous allons d'abord présenter et discuter de l'Hamiltonien complet du cristal (sans aucune simplification), qui consiste en des termes d'énergie cinétique et potentielle pour les noyaux et les électrons. Nous allons donc découpler le mouvement des ions (beaucoup plus lourds et plus lents) de celui des électrons (très légers et rapides), réalisant ainsi ce qu'on appelle l'*approximation adiabatique*. Le mouvement des ions sera considéré comme semi-classique (les ions étant plus lourds, leur longueur d'onde est très courte, faisant de la mécanique classique une

bonne approximation pour décrire leur mouvement) et proche de l'équilibre. La description du mouvement ionique ainsi « linéarisé » autour de leur position d'équilibre (vibrations du réseau ou phonons) sera brièvement rappelée (voir cours de graduation). Elle peut être revisitée à un niveau plus élevé dans le contexte de la théorie quantique des systèmes à plusieurs particules. Nous examinerons ensuite l'hamiltonien électronique ainsi découplé du mouvement ionique. Nous aborderons la question de savoir comment remplacer approximativement le système compliqué de plusieurs électrons par l'image d'un seul électron en présence du potentiel des ions et de tous les autres électrons. Sans aller jusqu'à résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron et obtenir la structure de bandes d'énergie des solides, nous conclurons plutôt par quelques considérations qualitatives.

2.1 Hamiltonien d'un cristal

Le cristal peut être décrit par les coordonnées \mathbf{r}_i et $\mathbf{R}_{l,\alpha}$ des électrons et des noyaux, respectivement, et par leurs moments conjugués \mathbf{p}_i et $\mathbf{P}_{l,\alpha}$, respectivement. Ainsi, l'opérateur hamiltonien total du cristal s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_i \frac{p_i^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{l,\alpha} \frac{P_{l,\alpha}^2}{2M_\alpha} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{l,\alpha,l',\alpha'} U(\mathbf{R}_{l,\alpha} - \mathbf{R}_{l',\alpha'}) + \sum_{i,l,\alpha} V^{(\alpha)}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{l,\alpha}) \end{aligned} \quad (1.53)$$

Les deux premiers termes décrivent l'énergie cinétique des électrons et leur énergie potentielle due aux interactions de Coulomb entre toutes les paires d'électrons (le facteur 1/2 est présent pour compenser le fait que la somme compte chaque paire deux fois). Les deux termes suivants représentent l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des noyaux interagissant via un potentiel U . Enfin, le dernier terme représente l'énergie potentielle d'un électron en présence de tous les ions de charge eZ_α situés aux positions $\mathbf{R}_{l,\alpha} = \mathbf{R}_l + \tau_\alpha$. Il est utile de rappeler que, dans notre notation, \mathbf{R}_l identifie le nœud du réseau (ou, de manière équivalente, la coordonnée de la maille ou le vecteur de translation) l et τ_α les coordonnées de l'ion α dans la maille.

Nous avons supposé que tous les électrons (de cœur et de valence/conduction) apparaissent dans l'hamiltonien ci-dessus. En fait, puisque l'état des électrons de cœur ne diffère pas de manière significative

quand on considère les ions libres et les ions dans le cristal (leur énergie de liaison étant si importante), il est habituel de supposer que les potentiels « nucléaires » $V^{(\alpha)}$ et U sont en fait des potentiels ioniques, de sorte que seuls les électrons extérieurs (de valence pour les isolants et les semi-conducteurs, de conduction pour les métaux) apparaissent dans l'équation (1.53). Pour le moment, nous allons ignorer cette différence et discuter les implications de chaque choix ci-dessous. Ainsi, les termes « nucléaire » et « ionique » seront interchangeables.

Notons l'énorme complexité de la situation. Tout d'abord, nous devons faire face à la taille même du problème. Pour Si, par exemple, en supposant des potentiels nucléaires purs, nous avons N noyaux et $14N$ électrons. Ainsi, la fonction d'onde complète dépendra de $15N \times 3$ variables. En outre, afin de tenir compte du principe de Pauli, nous devons effectuer l'épuisante anti-symétrisation de l'état (ou la fonction d'onde en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$) par rapport à l'échange de toutes les paires de coordonnées des électrons. Enfin, alors que nous connaissons la forme du potentiel de Coulomb dû à un ion de charge eZ_α qui est $V^{(\alpha)}(\mathbf{r}) = Z_\alpha e^2 / (4\pi\epsilon_0 r)$, les potentiels électron-électron et inter-ionique U dépendent de la distribution de charge de l'électron, qui est fonction de la fonction d'onde (*i.e.*, de l'inconnue). Cela rend le problème *non linéaire*. La symétrie cristalline simplifiera le problème, évidemment. Mais il est tout aussi évident que nous devons chercher des moyens raisonnables d'approximer et de simplifier le tableau.

2.1.1 Approximation adiabatique

La première approximation que nous invoquons repose sur l'observation que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, généralement d'un facteur 10^4 ou plus. Par conséquent, la vitesse des noyaux sera 10^2 fois plus petite que celle des électrons. Sur l'échelle de temps des électrons, les noyaux sont gelés. Les électrons seront capables d'exécuter plusieurs périodes de leur mouvement avant que les noyaux n'aient bougé de manière significative. Cela signifie que nous pouvons quantifier le mouvement des électrons pour une position fixe des noyaux. Il est raisonnable de supposer que, même si les ions s'éloignent de leur position d'équilibre (d'énergie minimale) à cause des fluctuations thermiques, les électrons s'adapteront instantanément aux nouvelles positions des noyaux en adoptant l'état d'énergie la plus faible. En d'autres termes, on peut supposer que les électrons suivent le mouvement nucléaire « adiabatiquement », ce qui nous permet de

« découpler¹¹ » les fonctions d'ondes nucléaires et électroniques et d'exprimer la fonction d'onde complète du cristal sous la forme :

$$\Xi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \approx \Phi(\mathbf{R})\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad (1.54)$$

où \mathbf{R} et \mathbf{r} désignent l'ensemble de la collection de coordonnées nucléaires et électroniques. En d'autres termes, l'équation (1.54) traduit le fait que la fonction d'onde nucléaire, $\Phi(\mathbf{R})$, n'est pas corrélée « quanto-mécaniquement » aux coordonnées électroniques (chaque noyau porte son propre « nuage » électronique avec lui, car les électrons suivent le mouvement nucléaire instantanément) et que la fonction d'onde électronique, $\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$, dépend de la coordonnée nucléaire \mathbf{R} comme « paramètre », mais pas des fonctions d'onde nucléaires, en ajustant plutôt instantanément aux positions nucléaires.

Une autre façon de comprendre l'approximation adiabatique est d'écrire explicitement la dépendance temporelle dans l'équation (1.54) : $\Xi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \approx \Phi(\mathbf{R}, t)\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}, t)$. Comme la dépendance temporelle de Ψ est beaucoup plus rapide que celle de Φ , on peut concevoir que la composante électronique Ψ « voit » Φ comme une constante, car Ψ lui-même oscille à une fréquence élevée. D'autre part, la composante nucléaire Φ verra une moyenne temporelle de la densité électronique $|\Psi|^2$, puisque Ψ aura subi de nombreuses oscillations ($\sim 10^2$) tandis que Φ varie lentement. Par conséquent, il convient de considérer le mouvement ionique/nucléaire et électronique comme « découplés » (ou « démêlés ») au sens décrit ci-dessus.

Ayant adopté cette première approximation, l'équation de Schrödinger pour le cristal peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\mathcal{H}_L\Phi(\mathbf{R}) + \Phi(\mathbf{R})\mathcal{H}_e\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) + \mathcal{H}'\Phi(\mathbf{R})\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \\ = E\Phi(\mathbf{R})\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.55)$$

où

11 On commence par déterminer le mouvement des électrons pour une valeur fixe de la distance entre les noyaux ; on obtient ainsi une série d'états stationnaires pour les degrés de liberté électroniques d'énergies dépendant de la distance inter-ionique (ou des positions \mathbf{R} des noyaux). Lorsque \mathbf{R} varie (lentement) à cause du mouvement des noyaux, le système électronique reste toujours, pour chaque valeur de \mathbf{R} , dans son état fondamental initial, d'énergie $E_0(\mathbf{R})$, ce qui traduit le fait que sa fonction d'onde s'ajuste et s'adapte à tout changement de la distance inter-ionique. Quand on veut ensuite étudier le mouvement des noyaux, l'énergie électronique $E_0(\mathbf{R})$ jouera le rôle d'une énergie potentielle d'interaction entre noyaux, qui dépend ainsi de leurs distances mutuelles, et qui vient s'ajouter à leur répulsion électrostatique.

$$\mathcal{H}_L = \sum_{l,\alpha} \frac{P_{l,\alpha}^2}{2M_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{l,\alpha,l',\alpha'} U(\mathbf{R}_{l,\alpha} - \mathbf{R}_{l',\alpha'}) \quad (1.56)$$

l'hamiltonien de réseau (= Lattice en anglais),

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \\ + \sum_{i,l,\alpha} V^{(\alpha)}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{l,\alpha}) \end{aligned} \quad (1.57)$$

est l'hamiltonien électronique avec les coordonnées nucléaires \mathbf{R} apparaissant comme paramètres, et le terme

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'\Phi(\mathbf{R})\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) &= \mathcal{H}_L\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{R}) - \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\mathcal{H}_L\Phi(\mathbf{R}) \\ &= \Phi(\mathbf{R})\mathcal{H}_L\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \\ &\sim -\Phi(\mathbf{R}) \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla^2\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.58)$$

est la quantité que l'on néglige dans l'approximation adiabatique. Elle est de poids relatif m/M , comme mentionné ci-dessus, puisque $\nabla^2\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \sim \sum_i k_i^2 \sim m_e N_e$.

Dans la mesure où nous pouvons négliger les transitions électroniques dues au mouvement nucléaire (*i.e.*, couplage cinétique des degrés de liberté électroniques ignoré), l'approximation adiabatique est souvent appelée *approximation de Born-Oppenheimer*. En effet, l'équation de Schrödinger $\mathcal{H}_e\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = E\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ a pour solution non pas une fonction propre, mais un ensemble complet de fonctions propres $\Psi_{\mathbf{R}}^{(n)}(\mathbf{r})$. L'ansatz (1.54) devrait donc être écrit comme un développement sur cet ensemble de fonctions propres. La restriction à une seule fonction d'onde (état stationnaire) néglige implicitement toutes les transitions électroniques induites par le mouvement des noyaux. Nous comprenons bien que si les ions puissent s'éloigner de leur position d'équilibre, ceci a un effet sur l'énergie potentielle des électrons. À des températures très élevées, ces écarts peuvent être très importants, qui peuvent aller jusqu'à la fonte du cristal ! Mais à température ambiante, dans la plupart des solides, ces écarts sont assez faibles et peuvent être traités comme de petites perturbations. Nous pouvons considérer ce petit couplage entre les électrons et les mouvements ioniques. Le mouvement ionique est quantifié en modes propres

appelés « phonons », ce couplage est donc appelé interaction *électron-phonon*. En effet, quand nous calculons les effets du gaz des phonons interagissant avec les électrons, nous trouvons que les corrections apportées aux énergies des électrons sont relativement faibles et ne sont importantes que dans des circonstances particulières, comme la supraconductivité. Enfin, il est important de noter que des phénomènes liés au mouvement des atomes ou des ions (diffusion, conduction ionique, etc) ne peuvent être étudiés à l'approximation adiabatique.

2.1.2 Hamiltonien ionique – phonons

L'hamiltonien nucléaire (ou ionique) peut être simplifié en supposant, comme prévu ci-dessus, que les noyaux ne s'éloignent pas sensiblement de leur position d'équilibre. Le problème général de trouver les positions d'équilibre des noyaux est simple en principe, mais intimidant en pratique, même dans le cadre de l'approximation adiabatique. Nous devons en effet supposer un ensemble donné de coordonnées ioniques \mathbf{R} , résoudre l'équation électronique de Schrödinger associée, telle que l'équation (4.11) ci-dessus, trouver l'énergie totale du système, répéter le processus en supposant un nouvel ensemble de coordonnées ioniques, et rechercher la configuration ionique qui nous donne l'énergie totale la plus basse. Plusieurs techniques existent pour arriver à bout de ce problème, mais pour ce qui nous concerne, nous supposons que nous connaissons « d'une manière ou d'une autre » (expérimentalement, à partir de calculs d'énergie totale, à partir d'autres techniques) la structure réticulaire (réseau), et admettons que les ions sont au repos (ou, du moins, que leur déplacement à partir de leurs positions d'équilibre est suffisamment faible pour être considéré comme une petite perturbation).

Ainsi, après avoir fait cette approximation, on peut écrire $\mathbf{R}_\alpha = \mathbf{R}_\alpha^{(0)} + \mathbf{u}_\alpha$, où \mathbf{u}_α est le petit écart par rapport à la position d'équilibre. Nous pouvons alors développer le potentiel inter-ionique (ou inter-nucléaire) $U(\mathbf{R}_{l,\alpha} - \mathbf{R}_{l',\alpha'})$ autour de la position d'équilibre $\mathbf{R}_\alpha^{(0)}$:

$$U(\mathbf{R}_{l,\alpha} - \mathbf{R}_{l',\alpha'}) \approx U^{(0)} + \frac{1}{2} \nabla_{l,\alpha} \nabla_{l',\alpha'} U^{(0)} \mathbf{u}_{l,\alpha} \mathbf{u}_{l',\alpha'} \quad (1.59)$$

où l'indice 0 signifie que la quantité est évaluée à la position d'équilibre ($U^{(0)} = U(\mathbf{R}_{l,\alpha}^{(0)} - \mathbf{R}_{l',\alpha'}^{(0)})$, par exemple). Bien entendu, la notation $\nabla_{l,\alpha}$ représente le vecteur $(\partial/\partial R_{l,\alpha x}, \partial/\partial R_{l,\alpha y}, \partial/\partial R_{l,\alpha z})$. remarquons que le terme du premier ordre (impliquant le gradient de

U) est absent, puisque nous sommes à l'équilibre, où toutes les forces agissant sur les ions/noyaux s'annulent. La « matrice » $D_{\alpha,\beta} = (1/2)\nabla_{\alpha}\nabla_{\beta}U$ (qui est évaluée à la position d'équilibre) représente donc la matrice de force (ou matrice dynamique) pour les ions/noyaux. En utilisant ce développement du potentiel inter-ionique et en posant $U^{(0)} = 0$, qui n'est autre qu'un changement du point de référence pour les énergies, l'hamiltonien ionique complet devient :

$$\mathcal{H}_L = \sum_{l,\alpha} \left[\frac{P_{l,\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \sum_{l',\alpha'} D_{l,\alpha,l',\alpha'} \mathbf{u}_{l,\alpha} \mathbf{u}_{l',\alpha'} \right] \quad (1.60)$$

qui est un ensemble d'oscillateurs harmoniques *couplés* avec des variables conjuguées $P_{l,\alpha}$ et $\mathbf{u}_{l,\alpha}$. Ces variables peuvent être réduites aux modes normaux en diagonalisant la matrice dynamique (passage en coordonnées « normales »¹²), de sorte que l'équation (1.60) prenne la forme d'une somme d'hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques indépendants (ou *découplés*). Cela donnera lieu à des ondes ioniques « acoustiques » et « optiques »¹³ si l'on a par exemple deux sortes d'ions qui alternent régulièrement sur les nœuds du réseau. Après quantification, les quanta d'énergie associés à ces modes seront appelés « phonons ». Rappelons qu'on peut créer ou détruire un phonon en fournissant au cristal, ou en lui retirant, l'énergie de vibration correspondante. Le nombre de phonons dans un mode donné pouvant être quelconque, les phonons sont des bosons. Ce sont des ondes planes qui, contrairement au cas des photons, interagissent faiblement entre elles par des termes anharmoniques, c'est-à-dire les termes d'ordre supérieur que nous avons négligés dans l'équation (1.59).

2.1.3 Approximation monoélectronique : Hartree-Fock

L'approximation adiabatique nous permet dans un premier temps de considérer le mouvement des électrons « collectivisés » par le cristal en négligeant la dynamique du réseau cristallin. Considérons l'hamiltonien électronique, l'équation de Schrödinger associée est :

¹² Ces nouvelles variables dynamiques qui sont des combinaisons linéaires des précédentes (données par les vecteurs propres issus de la diagonalisation) décrivent des modes propres de vibration (collectives de l'ensemble des noyaux) s'effectuant à des fréquences bien définies.

¹³ Voir cours de physique du solide de licence.

$$\begin{aligned}
& \left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m_e} + \sum_{i,l,\alpha} V^{(\alpha)}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{l,\alpha}^{(0)}) + \right. \\
& \left. + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = \\
& = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})
\end{aligned} \tag{1.61}$$

où nous avons exprimé explicitement la dépendance par rapport aux coordonnées des électrons, avec N_e le nombre total d'électrons dans le système. Nous avons omis l'indice \mathbf{R} , puisque nous considérons les noyaux dans leurs positions d'équilibre. L'état du système électronique est caractérisé par un ensemble de nombres quantiques λ que nous n'écrivons pas explicitement.

Le problème, bien que simplifié, est toujours insoluble. Rappelons, par exemple, que la fonction d'onde électronique doit être antisymétrique dans l'échange de deux indices électroniques quelconques afin d'obéir au principe de Pauli. La fonction d'onde totale est le produit de la fonction d'onde spatiale et de la fonction d'onde de spin. Nous pouvons donc avoir soit une composante spatiale symétrique et une composante de spin antisymétrique, soit l'inverse. En l'absence du terme d'interaction mutuelle entre électrons dans l'hamiltonien de l'équation (1.61), les électrons du cristal seraient indépendants. C'est la présence de ce terme qui empêche la factorisation de l'hamiltonien et rend difficile sa solution. La première étape vers une plus grande simplification du problème consiste à utiliser l'un des outils les plus courants de la physique des solides : L'approximation du champ auto-cohérent : Nous ne considérerons qu'un seul électron à la fois, en supposant que l'effet de tous les autres électrons peut être regroupé dans un champ moyen (ou champ central). Ce champ devra être résolu de manière cohérente, car il dépend de la densité (et donc des fonctions d'onde) de tous les autres électrons, et de l'exigence de respecter le principe de Pauli.

La manière la plus simple de reformuler le problème dans le cadre de cette approximation est de suivre Hartree¹⁴ en ignorant le spin (et

¹⁴ Le système d'équations (1.62) pour la détermination des fonctions monoélectroniques ψ_j et les énergies a d'abord été proposé par HARTREE sur la base d'idées physiques sur le champ moyen produit par les électrons. FOCK a obtenu ce système d'équations (1.62) en utilisant un principe variationnel. Le principe variationnel dit qu'étant donnée une fonction d'onde d'essai de la forme d'un déterminant de SLATER, on peut montrer que l'on a toujours : $E = \langle \Psi | \mathcal{H}_e | \Psi \rangle \geq E_0$. La « meilleure » fonction d'onde de type déterminant de SLATER sera

donc les questions d'antisymétrisation) et en supposant que nous pouvons écrire l'hamiltonien électronique total comme une somme de hamiltoniens « monoélectroniques » ($\mathcal{H}_{tot} = \sum_{i=1}^{N_e} \mathcal{H}_i$), en tenant compte du champ auto-cohérent, ce faisant, on obtient les « équations de Hartree » à monoélectroniques :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V^{(ext)}(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \psi_i(\mathbf{r}) = w_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.62)$$

La somme concerne tous les états occupés, sauf l'état i lui-même. Notons que le potentiel d'interaction noyaux-électrons agit comme un potentiel externe effectif monoparticule pour les électrons. C'est pourquoi nous avons défini le potentiel externe des électrons comme :

$$V^{(ext)}(\mathbf{r}) = \sum_{l,\alpha} V^{(\alpha)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l,\alpha}^{(0)}) \quad (1.63)$$

Le terme intégral représente le potentiel électrostatique dû à la densité de charge $e|\psi_j(\mathbf{r})|^2$ du j -ième électron, de sorte que la somme constitue le « champ moyen » dû à tous les autres électrons. Conformément

donc obtenue en faisant varier tous les paramètres qu'elle contient, jusqu'à ce que l'on obtienne l'énergie la plus basse. Cela revient à minimiser la quantité $\langle \Psi | \mathcal{H}_e | \Psi \rangle$. En se rappelant qu'au cours de la minimisation, la fonction d'essai doit respecter la condition de normalisation $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, le problème revient alors à faire une minimisation avec contrainte que l'on résout par la méthode des « multiplicateurs de Lagrange ». Pour résoudre le système d'équations (1.62), HARTREE a appliqué la méthode des approximations successives. En effet, ce système (équations de HARTREE) est un jeu d'équations intégro-différentielles couplées, et ne peuvent être résolues que par une méthode itérative : on choisit un jeu de fonctions d'essai et on résout le système d'équations de façon à obtenir un nouveau jeu de fonctions. Cette procédure est appelée « méthode du champ auto-cohérent » (SCF = Self Consistent Field), car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres états) reste stationnaire. Notons qu'on peut résoudre directement ce même problème par les procédés du calcul variationnel (méthode de RITZ). Dans cette méthode on choisit (on les « devine ») en qualité de toute première approximation une certaine classe de fonctions Ψ exprimées en termes d'un jeu de paramètres (p_1, p_2, \dots) , par exemple, les rayons des couches électroniques. Nous faisons ensuite varier ces paramètres afin de minimiser l'énergie $E = \langle \Psi | \mathcal{H}_e | \Psi \rangle$. A partir des conditions de minimum ($\partial E / \partial p_1 = \partial E / \partial p_2 = \dots = 0$) avec la condition de normalisation $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, on détermine les valeurs des paramètres qui assurent la meilleure approximation pour $E(p_1, p_2, \dots)$ et Ψ , compatible avec la classe des fonctions initialement choisies. La précision de la méthode dépend dans une large mesure du choix du type des fonctions d'essai que l'on met en concurrence pour le calcul de la première approximation.

à cette approximation, la fonction d'onde complète est exprimée comme le produit des fonctions d'onde « monoélectroniques », $\Psi = \psi_1 \cdots \psi_{N_e}$.

L'interprétation du paramètre w_i est un peu délicate. Il peut être tentant de l'appeler « énergie monoélectronique ». Cependant, nous ne pouvons jamais spécifier de manière unique une énergie « monoparticule » dans un système en interaction : Nous pouvons toujours ajouter une quantité d'énergie à un électron et la soustraire à un autre sans modifier l'énergie totale. De plus, si on retire une seule particule du système, nous ne modifions pas l'énergie totale en soustrayant simplement l'énergie totale de la particule que nous avons retirée. Au contraire, nous modifions également l'énergie totale du système en supprimant l'interaction entre toutes les autres particules et celle que nous avons éliminée. Par conséquent, si nous calculons l'énergie totale du système, nous ne trouvons pas $\sum_i w_i$, comme prévu si les w_i étaient des « énergies monoélectroniques », mais, au lieu de cela, nous trouvons :

$$\begin{aligned} \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} &= \sum_i w_i \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (1.64)$$

car $\sum_i w_i$ rend compte deux fois de l'interaction mutuelle pour les paires. Le dernier terme de l'équation (1.64) exprime cette correction.

Une meilleure approximation consiste à tenir compte de l'exigence d'antisymétrie de la fonction d'onde. La fonction d'onde doit être formée à partir des fonctions d'onde monoélectroniques $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ par l'intermédiaire du déterminant Slater :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_{N_e}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{N_e}(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_{N_e}(\mathbf{r}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (1.65)$$

En utilisant cette forme de la fonction d'onde pour calculer la valeur moyenne de l'hamiltonien donné par l'équation (1.61) et en utilisant une méthode variationnelle pour minimiser cette valeur de l'énergie, on obtient finalement les « équations de Hartree-Fock » :

$$\begin{aligned}
& \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V^{(ext)}(\mathbf{r}) + \right. \\
& \left. + \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \psi_i(\mathbf{r}) \\
& - \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \psi_j(\mathbf{r}) \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = w_i \psi_i(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{1.66}$$

Ces équations ne sont encore que des approximations, puisque la prise en compte du déterminant de Slater complet conduirait à une série infinie d'équations. Mais l'essence de l'approximation de Hartree-Fock est la correction due au dernier terme du côté gauche de l'équation (1.66). Il s'agit de l'énergie d'échange résultant de la permutation des indices i et j d'une fonction d'onde monoélectronique dans le terme précédent. Physiquement, l'énergie d'échange résulte du fait que les électrons dans les fonctions d'onde spatiales antisymétriques ont tendance à se « repousser » - afin de ne pas occuper le même état - et donc la répulsion de Coulomb (énergie potentielle positive) est abaissée. Cela explique le signe du terme d'échange. L'énergie totale est en effet diminuée d'un montant :

$$-\frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r}')\psi_j^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \tag{1.67}$$

Notons les indices échangés par rapport à l'équation (1.64) ci-dessus. Rappelons que nous avons toujours affaire à des approximations. Habituellement, la différence entre l'énergie « exacte » et le résultat de Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation. Des calculs quantiques ont été effectués pour le gaz homogène d'électrons. Cette dernière composante de l'énergie totale peut être attribuée de façon lâche au fait que les électrons ont tendance à avoir une distribution spatiale corrélée, réduisant encore leur répulsion coulombienne. Enfin, il a été montré (Koopmans) que le paramètre w_i dans l'équation de Hartree-Fock monoparticule (équation (1.66)), a la magnitude (mais le signe opposé) de l'énergie d'ionisation pour cet état dans le cristal.

Cependant, dans la plupart des cas que nous aurons à traiter, nous contournerons la difficulté de les prendre en compte et nous suppose-

rons que le potentiel de réseau, $V^{(ext)}$, est le potentiel de réseau auto-cohérent qui inclut l'effet Coulomb répulsif (d'écrantage) de tous les autres électrons dans l'approximation auto-cohérente du champ moyen. Ce potentiel auto-cohérent, grâce à la symétrie du problème, conservera sa périodicité dans la structure du réseau. Cependant, il est utile de mentionner que dans les méthodes de calcul de structure de bande auto-cohérente, l'énergie d'échange (ou d'échange-corrélation) a été approximée avec une « fonctionnelle » de la densité électronique (et, donc, de toutes les fonctions d'onde monoélectroniques). Sa dépendance en $1/r$ implique une forme $\sim \rho(\mathbf{r})^{1/3}$ pour cette fonctionnelle, généralement appelée *fonctionnelle de Kohn-Sham*. Son calcul est généralement fait en supposant un modèle d'électrons libres. Ainsi, l'équation de Schrödinger monoélectronique souvent utilisée a la forme :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V^{(ext)}(\mathbf{r}) + V^{(xc)}[\rho(\mathbf{r})] \right) \psi(\mathbf{r}) = w_i \psi(\mathbf{r}) \quad (1.68)$$

où le terme d'échange-corrélation a la forme $V^{(xc)}(\rho) \propto \rho^{1/3}$ et, une fois de plus, nous devrions rappeler que $V^{(ext)}$ inclut l'écrantage de tous les autres électrons via le terme de Hartree. Notons que, puisque la fonction de Kohn-Sham est une fonction de la densité électronique, cette approche théorique est également connue sous le nom de *théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, sigle pour Density Functional Theory)*.

Nous retiendrons en définitive de cette discussion que l'approximation de Hartree consiste à admettre que les électrons forme un *gaz de fermions indépendants*, soumis à un *potentiel effectif externe*

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = V^{(ext)}(\mathbf{r}) + V^{(xc)}(\rho(\mathbf{r})) \quad (1.69)$$

Celui-ci, créé par les noyaux et par l'ensemble du nuage électronique, présente la périodicité du réseau cristallin, tout au moins lorsque le solide, considéré comme infini, n'est pas soumis à l'action de champs appliqués.

Nous avons donc à résoudre, au lieu de l'équation de Schrödinger à N électrons (1.61), une équation de Schrödinger *monoélectronique* dans un potentiel externe. Soient $|q\rangle$ et w_q les états propres et les énergies propres de cette équation. Les microétats λ du nuage électronique sont alors repérés dans l'approximation considérée par un en-

semble n_q de nombres d'occupation, et les énergies propres correspondantes pour l'ensemble du gaz d'électrons valent :

$$E(\mathbf{R}, \lambda) \simeq c + \sum_q w_q n_q \quad (1.70)$$

où c est une constante. La thermodynamique du nuage électronique dans le solide se trouve donc ramenée en fin de compte à celle d'un gaz de *Fermi-Dirac* sans interaction, les énergies des états à une particule étant w_q .

2.2 Corrélation électronique

La méthode Hartree-Fock (HF) est la pierre angulaire des calculs de structure électronique grâce à son interprétation physique transparente et son coût de calcul relativement faible. Bien que les calculs HF donnent souvent des résultats très utiles et même des résultats précis pour des quantités telles que les géométries d'équilibre des molécules, l'approche HF est intrinsèquement une méthode très approximative pour résoudre les problèmes impliquant beaucoup d'électrons en interaction comme dans les solides. En substance, la méthode HF est une approximation de champ moyen dans laquelle chaque électron est supposé se déplacer sous l'influence d'un champ moyen due à tous les autres électrons. Par conséquent, elle néglige les mouvements *corrélés* (ou instantanés) des électrons. Par exemple, lorsque deux électrons de *spins opposés* s'approchent l'un de l'autre, la force de Coulomb provoquera une forte répulsion et ainsi, la fonction d'onde physiquement correcte s'annulera à mesure que la distance entre les deux électrons s'approche de zéro. Mais, ce comportement ne se reflète pas dans la fonction d'onde HF. À vrai dire, une partie de la corrélation électronique est déjà prise en compte dans l'approximation HF grâce au principe d'exclusion de Pauli qui empêche deux électrons à *spins parallèles* de se trouver au même point de l'espace.

Il est utile de définir la différence entre l'énergie exacte E_{exacte} du système électronique et l'énergie Hartree-Fock E_{HF} comme *énergie de corrélation* des électrons :

$$E_{corrélation} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (1.71)$$

Bien que l'erreur relative de l'énergie HF soit souvent faible, l'énergie de corrélation est souvent très importante en termes absolus. Ainsi, l'approche HF est souvent inadéquate pour donner des quantités telles

que les énergies. Afin de prendre en compte la corrélation due à la force de Coulomb, il est nécessaire d'aller au-delà de l'approximation HF.

Une façon évidente d'améliorer les résultats de Hartree-Fock consiste à inclure plus d'un déterminant de Slater dans le développement de la fonction d'onde électronique. C'est l'essence même de la méthode de l'Interaction de Configuration (CI=Configuration Interaction). Son application pratique nécessite une « technologie » sophistiquée pour choisir parmi l'énorme nombre de déterminants de Slater possibles un sous-ensemble des plus importants. Cette technique, très lourde sur le plan informatique, est utilisée en chimie quantique pour obtenir des résultats de haute précision dans les petites molécules. D'autres méthodes, moins lourdes (les approches dites de Møller-Plesset, MP), s'appuient sur la théorie des perturbations pour donner une assez bonne estimation de l'*énergie de corrélation*. Une approche complètement différente, qui produit des équations qui rappellent les équations de Hartree-Fock, est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT =Density Functional Theory), très utilisée en physique de la matière condensée.

2.3 Bandes d'énergie

La détermination exacte de la fonction $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ se heurte à de grandes difficultés et pour l'analyse des lois fondamentales qui régissent le comportement des électrons dans le réseau on a souvent recours à des modèles simplifiés. En particulier, on considère deux cas extrêmes possibles de l'interaction des électrons avec le réseau déterminés par l'intensité relative de l'énergie d'interaction des électrons avec les noyaux et leur énergie cinétique. Dans l'*approximation du couplage faible (ou des liaisons faibles)*, on suppose que l'énergie potentielle d'interaction de l'électron avec le champ périodique du réseau est beaucoup plus petite que l'énergie cinétique de l'électron. L'influence de réseau est ainsi analogue à une faible perturbation apportée au mouvement des électrons libres. A l'autre extrémité, l'*approximation du couplage fort (ou des liaisons fortes)*, suppose au contraire que l'énergie d'interaction de l'électron avec le noyau est bien supérieure à l'énergie cinétique et que l'état de l'électron ne diffère que très peu de son état dans un atome isolé. Il s'agit donc des électrons des couches internes fortement liés aux noyaux du réseau.

L'électron est soumis à un potentiel périodique, attractif près des noyaux et présentant des maxima dans les intervalles. Une approxima-

tion grossière, qualitativement correcte pour les métaux, consiste à négliger ses variations spatiales. Les électrons du métal se comportent alors comme des particules indépendantes enfermés dans une boîte, et leurs niveaux d'énergie¹⁵ sont données par :

$$w_q = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{1}{2m_e} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \quad (1.72)$$

Ces niveaux sont extrêmement denses, contrairement aux niveaux moléculaires, où seuls l'état électronique fondamental contribue aux propriétés thermodynamiques. Dans un métal, les degrés de liberté électroniques ne sont pas gelés, les électrons constituant eux-même un gaz, et il est essentiel de les prendre en compte pour étudier les propriétés thermiques du solide. Le spectre des énergies w_q des états monoélectroniques pour un solide macroscopique est continu, comme celui des états propres d'un potentiel de boîte (1.72) ; mais au lieu de s'étendre sur tout intervalle $w_q = (0, +\infty)$, il présente des lacunes ou *bandes interdites*, intervalles d'énergie plus ou moins larges dans lesquels ne se trouve aucun niveau monoélectronique. Les nouveaux sont groupés en *bandes permises* dont la structure détaillée est caractéristique de la géométrie cristalline. Dans un métal, il est clair que tous les électrons ne peuvent pas être traités comme libres dans une boîte ; si les électrons de conduction se déplacent librement, ceux qui proviennent des couches profondes des atomes formant le solide doivent rester liés. On ne peut pas négliger les variations spatiales du potentiel effectif \mathcal{V} qui agit sur les électrons. Le potentiel $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ est périodique de période égale à celle du réseau cristallin.

Un électron *lié* à un atome possède des niveaux d'énergie. Un électron *libre* présente un spectre d'énergie continu. Un électron « collectivisé¹⁶ » par le cristal se trouve dans une situation intermédiaire, il n'est libre qu'à l'intérieur du cristal. La liberté relative avec laquelle il se meut au sein du cristal se répercute sur sa fonction d'onde, solution de (1.68), qui se présente sous la forme d'une fonction dite de Bloch¹⁷ :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.73)$$

¹⁵ Les états propres de l'hamiltonien monoélectronique, qui se réduit ici à l'énergie cinétique, sont des ondes planes stationnaires qui s'annulent aux parois de la boîte (parallépipédique d'arrêtes L_x, L_y, L_z), et caractérisées par 3 nombres quantiques n_x, n_y, n_z .

¹⁶ Expression consacrée pour exprimer qu'il est *délocalisé* dans tout le solide.

¹⁷ Voir cours de physique du solide de licence.

C'est la fonction d'onde d'un électron *libre*, mais modulée par la fonction $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ayant la même périodicité que le potentiel $\mathcal{V}(\mathbf{r})$.

L'existence de bandes interdites et de bandes permises peut se comprendre qualitativement en imaginant que l'on parte d'un état gazeux où tous les atomes seraient éloignés les uns des autres, et que l'on reconstitue le solide en rapprochant progressivement les noyaux atomiques (limite des liaisons fortes) jusqu'aux positions en réseau dans l'état considéré. Nous savons que dans le cas général d'un potentiel non coulombien l'énergie d'un électron dans un atome dépend des nombres quantiques n et l , soit une dégénérescence de $2(2l + 1)$, associée à l'invariance par rotation et au spin. En supposant qu'un atome faisant partie d'un ensemble parfaitement ordonné de N atomes *identiques* reste isolé de ses voisins, son énergie est dégénérée $2N(2l + 1)$ fois. Le facteur N est dû à la dégénérescence de permutation : l'énergie de l'électron ne peut dépendre de l'atome (indiscernable). Mais au fur et à mesure que l'on rapproche les atomes (pour former le cristal), les atomes ne sont pas isolés et interagissent (*i.e.*, empiètement des orbitales et « collectivisation » de l'électron). Les symétries à l'origine des dégénérescences sont ainsi brisées par le cristal. Chaque niveau dégénéré $2N(2l + 1)$ se scinde¹⁸ en formant un ensemble de $N(2l + 1)$ sous-niveaux, dont chacun reste dégénéré deux fois par rapport au spin (si les effets magnétiques liés au spin sont négligeables). Ces sous-niveaux constitue une bande continue de valeurs permises de l'énergie de l'électron (figure 2.1). En effet, soit ΔE la largeur de ce groupe de sous-niveaux, et $\Delta \epsilon$ la séparation de ces sous-niveaux. On a donc : $N(2l + 1)\Delta \epsilon = \Delta E$. Pour que le groupe de sous-niveaux soit discret, il faut que $\Delta \epsilon > \hbar/\tau$ (largeur du niveau d'énergie de l'électron dans le cristal, τ étant la durée de vie sur le niveau). On a donc la condition suivante :

¹⁸ On peut comprendre concrètement une partie du mécanisme de cette levée de dégénérescence en se rappelant ce qui se passe quand deux orbitales atomiques de deux électrons de valence dans une molécule simple comme l'hydrogène se combinent pour former une liaison chimique. En effet, la mécanique quantique nous enseigne (cf. par exemple C. COHEN-TANNOUDJI, *Mécanique Quantique*, tome 2, pp 1159) qu'il en résulte deux orbitales moléculaires possibles. L'une des orbitales moléculaires a une énergie plus faible que la somme des énergies des orbitales des électrons individuels, et est appelée « orbitale liante », c'est une combinaison linéaire symétrique des deux orbitales individuelles. L'autre orbitale moléculaire est augmentée en énergie par rapport à la somme des énergies des orbitales des électrons individuels et est appelée l'orbitale « anti-liante » (combinaison linéaire antisymétrique ». Dans un solide, les mêmes principes s'appliquent. Si N orbitales atomiques électroniques de valence, toutes de même énergie, sont prises et combinées pour former des liaisons, N niveaux d'énergie possibles en résulteront. Parmi ceux-ci, $N/2$ seront abaissés en énergie et $N/2$ seront augmentés en énergie par rapport à la somme des énergies des N orbitales atomiques électroniques de valence.

$$\frac{N(2l+1)\hbar}{\Delta E} < \tau \quad (1.74)$$

Avec $N(2l+1) \approx 10^{23}$ et $\Delta E = 1$ eV, il faut un τ plus grand que 10^8 s (10 ans). Comme la durée de vie d'un électron collectivisé par le cristal est toujours plus courte, la condition (1.74) ne peut être satisfaite. C'est pourquoi par rapport à l'excitation de l'électron par des forces extérieures, ce paquet de $N(2l+1)$ niveaux peut être considéré comme une bande d'énergie quasi continue. La nature discrète des niveaux n'est prise en compte que lors du calcul de la distribution des électrons suivant les valeurs possibles des énergies avec observation du principe d'exclusion de Pauli. Cette bande ne peut contenir plus de $2N(2l+1)$ électrons. Comme on peut s'en douter, le degré de remplissage des bandes d'énergie par les électrons prédétermine le caractère des propriétés électriques du cristal.

La figure (2.1) montre par exemple comment évolueraient les niveaux monoélectroniques w_q d'atomes pour un cristal hypothétique dont on pourrait faire varier librement la dimension a de la maille. Le recouvrement des fonctions d'onde des atomes voisins donne lieu à des passages réciproques des électrons d'un atome à l'autre. La probabilité pour que les électrons puissent franchir par *effet tunnel* les barrières de potentiel séparant les atomes s'en trouve nettement accrue. La réduction du temps de présence (durée de vie) d'un électron dans les limites d'un atome conduit à son tour à l'élargissement des niveaux d'énergie et à leur transformation en bandes d'énergie comme le stipule la relation d'indétermination $\Delta E \sim \hbar/\Delta t$. Pour les niveaux de basse énergie (électrons des couches profondes) les fonctions d'onde des atomes adjacents ne se recouvrent pratiquement pas et la durée de vie de l'électron dans l'atome $\Delta t \sim 10^{-8}$ s est incomparablement plus grande que pour des électrons des couches externes $\Delta t \sim 10^{-15}$, si bien que la largeur des bandes de basse énergie ne diffère pratiquement pas de celle des niveaux d'énergie des atomes isolés ($\sim 10^{-7}$ eV), tandis que la largeur des bandes d'énergie supérieures est de l'ordre de plusieurs électrons-volts.

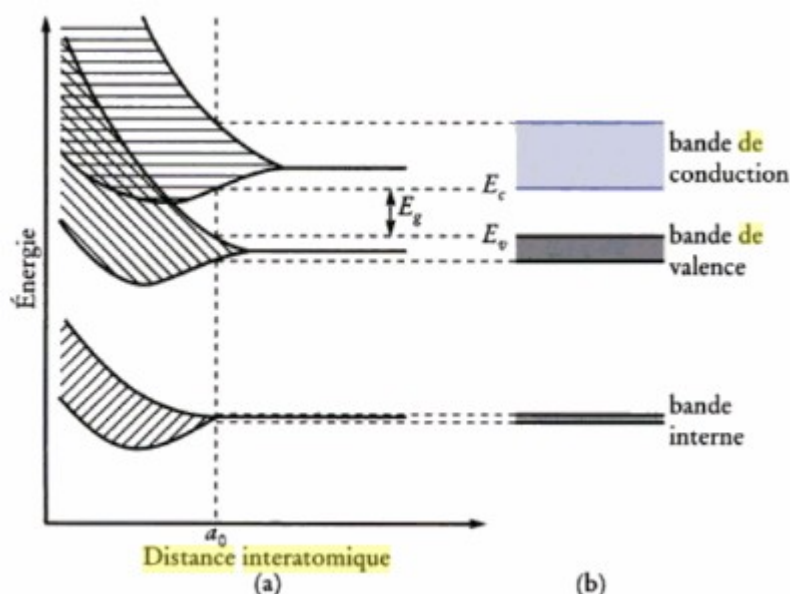


Figure 2.1 : a) Élargissement des niveaux d'énergie des électrons en fonction de la distance interatomique. b) Largeur des bandes d'énergie à la distance d'équilibre a_0 entre les atomes d'un solide. Au fur et à mesure que a_0 diminue, chaque couche atomique se décompose en une bande de $N(2l + 1)$ niveaux, très étroite pour les couches profondes (ou internes), mais plus large pour les couches périphériques (ou externes), qui ressentent beaucoup plus la perturbation apportée par les atomes voisins. La quantité $E_g = E_c - E_v$ est la largeur de la *bande interdite*, qui sépare la *bande de valence* de la *bande de conduction* qui contient les états excités des couches externes. Cette séparation E_g est appelée *gap* et est caractéristique du matériau.

2.4 Exercices

Exercice # 1 : Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer peut être utilisée pour découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux dans un solide. Ceci permet à la fonction d'onde du solide d'être divisée en ses composantes électroniques et nucléaires. Dans cette approximation, le mouvement des électrons peut être résolu alors que les noyaux sont consi-

dérés comme étant à leur position d'équilibre. Donner l'expression *exacte* des termes qui doivent être négligés pour que cette approximation soit valable. Pourquoi peut-on les négliger ?

Exercice # 2 : Approximation de Hartree

Il existe deux méthodes alternatives pour obtenir l'approximation de Hartree. Lesquelles ? Etablir les équations de Hartree en utilisant le principe variationnel.

Exercice # 3 : Valeur moyenne thermique

L'un des objectifs importants d'une théorie est d'expliquer les résultats expérimentaux et éventuellement d'arriver à une description quantitative des mesures. Les expériences fournissent des informations sur les observables physiques, qui, dans la formulation quantique sont des opérateurs hermitiques $A = A^+$. Ainsi, notre théorie doit viser à décrire les valeurs moyennes $\langle A \rangle$ de ces opérateurs.

Pour les solides, qui sont des systèmes thermodynamiques macroscopiques, elles doivent être comprises comme des valeurs moyennes thermiques. Montrer que la valeur moyenne thermique d'une observable se réduit pour $T = 0$ K à la valeur moyenne de cet observable dans l'état fondamental du système.

Chapitre 3

L'énergie en tant que fonctionnelle de la densité

Pour de nombreux problèmes en physique, il est important de connaître les propriétés de l'état fondamental. Et si, en principe, il est possible de déterminer l'état fondamental exact pour un Hamiltonien à N corps donné, en pratique, cela est impossible pour presque tous les systèmes non triviaux. Heureusement, dans de nombreux systèmes, une bonne approximation des propriétés de l'état fondamental peut être déterminée par calcul en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT =Density Functional Theory).

Dans ce chapitre, nous présentons une courte introduction à la DFT¹⁹. Pour ceux qui sont intéressés par un traitement plus approfondi de la DFT, nous renvoyons aux manuels spécialisés. Dans la section (3.1), nous présentons la justification théorique de la DFT par le biais du théorème de Hohenberg-Kohn et la façon la plus populaire d'évaluer la fonctionnelle de la densité à l'aide du formalisme de Kohn-Sham (KS). La section suivante sera consacrée aux approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation qui est inconnue et ne peut être calculée exactement dans la DFT de KS.

¹⁹ Les détails de la théorie de la fonctionnelle de la densité sont bien expliqués dans le livre de R.G. PARR et W. YANG [R.G. PARR AND W. YANG, *Density-Functionnal Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Science Publications, 1989]. Elle a été présentée pour la première fois dans un article de HOHENBERG et KOHN en 1964 [HOHENBERG AND KOHN, « Inhomogeneous electron gas », *Phys. Rev. A*, 136(3):B864-B871, 1964]. Cet article explique que l'état fondamental est totalement déterminé par la densité électronique. Puis KOHN et SHAM [KOHN AND SHAM, « Self-consistent equations including exchange and correlation effects », *Phys. Rev. A*, 140(4):A1133-A1138, 1965] explicitent la forme de l'énergie, et déterminent le système d'équations à résoudre pour obtenir les états de particules non interagissantes coexistant dans un champ moyen.

3.1 Base théorique de la DFT

La DFT n'est pas seulement une autre façon de résoudre l'équation de Schrödinger. Elle n'est pas non plus une simple méthode de paramétrage des résultats empiriques. La théorie de la fonctionnelle de la densité est une façon complètement différente, formellement rigoureuse, d'aborder tout problème d'interaction, en le faisant correspondre exactement à un problème sans interaction beaucoup plus facile à résoudre. Sa méthodologie est appliquée dans une grande variété de domaines à de nombreux problèmes différents, le problème de la structure électronique de l'état fondamental étant tout simplement le plus courant.

L'état fondamental de tout système est l'état propre le plus bas de son hamiltonien. La fonction d'onde de l'état fondamental est la solution de l'équation :

$$\mathcal{H}_e \Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = E_0 \Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \quad (1.75)$$

où E_0 est la plus petite valeur propre de l'hamiltonien qui décrit les électrons dans le cristal en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer. Autrement dit, \mathcal{H}_e a pour expression :

$$\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V^{(ext)}(\mathbf{r}_i) + \sum_{j < i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \quad (1.76)$$

où $V^{(ext)}(\mathbf{r})$ est, comme d'habitude, l'énergie potentielle due aux ions. La difficulté, bien sûr, réside dans le fait que le potentiel $V^{(ext)}(\mathbf{r})$ est la somme des potentiels ioniques écrantés par la charge électronique. Cette densité de charge est une fonction des fonctions d'onde électroniques, qui sont les inconnues du problème. En outre, la répulsion de Coulomb entre les électrons (dernier terme de l'équation (1.76)) peut être remplacée approximativement par un terme de Hartree, plus les corrections d'échange et de corrélation qui sont difficiles à exprimer pour un gaz d'électrons inhomogène. L'idée principale de la DFT réside dans le fait que, dans l'état fondamental de ce système, ces effets d'échange et de corrélation ne dépendent que la densité d'électrons (charge) du système. Ce résultat important fait partie de ce que l'on appelle les *théorèmes de Hohenberg-Kohn* (cf. note 19 page 41) et conduit à une simplification importante mais rigoureuse du problème : le potentiel total entrant dans l'équation (1.76) peut être exprimé sous

la forme d'un terme de Hartree (en principe simple à calculer par une solution de l'équation de Poisson) et d'une énergie d'échange-corrélation supplémentaire qui est une fonctionnelle²⁰, $F[\rho(\mathbf{r})]$, de la densité électronique uniquement. D'où le terme « fonctionnelle de la densité ».

De façon plus précise, la densité électronique de l'état fondamental est :

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)|^2 \quad (1.77)$$

avec N le nombre de particules dans l'état fondamental. Dans l'état fondamental, on peut maintenant la trouver en minimisant la « densité fonctionnelle » $F[\rho(\mathbf{r})]$. Par souci de simplicité, nous ne considérons pas les effets du spin ou de champs magnétiques, et nous n'envisageons pas non plus le cas où l'état fondamental est dégénéré.

En l'absence de dégénérescence, pour chaque potentiel dû aux ions, $V^{(ext)}(\mathbf{r})$, il y a une fonction d'onde de l'état fondamental, Ψ_0 . En même temps, si Ψ_0 est connue, $V^{(ext)}(\mathbf{r})$ peut être déterminé à une constante près par les équations (1.75)-(1.76). En outre, pour chaque Ψ_0 il existe une densité de charge unique, $\rho(\mathbf{r})$, donnée par l'équation (1.77). Enfin, comme nous l'avons déjà mentionné, Hohenberg et Kohn ont montré, en utilisant un raisonnement par l'absurde, que chaque densité de charge est uniquement liée à un potentiel et donc à un état fondamental. Nous pouvons donc conclure qu'il existe une correspondance biunivoque (*i.e.*, bijective) entre la densité de charge de l'état fondamental et les fonctions d'onde de l'état fondamental, $\rho(\mathbf{r}) \leftrightarrow \Psi_0$, de sorte qu'il existe une fonctionnelle fonction d'onde $\Psi_0[\rho(\mathbf{r})]$, et donc aussi une fonctionnelle énergie $F[\rho(\mathbf{r})]$. Le problème restant, bien sûr, est de déterminer la forme de cette fonctionnelle.

Etant donné que Ψ_0 est la fonction d'onde de l'état fondamental, $\langle \Psi | \mathcal{H}_e | \Psi \rangle$ atteint un minimum (E_0) pour $\Psi = \Psi_0$. Par conséquent, la minimisation de la fonctionnelle de la densité :

²⁰ Le terme mathématique fonctionnelle désigne une fonction qui prend en argument une autre fonction. Une fonctionnelle $F \rightarrow F[f]$ est donc une fonction qui définit comment obtenir un nombre $F[f]$ à partir de la fonction f dans son intégralité. Prenons par exemple le nombre d'électrons N d'un système ; il dépend de la densité électronique ρ qui est une fonction de la position. Il existe donc une fonctionnelle qui relie la densité de chaque système au nombre d'électrons correspondant. Dans ce cas, la fonctionnelle est très simple puisqu'il suffit juste d'intégrer la densité sur tout l'espace pour obtenir N . En DFT, on cherche à exprimer une partie de l'énergie électronique comme une fonctionnelle de la densité. Cette approche est fondée sur une théorie exacte, bien qu'en pratique des approximations soient nécessaires.

$$\langle \Psi_0[\rho(\mathbf{r})] | \mathcal{H}_e | \Psi_0[\rho(\mathbf{r})] \rangle \quad (1.78)$$

par rapport à $\rho(\mathbf{r})$ donne la densité de charge de l'état fondamental pour l'hamiltonien \mathcal{H}_e .

Comme on le voit, le véritable apport de la DFT réside dans le changement de perspective, car c'est la densité et non la fonction d'onde qui est au centre de la théorie. Le procédé habituel en mécanique quantique consiste à optimiser une fonction d'onde très compliquée. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ouvrent la voie à une autre approche dans laquelle il est possible de trouver l'expression directe de l'énergie de l'état fondamental en fonction de la densité électronique. Cela ne nécessite que la connaissance des charges et des positions des noyaux, et l'optimisation de la densité électronique, qui est une fonction en trois dimensions beaucoup plus simple que la fonction d'onde. En utilisant la DFT, on réduit donc un problème à N corps en interaction, à un problème à une particule.

L'équation (1.78) donne une expression exacte de la fonctionnelle de la densité. Cependant, appliquer le procédé décrit par Hohenberg et Kohn pour construire la fonctionnelle F nécessite toujours, en pratique, un effort de calcul bien trop important (sauf pour des systèmes très petits). Il est donc nécessaire de définir des approximations permettant d'exploiter efficacement la structure simple de cette expression de l'énergie (1.78). Heureusement, des fonctionnelles de la densité approximatives adaptées à une évaluation numérique efficace ont été mises au point. Les résultats obtenus à l'aide de ces fonctionnelles se comparent généralement favorablement avec les résultats expérimentaux.

3.2 Approximations

L'expression la plus couramment utilisée pour la fonctionnelle de la densité $F[\rho(\mathbf{r})]$ est la forme de Kohn-Sham. Elle repose sur le fait que la densité des électrons de valence dans un cristal change « lentement » comparée, par exemple, à la variation spatiale rapide de la densité des électrons de cœur fortement confinés. On peut donc se fier approximativement aux résultats obtenus à partir du traitement quanto-mécanique exact du gaz d'électrons homogène : La fonctionnelle peut être approximée par une fonction de la densité locale, $F[\rho(\mathbf{r})] \sim \rho(\mathbf{r})^{1/3}$, comme dans le modèle Thomas-Fermi. Nous mentionnerons ci-dessous des approches plus sophistiquées qui vont au-de-

là de cette approximation que l'on appelle à juste titre approximation de la densité locale ou LDA (pour « Local Density Approximation »).

À la suite de cette discussion, nous arrivons à l'équation de Kohn-Sham en tant qu'équation de Schrödinger à une seule particule :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \mathcal{V}_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = w_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.79)$$

dont les solutions $\phi_i(\mathbf{r})$ sont connues sous le nom d'orbitales de Kohn-Sham et où $\mathcal{V}_{eff}(\mathbf{r})$ est un potentiel « local » effectif qui simule les effets de l'interaction de Coulomb ainsi que les effets d'échange et de corrélation. Rappelons que les valeurs propres w_i sont difficiles à interpréter physiquement, comme nous l'avons déjà évoqué dans le cadre de l'approximation de Hartree-Fock. Une autre hypothèse délicate que nous devons faire à ce stade est de supposer que la densité de charge du système d'électrons sans interaction décrit par l'équation (1.79) coïncide avec celle du système avec interaction (Hamiltonien de l'équation (1.76)). En d'autres termes, que le déterminant de Slater, représentant la forme correcte de la fonction d'onde d'un système de particules sans interaction, représente également la fonction d'onde du système d'électrons en interaction. Avec cette hypothèse, la densité de charge peut être exprimée de manière simple :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.80)$$

En calculant l'énergie cinétique à l'aide des orbitales de Kohn-Sham, la fonctionnelle de la densité peut s'écrire :

$$\begin{aligned} F[\rho(\mathbf{r})] &= \sum_i \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} V^{(ext)}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \\ &+ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (1.81)$$

Minimiser la fonctionnelle de la densité fonctionnelle revient à poser :

$$\mathcal{V}_{eff}(\mathbf{r}) = V^{(ext)}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.82)$$

et à résoudre l'équation (1.79) de manière auto-cohérente.

Enfin, on utilise l'approximation LDA pour la fonction d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$:

$$E_{xc,LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.83)$$

où $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène, $\sim \rho(\mathbf{r})^{1/3}$.

Une approximation améliorée qui peut encore être évaluée efficacement est se fait via la méthode à gradient corrigé (GGA : Generalized Gradient Approximation) (GGA). Cette approximation revient à prendre en compte (à l'ordre suivant) les corrections à l'énergie d'échange-corrélation dues aux variations spatiales « lentes » du gaz d'électrons qui, après tout, n'est pas strictement homogène dans un cristal. La fonctionnelle d'échange-corrélation dans cette approximation est écrite sous la forme suivante, qui inclut la correction non locale la plus simple possible, à savoir, le gradient de la densité :

$$E_{xc,GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) \quad (1.84)$$

Il y a des raisons pour lesquelles on appelle cela l'approximation du gradient « généralisée ». En effet, la question est plus compliquée qu'il n'y paraît : L'utilisation naïve d'une expression qui inclut le gradient de la densité viole malheureusement d'importantes lois de conservation (à savoir : la conservation du nombre de particules). Par conséquent, une « généralisation » ou une « correction » appropriée s'impose. Nous nous en tiendrons là, car la question est trop subtile et trop spécialisée pour être abordée ici. Dans le même ordre d'idée, nous observons qu'un autre ensemble de fonctionnelles est aujourd'hui couramment utilisé, les fonctionnelles dites hybrides. Sous cette forme « hybride », $E_{xc,hybrid}[\rho(\mathbf{r})]$ contient le terme d'échange considéré comme une combinaison linéaire de l'échange d'une fonctionnelle DFT conventionnelle, telle que LDA, et de l'énergie d'échange obtenue à partir de l'approximation de Hartree-Fock.

De nombreuses autres approximations et corrections peuvent être introduites dans le développement des méthodes de la Fonctionnelle de la Densité et de nombreuses fonctionnelles ont été créées pour répondre à ce problème du calcul du terme d'échange corrélacion. Les méthodes DFT ont donc un point fort, qui est l'introduction de la *corrélacion* dans le développement de la théorie même, mais aussi une

grande faiblesse qui est son estimation précise. En effet, comme on utilise des fonctionnelles approximatives, la DFT de Kohn-Sham n'est pas variationnelle et peut produire une énergie inférieure à l'énergie réelle de l'état fondamental. D'une façon générale, les méthodes DFT montrent une rapidité de calcul très intéressante mais une faiblesse non négligeable lorsqu'il s'agit de traiter des systèmes moléculaires dans lesquels la dispersion joue un rôle important.

3.3 Exercices

Exercice # 1 : Théorèmes de Hohenberg-Kohn

On considère l'équation de Schrödinger pour deux électrons :

$$(T + W_{ee} + V)\Psi_0(X_1, X_2) = E_0\Psi_0(X_1, X_2) \quad (1.85)$$

où la fonction d'onde normée, Ψ_0 décrit l'état fondamental, $X_{1,2} \equiv (\mathbf{r}_{1,2}, \sigma_{1,2})$ et $V = v(1) + v(2)$ est l'opérateur d'énergie potentielle d'interaction des électrons avec les noyaux. Dans l'atome d'hélium, par exemple, $v(\mathbf{r}) = -2e^2/(4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}|)$ alors que dans la molécule H_2 , $v(\mathbf{r}) = -e^2/(4\pi\epsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|) - e^2/(4\pi\epsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|)$ où \mathbf{R}_A et \mathbf{R}_B sont les vecteurs position des deux hydrogènes. On rappelle que, pour toute fonction d'onde à deux électrons Ψ ,

$$\langle \Psi | V | \Psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho_{\Psi}(\mathbf{r}) \quad (1.86)$$

où $\rho_{\Psi}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\sigma_1=\alpha,\beta} \int dX_2 \Psi^2(\mathbf{r}, \sigma_1, X_2)$ est la densité électronique associée à Ψ .

a) On note $\rho_0(\mathbf{r}) = \rho_{\Psi_0}(\mathbf{r})$ la densité exacte de l'état fondamental. On suppose qu'il existe une autre énergie potentielle $v'(\mathbf{r})$, dont la différence avec $v(\mathbf{r})$ n'est pas une constante, et qui est telle que la fonction d'onde normée Ψ'_0 décrivant l'état fondamental de l'hamiltonien $T + W_{ee} + V'$, où $V' = v'(1) + v'(2)$, a exactement la même densité $\rho_0(\mathbf{r})$. Montrer, en écrivant l'équation de Schrödinger satisfaite par Ψ'_0 , que Ψ'_0 ne peut être égale à Ψ_0 .

b) On suppose que les fonctions d'onde Ψ_0 et Ψ'_0 ne sont pas dégénérées. En déduire les inégalités suivantes,

$$\langle \Psi_0 | T + W_{ee} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi'_0 | T + W_{ee} | \Psi'_0 \rangle \quad (1.87)$$

et

$$\langle \Psi'_0 | T + W_{ee} | \Psi'_0 \rangle < \langle \Psi_0 | T + W_{ee} | \Psi_0 \rangle \quad (1.88)$$

puis conclure. (Premier théorème de Hohenberg-Kohn (HK))

c) D'après le théorème démontré à la question précédente, on peut définir la fonctionnelle de HK,

$$F[\rho] = \langle \Psi[\rho] | T + W_{ee} | \Psi[\rho] \rangle \quad (1.89)$$

où $\rho(\mathbf{r})$ est une densité électronique *quelconque* et $\Psi[\rho]$ est la fonction d'onde normée décrivant l'état fondamental de l'hamiltonien $T + W_{ee} + V[\rho]$ et qui a pour densité $\rho_0(\mathbf{r})$. Expliquer pourquoi $F[\rho]$ est appelée fonctionnelle « universelle » de HK, puis démontrer le second théorème de HK :

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\rho} \left\{ F[\rho] + \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \right\} \\ &= F[\rho_0] + \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.90)$$

Exercice # 2 : DFT Kohn-Sham

a) On considère un système électronique fictif où les électrons n'interagissent pas ($W_{ee} = 0$). Le premier théorème de HK est-il toujours valide dans ce cas ?

b) Soit la fonctionnelle de Kohn-Sham (KS) :

$$T_s[\rho] = \langle \Phi[\rho] | T | \Phi[\rho] \rangle \quad (1.91)$$

où $\rho(\mathbf{r})$ est une densité électronique quelconque et $\Phi[\rho]$ est la fonction d'onde normée décrivant l'état fondamental de l'hamiltonien $T + V[\rho]$ et qui a pour densité $\rho(\mathbf{r})$. Expliquer pourquoi $\Phi[\rho]$ est un déterminant de Slater.

c) Soit la fonctionnelle dite d'échange-corrélation :

$$E_{xc}[\rho] = F[\rho] - T_s[\rho] - \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.92)$$

Cette fonctionnelle est-elle universelle ? Montrer, en utilisant le second théorème de HK, que l'énergie de l'état fondamental peut être calculée exactement à partir d'un seul déterminant de Slater Φ^{KS} , que l'on appelle déterminant de KS, comme suit :

$$E_0 = \langle \Phi^{\text{KS}} | T + V | \Phi^{\text{KS}} \rangle + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho_0] \quad (1.93)$$

d) Quel est le lien entre le déterminant KS et la fonction d'onde Ψ_0 exacte décrivant l'état fondamental du système réel ?

