

Méthode de Mécanique Quantique pour la
Physique des Solides : Étude de la structure
électronique

septembre 2006

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 7 |
| I Notions de base | 9 |
| 1 Équations fondamentales | 9 |
| a Hypothèses | 9 |
| b Hamiltonien | 9 |
| c Densité électronique | 10 |
| d Antisymétrie | 10 |
| 2 Réduction à un système à 1-électron | 11 |
| a Justification | 11 |
| b États de Slater | 11 |
| c Équation à 1-électron | 11 |
| d Densité électronique | 12 |
| e Limites | 12 |
| 3 Base à 1-électron | 12 |
| a Ondes planes | 13 |
| b Base des états atomiques | 14 |
| c Base de Löwdin | 15 |
| 4 États hydrogénoïdes | 15 |
| a Atome d'hydrogène | 15 |
| b Modèle en couches simples | 16 |
| c Modèle de Slater | 16 |
| 5 Structure de bande | 17 |
| a Rappels | 17 |
| b Bandes de conduction, de valence, de cœur | 18 |
| c Interprétation physique : ouverture de Peierls | 19 |
| d Modèle exact à une dimension | 19 |
| e Généralisation au cas non périodique | 20 |
| 6 Méthode de Green | 23 |
| a Définition | 23 |
| b Formule de la densité électronique | 23 |
| c Généralisation | 24 |
| 7 Références | 25 |
| II Symétries | 27 |
| 1 Groupes de symétries | 27 |
| a Représentation | 27 |
| b Représentation irréductible | 27 |
| c Caractères | 29 |

| | | | |
|--|---|--|-----------|
| | d | Lemme de Schurr et Wigner | 31 |
| 2 | | Représentation dans l'espace des états | 33 |
| | a | Action du groupe de symétries | 33 |
| | b | Représentation d'un état | 34 |
| | c | Groupe de Schrödinger | 37 |
| | d | Action du groupe de symétries sur un opérateur | 37 |
| 3 | | Orthogonalité. Règles de sélection | 38 |
| | a | Orthogonalité | 38 |
| | b | Produit de groupe de représentation | 39 |
| | c | Règles de sélection | 40 |
| 4 | | Application au groupe des rotations | 42 |
| | a | Représentation des rotations | 42 |
| | b | Angles d'Euler | 42 |
| | c | Transformation des harmoniques sphériques | 43 |
| | d | Transformation des états | 43 |
| | e | Calcul des termes de recouvrements | 43 |
| | f | Termes d'interaction | 45 |
| 5 | | Références | 47 |
| III Modèle de Hartree-Fock | | | 49 |
| 1 | | Modèle de Hartree | 49 |
| | a | Modèle microscopique | 49 |
| | b | Principe variationnel | 50 |
| | c | Énergie totale | 51 |
| 2 | | Modèle de Hartree-Fock | 51 |
| | a | Antisymétrisation | 51 |
| | b | Principe variationnel | 51 |
| | c | Énergie totale | 53 |
| 3 | | Développement dans la base locale | 54 |
| | a | Équation maîtresse | 54 |
| | b | Relation de fermeture | 55 |
| | c | Fonction de Green | 56 |
| | d | Base de Löwdin | 57 |
| | e | Développement en fraction continue | 58 |
| | f | Calcul de la densité | 61 |
| 4 | | Références | 64 |
| IV Méthode de la fonctionnelle de densité | | | 67 |
| 1 | | Principes de base | 67 |
| | a | Méthode variationnelle exacte | 67 |
| | b | Théorème de Kohn-Sham | 69 |
| | c | Lien avec Hartree-Fock | 71 |
| 2 | | Développement en fonction de la densité | 73 |
| | a | Modèle de Thomas-Fermi | 73 |
| | b | Modèle de Thomas-Fermi-Dirac | 74 |
| | c | Modèle de Weizsäcker | 74 |
| | d | Développement de Kirzhnits | 75 |
| | e | Approximation de la densité locale LDA | 77 |
| 3 | | Référence | 79 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| V | Pseudo-potentiel | 81 |
| 1 | Premiers modèles | 81 |
| | a Modèle de Heine-Abarenkov | 81 |
| | b Modèle de Harrison | 82 |
| 2 | Modèle de Vanderbilt | 83 |
| | a Définitions | 84 |
| | b Équation maîtresse | 85 |
| | c Pseudo-potentiel | 85 |
| | d Matrice des différences de recouvrement | 86 |
| | e Généralisation du pseudo-potentiel | 88 |
| | f Analyse du modèle | 89 |
| 3 | Références | 91 |
| | Notations | 93 |

INTRODUCTION

On va s'intéresser dans ce cours à un système d'électrons dans un solide homogène. Le nombre d'électrons est quasiment infini, de sorte qu'on pourra utiliser des méthodes statistiques. Cependant, la situation est très différente de celle d'un gaz ordinaire, car les électrons sont en interaction avec des atomes et occupent des états différents (par exemple, il y a $Z = 26$ états électroniques différents dans un cristal de Fer). On parle de problème à N -corps ou N -électrons, où N est le nombre d'électrons.

Dans une structure cristalline simple (admettons qu'elle soit construite à l'aide d'un seul élément atomique), on peut, de façon exacte, réduire le système en un problème à Z -électrons, où Z est la charge du noyau atomique; si on néglige les électrons de cœur (qui interagissent peu avec les autres), on peut encore réduire le nombre d'états pertinents (dans Fe , on trouve 8 niveaux $3d$ et $2 4s$); en jouant sur les symétries du système, on peut encore réduire le nombre de particules inéquivalentes (par exemple, dans Fe , on trouve seulement trois sites inéquivalents pour les électrons de valence).

Même en réduisant ainsi le nombre de corps, le système reste non soluble de façon exacte (seul le système à deux corps est exactement soluble) et nécessite des stratégies d'approximations. Une des approximations les plus importantes de la physique du solide est l'approximation à 1-électron. C'est elle qui permet, entre autres, de distinguer des niveaux de cœur, des niveaux de valence et des niveaux de conduction.

D'autres types d'approximations existent, par exemple on peut négliger le caractère discret de la structure, et lui appliquer un traitement statistique, comme en mécanique des fluides; cette analyse peut fonctionner pour des structures amorphes. Par contre, pour des structures comme les alliages complexes, les quasi-cristaux, la phase de Laves, elle ne peut pas être utilisée.

Nous nous intéresserons plus particulièrement à ces alliages complexes. La démarche du cours consiste à expliquer les différentes approximations et symétries qui sont employées pour résoudre un système à N -corps, dans le cadre de cette approximation à 1-électron.

I NOTIONS DE BASE

Ce chapitre comporte notamment des rappels, et des exemples simples. Elle vise également à fixer les notations pour la suite du cours.

Après avoir présent les équations microscopiques fondamentales, je vais détailler les principaux outils que l'on emploie dans le cadre de l'approximation à 1-électron.

1 Équations fondamentales

a Hypothèses

- Soit un solide quelconque, on séparera les noyaux atomiques, les forces extérieures et les champs phononiques d'une part, et tous les électrons d'une autre.
- Dans tout le cours, on se place dans l'approximation de Born-Oppenheimer, c'est-à-dire que l'on néglige les déplacements des atomes ainsi que les variations des forces extérieures (autrement dit, $\omega_F \ll \omega_e \simeq 8 \cdot 10^{17} \text{rad.s}^{-1}$). Seules sont prises en compte les vibrations phononiques infinitésimales. Le champ de phonons doit être résolu de façon cohérente avec les électrons; cependant, il sera traité ici comme un champ **extérieur** (autrement dit, on ne résoudra pas les équations couplées électron-phonon).
- Les électrons forment ainsi un gaz baignant dans un champ de forces complexes. On ne distinguera pas les électrons entre eux, dans un premier temps.

b Hamiltonien

On décrit un système de N électrons par la fonction d'onde :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \alpha_1, \dots, \mathbf{r}_N, \alpha_N) ,$$

où \mathbf{r}_i décrit la position spatiale de la particule i , et α_i décrit les autres nombres quantiques de cette particule (spin, ...).

m étant la masse d'un électron, on prendra comme Hamiltonien de ce système

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) .$$

En seconde quantification, on utilise une base de Dirac, pour les électrons, en notant $|i\rangle$ un état à 1-électron. Le nombre d'états de base vaut $M > N$ et i varie de 1 à M . Le choix de la fonction d'onde $\langle \mathbf{r}, \alpha | i \rangle = \varphi_{\alpha}^i(\mathbf{r})$ est arbitraire. Dans ce cas, l'état Ψ s'écrit :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \alpha_1, \dots, \mathbf{r}_N, \alpha_N) = \sum_{\{i_1 \dots i_N\}} \varphi_{\alpha_1}^{i_1}(\mathbf{r}_1) \cdots \varphi_{\alpha_N}^{i_N}(\mathbf{r}_N) .$$

Les opérateurs de création et d'annihilation des états $|i\rangle$ s'écrivent a_i^+ et a_i , ceux d'un état $|\varphi_\alpha(r)\rangle$, $\bar{}$ désignant la conjugaison complexe,

$$\psi_\alpha^+(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M \overline{\varphi_\alpha^i(\mathbf{r})} a_i^+ \quad \text{et} \quad \psi_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M \varphi_\alpha^i(\mathbf{r}) a_i .$$

c Densité électronique

La densité électronique en \mathbf{r} est égale à la somme des probabilités qu'un électron quelconque soit en cette position, donc

$$n(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \sum_{s \in \mathbb{S}(N)} \sum_{\alpha_1 \cdots \alpha_N} \frac{1}{N!} |\Psi(\mathbf{r}_{s(1)}, \alpha_{s(1)}, \cdots, \mathbf{r}_{s(N)}, \alpha_{s(N)})|^2 \left(\sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right) ,$$

où $\mathbb{S}(N)$ est l'ensemble des permutations à N éléments. Comme Ψ est antisymétrique, il y a $N!$ termes identiques, donc

$$n(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \sum_{\alpha_1 \cdots \alpha_N} |\Psi(\mathbf{r}, \alpha_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N, \alpha_N)|^2 .$$

Soit $\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}) = \psi_\alpha^+(\mathbf{r})\psi_\alpha(\mathbf{r})$, on pose \hat{N} l'opérateur nombre de particule :

$$\hat{N} = \sum_\alpha \int d\mathbf{r} \hat{n}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M a_i^+ a_i$$

et la densité peut s'écrire

$$n(\mathbf{r}) = \sum_\alpha \langle \Psi | \hat{n}_\alpha(\mathbf{r}) | \Psi \rangle .$$

On peut, de façon plus générale, définir le tenseur densité à 1-électron :

$$\gamma_{\alpha\beta}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \Psi | \psi_\beta^+(\mathbf{r}') \psi_\alpha(\mathbf{r}) | \Psi \rangle .$$

(Soit $n_\alpha(\mathbf{r}) = \gamma_{\alpha\alpha}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r})$, on a bien sûr $n(\mathbf{r}) = \sum_\alpha n_\alpha(\mathbf{r})$.)

d Antisymétrie

Comme cela a été déjà utilisé, les électrons sont des fermions, et Ψ est donc antisymétrique,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \alpha_1, \cdots, \mathbf{r}_N, \alpha_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{s \in \mathbb{S}(N)} \epsilon(s) \Psi(\mathbf{r}_{s(1)}, \alpha_{s(1)}, \cdots, \mathbf{r}_{s(N)}, \alpha_{s(N)}) .$$

Donnons un exemple simple d'application, soit V un opérateur diagonal selon les variables d'espace, local, indépendant du spin, on a

$$\begin{aligned} \langle ij | V | kl \rangle &= \sum_{\alpha_1 \cdots \alpha_4} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_4 \overline{\varphi_{\alpha_1}^i(\mathbf{r}_1) \varphi_{\alpha_2}^j(\mathbf{r}_2) \varphi_{\alpha_3}^k(\mathbf{r}_3) \varphi_{\alpha_4}^l(\mathbf{r}_4)} \times \\ &\quad \times V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_4) \delta_{\alpha_1 \alpha_2} \delta_{\alpha_1 \alpha_3} \delta_{\alpha_2 \alpha_4} \\ &= \sum_\alpha \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \overline{\varphi_\alpha^i(\mathbf{r}_1) \varphi_\alpha^j(\mathbf{r}_2) \varphi_\alpha^k(\mathbf{r}_1) \varphi_\alpha^l(\mathbf{r}_2)} V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \\ &\quad \text{et peut encore s'écrire, par symétrie,} \\ &= \frac{1}{4} \sum_\alpha \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left(\overline{\varphi_\alpha^i(\mathbf{r}_1) \varphi_\alpha^j(\mathbf{r}_2)} - \overline{\varphi_\alpha^j(\mathbf{r}_1) \varphi_\alpha^i(\mathbf{r}_2)} \right) \times \\ &\quad \times \left(\varphi_\alpha^k(\mathbf{r}_1) \varphi_\alpha^l(\mathbf{r}_2) - \varphi_\alpha^l(\mathbf{r}_1) \varphi_\alpha^k(\mathbf{r}_2) \right) V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) . \end{aligned}$$

2 Réduction à un système à 1-électron

a Justification

On ne sait pas résoudre $\mathcal{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ pour une fonction Ψ à N -électrons. Cependant, si on écrit, en notation abrégée, $\mathcal{H} = T + V$, où T est la partie cinétique, on observe que le système d'équation est séparable dans l'espace réel quand $V = 0$ et on peut écrire $\Psi(\mathbf{r}_1, \alpha_1, \dots, \mathbf{r}_N, \alpha_N) = \chi_1(\mathbf{r}_1, \alpha_1) \cdots \chi_N(\mathbf{r}_N, \alpha_N)$, chaque fonction χ_i étant solution d'une équation à 1-électron que l'on sait résoudre.

D'où l'idée, inspirée des méthodes mathématiques de variation de la constante pour la résolution des équations différentielles, d'utiliser cette même forme séparée pour la solution générale.

Bien sûr, la solution exacte n'est pas séparable, et la solution séparée n'est a priori qu'approximative. On peut cependant, dans une hypothèse de champ moyen, modifier V de sorte qu'elle le devienne exactement (voir le théorème de Kohn-Sham).

b États de Slater

Avec l'antisymétrisation, les états séparés s'écrivent :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \alpha_1, \dots, \mathbf{r}_N, \alpha_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\chi_1(\mathbf{r}_1, \alpha_1), \dots, \chi_N(\mathbf{r}_N, \alpha_N))$$

(on a utilisé l'expression du **1d**) qui constitue un état de Slater.

On peut remarquer que cet état n'est plus, formellement, séparé; cependant, on peut généralement se contenter d'une solution séparée, que l'on antisymétrise ensuite, à condition de prendre en compte à l'avance, dans le potentiel en particulier, les conséquences de l'antisymétrie des états fermioniques.

On peut aussi noter que l'état non symétrisé reste encore séparé dans l'espace des moments (il suffit de prendre chaque transformée de Fourier séparément), mais qu'il ne l'est pas dans la représentation de Dirac :

$$|\Psi\rangle = \sum_{\{n_i\}} f(\{n_i\}) |n_1, \dots, n_M\rangle \quad \text{avec} \quad n_i \in \{0, 1\}, \quad \sum_{i=1}^M n_i = N,$$

$$\text{et} \quad f(\{n_i\}) = \prod_{i=1}^M (f_i)^{n_i} \quad \text{avec} \quad f_i = \langle i | \chi_i \rangle,$$

où on peut utiliser un indice i unique, car chaque état $|\chi_i\rangle$ n'est défini que sur un état de Dirac.

c Équation à 1-électron

Il n'est pas question ici de formuler rigoureusement cette équation, car c'est, entre autres, une des finalités de ce cours. On va cependant obtenir une expression générique, dont le détail sera précisé par la suite.

L'équation à N -électrons, qui peut s'écrire

$$\int d\mathbf{r}'_1 \cdots d\mathbf{r}'_N \sum_{\alpha'_1 \cdots \alpha'_N} \Psi(\mathbf{r}'_1, \alpha'_1, \dots, \mathbf{r}'_N, \alpha'_N) \langle \mathbf{r}'_1, \alpha'_1, \dots, \mathbf{r}'_N, \alpha'_N | \mathcal{H} | \mathbf{r}_1, \alpha_1, \dots, \mathbf{r}_N, \alpha_N \rangle$$

$$= E \Psi(\mathbf{r}_1, \alpha_1, \dots, \mathbf{r}_N, \alpha_N),$$

devient avec un état séparé

$$\int d\mathbf{r}'_1 \cdots d\mathbf{r}'_N \sum_{\alpha'_1 \cdots \alpha'_N} \chi_1(\mathbf{r}'_1, \alpha'_1) \cdots \chi_N(\mathbf{r}'_N, \alpha'_N) \langle \mathbf{r}'_1, \alpha'_1, \cdots, \mathbf{r}'_N, \alpha'_N | \mathcal{H} | \mathbf{r}_1, \alpha_1, \cdots, \mathbf{r}_N, \alpha_N \rangle$$

$$= E \chi_1(\mathbf{r}_1, \alpha_1) \cdots \chi_N(\mathbf{r}_N, \alpha_N) .$$

Dans le chapitre sur Hartree-Fock, on se ramènera, de façon approximative, à un potentiel V_{eff}^i à une particule, qui tient compte des symétries, de sorte que \mathcal{H} se décompose en

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_i \quad \text{avec} \quad \mathcal{H}_i = T_i + V_{\text{eff}}^i(\mathbf{r}_i) ,$$

où $T = \sum_i T_i$; dans ce cas, les équations se séparent et se réduisent à

$$\mathcal{H}_i |\chi_i\rangle = E_i |\chi_i\rangle \quad \forall i \in \{1, \dots, N\}$$

et $\sum_i E_i = E$ est l'énergie totale. On peut, dans une approche de champ moyen, moyennner sur les états, de façon à omettre l'indice i et définir V_{eff} ; on peut sommer partiellement les états d'un seul atome : V_{eff} dépend alors de cet atome; on peut, de façon plus approximative, sommer également sur tous les atomes (cette seconde hypothèse est inutile quand le cristal est périodique, car V_{eff} est alors également périodique, d'après le théorème de Bloch). Par ailleurs, l'indice i de $T_i = p_i^2/2m$ est inutile; pour cette raison, on notera simplement \mathcal{H} , sans indice, l'hamiltonien à 1-électron, par la suite.

d Densité électronique

En appliquant l'expression générale de la densité à un état de Slater, on trouve :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} |\chi_i(\mathbf{r}, \alpha)|^2 , \quad (\text{I.1})$$

où l'on moyenne, en quelque sorte, toutes les densités électroniques à 1-particule.

e Limites

Signalons tout de suite certains inconvénients : E_i permet de raisonner directement en terme de niveaux d'énergie, les études faites en liaisons fortes donnent généralement les courbes de dispersion des E_i . Pourtant, cette énergie est rigoureusement impossible à définir, seules les différences d'énergies entre niveaux peuvent l'être.

Pour preuve, on trouvera, dans le chapitre traitant l'équation de Hartree-Fock, que l'énergie totale du système n'est pas

$$E \neq \sum_{i=1}^N E_i \quad \text{mais} \quad E = \sum_{i=1}^N E_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{i,j} ,$$

où $V_{i,j}$ est l'énergie d'interaction électron-électron.

3 Base à 1-électron

Le choix de la base $|\varphi_i\rangle$ pour les états de Dirac à 1-électron, bien qu'indifférent en théorie, est primordial dans les applications pratiques, en raison des nombreuses approximations qu'il contrôle.

Trois bases sont utilisées couramment dans la littérature.

a Ondes planes

- Les ondes planes à une particules s'écrivent, dans un cas sans spin,

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} ,$$

et, dans les cas avec spin $n/2$, il faut introduire des $(n + 1)$ -uplets.

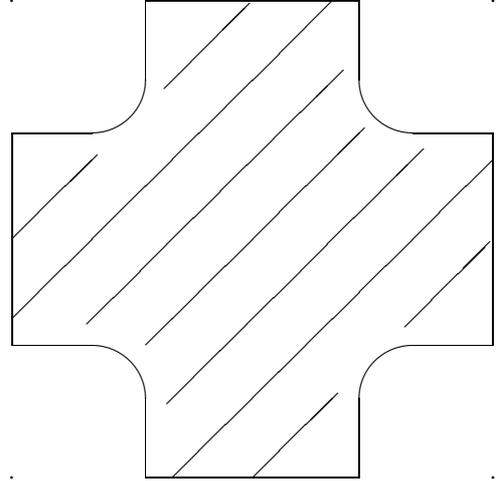
- Elles constituent une base continue, orthogonale, rigoureusement définie sur le plan mathématique. Son seul inconvénient est que les états $\varphi_{\mathbf{k}}$ n'appartiennent pas à l'espace de Hilbert des états physiques. En particulier, ils ne sont pas normalisables. On peut cependant montrer que la base est orthonormée au sens généralisé :

$$\int d\mathbf{r} \langle \varphi_{\mathbf{k}} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \varphi_{\mathbf{k}'} \rangle = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$$

et on vérifie bien la relation de fermeture

$$\int d\mathbf{k} \langle \mathbf{r} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle \langle \varphi_{\mathbf{k}} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') .$$

- Elle est bien adaptée à la description d'un état étendu. Examinons le cas d'un réseau périodique carré à deux dimensions. Supposons que, dans l'état fondamental, toutes les fonctions χ_i , que l'on cherche, soient égales. Imaginons, par exemple, que, dans cet état fondamental, la densité soit uniforme, mais évite cependant les centres atomiques. On représente une cellule élémentaire, la densité n est uniforme dans la zone hachurée et nulle ailleurs.



La décomposition en onde plane de χ peut s'écrire ici, à un facteur près,

$$\chi(x, y) \propto \sum_{k, l \in \mathbb{Z}^2} c_{k, l} e^{i(kx + ly) \frac{2\pi}{a}} ,$$

avec a largeur de la cellule et $c_{k, l}$ le coefficient de Fourier de $n(x, y)$,

$$c_{k, l} = \int dx dy e^{-i(kx + ly) \frac{2\pi}{a}} n(x, y) ,$$

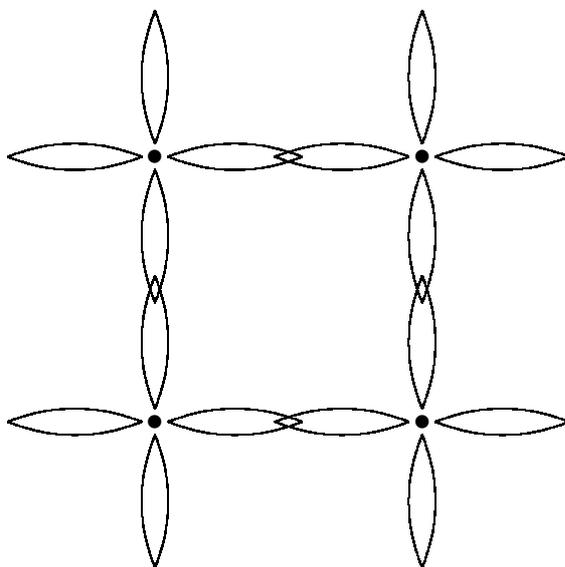
et on utilise : $n = |\chi|^2 \propto \chi$ car n est uniforme.

- En pratique, on calcule numériquement la décomposition en ondes planes, la plupart du temps on impose des conditions périodiques aux bords. Cette méthode se généralise assez bien cependant aux réseaux non périodiques.
- Par contre, elle est mal adaptée pour décrire un état fortement localisé : Il faut intégrer sur les grandes valeurs de k , mais comme cette intégration est numériquement discrétisée, il faut augmenter le nombre de points, ce qui rend vite les calculs prohibitifs.
- Signalons enfin que c'est la méthode la plus utilisée actuellement, en raison de sa facilité à être programmée.

b Base des états atomiques

- On utilise une base d'états localisés, plus adaptée à certains cas pratiques : les états propres de chaque atome lorsque l'on supprime les interactions.
- La seule vraie base que l'on peut construire, qu'on appellera base atomique, est constituée des états propres d'**un seul** atome sans interactions. On doit considérer le spectre complet de l'atome, sa partie liée discrète ($E_n = -E_I/n^2$ pour l'atome d'hydrogène) et sa partie continue libre (un spectre d'ondes quasi-sphériques). Toute l'analyse serait basée sur cet atome unique : pour décrire les états localisés d'un **autre** atome, il faut monter très loin dans le spectre continu, cela ressemble à la décomposition en ondes planes, avec une base d'ondes beaucoup plus délicate à utiliser.
- Pour construire la base des états atomiques, on additionne toutes les bases atomiques, de chaque atome. Ce n'est donc pas une base mais une famille génératrice. Il n'existe pas de méthode exacte permettant de revenir à une vraie base, mais, en pratique, on tronque chaque base atomique en ne gardant que les premiers niveaux discrets ($n \leq 3, 4$ ou 5).

- On doit renoncer au schéma naïf suivant : états localisés décomposés sur les états discrets des bases atomiques, états étendus décomposés sur les états du spectre continu des bases atomiques. Comme Slater l'a montré au début des années 50, par le simple effets des recouvrements entre orbitales, les états discrets des bases atomiques engendrent des états étendus :



- Cette base est très adaptée pour des états localisés ou faiblement délocalisés (comme des états de valence). Elle est surtout utilisée par les chimistes, qui choisissent, soit

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = r^{\alpha_n} e^{-nr} ,$$

où $r = |\mathbf{r}|$ et on optimise numériquement les coefficients α_n , soit les états hydrogénoïdes, solutions de

$$\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{a_o}{r} \right) |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle ,$$

soit des fonctions φ_n gaussiennes...

- Chaque base atomique est une base orthonormale standard, par contre, la base des états atomiques est non orthogonale, à cause des recouvrements entre orbitales; cela sera étudié en détail dans le chapitre sur Hartree-Fock. Pour retrouver une base orthonormée, on a introduit la base suivante :

c Base de Löwdin

Pour orthonormaliser les états atomiques sans trop perdre leur localité, on introduit la matrice des recouvrements :

$$S = (S_{m,n}) \quad S_{m,n} = \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle ,$$

où les fonctions $|\varphi_n\rangle$ sont les états atomiques, du § précédent.

S étant symétrique, on peut définir sa racine T telle que $T^\dagger T = S$. On vérifie que, S étant la métrique des états $|\varphi_n\rangle$, I est la métrique des états $|\hat{\varphi}_n\rangle = T^{-1}|\varphi_n\rangle$. Vérifions-le directement, afin de préciser les choses :

$$\begin{aligned} |\hat{\varphi}_n\rangle &= \sum_{m=1}^M T_{m,n}^{-1} |\varphi_m\rangle \quad \text{donc} \quad \langle \hat{\varphi}_m | \hat{\varphi}_n \rangle = \sum_{k,l} \langle \varphi_k | \underbrace{T_{k,m}^{-1}}_{T_{m,k}^{\dagger-1}} T_{l,n}^{-1} | \varphi_l \rangle \\ &= \sum T_{m,k}^{\dagger-1} S_{k,l} T_{l,n}^{-1} \\ &= \delta_{m,n} . \end{aligned}$$

En réalité, ces états comportent une part très délocalisée, qui en rend l'usage moins pratique ; de plus, les calculs deviennent impossible à effectuer, lorsqu'on ne sait pas inverser S , ce qui arrive lorsque $(S - I)$ est grand. Je renvoie, pour l'analyse détaillée, au chapitre sur Hartree-Fock ; on doit en retenir ici qu'on sait, en pratique, faire les calculs pour $S \sim I$, ce qui est le cas, justement, quand les états sont bien localisés ! et que les recouvrements sont petits.

L'étude générale des bases à 1-électron se borne à cette introduction, par contre, nous allons approfondir, maintenant, l'étude d'une des bases d'états atomiques, sur laquelle une grande partie du cours s'appuiera, la base des états hydrogénoïdes.

4 États hydrogénoïdes

Cette base joue un rôle théorique particulier, qui justifie son étude détaillée. Commençons par rappeler les états propres de l'atome d'hydrogène.

a Atome d'hydrogène

Les états propres de l'atome d'hydrogène sont connus de façon exacte. Donnons les états du spectre discret :

$$\varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{n^2 [(n+l)!]^3 r_o}} \left(\frac{2}{r_o n} \right)^{l+1} r^l e^{-\frac{r}{nr_o}} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{nr_o} \right) ,$$

L_p^q sont les polynômes de Laguerre et Y_l^m sont les harmoniques sphériques normalisées :

$$\int Y_l^m Y_{l'}^{m'} d\theta d\varphi = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} .$$

Il faut bien noter que la relation d'orthogonalité

$$\delta_{l,l'} \left(\int dr R_{nl} R_{n'l'} r^2 - \delta_{n,n'} \right) = 0$$

n'existe que pour $l = l'$.

$r_o = \frac{4\pi\epsilon_o\hbar^2}{me^2}$ est le rayon de Bohr (e charge de l'électron), le rayon moyen d'une orbite φ_{nlm} vaut nr_o et, soit E_I l'énergie de Rydberg, on trouve les énergies du spectre électronique :

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2} \quad E_I = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_o} .$$

Pour généraliser à un atome quelconque, on procède en deux temps :

b Modèle en couches simples

On suppose que toutes les couches sont indépendantes, chaque électron ne voit que le noyau (autrement dit, on néglige toutes les interactions électron-électron) ; dans ce cas, on se ramène à un système à Z -électrons indépendants, que l'on résout comme un produit de fonctions φ_{nlm} à 1-électron. Chacune est solution de l'équation de Schrödinger d'un atome d'hydrogène, où le potentiel $V = e^2/r$ est multiplié par Z .

Dans φ_{nlm} , le facteur Y_l^m est inchangé, et, dans le facteur R_{nl} , on change r en Zr et on multiplie par $Z^{3/2}$ pour normaliser, autrement dit $R_{nl}(r) \rightarrow Z^{3/2}R_{nl}(Zr)$.

Le rayon moyen devient maintenant nr_o/Z , et les énergies s'écrivent $E_n = -Z^2 E_I/n^2$.

c Modèle de Slater

Le modèle en couches simples, quoique fréquemment utilisé, est incohérent : Les premiers niveaux électroniques sont plus profonds, ils écrantent donc, de la valeur de leur charge, les suivants. Il est donc faux de supposer que tous les niveaux voient une même charge centrale Ze .

Slater a imaginé le modèle suivant en 1930, dans lequel il prend en compte, non seulement l'écrantage par des couches plus profondes, mais également l'auto-écrantage des électrons d'une même couche.

On calcule la charge effective du noyau, que voit chaque électron, en fonction de son niveau quantique, selon les règles suivantes :

- S'il n'y a qu'un électron, on retrouve l'atome d'hydrogène, on peut donc exclure ce cas.
- Pour la couche $n = 1$, les deux électrons voient $(Z - 0,3)e$. Le 0,3 vient de l'auto-écrantage.
- Pour la couche $n = 2$, la couche $n = 1$ étant complète, les N électrons $2s$ et $2p$ voient $(Z - 2 * 0,85 - (N - 1) * 0,35)e$. Les 0,85 viennent de l'écrantage par la couche $n = 1$, les 0,35 de l'auto-écrantage ; on a $N \leq 8$.
- Pour la couche $n = 3$, les couches $n = 1$ et $n = 2$ étant complètes et la couche $3d$ vide, les N électrons $3s$ et $3p$ voient $(Z - 2 - 2 * 0,85 - (N - 1) * 0,35)e$. Le 2 vient de l'écrantage par la couche $n = 1$, les 0,85 de celui par la couche $n = 2$ et les 0,35 de l'auto-écrantage ; on a $N \leq 8$.
- Pour la couche $n = 3$, les couches $3s$ et $3p$ étant alors complètes, les N' électrons $3d$ voient $Z - 18 - (N' - 1) * 0,35$. Le 18 provient de l'écrantage par les couches $n = 1$, $n = 2$, $3s$ et $3p$; on a $N' \leq 10$.
- Pour la couche $n = 4$, la couche $3d$ pouvant être incomplète, on va noter N_v les électrons $3d$ et N_c les électrons $4s$. On a $N_v \leq 10$ et $N_c \leq 2$. Les N_c électrons $4s$ voient $(Z - 10 - 8 * 0,85 - N_v * 0,85 - (N_c - 1) * 0,35)e$. Le 10 vient de l'écrantage par les couches $n = 1$ et $n = 2$, les premiers 0,85 de celui par les couches $3s$ et $3p$, les suivants de celui par les couches $3d$ et les 0,35 de l'auto-écrantage.

- Et ainsi de suite, il est toutefois dangereux de généraliser à de grandes valeurs de n , car Slater n’a testé son modèle que pour des métaux ordinaires ($n \leq 6$).
- Résumons de façon plus synthétique les règles précédentes : l’écrantage par des niveaux plus profonds est total (e par électron) à deux couches de distance, ou bien lorsque l’on se place sur une couche d . On écrante de $0,85e$ par électron de la couche précédente (sauf donc si on est sur une couche $l \geq 2$). Enfin, on compte $0,35e$ pour les **autres** électrons de la couche sur laquelle on est (ce qui explique le facteur $N - 1$), ce $0,35$ devenant $0,3$ pour la couche $n = 1$.

On note généralement $Z - s$ ou encore Z^* la charge écrantée (au facteur e près) du noyau.

Le modèle de Slater prévoit également de modifier n en n^* dans l’exponentielle de R_{nl} (les autres facteurs dépendent de la normalisation et doivent être recalculés en fonction). Le tableau des valeurs de n^* est le suivant :

| | | | | | | |
|-------|---|---|---|-----|---|-----|
| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| n^* | 1 | 2 | 3 | 3,7 | 4 | 4,2 |

Pour les fonctions d’onde d’atomes dans une poudre, auxquelles s’intéressait Slater, les résultats expérimentaux sont très bien reproduits par ce modèle.

Dans un vrai cristal, par contre, les fonctions d’onde ainsi calculées sont beaucoup trop étendues par rapport aux vrais états électroniques. Il ne faut pas perdre de vue que, bien que la base à 1-électron soit arbitraire a priori, comme en pratique on la tronque aux tout premiers niveaux, l’allure des fonctions d’onde de la base doit être proche des vrais états localisés.

Pour tenir compte de cet inconvénient, la meilleure méthode consisterait à recalculer les coefficients s et n^* , pour un vrai cristal, en espérant qu’ils seront plus ou moins universels. Les développements récents par les méthodes ab initio, qui ont remporté de nombreux succès ont éclipsé ces méthodes plus anciennes, et ce travail n’a jamais été fait (on peut néanmoins regarder les travaux de Clémenti, qui n’en sont pas très éloignés).

Par compte, il est possible de tenir compte, de façon ad hoc, de l’hybridation des niveaux, dans les cristaux, en modifiant tout simplement les nombres N_v et N_c en fonction de l’hybridation (par exemple, $N_v \rightarrow N_v + 1$ et $N_c \rightarrow N_c - 1$).

Un des avantages de cette base est qu’elle préserve la normalisation (les états sont normalisables), par contre, les états ont des recouvrements entre base atomiques d’atomes voisins, ceci sera étudié plus tard.

5 Structure de bande

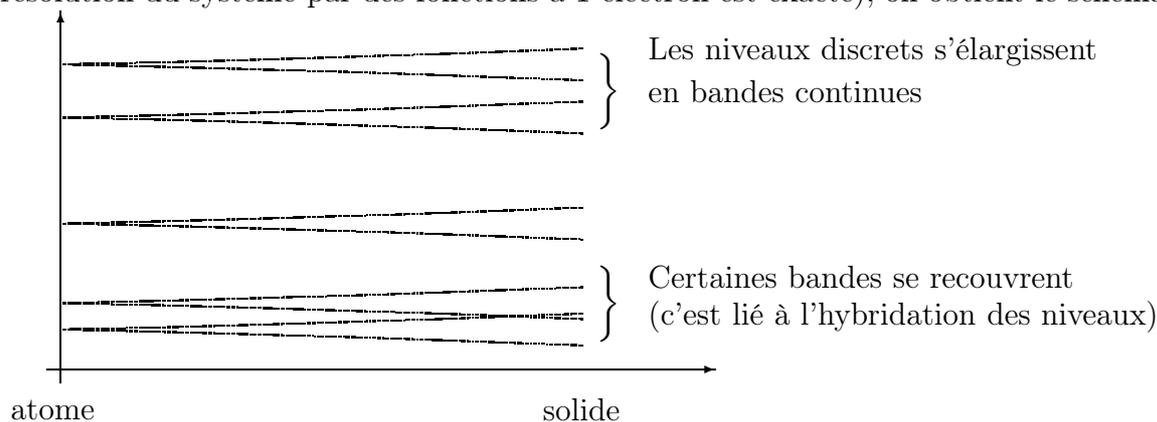
a Rappels

Je voudrais faire ici quelques rappels sur la notion de bandes, dans les systèmes à 1-électron.

La structure de bande pour un solide, est l’exacte généralisation de la structure discrète dans le spectre atomique, à ceci près qu’on ne distingue plus les états localisés et les états étendus de façon immédiate ; à partir de la remarque concernant la construction, par Slater, d’états étendus à partir d’états localisés des bases atomiques, on peut se rendre compte que tous les états sont étendus, même s’il est plus exact, numériquement, de traiter les couches profondes comme des niveaux localisés (plus la fraction “délocalisée” tend vers zéro, plus le temps de cohérence est grand, et plus cela est exact).

Quand on résout mathématiquement l’équation de Schrödinger à 1-électron $\mathcal{H}|\phi\rangle = E|\phi\rangle$, les solutions $\phi(\mathbf{r})$ ne sont pas analytiques, génériquement (elles divergent quand $r \rightarrow \infty$ dans certaines directions), **sauf** pour certaines valeurs d’énergies, qui se regroupent par bande. Quand on construit le solide en rapprochant progressivement les atomes, initialement isolés (dans la configuration de départ, ils sont tous indépendants, leurs spectres sont identiques, et la

résolution du système par des fonctions à 1-électron est exacte), on obtient le schéma suivant :



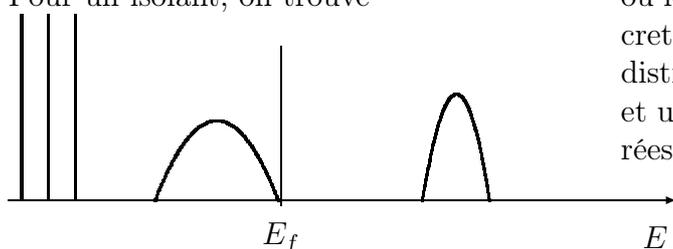
La structure de bande est donc totalement indépendante de la résolution par les fonctions de Bloch, à laquelle on la relie souvent : les méthodes usuelles de résolution des états électroniques dans un cristal périodique, à l'aide des fonctions de Bloch, permettent seulement de démontrer leur existence. L'existence d'une structure de bande dans un quasi-cristal est un contre-exemple, bien qu'elle soit difficile à prouver rigoureusement.

b Bandes de conduction, de valence, de cœur

On s'inspire cependant de la résolution exacte dans un cristal périodique pour classer les diverses classes de bandes, que l'on rencontre, lorsque l'on résout numériquement les systèmes électroniques.

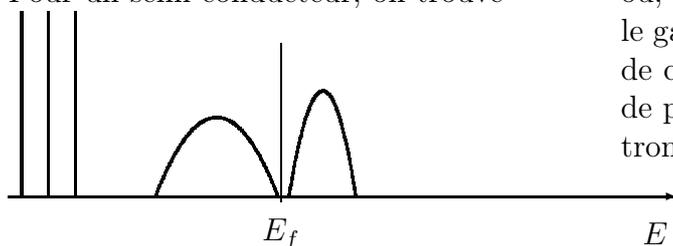
Ceci n'est valable que dans l'approximation à 1-électron. On distingue, traditionnellement, trois types de matériaux, selon la situation.

— Pour un isolant, on trouve



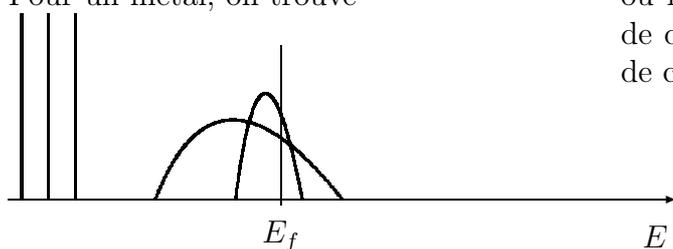
où les niveaux de cœur sont quasiment discrets et le niveau de Fermi E_f permet de distinguer nettement une bande de valence et une bande de conduction, qui sont séparées par un très large 'gap'.

— Pour un semi-conducteur, on trouve



où, par rapport à la situation précédente, le gap séparant la bande de valence et celle de conduction est très réduit, de sorte que de petites excitations permettent aux électrons de devenir conducteurs.

— Pour un métal, on trouve

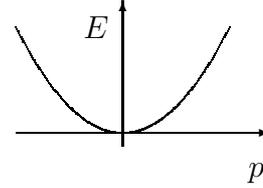


où il devient impossible, en toute rigueur, de distinguer une bande de valence et une de conduction.

c Interprétation physique : ouverture de Peierls

On considère, dans le Hamiltonien à 1-électron, que V_{eff} est petit devant T (on utilise une approximation de champ moyen), de sorte qu'on peut le traiter comme une perturbation.

Le spectre d'un électron libre $V_{\text{eff}} = 0$ est continu. Voici la courbe de dispersion, à une dimension :



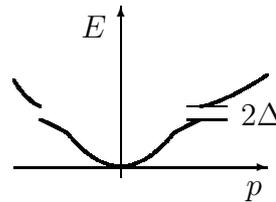
Peierls a imaginé un modèle d'école simple, à une dimension, prouvant qu'une interaction V , même petite, induit une ouverture d'une bande interdite, au niveau de Fermi.

Supposons $V \neq 0$; les états $|-k_f\rangle$ et $|k_f\rangle$ non perturbés sont dégénérés, on néglige les interactions de ces deux états avec les niveaux plus bas dans le spectre. On projette donc \mathcal{H} sur ces deux états, ce qui donne la matrice :

$$\begin{pmatrix} \epsilon_f & \Delta \\ \Delta & \epsilon_f \end{pmatrix}$$

à cause des symétries. ϵ_f est le niveau dégénéré des états non perturbés, et Δ l'interaction entre les deux états.

Les nouveaux niveaux d'énergies sont $E = \epsilon_f \pm \Delta$, ce qui prouve l'ouverture d'un gap, de largeur 2Δ , au niveau de Fermi :



Toutefois, cette ouverture induit une déformation du cristal (les atomes s'adaptent à la déformation de la densité électronique), qui coûte de l'énergie. Une étude plus détaillée permet de vérifier que le bilan total est favorable à une ouverture, au niveau de Fermi; c'est l'objet du § suivant.

d Modèle exact à une dimension

Ce modèle est inspiré du modèle de Frenkel & Kontorowa, dans un cas particulier de dimérisation. Il s'agit d'un modèle à une dimension sur un réseau discret $|i\rangle$, les fonction d'ondes sont décrites par une fonction $\phi_n = \langle n|\phi\rangle$.

Des électrons sont placés dans un potentiel périodique, par ailleurs, ils sont soumis à une interaction plus-proches-voisins; de plus, on impose qu'ils se répartissent alternativement et régulièrement par rapport à une ligne de potentiel moyen :



Soit $\Delta_n = \Delta_o + (-1)^n \Delta$, où Δ_o est fixe, et Δ est le paramètre ajustable du modèle, le Hamiltonien du système s'écrit, dans la base $|n\rangle$,

$$H_{mn} = -\kappa(\delta_{m,n+1} + \delta_{m,n-1}) + \Delta_n \delta_{m,n} .$$

On cherche une solution $|\phi\rangle$ de la forme $\phi_n = e^{in\alpha + (-1)^n \beta}$; si l'on substitue dans l'équation

$$-\kappa(\phi_{n+1} + \phi_{n-1}) + \Delta_n \phi_n = E \phi_n ,$$

on trouve

$$\begin{aligned} -\kappa(e^{i\alpha-\beta} + e^{-i\alpha-\beta}) + (\Delta_o + \Delta) e^\beta &= E e^\beta \\ -\kappa(e^{i\alpha+\beta} + e^{-i\alpha+\beta}) + (\Delta_o - \Delta) e^{-\beta} &= E e^{-\beta} , \end{aligned}$$

d'où

$$e^{4\beta} = \frac{\Delta_o - \Delta - E}{\Delta_o + \Delta - E} > 0 \quad \text{et} \quad 2\kappa \cos(\alpha) = \sqrt{(\Delta_o + \Delta - E)(\Delta_o - \Delta - E)} = \sqrt{(\Delta_o - E)^2 - \Delta^2}$$

et finalement, $E = \Delta_o \pm \sqrt{\Delta^2 + 4\kappa^2 \cos(\alpha)^2}$.

Le spectre est composé de deux bandes, l'une $E \in [\Delta_o - \sqrt{\Delta^2 + 4\kappa^2}, \Delta_o - \Delta]$, l'autre $E \in [\Delta_o + \Delta, \Delta_o + \sqrt{\Delta^2 + 4\kappa^2}]$, séparées de 2Δ , comme dans le modèle de Peierls.

β est fixé et α décrit toutes les solutions possibles. A priori, $\alpha \in [0, 2\pi[$, mais, par symétrie, on peut se restreindre à $\alpha \in [0, \pi/2[$ et multiplier par 4. Comme $\int_0^{2\pi} d\alpha = 2\pi$, on normalise par $1/(2\pi)$ (ou plutôt par $2/\pi$ en tenant compte des symétries).

On se place à demi remplissage (seul cas intéressant ici), donc la première bande est totalement remplie, et la seconde totalement vide. Dans la bande occupée, les énergies augmentent quand α augmente de 0 à $\pi/2$.

L'énergie électronique totale vaut donc

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \left(\Delta_o - \sqrt{\Delta^2 + 4\kappa^2 \cos(\alpha)^2} \right) d\alpha \\ &= \Delta_o - \frac{\sqrt{\Delta^2 + 4\kappa^2}}{\pi} \left(2 + \left(\ln(4\sqrt{1 + (\frac{2\kappa}{\Delta})^2}) - \frac{1}{2} \right) \frac{\Delta^2}{\Delta^2 + 4\kappa^2} + \frac{3}{8} \left(\ln(4\sqrt{1 + (\frac{2\kappa}{\Delta})^2}) - \frac{13}{12} \right) \frac{\Delta^4}{(\Delta^2 + 4\kappa^2)^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{45}{192} \left(\ln(4\sqrt{1 + (\frac{2\kappa}{\Delta})^2}) - \frac{6}{5} \right) \frac{\Delta^6}{(\Delta^2 + 4\kappa^2)^3} + \dots \right) \\ &= \Delta_o - \frac{\Delta^2}{2\pi\kappa} + \frac{\Delta^2}{4\pi\kappa} - \frac{\Delta^2}{2\pi\kappa} \left| \ln \left(\frac{\Delta}{8\kappa} \right) \right| + \dots \end{aligned}$$

Le système gagne de l'énergie quand Δ croît, mais, bien sûr, il faut tenir compte de l'énergie phononique (relaxation élastique du système), qui s'écrit typiquement $C\Delta^2$. On doit alors minimiser l'expression :

$$C' \Delta^2 + \frac{\Delta^2}{2\pi\kappa} \ln \left(\frac{\Delta}{8\kappa} \right) \quad \text{avec} \quad C' = C - \frac{1}{4\pi\kappa} ,$$

(où l'argument du logarithme étant < 1 , on a pu faire disparaître la valeur absolue) ce qui donne finalement

$$\Delta = 8\kappa e^{-2\pi\kappa C} > 0 . \quad \text{CQFD.}$$

e Généralisation au cas non périodique

Quand la structure atomique est non périodique, et même, dès qu'elle est complexe, la surface de Fermi a peu de chance d'être symétrique, et l'argument de Peierls perd de sa pertinence.

Pourtant, comme je l'ai déjà mentionné, le phénomène d'élargissement des niveaux atomiques discrets vers des bandes séparées persiste, et le modèle précédent devrait pouvoir se généraliser. La difficulté est essentiellement technique; le cas périodique est le seul facilement soluble; on se contentera donc, ici, d'un calcul numérique dans le cas quasi-périodique, où l'on vérifiera cependant ainsi l'existence de bandes interdites.

α Structure incommensurable

Définissons tout d'abord la structure quasi-périodique. À une dimension, il s'agit d'une structure incommensurable. Pour définir cette dernière, définissons les structures commensurables discrètes de rapport r/s (r et s premiers entre eux) : ce sont des structures périodiques, de période sa , vérifiant une propriété d'invariance

$$\phi_{n+r} = \phi_n + sa ,$$

où a est le pas du réseau discret. Les structures incommensurables sont alors définies comme la limite de structures commensurables r_n/s_n , telles que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{r_n}{s_n} = \zeta \quad , \quad \zeta \notin \mathbb{Q}$$

et ζ est appelé le rapport incommensurable de la structure.

Notons que la solution n'est plus un simple dimère ; Les cas commensurables, trimère, quadrimère, pentamère, sont beaucoup plus ardues à résoudre, et nécessitent déjà un traitement numérique. Pour les systèmes incommensurables, on prendra la limite $r/s \rightarrow \zeta$, à condition que les quantités étudiées soient continues par rapport à r/s .

β Système fini

Pour résoudre un cas commensurable, au lieu de procéder comme au **d**, on aurait pu se limiter à un système fini à s états. On impose dans ce cas des conditions périodiques et on se limitera de plus au cas $\Delta = 0$. Le Hamiltonien s'écrit alors

$$H = \begin{pmatrix} \Delta_o & -\kappa & 0 & \cdots & 0 & -\kappa \\ -\kappa & \ddots & \ddots & \ddots & & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & & \ddots & \ddots & \ddots & -\kappa \\ -\kappa & 0 & \cdots & 0 & -\kappa & \Delta_o \end{pmatrix} .$$

On peut résoudre le spectre astucieusement, en introduisant

$$J = \begin{pmatrix} 0 & \cdots & \cdots & 0 & 1 \\ 1 & \ddots & & & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} ;$$

soient e_i les valeurs propres de J , on a $J^s = I$, donc $e_i = e^{2i\pi k/s}$; soit $|\phi_i\rangle$ le vecteur propre associé à e_i (tel que $J|\phi_i\rangle = e_i|\phi_i\rangle$), on remarque que

$$H = \Delta_o I - \kappa(J + J^\dagger) = \Delta_o I - \kappa(J + J^{s-1}) ,$$

d'où $H|\phi_i\rangle = (\Delta_o - \kappa(e_i + (e_i)^{s-1}))|\phi_i\rangle = (\Delta_o - 2\kappa \cos(2\pi i/s))|\phi_i\rangle$ et on a retrouvé le spectre de H , sous une forme discrétisée ; on retrouve exactement la bande liée du **d** quand $n \rightarrow \infty$.

γ Résolution pédestre

Pour préparer la généralisation au cas non périodique qui va suivre, voici une démonstration un peu plus pédestre du même résultat. Pour simplifier les calculs, on peut poser, sans perte de généralité, $\kappa = 1$ et $\Delta_o = 0$. Posons

$$H_s = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & \cdots & 0 \\ -1 & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & -1 \\ 0 & \cdots & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \tilde{H}_s = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & \cdots & 0 & -1 \\ -1 & \ddots & \ddots & \ddots & & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & & \ddots & \ddots & \ddots & -1 \\ -1 & 0 & \cdots & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix},$$

où H_s n'a pas de conditions périodiques, posons $h_s = \det(H_s - \lambda I)$ et $\tilde{h}_s = \det(\tilde{H}_s - \lambda I)$, alors le spectre est l'ensemble des racines λ de \tilde{h}_s et on trouve les relations de récurrence

$$h_s = -\lambda h_{s-1} - h_{s-2} \quad \tilde{h}_s = -\lambda h_{s-1} - 2h_{s-2} + 2(-1)^s,$$

qui donnent les solutions

$$h_s = \frac{1}{i\sqrt{4-\lambda^2}} \left(\left(\frac{-\lambda + i\sqrt{4-\lambda^2}}{2} \right)^{s+1} - \left(\frac{-\lambda - i\sqrt{4-\lambda^2}}{2} \right)^{s+1} \right).$$

Si l'on paramétrise $\lambda = 2 \cos(\theta)$, on en déduit finalement $\tilde{h}_s = 2(\cos(n\theta) - 1)$, d'où le spectre est bien donné par $\theta_i = 2i\pi/s$, soit $\lambda_i = -2 \cos(2i\pi/s)$. CQFD.

δ Cas non périodique

Pour généraliser ces calculs à un cas non périodique, remplaçons, dans l'expression matricielle de H , Δ_o par $(\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_s)$,

$$H = \begin{pmatrix} \Delta_1 & -\kappa & 0 & \cdots & 0 & -\kappa \\ -\kappa & \Delta_2 & \ddots & \ddots & & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & & \ddots & \ddots & \ddots & -\kappa \\ -\kappa & 0 & \cdots & 0 & -\kappa & \Delta_s \end{pmatrix};$$

les équations des déterminants h_s et \tilde{h}_s deviennent :

$$\begin{aligned} h_s &= (\Delta_s - \lambda)h_{s-1} - \kappa^2 h_{s-2} \\ \tilde{h}_s &= (\Delta_s - \lambda)h_{s-1} - \kappa^2 h_{s-2} - \kappa^2 h'_{s-2} - 2(\kappa)^{s-1}, \end{aligned}$$

où h' est obtenue à partir de h par une permutation circulaire (on fait la permutation sur h_s pour le calcul de h_{s-2}).

On résout ces équations numériquement, pour s_n telle que $\lim r_n/s_n = \zeta$. Les cas $\zeta \in \mathbb{Q}$ sont périodiques (par exemple, le dimère étudié au **d** correspond à $\zeta = 1/2$), les autres sont incommensurables. Quand $n \rightarrow \infty$, on voit apparaître des bandes interdites (cf. par exemple l'escalier du diable et les travaux de P. Y. Le Daeron et S. Aubry). Pour engendrer des états vérifiant la bonne condition de périodicité (cf. α), on peut prendre $\Delta_i = \Delta_o[i\zeta + \alpha]$, où $[]$ désigne la partie entière.

6 Méthode de Green

On introduit la fonction de Green, pour calculer la densité électronique.

Il existe deux formulations non équivalentes des fonctions de Green. L'une consiste à utiliser une formule exacte, que l'on ne sait calculer que de façon approximative (cf. Abrikosov et tous les ouvrages traitant de la méthode par le groupe de renormalisation) ; l'autre consiste à utiliser une formule moins exacte mais plus facile à calculer. Dans le cadre de la réduction du problème à 1-électron, c'est la seconde voie que je choisirai, et je ne m'occuperai pas des premières (des liens assez formels peuvent être établis, péniblement, qui ont pour seul intérêt d'expliquer la ressemblance frappante entre les développements établis suivant ces deux formalismes).

a Définition

On définit l'opérateur de Green \mathcal{G} par

$$\mathcal{G}(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{H} - E + i\epsilon}$$

(on notera \mathcal{G} au lieu de $\mathcal{G}(E)$, par économie, et on oubliera la limite, \mathcal{I} représente l'identité), qui s'écrit en représentation d'espace

$$\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \mathbf{r} | \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{H} - E + i\epsilon} | \mathbf{r}' \rangle$$

et, dans l'espace réciproque,

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \langle \mathbf{k} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{H} - E + i\epsilon} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \mathbf{k}' \rangle \\ &= \int \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}{(2\pi\hbar)^3} e^{i\frac{\mathbf{k}'\mathbf{r}' - \mathbf{k}\mathbf{r}}{\hbar}} \mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ &= \langle \mathbf{k} | \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{H} - E + i\epsilon} | \mathbf{k}' \rangle . \end{aligned}$$

Le signe + devant ϵ est, dans un sens, arbitraire, mais on n'entrera pas ici dans le détail.

b Formule de la densité électronique

Soit $|n\mu\rangle$ les solutions, de fonction d'onde $\phi_{n\mu}$, de l'équation à 1-électron

$$\mathcal{H}|n\mu\rangle = E_n|n\mu\rangle ,$$

où l'indice μ contient toutes les dégénérescences discrètes ou continues, alors la densité s'écrit

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{n \text{ occ}} \sum_{\mu} |\phi_{n\mu}(\mathbf{r})|^2 ; \quad (\text{I.2})$$

comme dans la formule du **2d**, il faut préciser ici que l'on ne prend que les états occupés du spectre (c'est l'analogue de la différence entre M et N).

Si l'on veut calculer la densité $\partial n / \partial E(\mathbf{r})$, il faut transformer la somme discrète en somme intégrale, en introduisant des fonctions de Dirac,

$$\frac{\partial n}{\partial E}(\mathbf{r}) = \sum_n \sum_{\mu} |\phi_{n\mu}(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_n) ,$$

où l'on somme sur tous les n , de sorte que

$$\int_{E \leq E_f} \frac{\partial n}{\partial E}(\mathbf{r}) dE = \sum_{\substack{n \text{ tel que} \\ E \leq E_f}} \sum_{\mu} |\phi_{n\mu}(\mathbf{r})|^2 = n(\mathbf{r}) .$$

Par un simple calcul de résidu, on peut vérifier que

$$\begin{aligned} \int \delta(E - E_n) dE &= -\frac{1}{i\pi} \int \frac{1}{E_n - E + i\epsilon} dE \\ &= -\frac{1}{\pi} \Im \left(\int \frac{1}{E_n - E + i\epsilon} dE \right) ; \end{aligned}$$

puis on remplace, dans la formule précédente, $\delta(E - E_n)$ par $(-1/\pi)\Im(1/(E_n - E + i\epsilon))$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial E}(\mathbf{r}) &= \sum_{n\mu} |\langle n\mu | \mathbf{r} \rangle|^2 \left(-\frac{1}{\pi} \Im \left(\frac{1}{E_n - E + i\epsilon} \right) \right) \\ &= -\frac{1}{\pi} \Im \left(\sum_{n\mu} \langle \mathbf{r} | n\mu \rangle \frac{1}{E_n - E + i\epsilon} \langle n\mu | \mathbf{r} \rangle \right) \\ &= -\frac{1}{\pi} \Im \left(\langle \mathbf{r} | \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{H} - E + i\epsilon} \sum_{n\mu} |n\mu\rangle \langle n\mu | \mathbf{r} \rangle \right) \\ &= -\frac{1}{\pi} \Im \left(\langle \mathbf{r} | \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{H} - E + i\epsilon} | \mathbf{r} \rangle \right) , \end{aligned}$$

où l'on a utilisé la relation de fermeture des états propres de \mathcal{H} (car il est hermitien). On reconnaît l'opérateur de Green, tel qu'on l'a défini, d'où la formule fondamentale

$$\frac{\partial n}{\partial E}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \Im(\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r})) . \quad (\text{I.3})$$

Pour finir, à partir de la relation $\int_{E \leq E_f} \frac{\partial n}{\partial E}(\mathbf{r}) dE = n(\mathbf{r})$, si l'on définit la densité d'état en énergie $\rho(E) = \int d\mathbf{r} \frac{\partial n}{\partial E}(\mathbf{r})$, il vient

$$\int_{E \leq E_f} \rho(E) dE = \sum_{n \text{ occ}} \sum_{\mu} \langle n\mu | n\mu \rangle = N \quad \text{le nombre de particules.}$$

c Généralisation

La formule plus générale

$$\int_{-\infty}^{E_1} \delta(E - E_o) dE = -\frac{1}{\pi} \Im \left(\int_{-\infty}^{E_1} \frac{1}{E - E_o + i\epsilon} dE \right) ,$$

où l'on a substitué E_1 à $+\infty$, est indispensable par la suite. Pour la démontrer, remarquons que $\pm(i\pi) - \ln(E - E_o + i\epsilon)$ est une primitive de $1/(E - E_o + i\epsilon)$, On la choisit, plus précisément, de la façon suivante :

$$-\ln(\sqrt{(E - E_o)^2 + \epsilon^2}) + i \text{Arctan}\left(\frac{\epsilon}{E - E_o}\right) + \begin{cases} i\pi & \text{si } E < E_o , \\ i\frac{\pi}{2} & \text{" } E = E_o , \\ 0 & \text{" } E > E_o , \end{cases}$$

où l'on note que la partie réelle n'est pas définie, en $E = E_o$, quand $\epsilon \rightarrow 0$. En prenant la limite $\epsilon \rightarrow 0$, on trouve directement le résultat recherché.

7 Références

Les références du chapitre sont

- J.C. Slater, Phys. Rev 36 (1930), p. 57.
- J. Friedel, ‘*The d-Band in Transition Metals*’, in *The Physics of Metals I : Electrons*, ed. J.H.Ziman, p. 340.
- J. Friedel,
- A.A. Abrikozov, L.P. Gorkov et I.E. Dzyaloshinsky, ‘*Methods of Quantum Field Theory in Statistical physics*’, ed. Prentice-Hall (1963).
- D.J. Thouless, ‘*The Quantum Mechanics of Manybody Systems*’ ed. Academic Press (2nd 1971), p. 13-16.
- A. Klein, ‘*The Manybody problem*’, in Caianiello ed. Academic Press (1964), p. 279.
- W.A. Harrison, ‘*Solid State Physics*’, p. 216-225.
- P.Y. Le Daeron, Thèse de 3me cycle.
- E. Clementi, *Tables of Atomic Functions*, suppl. à : E. Clementi, *Ab initio computations in Atoms and Molecules*, IBM J. of Research and Dev. **2** (1965), p2.

II SYMÉTRIES

Ce chapitre sur les symétries fournit un outil fondamental pour la physique. Les symétries concernent toutes les branches de la physique, mais ont un intérêt accru dans l'étude des solides. Je vais tâcher de maintenir un point de vue pratique, et de n'entrer que dans la mesure du nécessaire dans les détails mathématiques.

1 Groupes de symétries

Soit un groupe \mathcal{T} de symétries **fini**. Il faut, tout d'abord, définir l'action d'une symétrie sur les états et sur les opérateurs. L'action sur les états sera l'objet d'une section ultérieure, on commencera ici par l'action sur les opérateurs.

a Représentation

Soit une base $|i\rangle$ orthonormale, soit un opérateur O , tel que

$$O|i\rangle = \sum_j O_{ji}|j\rangle ,$$

la base étant orthonormale, on a $\langle i|O|j\rangle = O_{ij}$ (cf. Hartree-Fock).

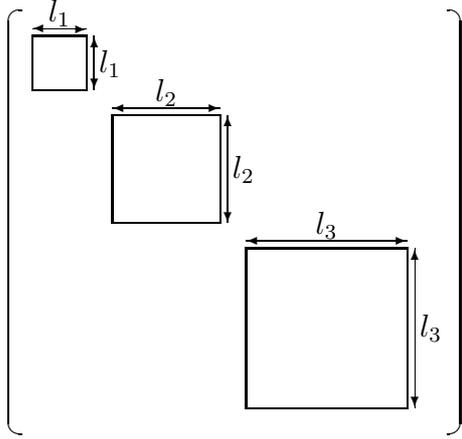
Soit une symétrie $g \in \mathcal{T}$, elle agit sur O selon $O \mapsto O' = T(g)OT^{-1}(g)$, où $T(g)$ est un opérateur unitaire, vérifiant $T^{-1}(g) = T^\dagger(g)$; on dit que $T(g)$ est une représentation de g ; on établit que l'on peut toujours représenter une symétrie par un opérateur unitaire.

Si on fait agir deux symétries g_1 et g_2 de \mathcal{T} à la suite, $O \mapsto O'' = T(g_2)\left\{T(g_1)OT^{-1}(g_1)\right\}T^{-1}(g_2)$, on définit une opération $T(g_2)T(g_1)$ qui est la représentation du produit g_1g_2 . Or, ce produit est propre au groupe de symétries \mathcal{T} et ne dépend pas de la représentation. **La structure de groupe est intégralement transportée par la représentation.** C'est cet isomorphisme de groupe qui définit une représentation.

b Représentation irréductible

α Décomposition par blocs

Soit h le cardinal de \mathcal{T} . Il existe une base abstraite, telle que toutes les représentations $T(g)$ correspondant à des symétries g s'écrivent par blocs :



où chaque bloc l_k correspond à une matrice carrée $l_k \times l_k$. Les blocs sont communs à toutes les symétries du groupe \mathcal{T} , et sont appelés des représentations irréductibles $\Gamma^{(k)}(\mathcal{T})$ du groupe de symétries. Cette représentation en blocs est optimale dans le sens où aucune base ne peut réduire le groupe d'avantage. On omettra (\mathcal{T}) dès qu'il n'y a pas d'ambiguïté, pour alléger la notation.

- On peut toujours distinguer une représentation ‘triviale’ $\Gamma^{(1)}$, telle que $l_1 = 1$. Dans cette représentation, toutes les symétries de \mathcal{T} sont représentées par 1. La structure de groupe est bien transportée, puisque 1 est l’élément neutre.
- Notons d le nombre de blocs, on trouve la relation $\sum_{k=1}^d (l_k)^2 = h$.
- Ce qui rend cette représentation difficile à appréhender, pour certains, c’est que la base abstraite ne peut être réalisée simplement, elle ne correspond pas, par exemple, à la base des états, d’ailleurs, elle n’est pas définie dans l’espace des états (par contre, chaque bloc peut être, séparément, défini dans l’espace des états).
- Il ne peut exister aucun isomorphisme entre les différentes représentations.

β Résultat fondamental

Voici un résultat général, concernant la représentation irréductible.

Soit, pour toute symétrie g_i de \mathcal{T} , $T^{(k)}(g_i)$ sa représentation $\Gamma^{(k)}$ sur le bloc l_k . L’ensemble de ces opérateurs $\{T^{(k)}(g_i), i \in \{1, \dots, h\}\}$ **engendre vectoriellement** tout l’espace $l_k \times l_k$ (autrement dit, il est de rang $(l_k)^2$).

γ Exemple

Donnons un exemple, qui permettra de mieux comprendre.

- Soit le groupe $\mathcal{T}(\mathcal{K}, \mathcal{J})$ agissant dans \mathbb{R}^3 , engendré par les deux opérations :
 $\mathcal{J} : \mathbf{i} \rightarrow \mathbf{j} \rightarrow \mathbf{k} \rightarrow \mathbf{i}$, de représentation dans $(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$

$$J = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

(c’est une rotation de $2\pi/3$ autour de $\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}$)
 et $\mathcal{K} : \mathbf{i} \rightarrow -\mathbf{i}, \mathbf{j} \rightarrow -\mathbf{j}, \mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}$, de représentation

$$K = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(c’est une rotation de π autour de \mathbf{k}).

- Cette représentation en matrices 3×3 est irréductible. Cela signifie que l'ensemble des matrices du groupe engendre tout l'espace des opérateurs. En représentation 3×3 , les éléments du groupe sont :

$$I, J, J^2, K, KJ, JK, KJ^2, J^2K, J^2KJ, JKJ^2, JKJ = KJ^2K \text{ et } J^2KJ^2 = KJK,$$

soit $h=12$ éléments ($I = I_3$ est la matrice identité). Quand on cherche les relations non triviales entre ces 12 matrices, on obtient trois relations :

$$\begin{aligned} J + KJ + JK + J^2KJ^2 &= 0 \\ J^2 + KJ^2 + J^2K + JKJ &= 0 \\ I + K + JKJ^2 + J^2KJ &= 0 \end{aligned}$$

et le rang de l'ensemble de ces matrices est donc $12 - 3 = 9 = 3 \times 3$, CQFD.

c Caractères

Pour trouver l'ensemble des représentations irréductibles d'un groupe de symétries, on doit introduire la notion, très puissante, de caractères.

α Classes

Une classe, dans une représentation irréductible $\Gamma^{(k)}$ du groupe de symétries, est définie par la relation d'équivalence : $g_1 \sim g_2$ si et seulement si $\exists g$ tel que $T^{(k)}(g)T^{(k)}(g_1)T^{(k)-1}(g) = T^{(k)}(g_2)$ (une classe est l'ensemble des éléments reliés par la relation d'équivalence).

- On a le résultat suivant : Le nombre de classes = le nombre de représentations = d .
- Dans la représentation irréductible trouvée à l'exemple précédent, on trouve 4 classes, notées C_1, C_2, C_3 et C_4 , et on notera N_l le nombre de symétries dans la classe l :

$$\begin{aligned} C_1 &= \{I\} & N_1 &= 1, \\ C_2 &= \{K, J^2KJ, JKJ^2\} & N_2 &= 3, \\ C_3 &= \{J, KJ, JK, J^2KJ^2\} & N_3 &= 4, \\ C_4 &= \{J^2, KJ^2, J^2K, JKJ\} & N_4 &= 4, \end{aligned}$$

il existe donc $d = 4$ représentations irréductibles, que nous allons déterminer par la suite (on en connaît déjà une, ou plutôt deux, en comptant la représentation triviale).

β Définition d'un caractère

On définit le caractère $\chi^{(k)}(C_l)$ d'une classe dans la représentation $\Gamma^{(k)}(\mathcal{T})$ comme la trace d'une matrice quelconque de cette classe.

γ Premières propriétés

- On a la propriété suivante : les vecteurs

$$\begin{pmatrix} \chi^{(1)}(C_1) \\ \chi^{(2)}(C_1) \\ \vdots \\ \chi^{(d)}(C_1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi^{(1)}(C_2) \\ \chi^{(2)}(C_2) \\ \vdots \\ \chi^{(d)}(C_2) \end{pmatrix} \cdots \begin{pmatrix} \chi^{(1)}(C_d) \\ \chi^{(2)}(C_d) \\ \vdots \\ \chi^{(d)}(C_d) \end{pmatrix}$$

sont orthogonaux, au sens hermitien, et leur norme vaut h/N_l .

ii. On a une propriété duale de la précédente : les vecteurs

$$\begin{pmatrix} \chi^{(1)}(C_1)\sqrt{N_1} \\ \chi^{(1)}(C_2)\sqrt{N_2} \\ \vdots \\ \chi^{(1)}(C_d)\sqrt{N_d} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi^{(2)}(C_1)\sqrt{N_1} \\ \chi^{(2)}(C_2)\sqrt{N_2} \\ \vdots \\ \chi^{(2)}(C_d)\sqrt{N_d} \end{pmatrix} \cdots \begin{pmatrix} \chi^{(d)}(C_1)\sqrt{N_1} \\ \chi^{(d)}(C_2)\sqrt{N_2} \\ \vdots \\ \chi^{(d)}(C_d)\sqrt{N_d} \end{pmatrix}$$

sont orthogonaux, au sens hermitien, et leur norme vaut h .

iii. Une conséquence de cette dernière propriété, quand on applique l'orthogonalité à 1 et k , en notant que les caractères de la représentation $\Gamma^{(1)}$ valent $\chi^{(1)} = 1$, est

$$\sum_l N_l \chi^{(k)}(C_l) = 0 \quad \forall k \neq 1 .$$

iv. Je vais donner une ultime propriété, qui sera utile par la suite. Définissons tout d'abord le produit de deux classes, $C_i.C_j = \{T^{(k)}(g_i)T^{(k)}(g_j) \in C_i \times C_j\}$ comme l'ensemble des produits des éléments de chaque classe. Un produit de deux classes est a priori l'union de différentes classes, certaines pouvant apparaître plusieurs fois dans cette décomposition ; on écrit cette décomposition

$$C_i.C_j = p_{ij}^1 C_1 + p_{ij}^2 C_2 + \cdots + p_{ij}^d C_d ,$$

où p_{ij}^l peut être nul et est égal au nombre de fois que la classe C_l intervient dans la décomposition de $C_i.C_j$.

δ Exemple

Donnons l'ensemble des produits de classes, que l'on peut former dans notre exemple :

$$C_1.C_1 = C_1 \quad ([1].[1] = [1] = 1) , \quad C_1.C_l = C_l.C_1 = C_l \quad ([1].[N_l] = [N_l] = N_l) ,$$

$$C_2.C_3 = C_3.C_2 = 3C_3 \quad C_2.C_4 = C_4.C_2 = 3C_4 \quad ([3].[4] = 3[4] = 12) ,$$

$$C_2.C_2 = 3C_1 + 2C_2 \quad ([3].[3] = 3[1] + 2[3] = 9) , \quad C_3.C_3 = 4C_4 \quad C_4.C_4 = 4C_3 \quad ([4].[4] = 4[4]) ,$$

$$C_3.C_4 = C_4.C_3 = 4C_1 + 4C_2 \quad ([4].[4] = 4[1] + 4[3] = 16) ,$$

où j'ai vérifié entre parenthèses que l'on retrouve les bons cardinaux, le cardinal d'une classe simple étant noté entre crochets.

ε Formule fondamentale

On peut énoncer maintenant la dernière propriété : les lois de produits se transposent sur les objets $\alpha_l = N_l \chi^{(k)}(C_l)$, pour toute représentation $\Gamma^{(k)}(\mathcal{T})$, autrement dit,

$$\alpha_i.\alpha_j = \sum_{l=1}^d p_{ij}^l \alpha_l .$$

— Dans notre exemple $\mathcal{T}(\mathcal{K}, \mathcal{J})$, on trouve donc, entre autres,

$$3\chi^{(k)}(C_2).4\chi^{(k)}(C_3) = 12\chi^{(k)}(C_3) \quad \cdots \quad 9\chi^{(k)}(C_2)\chi^{(k)}(C_2) = 3\chi^{(k)}(C_1) + 6\chi^{(k)}(C_2)$$

$$16\chi^{(k)}(C_3)\chi^{(k)}(C_4) = 4\chi^{(k)}(C_1) + 12\chi^{(k)}(C_2) \quad \cdots$$

et ainsi de suite.

ζ Applications

Grâce à toutes ces règles, on peut finalement calculer la matrice complète des caractères, dans $\mathcal{T}(\mathcal{K}, \mathcal{J})$, qui vaut

$$\left(\chi^{(k)}(c_l)\right)_{kl} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & j & j^2 \\ 1 & 1 & j^2 & j \\ 3 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

avec $j = e^{2\pi i/3}$. La première ligne de 1 provient de la représentation triviale $\Gamma^{(1)}(\mathcal{T}(\mathcal{K}, \mathcal{J}))$, et se retrouve pour tous les groupes de symétries.

À l'aide des caractères, on peut facilement remonter à l'ensemble des représentations irréductibles d'un groupe de symétries. Dans chaque cas, on ne donne que les générateurs du groupe.

- Les représentations irréductibles du groupe $\mathcal{T}(\mathcal{K})$ engendré par \mathcal{K} sont $\Gamma^{(1)}$, avec $K^{(1)} = I$ ($l_1 = 1$), et $\Gamma^{(2)}$, avec $K^{(2)} = -I$ ($l_2 = 1$) (dans les deux cas $I = I_1$ est la matrice identité).
- Les représentations irréductibles du groupe $\mathcal{T}(\mathcal{J})$ engendré par \mathcal{J} sont $\Gamma^{(1)}$, avec $J^{(1)} = I$ ($l_1 = 1$), $\Gamma^{(2)}$, avec $J^{(2)} = (j)$ ($l_2 = 1$), et $\Gamma^{(3)}$, avec $J^{(3)} = (j^2)$ ($l_3 = 1$).
- Finalement, les représentations irréductibles du groupe $\mathcal{T}(\mathcal{K}, \mathcal{J})$ sont $\Gamma^{(1)}$, avec $K^{(1)} = J^{(1)} = I$ ($l_1 = 1$), $\Gamma^{(2)}$, avec $K^{(2)} = I$ et $J^{(2)} = (j)$ ($l_2 = 1$), $\Gamma^{(3)}$, avec $K^{(3)} = I$ et $J^{(3)} = (j^2)$ ($l_2 = 1$) et $\Gamma^{(4)}$, où les matrices $K^{(4)}$ et $J^{(4)}$ sont les matrices 3×3 donnée à la section précédente (donc $l_4 = 3$).

Pour établir ces résultats, il faut remarquer que, sachant à l'avance que $l_4 = 3$ et que $\sum_{k=1}^4 (l_k)^2 = 12$, on trouve $l_1 = l_2 = l_3 = 1$; donc les matrices des représentations $\Gamma^{(1)}$, $\Gamma^{(2)}$ et $\Gamma^{(3)}$ coïncident avec leur trace.

Les notations $\Gamma^{(1)}$, $\Gamma^{(2)}$, etc., ne recouvrent pas a priori les mêmes représentations, selon les groupes. Toutefois, par convention, $\Gamma^{(1)}$ désigne toujours la représentation triviale (où toutes les symétries sont représentées par I). Le fait que les représentations du sous-groupe $\mathcal{T}(\mathcal{J})$ recouvrent celles du groupe $\mathcal{T}(\mathcal{K}, \mathcal{J})$, et que celles du sous-groupe $\mathcal{T}(\mathcal{K})$ pas, ne provient d'aucune règle générale et procède de ce cas particulier.

d Lemme de Schurr et Wigner

α Lemme (première version)

Soit une représentation irréductible $\Gamma^{(k)}$ de \mathcal{T} (fini); soit un opérateur H , défini dans cette représentation, invariant par **toutes** les symétries du groupe, $[H, T^{(k)}(g_i)] = 0 \forall g_i \in \mathcal{T}$. Alors on a

$$H = cI,$$

où c est une constante complexe et I est l'identité dans l'espace de la représentation $\Gamma^{(k)}(\mathcal{T})$.

Démonstration

- Soit $|u\rangle$ un vecteur quelconque de cet espace, soit $|v\rangle = H|u\rangle$, montrons dans un premier temps que $|v\rangle$ est proportionnel à $|u\rangle$.
Soit $S = |u\rangle\langle u|$, d'après le **b**, S est décomposable sur les représentations $T^{(k)}(g_i)$ des symétries, autrement dit, il existe λ_i tel que

$$S = \sum_i \lambda_i T^{(k)}(g_i)$$

(on ne peut pas préciser $i \in \{1, \dots, h\}$, car les $T^{(k)}(g_i)$ sont générateurs mais ne forment pas une base a priori), d'où on tire $[H, S] = 0$, soit

$$\begin{aligned}
HS|u\rangle &= SH|u\rangle \\
\underbrace{H|u\rangle}_{|v\rangle} \langle u|u\rangle &= |u\rangle \langle u| \underbrace{H|u\rangle}_{|v\rangle} \\
|v\rangle &= \frac{\langle u|v\rangle}{\langle u|u\rangle} |u\rangle.
\end{aligned}$$

— Il reste à vérifier que la constante ne dépend pas de $|u\rangle$, ce qui prouvera que H est une homothétie. On cherche donc à prouver que

$$\frac{\langle u|H|u\rangle}{\langle u|u\rangle} = \frac{\langle v|H|v\rangle}{\langle v|v\rangle} \quad \forall |u\rangle, |v\rangle$$

$$\begin{aligned}
&\iff \langle v|v\rangle \langle u|H|u\rangle - \langle v|H|v\rangle \langle u|u\rangle = 0 \\
&\iff \langle v \left(|v\rangle \langle u|H - H|v\rangle \langle u| \right) |u\rangle = 0;
\end{aligned}$$

or $[|v\rangle \langle u|, H] = 0$ par le même argument que $[S, H] = 0$. CQFD.

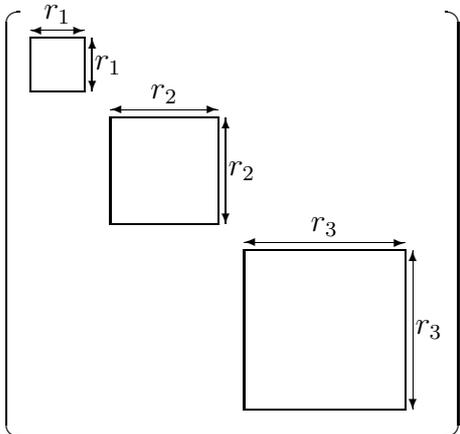
β Lemme (deuxième version)

Soit T' la projection du groupe \mathcal{T} sur une représentation non irréductible; on peut donc la décomposer en blocs irréductibles, comme on l'a fait dans le cas général, avec maintenant $d' \leq d$ blocs, et $\sum_{k=1}^{d'} (l_k)^2 = h'$ où $h' = \#T' \leq h$ ($\#$ désigne le cardinal). Deux situations peuvent se présenter : soit, chaque représentation irréductible $\Gamma^{(k)}(\mathcal{T})$ ne se trouve qu'en un exemplaire dans cette décomposition, soit elle est dupliquée r_k fois.

Soit H un opérateur commutant avec tous les opérateurs de symétrie de T' , si l'on est dans la première situation, H est diagonal et de la forme

$$\begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & \\ 0 & \lambda_2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ \cdots & \cdots & 0 & \lambda_{d'} \end{pmatrix}.$$

Si on se trouve, au contraire, dans la seconde situation, H n'est que diagonal par blocs,



chaque bloc r_i correspond à une représentation irréductible $\Gamma^{(k_i)}(\mathcal{T})$. Dans un bloc r_i , on peut choisir la base de telle sorte que H s'écrive

$$\begin{pmatrix} a & & b & & \\ & \ddots & & \ddots & \\ c & & d & & \\ & \ddots & & \ddots & \end{pmatrix},$$

où les vides indiquent des zéros. (On retrouve le résultat du lemme première version).

γ Exemples

- i. Soit H invariant par \mathcal{K} ; on a vu que le groupe de symétries $\mathcal{T}(\mathcal{K})$ admet deux représentations $\Gamma^{(1)}$ et $\Gamma^{(2)}$. Plus précisément, on trouve $r_1 = 2$, $k_1 = 2$ et $r_2 = 1$, $k_2 = 1$, d'où, en appliquant le résultat précédent, H s'écrit

$$\begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} .$$

- ii. Soit H invariant par \mathcal{J} . ; on a vu que le groupe de symétries $\mathcal{T}(\mathcal{J})$ admet trois représentations $\Gamma^{(1)}$, $\Gamma^{(2)}$ et $\Gamma^{(3)}$, donc ici $r_1 = r_2 = r_3 = 1$, on se trouve dans la première situation, et H est diagonale dans la base propre de J (la base selon laquelle \mathcal{J} est représentée par blocs, chaque bloc correspondant à une représentation irréductible, n'est pas la base canonique) que l'on peut choisir telle que $k_1 = 1$, $k_2 = 2$, $k_3 = 3$, soit

$$J' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & j & 0 \\ 0 & 0 & j^2 \end{pmatrix}$$

(c'est donc une représentation de \mathcal{J}).

- iii. Soit, à 3 dimensions, les translations selon l'axe des x , $T(x_o) : f(\mathbf{r}) \mapsto f(\mathbf{r} - x_o \mathbf{i})$; cette représentation est irréductible. Soit H commutant avec toutes ces translations, H est $\propto \mathbb{I}_x$ selon x , autrement dit,

$$\langle xyz | H | x' y' z' \rangle \propto \delta(x - x') f(y, z, y', z') ,$$

d'où, plus simplement, H ne dépend pas de x .

2 Représentation dans l'espace des états

Quoique les développements suivants soient en continuité avec ceux qui précèdent, je les regroupe dans cette section, ce qui indique simplement un changement de point de vue.

a Action du groupe de symétries

Soit un groupe de symétries \mathcal{T} fini et $\{g\}$ ses éléments ; soit \mathcal{E} l'espace de Hilbert dans lequel sont définis les états. On suppose qu'il est de dimension fini ; soit $\{|\varphi_i\rangle\}_{i=1..M}$ une base orthonormée, on représente les opérateurs O par la matrice $M \times M$ définie par $O_{ij} = \langle \varphi_i | O | \varphi_j \rangle$. En particulier, les symétries sont représentées par les matrices $T(g)$ d'après la loi

$$g : O \mapsto O' = T(g) O T^{-1}(g) .$$

On impose la condition de compatibilité suivante : \mathcal{T} conserve le produit scalaire (hermitien) dans \mathcal{E} . Soient $|\phi\rangle$ et $|\chi\rangle$ deux états, soient $|\phi'\rangle$ et $|\chi'\rangle$ leurs images sous l'action d'une symétrie g de \mathcal{T} ; soit O un opérateur et O' son image sous l'action de g . On veut

$$(\langle \phi | \chi \rangle)' = \langle \phi | \chi \rangle \quad \iff \quad \langle \phi' | \chi' \rangle = \langle \phi | \chi \rangle ,$$

mais aussi, de façon plus générale,

$$\langle \phi' | O' | \chi' \rangle = \langle \phi | O | \chi \rangle ;$$

de la deuxième équation, on tire $|\phi'\rangle = T(g)|\phi\rangle$ (et $|\chi'\rangle = T(g)|\chi\rangle$), puis, si on substitue dans la première, on (re)trouve $T(g)T^\dagger(g) = I \iff T^{-1}(g) = T^\dagger(g)$. Plus précisément, on a, grâce à la relation de fermeture, $O'_{ij} = T_i^k O_{kl} T^{\dagger l}_j$ et $\phi'_i \equiv \langle \varphi_i | \phi' \rangle = T_i^k \phi_k$ où l'on somme selon les conventions d'Einstein (on remarque que la matrice représentant une symétrie a un indice covariant et un indice contravariant, les lecteurs intéressés pourront se référer à un cours sur les tenseurs).

b Représentation d'un état

α Construction d'une représentation provisoire

Soit $|\phi\rangle$ un état donné, et un groupe de symétries \mathcal{T} . On note ici g_1, \dots, g_h , les symétries, et on les fait agir séparément sur $|\phi\rangle$. On note $|\phi_1\rangle = T(I)|\phi\rangle = |\phi\rangle$, $|\phi_2\rangle = T(g_2)|\phi\rangle$, \dots , $|\phi_n\rangle = T(g_n)|\phi\rangle$ où j'ai choisi $g_1 = I$ et **on ne garde que les états différents** (mais non nécessairement libres). Comme $\#\mathcal{T} = h$, on a bien sûr $n \leq h$; on vérifie, en fait, que n est un diviseur de h . De plus, $n \leq M$ la dimension de \mathcal{E} (ceci est l'occasion de signaler qu'on peut avoir $h > M$).

Dans la base $(|\phi_1\rangle, \dots, |\phi_n\rangle)$, les g ont des représentations matricielles du type

$$\tilde{T}(g) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},$$

c'est-à-dire avec des 0 et des 1, et un seul 1 par colonne; on appellera cette représentation (non irréductible a priori!) $\tilde{\Gamma}(\mathcal{T})$.

On peut former une base à partir des $|\phi_i\rangle$, notons-la $(|\phi'_1\rangle, \dots, |\phi'_{n'}\rangle)$, avec $n' \leq n$. Les représentations des g sont différentes dans cette dernière base, et ce sont les seules vraiment correctes, comme je vais l'expliquer maintenant sur notre exemple.

β Analyse sur un exemple

— Soit, à 3 dimensions, $|\phi\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$, et le groupe de symétries $\mathcal{T}(\mathcal{K}, \mathcal{J})$ déjà étudié.

On trouve $n = 4$, à savoir

$$|\phi_1\rangle = |\phi\rangle = \mathcal{J}|\phi\rangle = \mathcal{J}^2|\phi\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix},$$

$$|\phi_2\rangle = \mathcal{K}|\phi\rangle = \mathcal{K}\mathcal{J}|\phi\rangle = \mathcal{K}\mathcal{J}^2|\phi\rangle = \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix},$$

$$|\phi_3\rangle = \mathcal{J}\mathcal{K}|\phi\rangle = \mathcal{J}\mathcal{K}\mathcal{J}|\phi\rangle = \mathcal{J}\mathcal{K}\mathcal{J}^2|\phi\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix},$$

$$|\phi_4\rangle = \mathcal{J}^2\mathcal{K}|\phi\rangle = \mathcal{J}^2\mathcal{K}\mathcal{J}|\phi\rangle = \mathcal{J}^2\mathcal{K}\mathcal{J}^2|\phi\rangle = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix},$$

puis, pour s'en tenir aux générateurs du groupe de symétries, dans cette représentation

$$\tilde{J} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \tilde{K} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Attention, la présence de $J^{(4)}$ dans \tilde{J} ne prouve rien, puisque, d'une part, $\Gamma^{(4)}$ ne fait pas partie des représentations irréductibles du groupe $\mathcal{T}(\mathcal{J})$ ce qui nous oblige à considérer \mathcal{K} en même temps, mais d'autre part, on ne retrouve pas $K^{(4)}$ dans le bloc correspondant de \tilde{K} .

— Faisons le changement de 'base', **défini dans** $(|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, |\phi_3\rangle, |\phi_4\rangle)$:

$$|u_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad |u_2\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad |u_3\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad |u_4\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix},$$

alors, dans cette nouvelle base, on trouve

$$\tilde{J} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \tilde{K} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

où l'on distingue les représentations $\Gamma^{(1)}(\mathcal{T}(\mathcal{K}, \mathcal{J}))$ et $\Gamma^{(4)}(\mathcal{T}(\mathcal{K}, \mathcal{J}))$.

— On a presque achevé l'analyse de la représentation $\tilde{\Gamma}(\mathcal{T}(\mathcal{K}, \mathcal{J}))$, puisqu'on vient de prouver qu'elle est décomposable en deux représentations irréductibles. Toutefois, la famille $(|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, |\phi_3\rangle, |\phi_4\rangle)$ n'est pas une base, ce qui oblige à modifier ce résultat : en effet,

dans la base canonique, $|u_1\rangle$ s'écrit tout simplement $|u_1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$, c'est le noyau (la

relation de liaison) des $|\phi_i\rangle$, il suffit de le retirer pour obtenir une représentation non ambiguë de $\tilde{\Gamma}(\mathcal{T}(\mathcal{K}, \mathcal{J}))$. Autrement dit, on a $n' = 3$ et on peut choisir $|\phi'_1\rangle = |u_2\rangle$, $|\phi'_2\rangle = |u_3\rangle$, $|\phi'_3\rangle = |u_4\rangle$.

— Dans la représentation $\tilde{\Gamma}(\mathcal{T}(\mathcal{K}, \mathcal{J}))$ modifiée (je n'introduit pas de nouvelles notations, car c'est la seule représentation correcte, comme je viens de l'expliquer), $\Gamma^{(1)}(\mathcal{T}(\mathcal{K}, \mathcal{J}))$ disparaît et il reste juste $\Gamma^{(4)}(\mathcal{T}(\mathcal{K}, \mathcal{J}))$. Ceci montre, en passant, que, dans la représentation d'une symétrie sur un état, $\Gamma^{(1)}$ n'est pas toujours présent dans la décomposition en représentations irréductibles.

— La première représentation est formellement correcte, mais elle contient des représentations inutiles ou redondantes, quand on la décompose en représentations irréductibles. Elle fournit une méthode pour construire la représentation $\tilde{\Gamma}$.

γ Formulation générale

Dans le cas général, la représentation $\tilde{\Gamma}(\mathcal{T})$ n'est pas irréductible. On peut énoncer le résultat général suivant. Soit $|\phi\rangle$ un état, il existe une famille $(|\phi_1\rangle = |\phi\rangle, \dots, |\phi_n\rangle)$ et des nombres $s_1, s_2, \dots, s_{d'}$, tels que

$$\sum_i s_i = M \quad \text{et} \quad \forall \alpha \quad |\phi_\alpha\rangle = \sum_{i=1}^{d'} |\phi_\alpha^{(k_i)}\rangle,$$

$$\text{où, } \forall i \quad |\phi_\alpha^{(k_i)}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \boxed{} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \in \Gamma^{(k_i)}, \quad \begin{array}{l} \text{la boîte est de taille } s_i, \\ \text{l'ensemble des boîtes } s_1 \cdots s_M \\ \text{forment une partition de } E, \end{array}$$

et, soient $D^{(k_i)}(g)$ les matrices représentant les $T^{(k_i)}(g)$, l'action d'une symétrie g sur l'état $|\phi_\alpha\rangle$ peut s'écrire

$$T(g)|\phi_\alpha\rangle = \sum_{\beta=1}^n \sum_{i=1}^{d'} D_{\beta\alpha}^{(k_i)}(g) |\phi_\beta^{(k_i)}\rangle. \quad (\text{II.1})$$

δ Exemples

Dans l'exemple du β , il n'y a donc pas de somme sur i . Ce n'est pas toujours le cas, comme le prouvent les exemples suivants :

- i. Soit $|\phi\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$, la représentation $\tilde{\Gamma}(\mathcal{T}(\mathcal{J}))$ associée est tout simplement $\Gamma^{(1)}(\mathcal{T}(\mathcal{J}))$, puisque $|\phi\rangle$ est invariant par \mathcal{J} .
- ii. Soit $|\phi\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \mathbf{i}$, on a donc $|\phi_1\rangle = \mathbf{i}$ et $|\phi_2\rangle = \mathcal{J}|\phi\rangle = \mathbf{j}$ et $|\phi_3\rangle = \mathcal{J}^2|\phi\rangle = \mathbf{k}$, d'où

$$\tilde{J} = J = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix};$$

il existe une base sur laquelle

$$\tilde{J} = J' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & j & 0 \\ 0 & 0 & j^2 \end{pmatrix}$$

et finalement, on peut écrire $\tilde{\Gamma}(\mathcal{T}(\mathcal{J})) = \Gamma^{(1)}(\mathcal{T}(\mathcal{J})) + \Gamma^{(2)}(\mathcal{T}(\mathcal{J})) + \Gamma^{(3)}(\mathcal{T}(\mathcal{J}))$ (rappel : le + est l'écriture traditionnelle d'une décomposition en représentations irréductibles).

- iii. Soit $|\phi\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ j \\ j^2 \end{pmatrix}$, on a $\mathcal{J}|\phi\rangle = j|\phi\rangle$ donc $d' = 1$ et $\tilde{J} = (j)$ dans cette représentation unique, ce qui indique $\tilde{\Gamma}(\mathcal{T}(\mathcal{J})) = \Gamma^{(2)}(\mathcal{T}(\mathcal{J}))$.
- iv. Soit $|\phi\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ j^2 \\ j \end{pmatrix}$, on a $\mathcal{J}|\phi\rangle = j^2|\phi\rangle$ donc $d' = 1$ et $\tilde{J} = (j^2)$ dans cette représentation unique, ce qui indique $\tilde{\Gamma}(\mathcal{T}(\mathcal{J})) = \Gamma^{(3)}(\mathcal{T}(\mathcal{J}))$.
- v. Soit $|\phi\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$, on a donc $|\phi_1\rangle = |\phi\rangle$, $|\phi_2\rangle = \mathcal{J}|\phi\rangle = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ et $|\phi_3\rangle = \mathcal{J}^2|\phi\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$ dans cette base ; on trouve encore $\tilde{J} = J$, mais, cette fois-ci, si on détaille le changement

de base qui permet de diagonaliser la représentation $\tilde{J} = J'$,

$$\begin{aligned} |u_1\rangle &= |\phi_1\rangle + |\phi_2\rangle + |\phi_3\rangle \\ |u_2\rangle &= |\phi_1\rangle + j|\phi_2\rangle + j^2|\phi_3\rangle \\ |u_3\rangle &= |\phi_1\rangle + j^2|\phi_2\rangle + j|\phi_3\rangle, \end{aligned}$$

on trouve, comme au β , que $|u_1\rangle = 0$, et la représentation finale, sur la base $(|u_2\rangle, |u_3\rangle)$, donne $\tilde{\Gamma}(\mathcal{T}(\mathcal{J})) = \Gamma^{(2)}(\mathcal{T}(\mathcal{J})) + \Gamma^{(3)}(\mathcal{T}(\mathcal{J}))$. J'ai donné cet exemple qui ressemble formellement, au départ, à l'exemple ii, pour mettre l'accent sur les pièges, qui sont nombreux dans ces calculs.

vi. En guise d'exercice, demandez-vous pourquoi il n'y a aucun exemple de calcul de $\tilde{\Gamma}(\mathcal{T}(\mathcal{K}, \mathcal{J}))$?

c Groupe de Schrödinger

Soit \mathcal{H} un Hamiltonien, et \mathcal{T} un groupe de symétries laissant \mathcal{H} invariant. Soit $g \in \mathcal{T}$, on a, soit $|\phi\rangle \in \mathcal{E}$, de valeur propre E ,

$$T(g)\mathcal{H}|\phi\rangle = T(g)E|\phi\rangle = E T(g)|\phi\rangle = \mathcal{H}(T(g)|\phi\rangle),$$

donc $T(g)|\phi\rangle \in \mathcal{E}_E$ le sous-espace propre associé à E .

Ceci prouve que les sous-espaces propres sont invariants par \mathcal{T} , ce que l'on note $\mathcal{T}(\mathcal{E}_E) \subset \mathcal{E}_E$.

Le groupe de Schrödinger est le plus grand groupe \mathcal{T} laissant \mathcal{H} invariant. Le sous-espace engendré par $|\phi_1\rangle, \dots, |\phi_n\rangle$ (définis au **b**) est maximal pour ce groupe.

On dit que les dégénérescences d'une valeur propre sont non accidentelles si

- $\exists |\phi\rangle \in \mathcal{E}_E$ tel que $|\phi_1\rangle, \dots, |\phi_n\rangle$ engendrent \mathcal{E}_E .
- La représentation de $|\phi'_1\rangle, \dots, |\phi'_n\rangle$ est irréductible.

Cet énoncé ne correspond pas exactement à ce que l'on trouve dans la littérature, pourtant, ces deux conditions sont indispensables, selon moi, pour définir précisément la dégénérescence non accidentelle.

Si ces conditions sont remplies, il n'y a plus de somme sur i , dans la formule (II.1), qui devient très commode à utiliser, et on a, de plus, $\mathcal{T}(\mathcal{E}_E) = \mathcal{E}_E$.

Une conjecture prévoit que tous les Hamiltoniens fondamentaux possèdent des valeurs propres non accidentellement dégénérées. Il faut reconnaître, en tout cas, que cela a permis de découvrir des symétries cachées, qui expliquent les dégénérescences du spectre de l'atome d'hydrogène (seule la dégénérescence à moment L fixé est non accidentelle, selon les symétries courantes).

d Action du groupe de symétries sur un opérateur

On peut généraliser la formule (II.1) pour les opérateurs : soit O un opérateur, on définit $O_1 = O$ et $O_\alpha = T(g_\alpha)OT(g_\alpha)^{-1}$ les images successives différentes de O par les différentes symétries g_α de \mathcal{T} . Alors, il existe une base telle que, $\forall \alpha O_\alpha = \sum_i O_\alpha^{(k_i)}$ et alors,

$$\forall g \in \mathcal{T} \quad T(g)O_\alpha T^{-1}(g) = \sum_{\beta i} D_{\beta\alpha}^{(k_i)}(g)O_\beta^{(k_i)}, \quad (\text{II.2})$$

où il faut comprendre les indices comme dans la formule (II.1) et on a appliqué l'avance les résultats du **3bβ** (autrement, on obtient une écriture comme celle donnée dans la démonstration de l'équation (II.3) ci-après).

3 Orthogonalité. Règles de sélection

Nous voici arrivés à des applications plus concrètes de la théorie des groupes de symétries. De nombreux résultats importants vont être dérivés grâce aux symétries.

a Orthogonalité

α Résultat préalable

Soit $\Gamma^{(k)}$ et $\Gamma^{(l)}$ deux représentations différentes (non équivalentes) d'un groupe de symétries \mathcal{T} , on a :

$$\sum_{g \in \mathcal{T}} \overline{D_{\alpha\beta}^{(k)}(g)} D_{\alpha'\beta'}^{(l)}(g) = 0 \quad \forall (\alpha, \beta, \alpha', \beta'). \quad (\text{II.3})$$

- La conjugaison, dans cette formule, n'est pas obligatoire. En effet, le groupe conjugué associé aux matrices $\overline{D^{(k)}}$ est équivalent au groupe $D^{(k)}$, ce qui prouve qu'il existe une matrice P telle que $\overline{D^{(k)}} = PD^{(k)}P^{-1}$ (voir Petrachène & Trifonov). On l'utilisera plus souvent, par la suite, sans la conjugaison, qui rend cependant la démonstration suivante plus facile.
- Voici une esquisse rapide de démonstration : soit un opérateur agissant dans l'espace abstrait dans lequel est défini la décomposition en représentations irréductibles de \mathcal{T} , on peut arbitrairement le choisir, dans la base où sont définis les blocs $l_i \times l_i$, de la forme

$$\begin{pmatrix} A_1 & & & \\ & A_2 & & \\ & & A_3 & \\ & & & M \quad \dots \end{pmatrix},$$

où les vides sont des zéros, A_i des blocs $l_i \times l_i$ et M un bloc rectangle $l_k \times l_l$ choisi et placé arbitrairement.

D'après une généralisation de l'équation (II.2), M se transforme sous l'action d'une symétrie g en $M'_{\alpha\beta}(g) = M_{\alpha'\beta'} D_{\alpha\alpha'}^{(l)}(g) D_{\beta'\beta}^{(k)\dagger}(g)$ où la somme est implicite.

Si M était invariant par \mathcal{T} , il serait nul, d'après le lemme de Schurr-Wigner. Or, on montre que $\sum_g M'(g)$ est invariant, donc, il est nul. En utilisant le fait que M peut être choisi arbitrairement, on en déduit l'équation (II.3).

β États orthogonaux

Soient deux états $|\phi\rangle$ et $|\chi\rangle$, ils se transforment sous l'action d'une symétrie g grâce à la formule (II.1),

$$\begin{aligned} T(g)|\phi_\alpha\rangle &= \sum_{\beta i} D_{\beta\alpha}^{(k_i)}(g) |\phi_\beta^{(k_i)}\rangle \\ T(g)|\chi_\alpha\rangle &= \sum_{\beta j} D_{\beta\alpha}^{(l_j)}(g) |\chi_\beta^{(l_j)}\rangle, \end{aligned}$$

où k_i et l_j permettent de distinguer la décomposition des $\tilde{\Gamma}$ respectifs, et j'ai omis le détail des sommations.

Comme \mathcal{T} est compatible avec le produit scalaire, on peut écrire

$$\begin{aligned}
\langle \chi | \phi \rangle &= \langle \chi | T^\dagger(g) T(g) | \phi \rangle \\
&= \sum_{\substack{\beta\beta' \\ i j}} \overline{D_{\beta 1}^{(l_j)}(g)} D_{\beta' 1}^{(k_i)}(g) \langle \chi_\beta^{(l_j)} | \phi_{\beta'}^{(k_i)} \rangle, \quad \text{on peut moyenner sur les } g, \\
&= \frac{1}{h} \sum_{\substack{g \beta\beta' \\ i j}} \overline{D_{\beta 1}^{(l_j)}(g)} D_{\beta' 1}^{(k_i)}(g) \langle \chi_\beta^{(l_j)} | \phi_{\beta'}^{(k_i)} \rangle \\
&= \frac{1}{h} \sum_{\substack{\beta\beta' \\ i j}} \underbrace{\langle \chi_\beta^{(l_j)} | \phi_{\beta'}^{(k_i)} \rangle}_{\substack{\text{non défini pour } k_i \neq l_j \\ \text{peut être nul quand } k_i = l_j}} \underbrace{\left(\sum_g \overline{D_{\beta 1}^{(l_j)}(g)} D_{\beta' 1}^{(k_i)}(g) \right)}_{= 0 \text{ dès que } k_i \neq l_j} \\
&= \begin{cases} 0 & \text{si } \{k_i\} \cap \{l_j\} = \emptyset, \\ \text{une somme dans les sous-espaces } k_i = l_j & \text{sinon,} \end{cases}
\end{aligned}$$

les 1 dans les matrices $D(g)$ proviennent de ce qu'on a utilisé la formule (II.1) pour $\alpha = 1$ ($|\phi_1\rangle = |\phi\rangle$).

On prouve ainsi que le produit scalaire est nul dès que les symétries des états sont différentes, sans connaître les états. Il peut s'annuler dans des cas moins simples, mais il faut étudier alors les états en détail, ce qui ne relève plus de la simple application des symétries.

S'il n'y a pas de dégénérescences accidentelles, alors, on peut oublier les indices i et j , le produit scalaire est nul dès que $k \neq l$ (dès que les états n'ont pas la même symétrie).

b Produit de groupe de représentation

Il s'agit ici de généraliser le résultat précédent.

α Résultat préalable

Une propriété analogue à la formule (II.3) est

$$\forall k \neq 1 \quad \sum_{g \in \mathcal{T}} D^{(k)}(g) = 0. \quad (\text{II.4})$$

Cette formule généralise celle-ci $\sum_l N_l \chi^{(k)}(C_l) = 0$, qu'on peut encore écrire $\sum_g \chi^{(k)}(g C_1) = 0$. Sans en donner une démonstration explicite, nous allons justifier cette généralisation par le § suivant.

β Produit de groupes de représentation

On définit le produit tensoriel de groupes de représentation $\Gamma^{(k)}(\mathcal{T}) \times \Gamma^{(l)}(\mathcal{T})$ par le produit des matrices de représentation $D_{\alpha\beta}^{(k)}(g) D_{\gamma\delta}^{(l)}(g)$. Cette structure transporte encore les propriétés du groupe de symétries, c'est une représentation, que l'on peut décomposer en représentations irréductibles du groupe \mathcal{T} . Cela généralise le produit de classes et on obtient des formules du genre

$$\Gamma^{(5)} \times \Gamma^{(8)} = \Gamma^{(6)} + \Gamma^{(7)} + 2\Gamma^{(8)},$$

(j'ai pris cette formule sur un exemple réel, mais, étant que l'on ne connaît pas \mathcal{T} , cette écriture est dénuée de sens, je ne la donne qu'à titre d'illustration).

γ Exemples

- Soit $|u^{(k)}\rangle$ un vecteur se transformant selon $\Gamma^{(k)}$ (autrement dit, sa représentation $\tilde{\Gamma} = \Gamma^{(k)}$) et $|v^{(l)}\rangle$ un autre vecteur se transformant selon $\Gamma^{(l)}$. Alors, l'opérateur (projectif) $|u^{(k)}\rangle\langle v^{(l)}|$ se transforme selon $\Gamma^{(k)} \times \Gamma^{(l)}$.
- Plus concrètement : soit $S^{(\frac{1}{2})}$ la représentation de spin 1/2 et $S^{(0)}$ ou $S^{(1)}$ celles des spins 0 ou 1. Alors, la formule d'addition de moments, établie grâce à l'algèbre de Lie, s'écrit :

$$S^{(\frac{1}{2})} \times S^{(\frac{1}{2})} = S^{(0)} + S^{(1)} .$$

δ Application

On peut redémontrer la formule (II.3) : on applique, dans le terme de gauche, la décomposition

$$\Gamma^{(k)} \times \Gamma^{(l)} = \sum_{p \in \Lambda} \lambda_p \Gamma^{(p)}$$

et il reste à prouver $1 \notin \Lambda$, puis à appliquer la formule (II.4) précédente.

Vérifions que $\Gamma^{(k)} \times \Gamma^{(l)}$ contient $\Gamma^{(1)}$ si et seulement si $k = l$. Par l'absurde, il vient immédiatement, si c'est faux, que les conclusions du **a** sont également fausses. CQFD.

ε Généralisation

Cette approche par produit de représentations se généralise facilement. On peut décomposer un produit de trois représentations $\Gamma^{(k)} \times \Gamma^{(l)} \times \Gamma^{(p)}$ ou plus ; on en déduit que

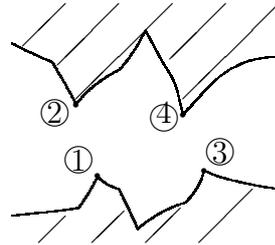
$$\sum_{g \in \mathcal{T}} D_{\alpha\beta}^{(k)}(g) D_{\gamma\delta}^{(l)}(g) D_{\mu\nu}^{(p)}(g) = 0$$

dès que $\Gamma^{(1)} \notin$ la décomposition en représentations irréductibles de ce produit.

Il n'y a pas de méthode générale de calcul de la décomposition en représentations irréductibles, sauf pour le groupe des rotations (étudié plus loin) mais, pour les groupes finis ponctuels, les plus fréquents, de nombreuses tables se trouvent dans la littérature.

c Règles de sélection

Soit un Hamiltonien \mathcal{H}_o possédant une structure avec une bande interdite ; on imagine que les bandes ne sont pas plates, quand on regarde la structure dans l'espace réciproque, et possèdent des points remarquables :



Les interactions interbandes sont créées par un potentiel V que l'on ajoute au Hamiltonien de base, et on traite $\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + V$ en perturbation. On suppose que les transitions possibles ont lieu entre les quatre points remarquables ①, ..., ④ de l'espace des phases. Soient $|\phi\rangle$ l'état non perturbé correspondant au point ①, $|\psi\rangle$ celui correspondant à ②, $|\Theta\rangle$ celui correspondant à ③ et $|\chi\rangle$ celui correspondant à ④, la règle d'or de Fermi implique que les probabilités de transition entre ces états sont proportionnelles au module carré de $\langle\phi|V|\chi\rangle$, $\langle\phi|V|\Theta\rangle$, etc.

Soit \mathcal{T} un groupe de symétries laissant \mathcal{H}_o invariant (le plus grand groupe possible est le groupe de Schrödinger), on cherche les règles de sélection de ces probabilités de transition, autrement dit, les conditions de leur annulation par symétrie.

α Remarques préalables

Les espaces propres associés aux énergies E_i non perturbées des états $|\phi\rangle \cdot \cdot |\chi\rangle$ sont stables par \mathcal{T} et on peut décomposer la représentation dans ces espaces propres, $\tilde{\Gamma}$, en représentations irréductibles $\tilde{\Gamma} = \bigoplus_{k_i} \Gamma^{(k_i)}$ (ou même $\tilde{\Gamma} = \Gamma^{(k_i)}$ s'il n'existe pas de dégénérescence accidentelle). Dans tout ce qui suit, l'indice $i = 1, \dots, 4$ n'est jamais sommé et sert seulement de marqueur.

On peut également appliquer la formule (II.4) à l'opérateur V , et poser $\bigoplus_{k_\mu} \Gamma^{(k_\mu)}$ la décomposition en représentations irréductibles de ses symétries (de façon analogue aux états, l'indice μ n'est pas sommé et sert de marqueur).

β Calcul des probabilités de transition

Les termes $\langle \phi|V|\chi\rangle, \dots$, doivent être invariants par symétrie. Par ailleurs, ils varient selon une loi du type (II.1) mais avec le produit $\overline{D^{(k_i)}}(g)D^{(k_\mu)}(g)D^{(k_j)}(g)$; on a, pour le premier terme,

$$\langle \phi|V|\chi\rangle = \left(\langle \phi|V|\chi\rangle \right)' = \sum_{k_1 k_\mu k_4} \sum_{\alpha\beta\gamma} \overline{D_{\alpha 1}^{(k_1)}}(g) D_{\beta 1}^{(k_\mu)}(g) D_{\gamma 1}^{(k_4)}(g) \langle \phi_\alpha^{(k_1)} | V_\beta^{(k_\mu)} | \chi_\gamma^{(k_4)} \rangle .$$

On peut moyenner sur tous les $g \in \mathcal{T}$, dans les probabilités de transitions il apparaît

$$\sum_{g \in \mathcal{T}} \overline{D^{(k_i)}}(g) D^{(k_\mu)}(g) D^{(k_j)}(g) .$$

γ Condition d'annulation

Une condition suffisante pour que la probabilité s'annule est donc que cette dernière expression s'annule. Or, cela est vrai si et seulement si la représentation triviale $\Gamma^{(1)}$ n'apparaît pas dans le produit de représentations correspondant.

On étudie donc les produits de groupes de représentation $\Gamma^{(k_i)} \times \Gamma^{(k_\mu)} \times \Gamma^{(k_j)}$. Si $\Gamma^{(1)}$ n'appartient à aucun de ces produits (pour i et j fixé), la transition entre les points \textcircled{i} et \textcircled{j} est bloquée, par la règle de sélection.

δ Discussion des règles de sélection

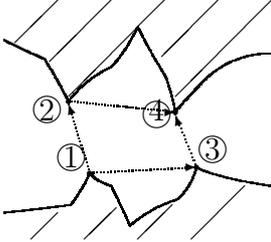
En pratique, les seuls calculs que l'on trouve dans la littérature concernent des cas simples (cf. groupe de Schrödinger) où la symétrie de chaque état est irréductible (autrement dit, il n'y a pas de somme sur les k_1, \dots, k_4).

L'idée physique sous-jacente est que les symétries des états entre lesquels la transition se produit doivent être compatibles. Bien sûr, la symétrie de V joue un rôle; si V est très peu symétrique, sa représentation est 'proche' de $\Gamma^{(1)}$, et on est ramené à l'étude des produits scalaires $\langle \phi|\chi\rangle, \dots$, auquel cas finalement, pour qu'une transition se produise, les symétries $\Gamma^{(k_i)}$ et $\Gamma^{(k_j)}$ doivent être égales; quand V possède une symétrie compliquée, il peut induire, au contraire, des transitions entre états de symétries différentes. Dans ce dernier cas, la 'compatibilité' entre les symétries des états est beaucoup plus difficile à énoncer selon une règle simple.

Même lorsque la transition est autorisée, la décomposition des différents produits $\Gamma^{(k_i)}\Gamma^{(k_\mu)}\Gamma^{(k_j)}$ permet d'indiquer quels (k_i, k_μ, k_j) sont permis et interviennent dans le calcul de la probabilité (il s'agit en fait d'une généralisation du théorème de Wigner-Eckart, lequel ne concerne que le groupe des rotations).

ε Cas plus sophistiqué

Imaginons maintenant, dans une étape ultérieure, que seules les transitions ① → ② et ③ → ④ soient permises. Les états $|\phi\rangle$ et $|\Theta\rangle$ d'une part, $|\psi\rangle$ et $|\chi\rangle$ de l'autre, peuvent cependant transiter entre eux via des interactions intra-bande de type phononique. Pour fixer les idées, supposons que le potentiel d'interaction interbandes $V = \mathbf{e}\mathbf{p}$ est dû au champ dipolaire électrique, et soit V_{phon} le potentiel intra-bande.



Dans ce cas, une transition ① → ④ est permise, selon les deux voies ① → ② → ④ ou ① → ③ → ④, et la probabilité de transition est proportionnelle au module carré de

$$\langle\phi|\mathbf{e}\mathbf{p}|\psi\rangle\langle\psi|V_{\text{phon}}|\chi\rangle + \langle\phi|V_{\text{phon}}|\Theta\rangle\langle\Theta|\mathbf{e}\mathbf{p}|\chi\rangle$$

qui fait intervenir des produits de quatre groupes de représentations! Les calculs précédents se généralisent formellement, mais bien sûr, les extinctions par symétrie seront moins probables, dès lors que V_{phon} a des symétries non triviales.

Par ailleurs, comme on le voit dans la formule, la possibilité d'interférence destructive entre les deux voies n'est pas exclue, mais cette cause d'interdiction de la transition excède largement le contenu de ce cours.

4 Application au groupe des rotations

La très grande majorité des études de symétries s'appuient sur les rotations, et ont connu des développements très importants, dont nous ne donnerons ici que des esquisses.

a Représentation des rotations

Je l'ai déjà cité incidemment : la décomposition en représentations irréductibles du groupe de rotations est

$$\bigoplus_{\substack{j \frac{1}{2} \text{entier} \\ \text{ou entier}}} \Gamma^{(j)},$$

où chaque $\Gamma^{(j)}$ est le groupe de spin j engendré par les opérateurs J^2 (de valeur propre $\hbar^2 j(j+1)$), J^+ , J^- et enfin J_z (de valeurs propres $\hbar m$, $-j \leq m \leq j$ et m variant par valeur entière d'un extrême à l'autre). Ces groupes sont supposés connus. Dans ce groupe, la représentation triviale sera bien sûr notée $\Gamma^{(0)}$ au lieu de la notation utilisée jusqu'ici.

b Angles d'Euler

On rappelle que toute rotation $xyz \rightarrow x''y''z'$ (où les lettres désignent ici les axes) peut se décomposer en

- une rotation d'angle α autour de z , soit $xyz \rightarrow x'y'z$,
- une rotation d'angle β autour de y' , soit $x'y'z \rightarrow x''y''z'$,
- et une rotation d'angle γ autour de z' , soit $x''y''z' \rightarrow x''''y''''z'$.

Les angles (α, β, γ) sont appelés angles d'Euler (on trouvera un dessin très clair dans le Rose, page 50).

c Transformation des harmoniques sphériques

Les harmoniques sphériques Y_l^m se transforment selon la représentation $\Gamma^{(l)}$ du groupe des rotations. Si on interprète Y_l^m comme un état $|\phi\rangle = |\phi_1\rangle$, les états $|\phi_{m'}\rangle$ de la formule (II.1) seront simplement donnés par les $\{Y_l^{m'}, m' = -l, \dots, l\}$.

Plus précisément, soit $\mathcal{T}(\alpha, \beta, \gamma)$ une rotation quelconque, on trouve

$$T(\alpha, \beta, \gamma)Y_l^m(\theta, \varphi) = \sum_{m'=-l}^l D_{m'm}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma)Y_l^{m'}(\theta, \varphi).$$

La matrice de transformation pour le cas $l = 1$ vaut

$$D^{(1)} = \begin{pmatrix} e^{-i\alpha} \left(\frac{1+\cos(\beta)}{2} \right) e^{-i\gamma} & \frac{\sin(\beta)}{\sqrt{2}} e^{-i\gamma} & e^{+i\alpha} \left(\frac{1-\cos(\beta)}{2} \right) e^{-i\gamma} \\ \frac{\sin(\beta)}{\sqrt{2}} e^{-i\alpha} & \cos(\beta) & \frac{\sin(\beta)}{\sqrt{2}} e^{+i\alpha} \\ e^{-i\alpha} \left(\frac{1-\cos(\beta)}{2} \right) e^{+i\gamma} & \frac{\sin(\beta)}{\sqrt{2}} e^{+i\gamma} & e^{+i\alpha} \left(\frac{1+\cos(\beta)}{2} \right) e^{+i\gamma} \end{pmatrix};$$

pour calculer les autres, on considère le produit de groupes $D^{(j_1)}D^{(j_2)}$ qui se décompose en $D^{(j_2-j_1)}, \dots, D^{(j_1+j_2)}$; on crit la formule inverse,

$$D_{mn}^{(j)} = \sum_{m_1 n_1} \langle j_1 j_2 j | m_1 (m - m_1) m \rangle \langle j_1 j_2 j | n_1 (n - n_1) n \rangle D_{m_1 n_1}^{(j_1)} D_{m - m_1 n - n_1}^{(j_2)},$$

valable pour tout (j_1, j_2) tel que $|j \pm j_1| \leq j_2$, les intervalles des sommes sont implicites, et les facteurs entre $\langle \rangle$ sont les coefficients de Clebsch-Gordon.

d Transformation des états

On décompose les états dans la base des orbitales hydrogénoïdes atomiques $|\varphi_{nlm}\rangle$ (cf. Chapitre Introduction) à ceci près qu'on notera ici $|\phi_{knlm}\rangle$ la fonction d'onde $|\varphi_{nlm}\rangle$ centrée en \mathbf{R}_k , où \mathbf{R}_k est la position de l'atome k , et $k \in \mathcal{R}$ est un indice multiple permettant de repérer les atomes ($k = (n, m, l)$ indices de Miller pour un cristal ordinaire, k est plus compliqué sinon).

On écrit donc un état quelconque $|\phi\rangle$ sous la forme

$$|\phi\rangle = \sum_{knlm} C_{knlm} |\phi_{knlm}\rangle.$$

Pour calculer l'action d'une rotation sur l'état $|\phi\rangle$, on utilise cette décomposition, chaque $|\phi_{knlm}\rangle$ étant lui-même le produit d'une partie radiale $R_{nl}(r)$ invariante par symétrie (autrement dit de symétrie $\Gamma^{(0)}$) et d'une harmonique sphérique, qui se transforme selon les règles du c; finalement $|\phi_{knlm}\rangle$ est de symétrie $\Gamma^{(l)}$ et on a :

$$T(\alpha, \beta, \gamma)|\phi_{knlm}\rangle = \sum_{m'=-l}^l D_{m'm}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma)|\phi_{knlm'}\rangle.$$

e Calcul des termes de recouvrements

Un terme, que l'on rencontre dans les calculs Hartree-Fock, est la matrice S des recouvrements,

$$S_{k'd'l'm'}^{knlm} = \langle \phi_{knlm} | \phi_{k'n'l'm'} \rangle$$

et son calcul nous servira de modèle pour les calculs suivants.

On rappelle que $\begin{cases} S \neq I \text{ car les } |\phi_{knlm}\rangle \text{ sont non } \perp . \\ S_{k'nl'm'}^{knlm} = \delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'} \text{ quand } k = k' \text{ car on retrouve une base } |\varphi_{nlm}\rangle . \end{cases}$

Pour les cas $k \neq k'$, on se limitera à $|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}| \leq nr_o$, avec $n = 2$ ou 3 , autrement dit aux atomes k et k' proches voisins, ce que l'on notera par la suite $k \ll k'$. En effet, S décroît comme une exponentielle de $-|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|$ et devient négligeable au delà.

L'opérateur identité \mathcal{I} s'écrit $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, et, en recentrant correctement les fonctions d'ondes φ_{nlm} , on trouve

$$S_{k'nl'm'}^{knlm} = \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' R_{nl}(r)R_{n'l'}(r')\overline{Y_l^m(\Omega)}Y_{l'}^{m'}(\Omega')\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}_k + \mathbf{R}_{k'}) .$$

Par la suite, on pose $\mathbf{R} = \mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}$, et on fait tourner les axes de façon que $\mathbf{R} \rightarrow R\mathbf{e}_z$ (où je note le vecteur canonique $\mathbf{k} = \mathbf{e}_z$ pour éviter toute ambiguïté). Soit \mathcal{R} la rotation, qui réalise $\mathcal{R}(\mathbf{R}) = R\mathbf{e}_z$ et $T(\mathcal{R})$ sa représentation dans l'espace des états. On a, par définition, $\langle \mathbf{r}' | T(\mathcal{R}) | \phi \rangle = \langle \mathbf{r}' | \phi \rangle$ où $\mathbf{r}' = \mathcal{R}(\mathbf{r})$, ce que l'on notera encore $T(\mathcal{R})\phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}')$. On peut avoir le sentiment que la définition de la rotation est inversée, par rapport à son intuition, de toute façon, ce n'est qu'une convention, on obtient, par exemple

$$T^\dagger(\mathcal{R})|\mathbf{r}\rangle = T(\mathcal{R}^{-1})|\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r}'\rangle .$$

Opérons cette rotation dans le calcul de S , on obtient

$$\begin{aligned} \langle \phi_{knlm} | \phi_{k'n'l'm'} \rangle &= \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \langle \phi_{knlm} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r}' | \phi_{k'n'l'm'} \rangle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}) \\ &= \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \langle \phi_{knlm} | T^\dagger(\mathcal{R}^{-1})T(\mathcal{R}^{-1})|\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}' | T^\dagger(\mathcal{R}^{-1})T(\mathcal{R}^{-1})|\phi_{k'n'l'm'} \rangle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}) \\ &= \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \overline{T(\mathcal{R}^{-1})\phi_{knlm}(\mathcal{R}(\mathbf{r}))} T(\mathcal{R}^{-1})\phi_{k'n'l'm'}(\mathcal{R}(\mathbf{r}')) \underbrace{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R})}_{\substack{= \delta(\mathcal{R}(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R})) \\ = \delta(\mathcal{R}(\mathbf{r}) - \mathcal{R}(\mathbf{r}') - R\mathbf{e}_z)} \text{ car } |\mathcal{R}|=1 \\ &= \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \overline{T(\mathcal{R}^{-1})\phi_{knlm}(\mathbf{r})} T(\mathcal{R}^{-1})\phi_{k'n'l'm'}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - R\mathbf{e}_z) \text{ avec } (\mathcal{R}(\mathbf{r}), \mathcal{R}(\mathbf{r}')) \rightarrow (\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ &= \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \sum_{pp'} \overline{D_{pm}^{(l)}(\mathcal{R}^{-1})\phi_{knlm}(\mathbf{r})} D_{p'm'}^{(l')}(\mathcal{R}^{-1})\phi_{k'n'l'm'}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - R\mathbf{e}_z) \\ &= \sum_{pp'} \overline{D_{pm}^{(l)}(\mathcal{R}^{-1})} D_{p'm'}^{(l')}(\mathcal{R}^{-1}) \underbrace{\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' R_{nl}(r)R_{n'l'}(r')\overline{Y_l^p(\Omega)}Y_{l'}^{p'}(\Omega')\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - R\mathbf{e}_z)}_{\text{ne dépend que de } n, l, p, n', l', p' \text{ et } R \Rightarrow \int d\varphi \text{ donne } \delta_{pp'}} \\ &= \sum_p \overline{D_{pm}^{(l)}(\mathcal{R}^{-1})} D_{pm'}^{(l')}(\mathcal{R}^{-1}) U_{n'l'}^{nlp}(R) , \end{aligned}$$

où $p \leq \inf(l, l')$ et $U_{n'l'}^{nlp}(R)$ représente la quantité sur l'accolade et sera appelé coefficient de Slater. On peut changer de base par une transformation unitaire, qui rend toutes les fonctions réelles (voir Slater). Le résultat final sera donc réel.

Dans le cas $l = l'$, la symétrie $p \rightarrow p'$ transforme $U \rightarrow \overline{U}$. Comme le résultat est réel, cette symétrie laisse S inchangé, et on obtient finalement

$$S_{k'nl'm'}^{knlm} = \sum_{p=0}^l \left\{ \begin{array}{l} D_{pm}^{(l)}(\mathcal{R}^{-1})D_{pm'}^{(l)}(\mathcal{R}^{-1}) + D_{-pm}^{(l)}(\mathcal{R}^{-1})D_{-pm'}^{(l)}(\mathcal{R}^{-1}) \text{ si } p \neq 0 \\ D_{0m}^{(l)}(\mathcal{R}^{-1})D_{0m'}^{(l)}(\mathcal{R}^{-1}) \text{ si } p = 0 \end{array} \right\} \times U_{n'l}^{nlp}(R) ;$$

il n'y a donc que $l + 1$ et non $2l + 1$ coefficients de Slater à calculer.

Exemple pour $l = 2$

— On écrit les harmoniques dans la nouvelle base

$$\begin{aligned} |xy\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_2^{-2} - Y_2^2) & |yz\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_2^{-1} + Y_2^1) & |zx\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^{-1} - Y_2^1) \\ |x^2 - y^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^{-2} + Y_2^2) & |3z^2 - r^2\rangle &= Y_2^0 . \end{aligned}$$

— La fonction de Dirac peut s'écrire, à un facteur près,

$$\delta\left(r' - \sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos(\theta)}\right) \delta\left(\sin(\theta') - \frac{r}{r'} \sin(\theta)\right) \delta\left(\cos(\theta') - \frac{r \cos(\theta) - R}{r'}\right) ,$$

le premier Dirac va générer de nouvelles harmoniques sphériques! On remplace alors les $Y_l^m(\Omega')$ par des combinaisons de $Y_l^m(\Omega)$ plus précisément, pour $l = 2$, on trouve

$$\begin{aligned} Y_2^{\pm 2}(\Omega') &= \left(\frac{r}{r'}\right)^2 Y_2^{\pm 2}(\Omega) \\ Y_2^{\pm 1}(\Omega') &= \left(\frac{r}{r'}\right)^2 Y_2^{\pm 1}(\Omega) - \frac{\sqrt{5}rR}{r'^2} Y_1^{\pm 1}(\Omega) \\ Y_2^0(\Omega') &= \left(\frac{r}{r'}\right)^2 Y_2^0(\Omega) - \frac{\sqrt{15}rR}{r'^2} Y_1^0(\Omega) + \sqrt{5} \frac{3R^2 + r^2 - r'^2}{r'^2} Y_0^0 . \end{aligned}$$

— Si l'on fait toutes les substitutions décrites précédemment, on trouve une formule explicite des éléments de matrices S . Il est d'ailleurs possible de procéder à l'envers, en faisant d'abord le changement de variable, ce qui fait immédiatement tourner les Y_l^m . Les deux méthodes donnent bien le même résultat.

f Termes d'interaction

α Familles de termes

Grâce à la décomposition en harmoniques sphériques, et à l'utilisation des formules de Racah, on peut généraliser ce calcul à des termes d'interaction $\langle \phi_{knlm} | V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \phi_{k'n'l'm'} \rangle$, ou encore $\langle \phi_{knlm} | V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_o) | \phi_{k'n'l'm'} \rangle$, dont la compilation est nécessaire pour trouver les états électroniques.

Le premier est un terme d'interaction électron-électron, que l'on traite en perturbation, le second est directement un potentiel à 1-électron, avec un $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ implicite, et vient des termes de dérive.

On peut aussi rencontrer des termes où V est remplacé par L_z ou $p^2/2m$ etc. Dans le premier cas (L_z), il vient un facteur $Y_1^0(\Omega)$ supplémentaire, qu'il faut rajouter aux calculs qui vont suivre. Dans le second cas, on peut écrire

$$\frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{L^2}{2mr^2} \quad \text{avec } \mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p} ;$$

or, les $|\phi_{knlm}\rangle$ sont états propres de L^2 , de valeur propre $\hbar^2 l(l+1)$, de sorte qu'on a

$$\langle \phi_{knlm} | \frac{p^2}{2m} | \phi_{k'n'l'm'} \rangle = \langle \phi_{knlm} | -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} | \phi_{k'n'l'm'} \rangle \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} ,$$

où l'on voit que le premier terme ne modifie que la partie radiale, donc que les coefficients de Slater et non la partie trigonométrique, tandis que le second terme se ramène directement au cas générique que je vais traiter maintenant.

β Cas $V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_o)$

On décompose V (qui contient un facteur $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ implicite) en harmoniques sphériques :

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_o) = \sum_p \sum_{q=-p}^p C_{pq}(r, r_o) \overline{Y_p^q(\Omega_o)} Y_p^q(\Omega) ,$$

d'où

$$\begin{aligned} & \langle \phi_{klm} | V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_o) | \phi_{k'n'l'm'} \rangle \\ &= \sum_{pq} \int d\mathbf{r} R_{nl}(r) \overline{Y_l^m(\Omega)} C_{pq}(r, r_o) \overline{Y_p^q(\Omega_o)} Y_p^q(\Omega) R_{n'l'}(r) Y_{l'}^{m'}(\Omega) \\ &= \sum_{pq} \overline{Y_p^q(\Omega_o)} \int dr R_{nl}(r) C_{pq}(r, r_o) R_{n'l'}(r) \int d\Omega \underbrace{\overline{Y_l^m(\Omega)} Y_p^q(\Omega) Y_{l'}^{m'}(\Omega)}_{\text{tourne selon le produit } \Gamma^{(l)}\Gamma^{(p)}\Gamma^{(l')} \text{ seule la représentation } \Gamma^{(0)} \text{ donne } \neq 0} \end{aligned} ,$$

plus simplement, on calcule $\overline{Y_l^m Y_{l'}^{m'}}$ et on fait le produit avec Y_p^q
d'où $p \in \{|l-l'|, \dots, l+l'\}$ et $m=m'+q$

la quantité sur l'accolade ainsi que la première intégrale sont formellement calculables, donc cette expression fournit un développement en harmoniques sphériques $Y_p^q(\Omega_o)$. Comme les valeurs de p sont en nombre fini, ce développement est toujours convergent.

γ Cas $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$

On décompose V en harmoniques sphériques :

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \sum_p \sum_{q=-p}^p C_{pq}(r, r') \overline{Y_p^q(\Omega)} Y_p^q(\Omega') ,$$

d'où

$$\begin{aligned} \langle \phi_{klm} | V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \phi_{k'n'l'm'} \rangle &= \sum_{pq} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' R_{nl}(r) R_{n'l'}(r') \times \\ &\times \overline{Y_l^m(\Omega)} Y_{l'}^{m'}(\Omega') C_{pq}(r, r') \overline{Y_p^q(\Omega)} Y_p^q(\Omega') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}) . \end{aligned}$$

À ce stade, on pourrait utiliser la stratégie du **d** avec un produit de quatre $D^{(l)} D^{(l')} D^{(p)} D^{(p)}$ à la place de la fonction trigonométrique (et le reste analogue au coefficient de Slater).

Mais, il est plus rusé de réduire le nombre de D (en utilisant, de façon cachée, la décomposition partielle du produit de groupe) grâce à la formule

$$Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) = \sum_l \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l+1)}} \langle l_1 l_2 l | m_1 m_2 m_1+m_2 \rangle \langle l_1 l_2 l | 0 0 0 \rangle Y_l^{m_1+m_2}(\Omega) ,$$

d'où finalement

$$\begin{aligned} \langle \phi_{klm} | V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \phi_{k'n'l'm'} \rangle &= \sum_{\substack{pq \\ tt'}} \frac{2p+1}{4\pi} \sqrt{\frac{(2l+1)(2l'+1)}{(2t+1)(2t'+1)}} \times \\ &\times \langle l p t | m q m+q \rangle \langle l p t | 0 0 0 \rangle \langle l' p t' | m' q m'+q \rangle \langle l' p t' | 0 0 0 \rangle \times \\ &\times \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' R_{nl}(r) R_{n'l'}(r') C_{pq}(r, r') \overline{Y_t^{m+q}(\Omega)} Y_{t'}^{m'+q}(\Omega') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}) , \end{aligned}$$

qui est exactement, avec une nouvelle partie radiale (invariante par rotation), et $(l, l') \rightarrow (t, t')$, l'expression trouvée au **e**. On vérifie, au passage, qu'il vient un terme $\delta_{mm'}$ et que $t \in \{|l-p|, \dots, l+p\}$ et $t' \in \{|l'-p|, \dots, l'+p\}$; $m+q$ joue dans cette formule le rôle de m dans celle du **e**.

δ Cas général

Pour résoudre le cas le plus général, il faudrait être capable d'obtenir une décomposition d'un potentiel quelconque

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}_o) = \sum_{\substack{p_o p p' \\ q_o q q'}} C_{p_o p p'}^{q_o q q'}(r, r', r_o) \overline{Y_{p_o}^{q_o}(\Omega_o)} Y_p^q(\Omega) Y_{p'}^{q'}(\Omega')$$

et de réunir les deux calculs précédents. Mais, je ne l'ai pas encore signalé, il n'est pas vrai qu'il existe toujours une décomposition en harmoniques sphériques dans le cas γ précédent, il semble donc peu probable que cela soit possible dans le cas générique ici (voir cependant H. Yasuda & T. Yamamoto).

5 Références

Les références du chapitre sont

- M.L. Rose, *Elements of the Theory of Angular Momentum*, ed. Wiley (1957).
- M. Petrachène & G. Trifonov, *Application de la théorie des groupes à la Mécanique Quantique*, ed. Masson (1970).
- M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, ed. Mc Graw Hill (1964).
- J.C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, ed. Mc Graw Hill (1964).
- S. Bednarek, U. Rössler, *Physica Status B* **40** (1981), p. 565.
- G.L. Bir & T.C. Pikus, *Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors*, ed. Wiley (1974).
- A. Fujimori & F. Minami, *Phys. Rev B* **30** (1984), p. 957.
- H. Yasuda & T. Yamamoto, *Prog. Theor. Phys.* **45** (1971), p. 1458.
- W. Ludwig & C. Falter, *Symmetries in Physics, group theory applied to physical problems*, ed. Springer-Verlag, 1988.

III MODÈLE DE HARTREE-FOCK

On va trouver et analyser dans ce chapitre l'équation à 1-électron.

1 Modèle de Hartree

Commençons par le modèle initial.

a Modèle microscopique

On considère le Hamiltonien à N particules

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \left(V_o(\mathbf{r}_i) + \sum_{k \in \mathcal{R}} V_k(\mathbf{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) ,$$

où le premier terme est l'énergie cinétique, V_k le potentiel créé par le noyau (auquel on peut adjoindre les électrons de cœur, lorsqu'ils sont considérés comme sans interaction avec les autres) localisé au site k , V_o le potentiel créé par les forces extérieures (ainsi que celui créé par les électrons de conduction, lorsqu'on considère qu'ils sont découplés des électrons de valence), et enfin W le potentiel d'interaction électron-électron (qui est réduit aux électrons de valence dans le cas où les deux approximations citées ci-dessus sont valables; dans ce cas, on ne s'intéresse qu'aux électrons de valence, dans ces développements). W est pair, donc invariant quand on échange $i \leftrightarrow j$.

Dans W , on ne prend en compte généralement que les termes intra-atomiques (i et j sur le même site k) et les termes interatomiques voisins (i sur le site k_i et j sur le site k_j tels que $k_i \llcorner k_j$ soient voisins).

On posera $V = V_o + \sum_k V_k$ par la suite, (le second terme est traditionnellement séparé en V_{k_i} et $\sum_{k \neq k_i} V_k$ où $k = k_i$ désigne ici le site de l'électron i sur lequel agit le potentiel, le second terme est appelé terme de dérive) et on ne détaillera plus l'origine de ce potentiel à une particule. On travaille dans l'approximation à 1-électron et on cherche donc les solutions sous la forme

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \alpha_1, \dots, \mathbf{r}_N, \alpha_N) = \chi_1(\mathbf{r}_1, \alpha_1) \cdots \chi_N(\mathbf{r}_N, \alpha_N) .$$

b Principe variationnel

On cherche les solutions du type précédent qui minimisent $E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$. On doit toutefois rajouter les contraintes $\|\chi_i\| = 1$, donc on considère finalement l'équation

$$\delta \left(\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle - \sum_{j=1}^N \lambda_j (\langle \chi_j | \chi_j \rangle - 1) \right) = 0 ,$$

où λ_j sont les multiplicateurs de Lagrange. Or, on peut développer

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle &= \langle \chi_1 \cdots \chi_N | \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) | \chi_1 \cdots \chi_N \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \chi_i \chi_j | W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) | \chi_i \chi_j \rangle , \end{aligned}$$

d'où, en substituant,

$$\langle \delta \chi_i | \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) | \chi_i \rangle + \langle \delta \chi_i | \sum_{j \neq i} \langle \chi_j | W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) | \chi_j \rangle | \chi_i \rangle - 2\lambda_i \langle \delta \chi_i | \chi_i \rangle = 0$$

pour tout i fixé, puisque $\delta \chi_i$ peut être choisi arbitrairement. Plus exactement, on trouve la partie réelle de l'expression précédente, mais on peut choisir $\delta \chi_i$ de façon adéquate pour oublier cette restriction.

La somme $j \neq i$ dépend explicitement du N -uplet $\{\chi_j\}$ choisi; en particulier, elle peut être complète (on somme sur tous les $j \in \mathbb{Z}$ tels que $k_i \ll k_j$ ou tels que $k_i = k_j$ et $i \neq j$) ou partielle (certains indices j étant absents du N -uplet). L'intégration sur la variable \mathbf{r}_j est bien sûr implicite. Les équations sont couplées et très difficiles à résoudre. Dans les calculs numériques habituels, on fait la moyenne, sur l'ensemble des N -uplets $\{\chi_j\}$, ou encore on remplace ce terme par $V_{\text{int}}^i(\mathbf{r}_i)$, qui dépend explicitement de i (il en dépend aussi à travers la variable \mathbf{r}_i); puis, on résout de façon cohérente l'équation supplémentaire $V_{\text{int}}^i = \sum_{j \neq i} \langle \chi_j | W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) | \chi_j \rangle$. Cependant, dans les calculs suivants, on utilisera la formule idéale non approximée (sans expliciter sur quoi porte la somme).

On pose

$$\mathcal{H}_i = \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) + \sum_{j \neq i} \langle \chi_j | W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) | \chi_j \rangle$$

et $E_i = 2\lambda_i$, on a prouvé (voir cependant le **2a**)

$$\mathcal{H}_i | \chi_i \rangle = E_i | \chi_i \rangle ,$$

qui est exactement le Hamiltonien à 1-électron que l'on cherchait. Il est a priori illégitime de noter \mathcal{H} ce Hamiltonien, car \mathcal{H}_i dépend explicitement de i (et non pas seulement à travers \mathbf{r}_i).

Si on remplace $\sum_{j \ll i} \langle \chi_j | W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) | \chi_j \rangle$ par V_{int}^i , on obtient : $\mathcal{H}_i = \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) + V_{\text{int}}^i(\mathbf{r}_i)$. On suppose maintenant que V_{int}^i ne dépend pas de i , ce qui revient à le remplacer par son champ moyen, on peut alors écrire $\mathcal{H}_i = \mathcal{H}$ pour toutes les particules. V_{int} dépend a priori de l'atome k_i ; on peut omettre cette dépendance, cette deuxième approximation se justifie rigoureusement pour un cristal simple, par invariance par translation d'un vecteur du réseau cristallin. Pour des structures complexes comme les quasi-cristaux, cette invariance disparaît et cela reste une approximation.

c Énergie totale

On peut développer E en fonction des E_i . On écrit pour cela :

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \chi_i \chi_j | W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) | \chi_i \chi_j \rangle \\
 &= \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \mathcal{H}_i - \sum_{j \neq i} \langle \chi_j | W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) | \chi_j \rangle | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \chi_i \chi_j | W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) | \chi_i \chi_j \rangle \\
 &= \sum_{i=1}^N E_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \chi_i \chi_j | W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) | \chi_i \chi_j \rangle .
 \end{aligned}$$

On constate que $\sum E_i$ ne donne pas la bonne énergie, car les interactions électron-électron y sont comptées deux fois.

Remarque : pour calculer l'énergie totale, il faudrait également rajouter les interactions noyau-noyau $\frac{1}{2} \sum_{k \neq l} V_{\text{noy}}(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l)$, ce qui permet, entre autre, de trouver une valeur positive.

2 Modèle de Hartree-Fock

a Antisymétrisation

On doit en fait utiliser un état antisymétrisé $\frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left(\chi_1(\mathbf{r}_1, \alpha_1), \dots, \chi_N(\mathbf{r}_N, \alpha_N) \right)$, ce qui va entraîner une modification de l'expression exacte de \mathcal{H}_i .

On reprend les mêmes étapes, le Hamiltonien à N -particules restant inchangé.

b Principe variationnel

α Termes de l'énergie contenant $p^2/2m + V$

Soit j donné; quand on substitue un état de Slater à $|\Psi\rangle$ ou à $\langle\Psi|$, il vient $(N-1)!$ termes contenant $\chi_1(\mathbf{r}_j, \alpha_j)$. Or, seuls ces termes donneront la contribution

$$\frac{1}{N!} \langle \chi_1 | \frac{p_j^2}{2m} + V(\mathbf{r}_j) | \chi_1 \rangle .$$

L'indice $j = 1..N$ est muet, et on obtient N contributions identiques.

Il vient la même chose pour les termes χ_2, \dots , et on obtient finalement

$$\sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) | \chi_i \rangle$$

comme pour le modèle de Hartree.

β Termes d'interaction

Par contre, des changements interviennent ici. Tous les calculs utilisent implicitement l'invariance de W par parité.

Pour i, j fixés, il y a $(N-2)!$ termes contenant $\chi_1(\mathbf{r}_i, \alpha_i) \chi_2(\mathbf{r}_j, \alpha_j) - \chi_1(\mathbf{r}_j, \alpha_j) \chi_2(\mathbf{r}_i, \alpha_i)$ (on a déjà pris en compte les permutations internes $i \leftrightarrow j$). Or, les indices i et j restant muets, il

y a $N(N-1)/2$ façons de les choisir (c'est un choix ordonné, puisque 1 et 2 sont des nombres fixés). Il vient donc, avec le facteur de normalisation $1/N!$, un facteur global $1/2$, d'où

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4} \left(\chi_1(\mathbf{r}_1, \alpha_1) \chi_2(\mathbf{r}_2, \alpha_2) - \chi_1(\mathbf{r}_2, \alpha_2) \chi_2(\mathbf{r}_1, \alpha_1) \right) W(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \left(\chi_1(\mathbf{r}_1, \alpha_1) \chi_2(\mathbf{r}_2, \alpha_2) - \chi_1(\mathbf{r}_2, \alpha_2) \chi_2(\mathbf{r}_1, \alpha_1) \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(\chi_1(\mathbf{r}_1, \alpha_1) \chi_2(\mathbf{r}_2, \alpha_2) W(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \chi_1(\mathbf{r}_1, \alpha_1) \chi_2(\mathbf{r}_2, \alpha_2) \right) \\ & \quad - \frac{1}{2} \left(\chi_1(\mathbf{r}_1, \alpha_1) \chi_2(\mathbf{r}_2, \alpha_2) W(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \chi_1(\mathbf{r}_2, \alpha_2) \chi_2(\mathbf{r}_1, \alpha_1) \right) \end{aligned}$$

où j'ai directement remplacé les indices muets par 1 et 2. On trouve finalement

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \chi_i(\mathbf{r}_i, \alpha_i) \chi_j(\mathbf{r}_j, \alpha_j) W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \chi_i(\mathbf{r}_i, \alpha_i) \chi_j(\mathbf{r}_j, \alpha_j) - \chi_i(\mathbf{r}_i, \alpha_i) \chi_j(\mathbf{r}_j, \alpha_j) W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \chi_i(\mathbf{r}_j, \alpha_j) \chi_j(\mathbf{r}_i, \alpha_i)$$

que l'on intègre par rapport à \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_j .

γ Variation infinitésimale

Quand on substitue les expressions précédentes dans l'équation de Lagrange, on trouve :

$$\begin{aligned} & \langle \delta \chi_i | \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) | \chi_i \rangle + \langle \delta \chi_i | \int d\mathbf{r}_j \sum_{j \neq i} \chi_j(\mathbf{r}_j) W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \chi_j(\mathbf{r}_j) | \chi_i \rangle \\ & - \langle \delta \chi_i | \int d\mathbf{r}_j \sum_{j \neq i} \chi_j(\mathbf{r}_j) W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \chi_i(\mathbf{r}_j) | \chi_j \rangle - 2\lambda_i \langle \delta \chi_i | \chi_i \rangle = 0, \end{aligned}$$

où la variable d'intégration implicite, dans le dernier terme $|\chi_j\rangle$ est bien \mathbf{r}_i .

δ Terme de Fock

On trouve donc $\mathcal{H}_i = \mathcal{H}_i^{\text{Hartree}} + \delta \mathcal{H}_i$ le Hamiltonien précédent de Hartree plus un terme supplémentaire de Fock, qui est un terme d'échange :

$$\delta \mathcal{H}_i = \sum_{j \neq i} \langle \chi_j | W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) | \chi_i \rangle | \chi_j \rangle \langle \chi_i |,$$

où je n'ai pas précisé les variables internes, et toutes les difficultés déjà évoquées concernant la somme $j \neq i$ restent vraies. W contient implicitement un terme $\delta_{\alpha_i \alpha_j}$ si l'interaction ne dépend pas du spin.

ϵ Propriétés

On peut récrire l'interaction de Fock, sous la forme, plus commode,

$$\langle \mathbf{r} | \delta \mathcal{H}_i | \chi_i \rangle = \sum_{j \neq i} \sum_{\alpha} \int d\mathbf{r}' \overline{\chi_j}(\mathbf{r}', \alpha) W(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \chi_i(\mathbf{r}', \alpha) \chi_j(\mathbf{r}, \alpha).$$

Ce Hamiltonien à 1-électron dépasse déjà, de beaucoup, l'approximation du champ moyen, puisqu'il intègre un terme d'échange. Ce terme est, toutefois, très difficile à manier, car il est, c'est clair dans la dernière expression, non local!

ζ Densité d'échange

On définit la densité de Hartree-Fock, selon

$$\rho_i^{\text{HG}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_{j \neq i} \sum_{\alpha} \frac{\overline{\chi}_j(\mathbf{r}', \alpha) \chi_i(\mathbf{r}', \alpha) \overline{\chi}_i(\mathbf{r}, \alpha) \chi_j(\mathbf{r}, \alpha)}{\overline{\chi}_i(\mathbf{r}, \alpha) \chi_i(\mathbf{r}, \alpha)} .$$

Alors, comme on a

$$\sum_{j \neq i} \sum_{\alpha} \overline{\chi}_j(\mathbf{r}', \alpha) W(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \chi_i(\mathbf{r}', \alpha) \chi_j(\mathbf{r}, \alpha) = -\rho_i^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') W(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \chi_i(\mathbf{r}, \alpha) ,$$

on peut récrire le terme d'échange sous la forme

$$\delta \mathcal{H}_i |\chi_i\rangle = - \int d\mathbf{r}' \rho_i^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') W(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) |\chi_i\rangle .$$

η Propriété fondamentale

On trouve la formule

$$\int d\mathbf{r}' \rho_i^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -1$$

dont l'intérêt physique apparaîtra ultérieurement (cf le chapitre sur Kohn-Sham).

θ Densité moyenne d'échange

Comme $\delta \mathcal{H}_i$ dépend explicitement du N -uplet $\{\chi_j\}$, on en prend la moyenne sur tous les N -uplets possibles, puis sur tous les i (de façon analogue aux approximations successives que l'on a faites pour le modèle de Hartree).

On remplace alors le terme d'échange par $-\int d\mathbf{r}' \widetilde{\rho}^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') W(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$ (certains auteurs en profitent alors pour supprimer le $-$, de façon assez étrange).

On obtient ainsi le modèle le plus usuel de Hartree-Fock. Il faut bien noter que le terme d'échange reste toujours non local!

c Énergie totale

On écrit

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \chi_i \chi_j | W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) (|\chi_j \chi_i\rangle - |\chi_i \chi_j\rangle) \\ &= \sum_{i \in \mathcal{R}} \langle \chi_i | \mathcal{H}_i - \sum_{j \neq i} \langle \chi_j | W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) | \chi_j \rangle | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \sum_{j \neq i} \langle \chi_j | W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) | \chi_i \rangle | \chi_j \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \chi_i \chi_j | W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) (|\chi_j \chi_i\rangle - |\chi_i \chi_j\rangle) \\ &= \sum_{i=1}^N E_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \chi_i \chi_j | W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) (|\chi_j \chi_i\rangle - |\chi_i \chi_j\rangle) \\ &= \sum_{i=1}^N E_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{\alpha} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' |\chi_j(\mathbf{r}', \alpha)|^2 |\chi_i(\mathbf{r}, \alpha)|^2 W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{\alpha} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \overline{\chi}_j(\mathbf{r}', \alpha) \chi_i(\mathbf{r}', \alpha) \overline{\chi}_i(\mathbf{r}, \alpha) \chi_j(\mathbf{r}, \alpha) W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \end{aligned}$$

et l'on retrouve la correction de Hartree, plus une nouvelle correction d'échange, au terme $\sum E_i$.

3 Développement dans la base locale

a Équation maîtresse

α Notations

Soit \mathcal{H} le Hamiltonien à 1-particule (il peut dépendre du site k , par exemple, mais on oublie ici tous les indices superflus). On en cherche les solutions $|n\mu\rangle$ d'énergie E_n (μ la dégénérescence) dans la base hydrogénoïde $|\phi_{knlm}\rangle$. Les équations de départ sont donc :

$$\mathcal{H}|n\mu\rangle = E_n|n\mu\rangle , \quad (\text{III.1})$$

$$|n\mu\rangle = \sum_s \tilde{C}_s^{m\mu} |\varphi_s\rangle . \quad (\text{III.2})$$

et $\tilde{C}^{m\mu}$ désigne donc le vecteur solution de l'équation matricielle. On notera, par simplification, $|\varphi_s\rangle$, au lieu de $|\phi_{knlm}\rangle$, où s est un indice abstrait qui remplace tous les autres.

β Équation maîtresse

On notera H la matrice $H_{ij} = \langle \varphi_i | \mathcal{H} | \varphi_j \rangle$ et $S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$ est la matrice S des recouvrements. Attention, comme la base $\{|\varphi_s\rangle\}$ est non orthogonale, on n'a pas

$$\sum_j H_{ij} \tilde{C}_j^{m\mu} = E_n \tilde{C}_i^{m\mu} ;$$

notons donc \tilde{H} la matrice qui conviendrait pour que l'équation précédente soit vérifiée,

$$\sum_j \tilde{H}_{ij} \tilde{C}_j^{m\mu} = E_n \tilde{C}_i^{m\mu} . \quad (\text{III.3})$$

Multiplions l'équation (III.1) à gauche par $\langle \varphi_p |$, on trouve

$$\sum_i H_{pi} \tilde{C}_i^{m\mu} = E_n \sum_i \tilde{C}_i^{m\mu} S_{pi} ,$$

ce qui s'écrit matriciellement

$$H \tilde{C}^{m\mu} = E_n S \tilde{C}^{m\mu} .$$

Si S est inversible, on en déduit $S^{-1}H \tilde{C}^{m\mu} = E_n \tilde{C}^{m\mu}$; en comparant avec la formulation de l'équation (III.3), $\tilde{H} \tilde{C}^{m\mu} = E_n \tilde{C}^{m\mu}$, on trouve

$$\tilde{H} = S^{-1}H . \quad (\text{III.4})$$

Comme on n'est pas sûr que S soit inversible, on se contente, au lieu de l'équation (III.3), de chercher les solutions de

$$(H - E_n S) \tilde{C}^{m\mu} = 0 ,$$

que l'on appelle **équation maîtresse**.

γ Action dans l'espace des états

Dans l'espace des états, on trouve l'équation

$$\mathcal{H}|\varphi_i\rangle = \sum_j \tilde{H}_{ji}|\varphi_j\rangle ,$$

où l'on note la transposition (due au caractère contravariant des vecteurs).

Démonstration : supposons que cette équation soit vérifiée, multiplions-la à gauche par $\langle\varphi_p|$, on trouve

$$H_{pi} = \sum_j S_{pj}\tilde{H}_{ji} ,$$

qui s'écrit matriciellement $H = S\tilde{H}$, on a retrouvé l'équation (III.4). CQFD.

b Relation de fermeture

α Préambule

La relation

$$\sum_q |\varphi_q\rangle\langle\varphi_q| = I$$

est fautive. Pour s'en convaincre, raisonnons par l'absurde. Partons de l'équation (III.1) et introduisons la fautive relation de fermeture à gauche, et substituons (III.2), on a

$$\sum_{qj} |\varphi_q\rangle H_{qj} \tilde{C}_j^{n\mu} = E_n \sum_j \tilde{C}_j^{n\mu} |\varphi_j\rangle ,$$

puis, multiplions à gauche par $\langle\varphi_p|$, on trouve

$$\sum_{qj} S_{pq} H_{qj} \tilde{C}_j^{n\mu} = E_n \sum_j S_{pj} \tilde{C}_j^{n\mu} ,$$

soit matriciellement $SH\tilde{C}^{n\mu} = E_n S\tilde{C}^{n\mu}$.

Si S est inversible, on en déduit $H\tilde{C}^{n\mu} = E_n \tilde{C}^{n\mu}$, qui est fautive, comme on le sait, en raison de la non-orthogonalité de la base. CQFD.

β Démonstration

On admettra que S est inversible. On part de la relation $S.S^{-1} = I$.

Posons $N = I - S$ (on admettra que $\|N\| < 1$), on a

$$S(1 + N)^{-1} = I ,$$

et, comme $\|N\| < 1$, on peut développer le second facteur en série entière,

$$\sum_{k=0}^{\infty} S N^k (-1)^k = I , \text{ puis on multiplie à droite par } S :$$

$$S = S \left(\sum_{k=0}^{\infty} N^k (-1)^k \right) S ,$$

soit, en détaillant les éléments de matrices,

$$\langle \varphi_p | \varphi_q \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} \prod_{\substack{s_1 \cdots s_k \\ s_i \neq s_{i+1}}} \langle \varphi_p | \varphi_{s_1} \rangle \langle \varphi_{s_1} | \varphi_{s_2} \rangle \cdots \langle \varphi_{s_k} | \varphi_q \rangle ,$$

où $s_i \neq s_{i+1}$ vient de la définition de $N = S - I$: les termes N_{st} valent, pour $s = t$, $N_{ss} = S_{ss} - I_{ss} = 1 - 1 = 0$ et doivent donc être retirés de la somme !

Comme la dernière expression est vraie pour tout (p, q) , on peut retirer le bra $\langle \varphi_p |$ et le ket $|\varphi_q\rangle$, d'où la relation

$$\begin{aligned} \mathcal{I} &= \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} \prod_{\substack{s_1 \cdots s_k \\ s_i \neq s_{i+1}}} |\varphi_{s_1}\rangle \langle \varphi_{s_1} | \varphi_{s_2}\rangle \cdots \langle \varphi_{s_k} | \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k | - \sum_{k \neq l} |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k | \varphi_l\rangle \langle \varphi_l | + \cdots \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

qui est la relation de fermeture exacte, valable dans une base non orthogonale.

γ Opérateurs

— On peut définir, puisque ce n'est pas l'identité, un opérateur

$$\mathcal{S} = \sum_s |\varphi_s\rangle \langle \varphi_s | ,$$

dont la matrice associée $\langle \varphi_p | \mathcal{S} | \varphi_q \rangle$ est S^2 .

— On peut le rapprocher de l'identité \mathcal{I} , qui a pour matrice associée $\langle \varphi_p | \mathcal{I} | \varphi_q \rangle = S$ la matrice des recouvrements.

— On vérifie également que \mathcal{S}^{-1} a pour matrice I .

c Fonction de Green

α Calcul des moments

Il est souvent très utile de calculer les moments

$$\begin{aligned} \langle \varphi_p | \mathcal{H}^n | \varphi_q \rangle &= \langle \varphi_p | \mathcal{H}^{n-1} \mathcal{H} | \varphi_q \rangle \\ &= \langle \varphi_p | \mathcal{H}^{n-1} \sum_{i_n} \tilde{H}_{i_n q} | \varphi_{i_n} \rangle \\ \text{par récurrence} &= \sum_{i_1 \cdots i_n} \langle \varphi_p | \tilde{H}_{i_1 i_2} \cdots \tilde{H}_{i_n q} | \varphi_{i_1} \rangle \\ &= [S \tilde{H}^n]_{pq} . \end{aligned}$$

β Calcul de la fonction de Green

On peut généraliser, pour toute fonction f développable en série entière,

$$\langle \varphi_p | f(\mathcal{H}) | \varphi_q \rangle = [S f(\tilde{H})]_{pq} ,$$

en particulier, on trouve

$$G_{pq} = \langle \varphi_p | \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{H} - E + i\epsilon} | \varphi_q \rangle = \left[S \frac{I}{\tilde{H} - E + i\epsilon} \right]_{pq} ,$$

où il ne faut pas oublier que, \mathcal{H} dépendant éventuellement du site k_i , voire de l'état i sur lequel il est appliqué, G en dépend aussi.

γ Propriétés

Notons tout d'abord une propriété de \tilde{H} : elle n'est pas hermitienne, dans le cas générique. En effet, $\tilde{H}^\dagger = (S^{-1}H)^\dagger = HS^{-1} \neq \tilde{H}$ a priori (on a utilisé le fait que les matrices H et S sont hermitiennes, par construction).

Soit T une racine de S , vérifiant donc $S = T^\dagger T$, on peut définir la matrice

$$\hat{H} = T^{\dagger-1} H T^{-1} = T^{\dagger-1} T^\dagger T \tilde{H} T^{-1} = T \tilde{H} T^{-1} ,$$

qui est hermitienne (cela est immédiat sur sa première expression). On montre, pour toute fonction f développable en série entière, que

$$S f(\tilde{H}) = S T^{-1} f(\hat{H}) T = T^\dagger f(\hat{H}) T ,$$

d'où la fonction de Green peut s'écrire

$$G_{pq} = \left[T^\dagger \frac{I}{\hat{H} - E + i\epsilon} T \right]_{pq} .$$

d Base de Löwdin

α Changement de base

On s'inspire du dernier changement de base pour définir $|\hat{\varphi}_p\rangle = T^{-1}|\varphi_p\rangle = \sum_q T_{qp}^{-1}|\varphi_q\rangle$. On a déjà défini ce changement de base, dans le premier chapitre, et on rappelle que

$$\begin{aligned} \langle \hat{\varphi}_p | \hat{\varphi}_q \rangle &= \sum_{ij} \overline{T_{ip}^{-1}} T_{jq}^{-1} \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \\ &= \sum_{ij} T_{pi}^{\dagger-1} T_{jq}^{-1} S_{ij} \\ &= [T^{\dagger-1} S T]_{pq} \\ &= \delta_{pq} . \end{aligned}$$

β Fonction de Green

Soit f développable en série entière, on a

$$\begin{aligned} \langle \hat{\varphi}_p | f(\mathcal{H}) | \hat{\varphi}_q \rangle &= \sum_{ij} \overline{T_{ip}^{-1}} \langle \varphi_i | f(\mathcal{H}) | \varphi_j \rangle T_{jq}^{-1} \\ &= \sum_{ij} T_{pi}^{\dagger-1} \left[T^\dagger f(\hat{H}) T \right]_{ij} T_{jq}^{-1} \\ &= [f(\hat{H})]_{pq} , \end{aligned}$$

ce qui donne, pour la fonction de Green **dans cette base**,

$$\hat{G}_{pq} = \left[\frac{I}{\hat{H} - E + i\epsilon} \right] .$$

On est revenu à une situation orthonormale.

γ Densité d'état

Dans cette base, on retrouve directement toutes les formules du premier chapitre, par exemple, si on introduit deux fois la relation de fermeture ordinaire

$$\sum_p |\hat{\varphi}_p\rangle\langle\hat{\varphi}_p| = \mathcal{I}$$

dans la relation (I.3), on en déduit

$$\frac{\partial n}{\partial E} = -\frac{1}{\pi} \sum_{pq} \sum_{\alpha} \langle \mathbf{r}\alpha | \hat{\varphi}_p \rangle \Im(\hat{G}_{pq}) \langle \hat{\varphi}_q | \mathbf{r}\alpha \rangle ;$$

puis, en appliquant $\sum_{\lambda} \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\lambda\rangle\langle\mathbf{r}\lambda| = \mathcal{I}$, on déduit

$$\rho(E) = \int d\mathbf{r} \frac{\partial n}{\partial E}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \sum_p \Im(\hat{G}_{pp}) = -\frac{1}{\pi} \text{Tr} \left(\Im(\hat{G}) \right) .$$

e Développement en fraction continue

α Cas orthogonal

On s'intéresse aux \hat{G}_{pp} . On développe tout d'abord les \hat{G}_{pp} en fraction continue,

$$\hat{G}_{pp} = \frac{1}{-E + a_1^p - \frac{b_1^p}{-E + a_2^p - \frac{b_2^p}{-E + a_3^p - \frac{b_3^p}{\dots}}}}$$

et on va déterminer les a_i^p et b_i^p par deux méthodes.

β Triangularisation

Soit la base $\{|\hat{\varphi}_j\rangle, j = 1 \cdot \cdot M\}$, où l'on gardera muet l'indice p de la section précédente, pour simplifier la notation ; on définit dans cette base les vecteurs $\hat{U}_i = \langle \hat{\varphi}_i | \hat{\phi} \rangle$ par la récurrence suivante :

$$\hat{U}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et, } \hat{U}_1, \hat{U}_2, \dots, \hat{U}_{n-1} \text{ étant construits,}$$

$$\hat{U}_n = \hat{V}_{n-1} - a_{n-1} \hat{U}_{n-1} - b_{n-1} \hat{U}_{n-2} \quad \hat{V}_n = \hat{H} \hat{U}_n ,$$

où, si \hat{U} est la représentation dans cette base d'un état $|\hat{\phi}\rangle$, $\hat{H}\hat{U}$ est la représentation de $\mathcal{H}|\phi\rangle$, et les coefficients sont donnés par :

$$a_n = \frac{\hat{U}_n^\dagger \hat{V}_n}{|\hat{U}_n|^2} \quad (\text{au départ, } a_1 = \hat{U}_1^\dagger \hat{V}_1) \quad \text{et} \quad b_n = \frac{\hat{U}_{n-1}^\dagger \hat{V}_n}{|\hat{U}_{n-1}|^2} = \frac{|\hat{U}_n|^2}{|\hat{U}_{n-1}|^2} .$$

On montrera directement dans le cas général (non orthogonal) que les coefficients (a_i, b_i) sont bien ceux de la section précédent.

γ Méthode des moments d'énergie

On définit le p -ème moment d'énergie $\mu_p^i = \langle \hat{\varphi}_i | \mathcal{H}^p | \hat{\varphi}_i \rangle$. On développe le dénominateur, dans la fonction de Green,

$$\frac{1}{\mathcal{H} - E} = -\frac{1}{E} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{\mathcal{H}}{E} \right)^n = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{\mathcal{H}^n}{E^{n+1}},$$

d'où l'on tire finalement

$$\hat{G}_{pp} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{\mu_n^p}{E^{n+1}}.$$

En égalisant avec la fraction continue du α , on trouve les relations entre les μ_i^p et les a_i^p , par exemple,

$$a_1^p = \mu_1^p = \langle E \rangle_p \quad b_1^p = \mu_2^p - (\mu_1^p)^2 = \langle E^2 - (\langle E \rangle_p)^2 \rangle_p \quad a_2^p = \frac{\mu_3^p - 2\mu_1^p \mu_2^p + (\mu_1^p)^3}{b_1^p} \dots$$

Si on connaît les $2p$ premiers moments, on en déduit les p premiers coefficients (a_i, b_i) . Réciproquement, si on connaît les p premiers coefficients, ce qui signifie que l'on a calculé la fraction continue jusqu'à la p -me fraction, alors on en déduit les $2p$ premiers moments de façon exacte.

δ Terminaison

J'ai, au § précédent, omis de traiter de la façon dont on tronque la fraction continue. Si on la coupe brutalement, la densité électronique va présenter des oscillations non physiques, analogues aux oscillations de Gibbs. Pour un solide, cristallin ou plus complexe, la terminaison la plus appropriée est la terminaison infinie : on remplace a_i^p et b_i^p par a_∞^p et b_∞^p à partir d'un certain i_o . On écrit donc

$$\hat{G}_{pp} = \frac{1}{-E + a_1^p - \frac{b_1^p}{-E + a_2^p - \frac{\dots \dots b_{i_o}^p}{-E + a_\infty^p - \frac{b_\infty^p}{-E \dots}}}}.$$

Si l'on pose

$$\Sigma(E) = \frac{1}{-E + a_\infty^p - \frac{b_\infty^p}{-E + a_\infty^p - \frac{b_\infty^p}{-E \dots}}},$$

on trouve la relation exacte

$$\Sigma(E) = \frac{1}{-E + a_\infty^p - b_\infty^p \Sigma(E)},$$

qui conduit à une équation du second degré, dont on tire finalement

$$\Sigma(E) = \frac{-E + a_\infty^p + \epsilon \sqrt{(-E + a_\infty^p)^2 - 4b_\infty^p}}{2b_\infty^p},$$

où $\epsilon = \pm 1, \pm i$ selon les cas.

En général, on se ramène à $a_\infty^p = a_\infty$ et $b_\infty^p = b_\infty$ ne dépendant pas de l'état p , où l'on calcule la densité électronique. Cela simplifie la discussion selon les valeurs de E :

Pour $E < a_\infty - 2\sqrt{b_\infty}$ ou $E > a_\infty + 2\sqrt{b_\infty}$, les racines sont réelles, avec $\epsilon = \pm 1$. \hat{G}_{pp} est donc réel, donc $\Im(\hat{G}_{pp}) = 0$ pour tout p , la densité est nulle pour ces énergies ; cela détermine une bande finie en énergie d'états permis, $E \in [a_\infty - 2\sqrt{b_\infty}, a_\infty + 2\sqrt{b_\infty}]$; attention, il peut toutefois exister des niveaux **discrets** d'énergie en dehors de la bande.

Pour E dans la bande permise, on a $\epsilon = \pm i$, les conventions de signes sur \mathcal{G} (que j'ai passées sous silence) déterminent le signe de ϵ .

ε Cas général non orthogonal

Tout ce formalisme se généralise sans problème, dans le cas non orthogonal. Les relations de récurrence, pour la méthode par triangularisation, deviennent, $U_1, \dots, U_{n-1}, V_1, \dots, V_{n-1}, a_1, \dots, a_{n-1}, b_1, \dots, b_{n-1}$ étant connus (l'indice p est à nouveau omis),

$$U_n = V_{n-1} - a_{n-1}U_{n-1} - b_{n-1}U_{n-2} \quad V_n = \tilde{H}U_n,$$

où, si U représente un état $|\phi\rangle$, V représente $\mathcal{H}|\phi\rangle$ dans la base $\{|\varphi_j\rangle\}$, et

$$a_n = \frac{U_n^\dagger S V_n}{U_n^\dagger S U_n} \quad b_n = \frac{U_{n-1}^\dagger S V_n}{U_{n-1}^\dagger S U_{n-1}} = \frac{U_n^\dagger S U_n}{U_{n-1}^\dagger S U_{n-1}}.$$

Pour finir, montrons que ces coefficients (a_i, b_i) sont bien ceux de la section α .

Soit un état $|\varphi_p\rangle$ quelconque; on cherche G_{pp} . On choisit donc $|\phi_1\rangle = |\varphi_p\rangle$, correspondant à U_1 , $|\phi_2\rangle = \mathcal{H}|\phi_1\rangle$ correspondant à U_2 , etc. D'après la récurrence sur les U_n , H est trigonale et s'écrit :

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & 0 & \dots & \dots \\ 1 & a_2 & b_2 & 0 & \\ 0 & 1 & a_3 & b_3 & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

où on oublie les termes $i\epsilon$, quoiqu'ils jouent un rôle crucial, car cela ne change rien au calcul (pourtant, sans eux, la partie imaginaire de G serait nulle!).

$G^{-1}S$ est aussi trigonale et s'écrit :

$$G^{-1}S = \tilde{H} - E = \begin{pmatrix} a_1 - E & b_1 & 0 & \dots & \dots \\ 1 & a_2 - E & b_2 & 0 & \\ 0 & 1 & a_3 - E & b_3 & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}.$$

Finalement, pour les termes diagonaux, on a

$$[S^{-1}G]_{pp} = \langle \phi_1 | (\mathcal{H} - E)^{-1} | \phi_1 \rangle = [(H - E)^{-1}]_{11}.$$

Soit $D_N = \det(H - E)$, $D_{N-1} = \det(H_{N-1} - E)$, où H_{N-1} est une matrice analogue à H , mais dont la première ligne et la première colonne ont été supprimées, elle commence donc par a_2 , $D_{N-2} = \det(H_{N-2} - E)$, etc; la formule des cofacteurs pour l'inverse s'écrit exactement :

$$[(H - E)^{-1}]_{11} = \frac{D_{N-1}}{D_N}.$$

On développe D_N sur la première colonne :

$$\begin{aligned} D_N &= (a_1 - E)D_{N-1} - \det \begin{pmatrix} b_1 & 0 & \dots & \dots \\ 1 & a_3 & b_3 & \dots \\ 0 & 1 & \ddots & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \\ &= (a_1 - E)D_{N-1} + b_2 D_{N-2} \end{aligned}$$

en résumé, on trouve

$$G_{pp} = \frac{D_{N-1}}{D_N} = \frac{D_{N-1}}{(a_1 - E)D_{N-1} + b_2 D_{N-2}} = \frac{1}{a_1 - E + b_2 \frac{D_{N-2}}{D_{N-1}}},$$

comme $\frac{D_{N-2}}{D_{N-1}}$ est analogue à $\frac{D_{N-1}}{D_N}$, on peut poursuivre ce développement par récurrence, et on retrouve exactement les coefficients du α . CQFD.

ζ Termes non diagonaux

Pour les termes non diagonaux, la relation de récurrence devrait très modifie. Au lieu de cela, on pose $|\phi_\alpha\rangle = |\varphi_p\rangle + |\varphi_q\rangle$ et $|\phi_\beta\rangle = |\varphi_p\rangle - |\varphi_q\rangle$ (il est inutile de normaliser ici).

À chaque $|\phi_i\rangle$ ($i = \alpha, \beta$) correspond un terme de Green G_{ii} et on a

$$\begin{aligned} G_{\alpha\alpha} &= \langle \phi_\alpha | \mathcal{G} | \phi_\alpha \rangle = (\langle \varphi_p | + \langle \varphi_q |) \mathcal{G} (|\varphi_p\rangle + |\varphi_q\rangle) = G_{pp} + G_{pq} + G_{qp} + G_{qq} \\ G_{\beta\beta} &= \langle \phi_\beta | \mathcal{G} | \phi_\beta \rangle = (\langle \varphi_p | - \langle \varphi_q |) \mathcal{G} (|\varphi_p\rangle - |\varphi_q\rangle) = G_{pp} - G_{pq} - G_{qp} + G_{qq} \end{aligned}$$

d'où

$$\frac{G_{\alpha\alpha} - G_{\beta\beta}}{4} = \frac{G_{pq} + G_{qp}}{2}.$$

Je voudrais détailler le point suivant du calcul, assez délicat. \mathcal{G} n'est pas un opérateur hermitien, ni réel, à cause du terme $i\epsilon$ (dont on prend la limite $\epsilon \rightarrow 0^+$). On peut le récrire sous la forme : $\mathcal{G} = \mathcal{G}_{\mathcal{R}} + i\mathcal{G}_{\mathcal{I}}$ où

$$\mathcal{G}_{\mathcal{R}} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p \epsilon^{2p}}{(\mathcal{H} - E)^{2p+1}} \quad \text{et} \quad \mathcal{G}_{\mathcal{I}} = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p \epsilon^{2p-1}}{(\mathcal{H} - E)^{2p}}$$

sont les parties réelle et imaginaire de \mathcal{G} .

On constate sur leur expression explicite que $\mathcal{G}_{\mathcal{R}}$ et $\mathcal{G}_{\mathcal{I}}$ sont hermitiens (tandis que $\mathcal{G}_{\mathcal{I}}$ aurait été antihermitien, $\mathcal{G}_{\mathcal{I}}^\dagger = -\mathcal{G}_{\mathcal{I}}$, si \mathcal{G} avait été hermitien).

Dans les termes $\langle \varphi_p | \mathcal{G} | \varphi_q \rangle$, les fonctions d'onde sont réelles (le facteur $e^{i(m-m')\varphi}$ donne, une fois intégré, soit 0 ($m \neq m'$) soit 1). Ceci permet de prouver que $G_{pq} = G_{qp}$; en effet,

$$G_{qp} = \langle \varphi_q | \mathcal{G}_{\mathcal{R}} + i\mathcal{G}_{\mathcal{I}} | \varphi_p \rangle = \langle \varphi_q | \mathcal{G}_{\mathcal{R}} | \varphi_p \rangle + i\langle \varphi_q | \mathcal{G}_{\mathcal{I}} | \varphi_p \rangle = G_{pq}$$

(il n'apparaît pas de partie conjugué car chaque terme est réel, en dehors des facteurs i).

On a finalement $G_{pq} = (G_{\alpha\alpha} - G_{\beta\beta})/4$, les termes non diagonaux peuvent s'exprimer à l'aide de termes diagonaux, que l'on a déjà traits.

f Calcul de la densité

α Définitions

Soit $|\phi\rangle$ l'état fondamental (1-électron) du système, on le décompose dans la base non orthogonale $|\varphi_i\rangle$; posons $C_k = \langle \varphi_k | \phi \rangle$ et, comme avant, $|\phi\rangle = \sum_i \tilde{C}_i |\varphi_i\rangle$. $|\phi\rangle$ est un des états propres $|n\mu\rangle$ d'énergie E_n du Hamiltonien \mathcal{H} . Tout se qui suit pourra être généralisé à un état $|n\mu\rangle$ quelconque, pour lequel la représentation C devient $C^{n\mu}$.

i. L'état $|\phi\rangle$ est normalisé,

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1 \iff \sum_{ij} \tilde{C}_i \overline{\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle} \tilde{C}_j = \tilde{C}^\dagger S \tilde{C} = 1.$$

Cette écriture exprime le fait que $\sum_i |\tilde{C}_i|^2$ n'est pas la densité totale. En effet, sinon, on compterait deux fois les électrons communs à deux orbitales i et j appartenant à des atomes k_i et k_j voisins.

On peut le vérifier par l'absurde : si on imposait la condition $\sum_i |\tilde{C}_i|^2 = 1$, on trouverait $\langle \phi | \phi \rangle > 1$, correspondant aux électrons comptés deux fois.

ii. On trouve la relation

$$\tilde{C}_k = \sum_l S_{kl}^{-1} C_l .$$

Pour le démontrer, on multiplie la relation $|\phi\rangle = \sum_l \tilde{C}_l |\varphi_l\rangle$ gauche par $\langle\varphi_k|$:

$$C_k = \sum_l \tilde{C}_l S_{kl} = [S\tilde{C}]_k \Rightarrow \tilde{C} = S^{-1}C .$$

iii. On appelle ρ_p la densité locale pour une seule orbitale p , autrement dit,

$$\begin{aligned} \rho_p(E) &= \sum_{n\mu} \langle n\mu | \varphi_p \rangle \langle \varphi_p | n\mu \rangle \delta(E - E_n) \\ &= -\frac{1}{\pi} \Im \left(G_{pp}(E) \right) , \end{aligned}$$

d'après la formule (I.3).

On vérifie que $-\frac{1}{\pi} \int \Im(G_{pp})(E) dE = \langle \varphi_p | \varphi_p \rangle = 1$.

iv. On définit alors la population locale sur l'orbitale p par

$$N_p = -\frac{1}{\pi} \int_{E \leq E_f} dE \Im(G_{pp}(E)) ,$$

où la substitution de $\delta(E - E_n)$ en $-1/\pi(E_n - E + i\epsilon)$ peut être généralisée aux intégrales partielles $\int_{E \leq E_f}$ comme on l'a montré à la fin du chapitre I.

La relation $\sum_p N_p = N$ nombre d'électrons est, malgré son élégance, **fausse**, puisque l'on compterait sinon, comme dans le cas précédent, deux fois les électrons communs à deux atomes voisins. On va corriger cette expression plus loin.

v. On peut montrer que la densité totale s'écrit

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \sum_{kl} \overline{\tilde{C}_k} \Im(G_{kl}(E)) \tilde{C}_l .$$

Pour le démontrer, on part de

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial E}(\mathbf{r}) &= \sum_{n\mu\alpha} \langle n\mu | \mathbf{r}\alpha \rangle \langle \mathbf{r}\alpha | n\mu \rangle \delta(E - E_n) = -\frac{1}{\pi} \sum_{n\mu\alpha} \langle n\mu | \mathbf{r}\alpha \rangle \langle \mathbf{r}\alpha | \Im(\mathcal{G}) | n\mu \rangle \\ &= -\frac{1}{\pi} \sum_{n\mu\alpha} \langle n\mu | \left(|\varphi_k\rangle - \sum_{k' \neq k} S_{kk'} |\varphi_{k'}\rangle + \dots \right) \varphi_k(\mathbf{r}, \alpha) \times \\ &\quad \times \langle \mathbf{r}\alpha | \Im(\mathcal{G}) | \varphi_l \rangle \left(\langle \varphi_l | - \sum_{l' \neq l} S_{ll'} \langle \varphi_{l'} | + \dots \right) | n\mu \rangle \\ &= -\frac{1}{\pi} \sum_{n\mu\alpha} \left(\overline{C_k^{n\mu}} - [C^{n\mu} N]_k + \dots \right) \varphi_k(\mathbf{r}, \alpha) \langle \mathbf{r}\alpha | \Im(\mathcal{G}) | \varphi_l \rangle \left(C_l^{n\mu} - [C^{n\mu} N]_l + \dots \right) \end{aligned}$$

or $C = S\tilde{C}$ et $I - N + N^2 - \dots = S^{-1}$, il apparat exactement $\overline{\tilde{C}_k^{n\mu}}$ et $\tilde{C}_l^{n\mu}$,

$$= -\frac{1}{\pi} \sum_{n\mu\alpha} \overline{\tilde{C}_k^{n\mu}} \varphi_k(\mathbf{r}, \alpha) \langle \mathbf{r}\alpha | \Im(\mathcal{G}) | \varphi_l \rangle \tilde{C}_l^{n\mu} ,$$

et, d'après $\rho(E) = \int d\mathbf{r} \frac{\partial n}{\partial E}$, il vient la relation annoncée.

vi. Si on intègre sur tout le spectre (et pas seulement les états occupés), on vérifie

$$\int \rho(E) dE = -\frac{1}{\pi} \sum_{nkl\mu} \overline{\tilde{C}_k^{n\mu}} \int \Im(G_{kl}) \tilde{C}_l^{n\mu} dE = \sum_{nkl\mu} \overline{\tilde{C}_k^{n\mu}} S_{kl} \tilde{C}_l^{n\mu} = M .$$

β Approximation de Mullikan

Il s'agit d'améliorer la définition de ρ_p pour retrouver une formule du type $\sum_p N_p = N$.

i. On définit arbitrairement la population de Mullikan

$$\tilde{\rho}_p(E) = -\frac{1}{\pi} \sum_{kn\mu} \overline{\tilde{C}_k^{n\mu}} \mathfrak{S}(G_{kp}) \tilde{C}_p^{n\mu}$$

et on trouve bien, par construction,

$$\sum_p \tilde{\rho}_p(E) = \rho(E) .$$

On peut vérifier que l'on a distribué les électrons communs à deux atomes, sur les deux, selon des pondérations arbitraires.

ii. Dans le calcul de $\rho(E)$ à la section précédente, on peut faire disparaître les $\phi^{n\mu}$ en utilisant la relation de fermeture $\sum_{n\mu} |n\mu\rangle\langle n\mu| = \mathcal{I}$; en substituant les termes $\langle\varphi_l|\varphi_k\rangle$ par S_{kl} , on obtient, finalement,

$$\frac{\partial n}{\partial E}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\alpha kl} \varphi_k(\mathbf{r}, \alpha) \langle \mathbf{r}\alpha | \mathfrak{S}(\mathcal{G}) | \varphi_l \rangle S_{kl}^{-1} ;$$

puis, on intègre sur \mathbf{r} pour en déduire

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \sum_{kl} S_{lk}^{-1} \mathfrak{S}(G_{kl}) = -\frac{1}{\pi} \sum_k \mathfrak{S}(G_{kk}) + \frac{1}{\pi} \sum_{k \neq l} \mathfrak{S}(G_{kl}) S_{lk} - \dots$$

d'où une nouvelle expression de la population locale de Mullikan :

$$\tilde{\rho}_p(E) = -\frac{1}{\pi} \sum_k S_{pk}^{-1} \mathfrak{S}(G_{kp}) .$$

iii. Si on intègre plutôt la première expression de $\tilde{\rho}_p$, on définit

$$\tilde{N}_p = \sum_{\substack{n \text{ occ} \\ \mu k}} \overline{\tilde{C}_k^{n\mu}} \tilde{C}_p^{n\mu} S_{pk} ,$$

qui est la formule originale de Mullikan. Et la somme donne bien

$$\sum_p \tilde{N}_p = \sum_{n \text{ occ } \mu} \langle n\mu | n\mu \rangle = N$$

comme on le souhaitait.

iv. On peut encore retrouver $\tilde{\rho}_p$ en écrivant

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_k(E) &= -\frac{1}{\pi} \sum_{n\mu l p q} \overline{C_l^{n\mu}} S_{lp}^{-1} \mathfrak{S}(G_{pq}) S_{qk}^{-1} C_k^{n\mu} \\ &= -\frac{1}{\pi} \sum_{nl p q} \langle \varphi_k | \underbrace{|n\mu\rangle\langle n\mu|}_{=\mathcal{I}} | \varphi_l \rangle S_{lp}^{-1} \mathfrak{S}(G_{pq}) S_{qk}^{-1} \\ &= -\frac{1}{\pi} \sum_{lpq} S_{kl} S_{lp}^{-1} \mathfrak{S}(G_{pq}) S_{qk}^{-1} = -\frac{1}{\pi} [\mathfrak{S}(G) S^{-1}]_{kk} \\ &= -\frac{1}{\pi} \mathfrak{S}(G_{kk}) + \frac{1}{\pi} [\mathfrak{S}(G) N]_{kk} - \frac{1}{\pi} [\mathfrak{S}(G) N^2]_{kk} + \dots \\ &= \rho_k(E) + \frac{1}{\pi} \sum_{p \neq k} S_{pk} \mathfrak{S}(G_{kp}) - \dots \end{aligned}$$

γ Calcul direct de l'énergie totale

On a, sans les termes de correction (énergie d'interaction électron-électron qui est compte deux fois, etc.),

$$\begin{aligned}
 \mathcal{E} &= \int_{E \leq E_f} E \rho(E) dE \\
 &= \sum_{n \text{ occ } \mu} E_n \sum_{kl} \overline{\tilde{C}_k^{n\mu}} S_{kl} \tilde{C}_l^{n\mu} = \sum_{n \text{ occ } \mu} E_n \text{ mais par ailleurs} \\
 &= \sum_p \int E \tilde{\rho}_p(E) dE ;
 \end{aligned}$$

on remarque qu'il suffit de compter les valeurs propres, par unité d'énergie.

δ Calcul exact

Les calculs ont été pour l'essentiel déjà faits, il s'agit d'écrire ici de façon synthétique les formules de la densité totale, qui sont les pendantes, pour le cas général, des formules du **d** obtenues dans le cas orthogonal.

On écrit

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial n}{\partial E}(\mathbf{r}) &= \sum_{n\mu\alpha} \langle n\mu | \mathbf{r}\alpha \rangle \langle \mathbf{r}\alpha | n\mu \rangle \delta(E - E_n) \\
 &= -\frac{1}{\pi} \sum_{n\mu\alpha} \Im \left(\langle \mathbf{r}\alpha | \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{H} - E + i\epsilon} | n\mu \rangle \right) \langle n\mu | \mathbf{r}\alpha \rangle \\
 &= -\frac{1}{\pi} \sum_{\alpha} \Im \left(\langle \mathbf{r}\alpha | \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{H} - E + i\epsilon} | \mathbf{r}\alpha \rangle \right) \\
 &= -\frac{1}{\pi} \sum_{kl\alpha} \langle \mathbf{r}\alpha | \left(|\varphi_k\rangle - \sum_{k' \neq k} S_{k'k} |\varphi_{k'}\rangle + \dots \right) \times \\
 &\quad \times \Im \left(\langle \varphi_k | \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{H} - E + i\epsilon} | \varphi_l \rangle \right) \left(\langle \varphi_k | - \sum_{k' \neq k} S_{k'k} \langle \varphi_{k'} | + \dots \right) | \mathbf{r}\mu \rangle \\
 &= -\frac{1}{\pi} \sum_{kl\alpha} \overline{\varphi_l(\mathbf{r}, \alpha)} \varphi_k(\mathbf{r}, \alpha) \left[S^{-1} \Im(G) S^{-1} \right]_{kl} ;
 \end{aligned}$$

si on intègre sur les variables **r**, il vient un terme S_{kl} qui simplifie l'un des S^{-1} et on retrouve

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \sum_k [S^{-1} \Im(G)]_{kk} = -\frac{1}{\pi} \text{Tr}(S^{-1} \Im(G)) = -\frac{1}{\pi} \text{Tr}(\Im(G) S^{-1}) .$$

4 Références

Les références du chapitre sont :

- S. Raimès, *'The Waves Mechanics of Electrons in metals'*, ed. North Holland (1961), p. 99.
- O. Madelung, *'Introduction to Solid-State Theory'*, ed. Springer-Verlag (1978), chp. 1.
- P.-O. Löwdin, *'On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals'*, in *Quantum Theory of Molecules* (1949), p. 365.

- G. Allan, M.C. Desjonquères & D. Spanjaard, ‘*Analytical Integration of the Continuous Fraction Expansion of a Density of States*’, *Solid. St. Commun.* **50** (1984), p. 40.
- J. Slater & G.F. Koster, ‘*Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem*’, *Phys. Rev.* **94** (1954), p. 1498.
- G. Abramovici, *Non-orthogonal Tight-binding New Method for Alloys, including Slater-Friedel Screening Corrections*, *Sol. St. Commun.* **109** (1999), p. 253.
- G. Abramovici, *Charge transfers in complex transition metal alloys (Ti_2Fe)*, *EPJ B* **6** (1998), p. 39.
- J. Dorantes-Dávila & G.M. Pastor, *Phys. Rev. B* **51** (1995), p. 16627.

IV MÉTHODE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITÉ

Ce chapitre apporte un support théorique exact aux méthodes de liaisons fortes. Elle nécessite cependant une approximation de champ moyen.

1 Principes de base

a Méthode variationnelle exacte

α Énergie totale exacte

Soit $|\Psi\rangle$ la fonction d'onde à N -électrons, état fondamental de l'équation de Schrödinger (I.1). L'énergie totale exacte s'écrit

$$E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi | \sum_{i \neq j} W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) | \Psi \rangle ,$$

on note le premier terme T , et on récrit les deux autres en seconde quantification :

- $\langle \Psi | \int d\mathbf{r} \sum_{\alpha} \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V(\mathbf{r})$ où n est la vraie densité,
- $\langle \Psi | \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \sum_{\alpha\beta} \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\beta}^{\dagger}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\beta}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r}) W(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \Psi \rangle = \sum_{\alpha\beta} \int d\mathbf{r} \gamma_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}, \mathbf{r}') W(\mathbf{r} - \mathbf{r}') ,$

où on développe ensuite $\gamma_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}, \mathbf{r}')$, la densité deux particules en fonction de n , à l'aide d'un développement diagramatique.

β Équation variationnelle

Dans l'expression précédente, l'énergie est une fonctionnelle de la fonction d'onde Ψ , et même de $|\Psi|^2$ (c'est une conjecture que je ne démontrerai pas ; par la suite, en suivant W. Kohn, on supposera même que c'est une fonctionnelle de n). Donc, $E = E(|\Psi|^2)$ et l'énergie du fondamental, E , est le minimum de cette fonctionnelle, qui est atteint quand $|\Psi\rangle$ est l'état fondamental.

Cette fonctionnelle est stationnaire, au premier ordre, pour toute variation infinitésimale $\delta|\Psi|^2$ autour du fondamental. On peut écrire

$$\frac{\delta E}{\delta|\Psi|^2} \equiv \frac{\delta \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle}{\delta|\Psi|^2} = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{\delta}{\delta|\Psi|^2} \left(T + \int d\mathbf{r} n V + \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \gamma^{(2)} W \right) = 0 .$$

γ **Bijection** $V \leftrightarrow n$

Dans le § précédent, V est le potentiel introduit au dernier chapitre. Cependant, on va le faire varier, par la suite; pour cela, on le considère comme une variable fonctionnelle du problème, et on va établir une bijection $V \mapsto n$, où la densité électronique est celle de l'état fondamental calcul avec $\mathbf{ce} V$.

V s'interprète alors comme un potentiel local ajustable, on impose toutefois la contrainte : $V(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ quand $\|\mathbf{r}\| \rightarrow \infty$.

— Injection : On décompose l'application $V \mapsto n$ en $V \mapsto |\Psi\rangle$ et $|\Psi\rangle \mapsto n$, où $|\Psi\rangle$ est l'état fondamental calcul avec $\mathbf{ce} V$.

Supposons d'abord que l'application $V \mapsto |\Psi\rangle$ n'est pas injective. Soit $|\Psi\rangle$ un état don, image de V et V' . $|\Psi\rangle$ est solution de deux équations $\mathcal{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ et $\mathcal{H}'|\Psi\rangle = E'|\Psi\rangle$, où \mathcal{H} est calcul avec V , et \mathcal{H}' avec V' . En faisant la différence, on obtient

$$(V' - V)|\Psi\rangle = (E' - E)|\Psi\rangle \iff \forall \mathbf{r} (V'(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r}))\Psi(\mathbf{r}) = (E' - E)\Psi(\mathbf{r}) \iff V' - V = E' - E ;$$

si on utilise la condition physique $V(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ pour $\|\mathbf{r}\| \rightarrow \infty$, on en déduit $E = E'$ et $V = V'$.

Supposons maintenant que $V \mapsto n$ n'est pas injective. Soit $V' \neq V$ donnant deux états $|\Psi'\rangle \neq |\Psi\rangle$ (d'après ce qui précède) de même densité n .

Soit $E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$ et $E' = \langle \Psi' | \mathcal{H}' | \Psi' \rangle$. On peut encore écrire

$$E = \langle \Psi | \mathcal{H}' + V - V' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \mathcal{H}' | \Psi \rangle + \int d\mathbf{r} (V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r}))n(\mathbf{r}) > E' + \int d\mathbf{r} (V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})$$

$$E' = \langle \Psi' | \mathcal{H} + V' - V | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \mathcal{H} | \Psi' \rangle + \int d\mathbf{r} (V'(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r}))n(\mathbf{r}) > E + \int d\mathbf{r} (V'(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r}))n(\mathbf{r}) ,$$

où les inégalités proviennent de la définition d'un état fondamental (qui minimise l'énergie); on trouvera, dans la littérature, des discussions prouvant l'exclusion de tout cas d'égalité. On additionne ces deux inégalités, et on obtient

$$E + E' > E' + E ,$$

ce qui prouve, par l'absurde, l'injectivité de l'application $V \mapsto n$. CQFD.

— Surjection : On reprend la décomposition de $V \mapsto n$ en deux applications.

$V \mapsto |\Psi\rangle$ est surjective par construction, car les états $|\Psi\rangle$ sont définis pour un V donné. $|\Psi\rangle \mapsto n$ n'est surjective que dans le sens où l'on réduit l'espace d'arrivée aux densités n correspondant à un état fondamental.

Toutefois, on va utiliser, par la suite, la bijection $V \mapsto n$ dans un contexte plus tendu : soit $n(\mathbf{r})$, une densité donne, qui correspond à un état fondamental, on cherche un antécédent quand W est modifié, et remplacé par $W = 0$. Dans ce cas, la surjectivité se démontre explicitement.

On va construire un état et un potentiel, qui lui correspondent quand $W = 0$. Une solution a t propose par English & English. On choisit, comme potentiel,

$$V(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2(\sqrt{\mathbf{r}})}{\sqrt{\mathbf{r}}}$$

et, l'expression de Ψ étant assez compliquée (voir références dans le Dreizler et Gross), je la donne à une dimension et sans spin. On construit d'abord un état à 1-électron,

$$\phi_k(x) = \sqrt{\frac{n(x)}{N}} e^{i\frac{2\pi}{N}(kf(x) + \Phi(x))} ,$$

où $k \in \{0, \dots, N-1\}$ est un entier, $f(x) = \int_0^x n(t)dt$ et Φ arbitraire. Ces états constituent une base orthonormale au sens généralisé :

$$\int dt \overline{\phi_k(t)} \phi_{k'}(t) = \delta_{k,k'} \quad \text{et} \quad \sum_k \overline{\phi_k(x)} \phi_k(y) = \delta(x-y),$$

et on construit l'état à N -électrons comme l'état de Slater correspondant,

$$\Psi_s(x_1, \dots, x_N) = \sum_{s \in \mathbb{S}(N)} \frac{\epsilon(s)}{\sqrt{N!}} \phi_1(x_{\sigma(1)}) \cdots \phi_N(x_{\sigma(N)}).$$

Alors, on trouve $\langle \Psi_s | \hat{n} | \Psi_s \rangle = \sum_{i=1}^N |\phi_i(x)|^2 = n(x)$. Remarque : On a pu écrire $|\Psi\rangle$ comme un état de Slater, puisque, quand $W = 0$, le système est séparable.

- Discussion : V est considérée comme une variable fonctionnelle, donc, quand on cherche $|\Psi\rangle$ en minimisant l'énergie, à V constant, on ne tombe pas sur la vraie densité n de l'état fondamental.

Appelons V_o le potentiel donnant la bonne densité (il existe d'après la bijection que l'on vient de démontrer). Si on calcule maintenant $|\Psi\rangle$ en minimisant l'énergie, avec $V = V_o$ fixé, on obtient la bonne densité, par construction ; pourtant, l'état $|\Psi\rangle$ n'est pas le bon état, comme on le verra par la suite.

b Théorème de Kohn-Sham

Ce théorème fournit une base fondamentale à la réduction du système à N -particules en système à 1-particule ; on va supposer que les fonctionnelles de $|\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$ (j'ometts les variables de spin pour alléger l'écriture) sont des fonctionnelles de $n(\mathbf{r})$. dès lors, on substitue $\frac{\delta}{\delta |\Psi|^2}$ par $\frac{\delta}{\delta n}$ dans les équations variationnelles ; en particulier, on va obtenir l'expression exacte du potentiel V_{eff} qui se substitue à $V + W$.

On notera, par la suite, n_o la densité électronique exacte de l'état fondamental que l'on cherche.

α Définition de T_s

On suppose que $W = 0$. Soit V_{eff} le potentiel dont l'image $V_{\text{eff}} \mapsto n_o$ est la densité exacte. On peut encore le définir par l'implication

$$\frac{\delta}{\delta n} \left(T + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad n = n_o.$$

Soit $|\Psi_s\rangle = |\phi_1\rangle \cdots |\phi_N\rangle$ la solution de Slater (qui doit encore être antisymétrisée), correspondant également à n_o pour $W = 0$. Cet état est donc calculé avec la **bonne** densité mais pour un système **sans** interactions. On définit alors

$$T_s = \langle \Psi_s | \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} | \Psi_s \rangle.$$

β Expression de V_{eff} en fonction de V_{xc}

On récrit l'énergie totale comme

$$E = T_s + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')W(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) +$$

$$+ \underbrace{T - T_s}_{T_{\text{xc}} > 0} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \underbrace{\left(\sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}, \mathbf{r}') - n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \right)}_{E_{\text{xc}} - T_{\text{xc}}} W(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) ,$$

les deux derniers termes forment ensemble l'énergie d'échange-corrélation, E_{xc} , le premier d'entre eux étant l'énergie cinétique d'échange-corrélation.

D'après l'équation $\delta E / \delta |\Psi|^2 = 0$, on en déduit

$$\delta E = \delta T_s + \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}')W(\mathbf{r}' - \mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}) + \delta E_{\text{xc}} .$$

Calculons plus en détail δT_s dans le cas sans spin :

$$\delta T_s = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \delta \bar{\phi}_i(\mathbf{r}) \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 \right)}_{= E_i - V_{\text{eff}}} \phi_i(\mathbf{r}) + \text{complexe conjugué}$$

$$= \sum_{i=1}^N E_i \underbrace{\int d\mathbf{r} \delta |\phi_i(\mathbf{r})|^2}_{= 0 \text{ conservation de la charge}} - \int d\mathbf{r} V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \underbrace{\sum_{i=1}^N \delta |\phi_i(\mathbf{r})|^2}_{= \delta n(\mathbf{r})} = - \int d\mathbf{r} V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r})$$

$$= -\frac{1}{N} \sum_{s \in \mathbb{S}(N)} \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_N} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1) \delta |\Psi(\mathbf{r}_{s(1)}, \alpha_{s(1)}, \dots, \mathbf{r}_{s(N)}, \alpha_{s(N)})|^2 ;$$

on en déduit

$$\frac{\delta T_s}{\delta |\Psi|^2} = - \sum_{i=1}^N \frac{V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i)}{N} \quad \text{et} \quad \frac{\delta T_s}{\delta n} = -V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) .$$

Dans l'expression de δE , les trois premiers termes ont un comportement analogue et ne dépendent que de δn . On applique la substitution $\frac{\delta}{\delta |\Psi|^2}$ par $\frac{\delta}{\delta n}$ dans l'équation fondamentale :

$$\frac{\delta E}{\delta n} = 0 = -V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}')W(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n} ,$$

on supposera donc que δE_{xc} ne dépend que de n , on peut alors définir $V_{\text{xc}} = \delta E_{\text{xc}} / \delta n$, d'où

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}')W(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) + V_{\text{xc}} .$$

γ Discussion

C'est une approximation de champ moyen, V_{eff} est local, et ne dépend, ni de l'orbitale i de l'électron sur lequel il agit, ni même de l'atome k_i . Pour revenir une expression plus exacte, il faudrait utiliser un potentiel non local $V_{\text{xc}} = \delta E_{\text{xc}} / \delta |\Psi|^2$, mais, on obtiendrait alors, non l'expression de V_{eff} , mais celle de $\sum_i V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) / N$. La seule façon de briser ce cercle vicieux serait d'utiliser l'approximation à 1-électron, dont W. Kohn croyait pouvoir s'affranchir.

δ Énergie cinétique d'échange-corrélation

On trouve, dans la littérature, deux formules, a priori séduisantes, mais d'usage peu com- mode, permettant de calculer T_{xc} ,

$$T_{xc} = -E_{xc} - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) r \nabla V_{xc} ,$$

qui n'est valable que dans l'approximation de champ moyen, bien entendu, et

$$T_{xc} = a_o \frac{\partial E_{xc}}{\partial a_o} , \quad \text{pour } W(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} ,$$

où a_o est toujours le rayon de Bohr.

ε Système d'équations complet

On résume les équations précédemment obtenues par le système

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}} &= V + \int d\mathbf{r}' W(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + V_{xc} \\ n(\mathbf{r}) &= \sum_{\alpha} \langle \mathbf{r}\alpha | \theta(\mathcal{H} - E_f) | \mathbf{r}\alpha \rangle , \end{aligned}$$

et, en rappelant la définition du tenseur densité $\gamma_{\alpha\beta}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \mathbf{r}\alpha | \theta(E - E_f) | \mathbf{r}'\beta \rangle$, on définit le tenseur densité de Slater par

$$\gamma_{s\alpha\beta}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \Psi_s | \hat{\psi}_{\beta}^{\dagger}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r}) | \Psi_s \rangle .$$

ζ Énergie totale

On a

$$\begin{aligned} E &= T_s + \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' W(\mathbf{r}' - \mathbf{r})n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') + E_{xc} , \quad \text{on substitue } V : \\ &= \underbrace{T_s + \int d\mathbf{r} V_s(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' W(\mathbf{r}' - \mathbf{r})n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') + E_{xc}}_{\text{énergie totale calculée quand } W=0} - \int d\mathbf{r} V_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{E_i \leq E_f} E_i - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' W(\mathbf{r}' - \mathbf{r})n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') + E_{xc} - \int d\mathbf{r} V_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) . \end{aligned}$$

c Lien avec Hartree-Fock

On va étudier ce que deviennent les équations précédente, quand on choisit $|\Psi\rangle = |\Psi_s\rangle$.

α La densité n est un paramètre ajustable

Dans l'expression de l'énergie totale, le terme contenant le potentiel V devient

$$\langle \Psi_s | V | \Psi_s \rangle = \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) ,$$

où la densité n est calculée de façon approximative. On retrouve cependant bien la densité exacte **parce que** la solution $|\Psi_s\rangle$ a été construite pour redonner n_o , considéré comme paramètre. Par contre, $|\Psi_s\rangle$ n'est pas un état réaliste.

β Décomposition de V_{xc} en V_x et V_c

De façon analogue, on peut examiner la correction de Hartree-Fock

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' W(\mathbf{r}' - \mathbf{r})n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \underbrace{\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' W(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \overline{\phi_1(\mathbf{r}', \alpha)} \phi_1(\mathbf{r}, \alpha) \overline{\phi_2(\mathbf{r}', \alpha)} \phi_2(\mathbf{r}, \alpha)}_{\text{terme de Fock}} \\ &= \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' W(\mathbf{r}' - \mathbf{r})n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') - \sum_{\alpha} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' W(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) |\gamma_{\alpha\alpha}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2, \end{aligned}$$

qui peut être rapproché du développement diagrammatique de $\gamma^{(2)}$,

$$\gamma_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \underbrace{\gamma_{\alpha\beta}^{(2)}_{\text{connexe}}}_{\text{connexe}} + \underbrace{\overline{\phi_1(\mathbf{r}, \alpha)} \phi_1(\mathbf{r}, \alpha) \overline{\phi_2(\mathbf{r}', \beta)} \phi_2(\mathbf{r}', \beta)}_{n_1(\mathbf{r})n_2(\mathbf{r}')} + \underbrace{\overline{\phi_1(\mathbf{r}', \alpha)} \phi_2(\mathbf{r}, \alpha) \overline{\phi_2(\mathbf{r}', \beta)} \phi_1(\mathbf{r}, \beta)}_{\gamma_{\beta\alpha}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\gamma_{\alpha\beta}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}. \quad .$$

Finalement, on peut écrire $V_{xc} = \frac{\delta T_{xc}}{\delta n} + \delta \mathcal{H}_{\text{HF}} + \delta V_{\text{connexe}}$; le premier terme a déjà été étudié plus haut; les suivants montrent que le terme de Fock est celui de plus basse approximation qui apparaisse dans le terme d'échange-corrélation; les termes connexes, qui suivent dans le développement diagrammatique de $\gamma^{(2)}$, ne sont pas inclus dans le modèle de Hartree-Fock.

Pourtant, on ne peut pas en conclure que la méthode de la fonctionnelle de densité soit un prolongement exact du modèle de Hartree-Fock, car elle utilise une approximation de champ moyen, qui est implicite ici. En réalité, c'est le champ moyen du terme de Fock, qui apparat dans la décomposition précédente; ce terme est local, à la différence du modèle de Hartree-Fock, et, en un sens, plus approximatif.

γ Énergie d'échange

On appelle, de façon arbitraire, l'énergie d'échange

$$E_x = \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' W(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) |\gamma_s^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2,$$

où $\gamma_s^{(1)}$ est défini plus haut, d'où une définition de l'énergie de corrélation $E_c = E_{xc} - E_x$.

On définit la densité correspondante, de façon analogue à ρ_{HF} ,

$$\rho_x = \frac{|\gamma_s^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2}{2n(\mathbf{r})},$$

avec une somme implicite sur α et β (contrairement au modèle de Hartree-Fock, il n'y a pas de $\delta_{\alpha\beta}$, ce qui explique le 1/2 supplémentaire). D'où

$$E_x = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' W(\mathbf{r}' - \mathbf{r})n(\mathbf{r})\rho_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}').$$

δ Approximation par une moyenne sphérique

De façon encore analogue à $\widetilde{\rho}_{\text{HF}}$, on approxime alors ρ_x par sa moyenne sphérique $\widetilde{\rho}_x$ et l'énergie d'échange par $E_x(\widetilde{\rho}_x)$, qui, à une dimension, s'écrit :

$$E_x = 2\pi \int_0^\infty dr n(r) \int_0^\infty dy y \widetilde{\rho}_x(r, y).$$

On a la propriété $\tilde{\rho}_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = -n(\mathbf{r})/2$ et la règle de somme

$$\int d\mathbf{r}' \tilde{\rho}_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -1 ;$$

Becke trouve la formule approximative

$$\tilde{\rho}_x(\mathbf{r}) = n^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) \left(\frac{\nabla n}{n^{\frac{4}{3}}} \right)^{\frac{2}{5}} .$$

2 Développement en fonction de la densité

Il s'agit de mettre en œuvre l'idée majeure de W. Kohn et de développer toutes les quantités physiques en fonction de n , ∇n , $\nabla^2 n$, \dots

Ce développement est toutefois un peu plus général que le développement initial proposé, en fonction de n seulement.

Ces idées étaient depuis longtemps diffusées dans le monde scientifique, et nous allons commencer par étudier les modèles originaux.

a Modèle de Thomas-Fermi

En 1927, Thomas et Fermi ont publié le calcul suivant : On considère un gaz d'électrons libres. On calcule la valeur exacte de $T = T_s + T_{xc} \neq T_s$ a priori et on oublie tous les autres termes, d'échange, etc.

α Densité d'un gaz d'électron

On rappelle la formule classique d'un gaz d'électron :

$$n(\mathbf{r}) = \text{constante} = \frac{k_f^3}{3\pi^2} .$$

Pour le démontrer, on écrit

$$N = \frac{\mathcal{V}_{\text{total}}}{\mathcal{V}_{\text{cellule}}} = \frac{2^{\frac{4\pi}{3}} k_f^3}{\left(\frac{2\pi}{\mathcal{L}}\right)^3} = \frac{k_f^3 \mathcal{V}}{3\pi^2} ,$$

où $\mathcal{V} = \mathcal{L}^3$ désigne le volume et le facteur 2 provient du spin.

β Énergie de capture

Si on note μ_t l'énergie nécessaire pour rajouter une particule dans le gaz, on a

$$\mu_t \equiv \frac{\partial T}{\partial N} = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} .$$

Pour le démontrer, on part de $dE = \mu_t dN = \mu_t$ quand $dN = 1$. D'après le spectre d'un gaz d'électron libre (voir p.19), on voit qu'il faut donner l'énergie $\mu_t = E_f$. CQFD.

γ Détermination de l'énergie cinétique

Si on substitue k_f par $(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}n^{\frac{1}{3}}$ dans $\partial T/\partial N$, il vient

$$\begin{aligned}\frac{\partial T}{\partial N} &= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{\mathcal{V}^{\frac{2}{3}}} N^{\frac{2}{3}} \\ \Rightarrow T &= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{3}{5} \frac{(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{\mathcal{V}^{\frac{2}{3}}} N^{\frac{5}{3}} \equiv \int d\mathbf{r} \rho_t = \mathcal{V} \rho_t ,\end{aligned}$$

d'où une densité d'énergie

$$\rho_t = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{5}{3}} .$$

b Modèle de Thomas-Fermi-Dirac

En 1930, avec la participation de Dirac, le modèle précédent est notablement amélioré. Il ne s'agit pas de reprendre le calcul de T mais d'ajouter une estimation du terme d'échange.

Estimation de l'énergie d'échange

On développe ici un argument propre et non contemporain à l'article original.

L'énergie d'échange est analogue à l'énergie d'interaction entre les niveaux $|-k_f\rangle$ et $|+k_f\rangle$, qui a été introduite au chapitre I, pour expliquer le mécanisme d'ouverture de Peierls. Comme le potentiel qui est responsable de cette interaction est celui de Coulomb, on écrit, de façon similaire au § précédent,

$$\mu_x \equiv \frac{\partial E_x}{\partial N} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_c} ,$$

où r_c est calcul au niveau de Fermi, donc $r_c = 2\pi/2k_f$ et $\mu_x = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{k_f}{\pi}$, et, en reprenant $k_f = (3\pi^2)^{\frac{1}{3}}n^{\frac{1}{3}}$, il vient

$$\begin{aligned}\mu_x &= -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} n^{\frac{1}{3}} = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{N^{\frac{1}{3}}}{\mathcal{L}} \quad (\text{on est à 3 dimensions}) \\ \Rightarrow E_x &= -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{N^{\frac{4}{3}}}{\mathcal{L}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} n^{\frac{4}{3}} \mathcal{V} ,\end{aligned}$$

d'où, soit $E_x = \int d\mathbf{r} \rho_x$,

$$\rho_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} n^{\frac{4}{3}} .$$

c Modèle de Weizsäcker

Les travaux de Weizsäcker ont commencé par un article de 1935. Il s'agissait de développer T_s en fonction de la densité.

On va donner directement un développement plus complet de T_s .

α Développement de T_s

À partir de l'expression

$$T_s = \sum_{k=1}^N \sum_{s,s' \in \mathbb{S}(N)} \frac{1}{N!} \langle \phi_{s(k)} | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} | \phi_{s'(k)} \rangle = \sum_{k=1}^N \langle \phi_k | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} | \phi_k \rangle ,$$

avec $\phi_k = \sqrt{\frac{n}{N}} e^{i(kf + \Phi)}$, on peut montrer que

$$T_s = \frac{\hbar^2}{8m} \int d\mathbf{r} \frac{(\nabla n)^2}{n} + \frac{\hbar^2}{2mN} \int d\mathbf{r} n \sum_{k=1}^N \nabla(kf + \Phi) .$$

En 1935, Weizsäcker avait propos le premier terme de ce développement, qui est bien une fonctionnelle de la densité.

β Approximation pour un gaz homogène

En 1986, Herring et Ludeña ont propos une estimation du second terme par une fonctionnelle de la densité. En se basant sur l'expression plus générale (cf. $\mathbf{d}\gamma$)

$$T_s = \int d\mathbf{r} \frac{\hbar^2}{2m} \left[\nabla_r \nabla_{r'} \gamma_S^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right]_{r=r'} ,$$

ils ont montré que ce second terme peut être approximé par $\int d\mathbf{r} \frac{3\hbar^2}{10m} n k_f^2$, qui devient, si on remplace k_f par son expression pour un gaz homogène $(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}}$,

$$\int d\mathbf{r} \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{5}{3}} ,$$

ce qui redonne exactement l'expression de Thomas-Fermi. Ceci laisse d'une part comprendre que, dans le calcul approximatif de Thomas-Fermi, la contribution T_{xc} n'est pas prise en compte. Cela permet aussi d'interpréter le terme obtenu par Weizsäcker comme une première correction, concernant l'énergie cinétique, au modèle de Thomas-Fermi.

\mathbf{d} Développement de Kirzhnits

α Approximations initiales

Ce développement, quoique bien plus poussé techniquement, se base sur les approximations suivantes, $E_c = 0$ et $T_{xc} = 0$. On va donner tout d'abord les outils mathématiques, très pointus, nécessaires à ce développement.

β Formule de Taylor-Young généralisée

Il s'agit de généraliser la formule de Taylor-Young pour les opérateurs. Kirzhnits a établi la formule suivante : soit $|\Psi\rangle$ un vecteur propre de \mathcal{A} , et f une fonction développable en série entière,

$$f(\mathcal{A} + \mathcal{B})|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} f^{(n)}(\mathcal{A} + \mathcal{B}) \mathcal{U}_n |\Psi\rangle ,$$

où les opérateurs \mathcal{U}_n sont donnés par

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_0 = 1 \quad \mathcal{U}_1 = 0 \quad \mathcal{U}_{n+1} &= \frac{1}{n+1} ([\mathcal{A}, \mathcal{U}_n] + \mathcal{C}_1 \mathcal{U}_0 + \mathcal{C}_2 \mathcal{U}_1 + \dots + \mathcal{C}_n \mathcal{U}_{n-1}) \quad \text{et} \\ \mathcal{C}_0 = 1 \quad \mathcal{C}_1 = [\mathcal{A}, \mathcal{B}] \quad \mathcal{C}_2 &= \frac{1}{2} [\mathcal{A}, [\mathcal{B}, \mathcal{A}]] \quad \mathcal{C}_n = \frac{(-1)^n}{n!} \left[\mathcal{B}, \underbrace{[\mathcal{B}, [\dots [\mathcal{B}, \mathcal{A}] \dots]]}_{n \text{ termes}} \right], \end{aligned}$$

la définition plus formelle des opérateurs \mathcal{U}_n tant

$$e^{-\lambda \mathcal{B}} e^{\lambda(\mathcal{A}+\mathcal{B})} e^{-\lambda \mathcal{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{U}_n \lambda^n .$$

γ Expressions exactes de T_s et V_x

On utilise l'approximation de champ moyen, et on considère que les électrons forment un gaz plongé dans le potentiel V_{eff} . Dans ce cadre, on démontre les formules suivantes :

$$\begin{aligned} T_s &= \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{r} \left[\nabla_r \nabla_{r'} \gamma_s^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right]_{r=r'} \equiv \int d\mathbf{r} \rho_t(\mathbf{r}) \\ E_x &= -\frac{1}{4} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' |\gamma_s^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2 W(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \equiv \int d\mathbf{r} \rho_x(\mathbf{r}) . \end{aligned}$$

δ Développements de ρ_t et ρ_x

— Développons $\gamma_s^{(1)}$, en partant de la formule $\sum_{\alpha} \langle \mathbf{r}\alpha | \Theta(\mathcal{H} - E_f) | \mathbf{r}'\beta \rangle$. On va utiliser une représentation mixte, $\langle \mathbf{r}\alpha | \mathcal{H} | \mathbf{k}\beta \rangle = \langle \mathbf{r}\alpha | \frac{\hbar k^2}{2m} + V_{\text{eff}}(r) | \mathbf{k}\alpha \rangle \delta_{\alpha\beta}$, o, l'interaction ne dépendant pas du spin, il apparat le facteur $\delta_{\alpha\beta}$. On écrit, en ne gardant que les termes $\alpha = \beta$,

$$\begin{aligned} \gamma_{s \alpha \alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_{\beta} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \langle \mathbf{r}\alpha | \Theta(\underbrace{E_f - V_{\text{eff}}(r)}_{\mathcal{B}} - \underbrace{\frac{\hbar k^2}{2m}}_{-\mathcal{A}}) | \mathbf{k}\beta \rangle \langle \mathbf{k}\beta | \mathbf{r}'\alpha \rangle \\ &= \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left(\Theta(E_f - V_{\text{eff}}(r) - \frac{\hbar k^2}{2m}) \langle \mathbf{r}\alpha | \mathbf{k}\alpha \rangle \right. \\ &\quad \left. + \sum_{n=1}^{\infty} \delta^{(n)}(E_f - V_{\text{eff}}(r) - \frac{\hbar k^2}{2m}) \langle \mathbf{r}\alpha | \mathcal{U}_{n+1} | \mathbf{k}\alpha \rangle \right) \langle \mathbf{k}\alpha | \mathbf{r}'\alpha \rangle \\ &= \frac{k_f^3}{\pi^2} \frac{j_1(k_f |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|)}{k_f |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + \dots \end{aligned}$$

où l'on a appliqué la formule du β précédent, et $k_f = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_f - V_{\text{eff}}(r))}$.

— À partir du développement de $\gamma^{(1)}$ en fonction de k_f , ∇k_f , $\nabla^2 k_f$, ..., on déduit celui de la densité

$$n(\mathbf{r}) = \frac{k_f^3}{3\pi^2} + \frac{\nabla^2 k_f^2}{24\pi^2 k_f} - \frac{(\nabla k_f^2)^2}{96\pi^2 k_f^3} + \dots \quad (\text{IV.1})$$

— À partir des développements précédents, on tire :

$$\begin{aligned} \rho_t &= \frac{\hbar^2 k_f^5}{10m\pi^2} - \frac{\hbar^2 k_f \nabla^2 k_f^2}{48m\pi^2} - \frac{\hbar^2 (\nabla k_f^2)^2}{64m\pi^2 k_f} + \dots \quad \text{et} \\ \rho_x &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{k_f^4}{4\pi^3} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{576\pi^3} \frac{(\nabla k_f^2)^2}{k_f^2} + \dots \end{aligned}$$

- La relation (IV.1) permet d'établir une bijection entre $n(\mathbf{r})$ et $k_f(\mathbf{r})$. On peut inverser cette relation, puis, en substituant l'expression de k_f obtenue, dans les suivantes, on trouve finalement

$$\begin{aligned}\rho_t &= \frac{3(3\pi)^{\frac{2}{3}}\hbar^2 n^{\frac{5}{3}}}{10m} + \frac{\hbar^2(\nabla n)^2}{72mn} + \frac{\hbar^2}{540m(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}} \left(\left(\frac{\nabla^2 n}{n} \right)^2 - \frac{9}{8} \frac{\nabla^2 n}{n} \left(\frac{\nabla n}{n} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\nabla n}{n} \right)^4 \right) + \dots \\ \rho_x &= -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} n^{\frac{4}{3}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{7}{432\pi(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \frac{(\nabla n)^2}{n^{\frac{4}{3}}} + \dots\end{aligned}$$

et, à partir de ces expressions, on obtient celles correspondantes de T_s et de E_x .

- On reconnaît, dans le premier terme du développement de T_s celui de Thomas-Fermi.
- On reconnaît dans le premier terme de E_x celui de Dirac.
- Le second terme de T_s diffère de l'expression de Weizsäcker d'un facteur numérique; nous allons revenir, très bientôt, sur cet aspect.
- Rappelons que ce développement sort du cadre très strict de la fonctionnelle de densité, puisqu'on a exprimé les quantités en fonction de n , mais aussi de ses drives successives, ∇n , etc. Il est impossible d'exprimer, en effet, ∇n en fonction de n , on est ici aux limites de la conjecture exprimée par W. Kohn.

ε Autre développement

Le développement précédent ne converge que de façon asymptotique. Une des difficultés provient du potentiel d'interaction électron-électron $W = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{1}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|}$.

Dans une approximation très différente, on trouve, par exemple,

$$\rho_t = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{m} n^{\frac{5}{3}} f \left(\frac{|\nabla n|^{\frac{1}{2}}}{n^{\frac{2}{3}}} \right),$$

où f est une fonction intrinsèque connue. Quand n varie lentement, l'argument de f tend vers 0, et on peut substituer à cette fonction une expression équivalente approximative

$$\rho_t = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{m} n^{\frac{5}{3}} + \frac{5\hbar^2}{72m} \frac{(\nabla n)^2}{n} + \frac{\hbar^2}{18m} \frac{(\nabla n)^2}{n} \sin \left(\frac{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}}}{|\nabla n|} \right);$$

lorsque le sinus prend ses valeurs maximales et minimales, on trouve, en sommant les deux derniers termes, $\frac{\hbar^2(\nabla n)^2}{mn}$ avec un préfacteur, qui oscille entre $\frac{1}{72}$ et $\frac{1}{8}$. Donc, ce modèle oscille continûment entre l'expression trouvée par Kirzhnits et celle trouvée par Weizsäcker.

Cette approche ne permet pas de choisir l'une plutôt que l'autre, elle en montre les limites. Le développement de Weizsäcker, bien que trouvé de façon plus approximative, n'est pas moins valable que celui de Kirzhnits. Aucun des deux n'est capable de prévoir les oscillations du présent développement.

e Approximation de la densité locale LDA

L'approximation 'Locate Density Approximation' est une méthode, essentiellement numérique, qui vise à calculer E_{xc} , dans le cadre de la méthode de la fonctionnelle de densité.

α Principe

On écrit l'énergie d'échange-corrélation comme une fonctionnelle formelle

$$E_{xc}([n]) = \int d\mathbf{r} e_{xc}([n], \mathbf{r}) n(\mathbf{r})$$

(ne pas confondre avec $\int d\mathbf{r} \rho_{xc}([n])$). Cette expression est toujours formellement vraie.

On fait l'approximation suivante $e_{xc}([n], \mathbf{r}) = e_{xc}(n(\mathbf{r}))$, autrement dit, e_{xc} ne dépend que de la densité $n(\mathbf{r})$ au point \mathbf{r} considéré et non de n en tout point; (du coup, la dépendance explicite en \mathbf{r} disparaît automatiquement).

Si on considère maintenant un système homogène, tel que $n(\mathbf{r}) = n_o$ constante, et qu'on lui applique l'approximation précédente, on trouve une quantité homogène $e_{xc}(\mathbf{r}) = e_{xc}(n_o)$, que, pour cette raison, on notera encore $e_{xc}^{\text{hom}}(n_o)$.

La LDA consiste à approximer e_{xc} par la fonction suivante $\widetilde{e}_{xc}(\mathbf{r}) \equiv e_{xc}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r}))$; plus explicitement, soit un point \mathbf{r}_o fixé, calculons la densité $n(\mathbf{r}_o)$; soit le système homogène ayant la densité uniforme $n_o(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}_o)$, on peut lui associer $e_{xc}^{\text{hom}}(n_o)$, et on approxime $e_{xc}(\mathbf{r}_o)$ par cette fonction $e_{xc}^{\text{hom}}(n_o)$, ce que l'on résume par l'application suivante :

$$\mathbf{r}_o \rightarrow n(\mathbf{r}_o) \rightarrow n_o(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}_o) \rightarrow e_{xc}^{\text{hom}}(n_o) \equiv \widetilde{e}_{xc}(\mathbf{r}) ,$$

ce qui s'exprime ainsi : *En chaque point de l'espace, on calcule e_{xc} comme si tout le système avait une densité uniforme égale à la densité en ce point.* On trouve alors

$$v_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n} = \frac{\partial n e_{xc}}{\partial n} .$$

On définit de même $T_{xc} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) t_{xc}$, $E_c = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) e_c$, $E_x = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) e_x$, $v_c = \partial n e_c / \partial n$ et $v_x = \partial n e_x / \partial n$. Alors, on trouve

$$t_{xc} = 3v_c - 4e_c$$

(partir de $t_{xc} = 3v_{xc} - 4e_{xc}$ et de $3v_x - 4e_x = 0$), ce qui prouve que T_{xc} est entièrement lié au terme de corrélation, que l'on a négligé dans le développement de Kirzhnits.

β Application

— Commençons par une remarque importante : On a l'expression exacte

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho_{xc} W(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) ,$$

où $\rho_{xc} = n(\mathbf{r}') (\widetilde{\gamma}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1)$ et $\widetilde{\gamma}$ désigne la moyenne de la fonction de corrélation, prise en un certain sens (voir les ouvrages donnés en référence).

On remplace la fonction de corrélation par celle du système homogène, qui vérifie les propriétés suivantes : $\gamma^{(2)\text{hom}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \gamma^{(2)\text{hom}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ et $\gamma^{(2)\text{hom}}(\mathbf{R}) \rightarrow 1$ quand $R \rightarrow \infty$. Grâce à cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} ne prend ses contributions que localement.

— On prouve de façon générale la relation, maintenant familière,

$$\int d\mathbf{r} \rho_{xc} = -1 ,$$

qui permet d'interpréter ρ_{xc} comme une densité de trou.

- Si on calcule ρ_{xc} dans l'approximation LDA et, de plus, à partir des fonctions d'onde de Slater, on trouve

$$\rho_{xc}^{\text{hom s}} = -\frac{9}{2} \left| \frac{j_1(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|k_f)}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|k_f} \right|,$$

où $k_f = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$; cette formule a peu d'intérêt pratique.

- Beaucoup plus utilisé est la formule empirique

$$e_c = -nc \left((1 + x^3) \ln\left(1 + \frac{1}{x}\right) - \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right),$$

où $x = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{Aa_0}$, $c \approx 0,0225 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$ et $A = 21$. Il n'y a cependant pas de formule équivalente pour la partie d'échange pure. En général, on calcule E_{xc}^{hom} numériquement par une table de Ceperley et Alder (obtenue par la méthode de Monte-Carlo).

γ Correction de gradient GGA

Cette méthode est une variante très proche de la précédente. On suppose ici que e_{xc} va dépendre, non seulement de la densité calculée localement, mais du gradient de la densité, ce qui s'écrira donc :

$$e_{xc}([n], [\nabla n], \mathbf{r}) = e_{xc}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})).$$

On ne peut plus, comme précédemment, calculer chaque $e_{xc}(\mathbf{r})$ comme celui d'un système homogène de densité $n(\mathbf{r})$.

Il existe de nombreux développements, dans la littérature, que l'on appelle des méthodes GGA. De façon inattendue, les résultats numériques sont parfois moins proches des valeurs expérimentales que ceux de la méthode LDA.

Il faut noter enfin que, dans la plupart des cas, les calculs en LDA ou en GGA sont faits dans l'espace réciproque.

3 Référence

Les références du chapitre sont :

- P. Hohenberg & W. Kohn, Phys. Rev. **136** (1964), p. B 804.
- W. Kohn & L.J. Sham, Phys. Rev. **140** (1965), p. A 1133.
- N.D. Mermin, Phys. Rev. **137** (1965), p. A 1441.
- H.L. Neal, Am. J. Phys. **66** (1998), p.512.
- R.M. Dreizler & E.K.U. Gross, *Density Functionnal Theory, An Approach to the Many Body problem*, ed. Springer-Verlag 1993.
- V. Heine, Sol. Stat. Phys. **24** (1970), p. 1.

V PSEUDO-POTENTIEL

Les pseudo-potentiels ont été introduit par des chimiste, Heine et Abarenkov ; puis, ils ont connu un développement considérable, notamment grâce à la méthode de projection des états, introduite pour la première fois dans un article de Herring, paru en 1940. Je vais surtout insister sur l'un des modèles les plus achevés, le modèle de Vanderbilt.

Pour comprendre la philosophie des pseudo-potentiels, le plus simple sera de commencer par analyser certains des modèles initiaux, qui ont servi d'ébauches aux suivants.

1 Premiers modèles

a Modèle de Heine-Abarenkov

α Principe

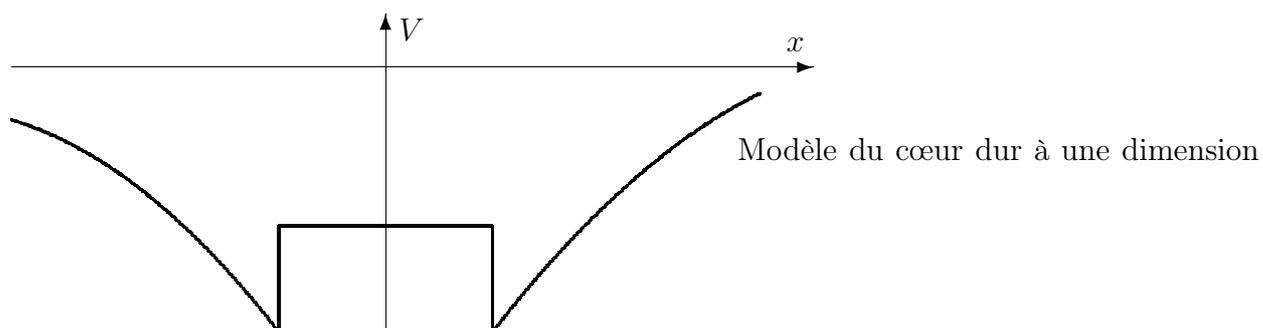
L'idée de base de Heine et Abarenkov est de modifier le potentiel effectif V_{eff} dans la zone de cœur, de façon que, $V_{\text{eff}} + V_{\text{m}}$ étant le nouveau potentiel, $|\psi\rangle$ la solution de \mathcal{H} (avec V_{eff}) et $|\phi\rangle$ la solution de \mathcal{H}' (avec $V_{\text{eff}} + V_{\text{m}}$), les fonctions d'onde ψ et ϕ ne diffèrent que dans la zone de cœur.

De cette façon, on va simplifier V_{eff} et, partant, sa résolution, sans modifier le comportement des solutions dans la zone intéressante (il est sous-entendu, dans toute ce chapitre que l'on étudie plutôt les états de valence, et non les états de cœur).

Il se trouve que les fonctions d'onde présentent de fortes oscillations dans la région de cœur, aussi, cette démarche empirique aura pour guide la recherche de solutions dont le comportement est plus régulier dans cette région de cœur.

β Modèle

Heine et Abarenkov ont propos de modifier arbitrairement V_{eff} dans la région de cœur. Différents choix sont possibles, le plus simple et le plus connu est le modèle de cœur dur, dont la résolution partielle, pour un cristal simple, se trouve dans Animalu.



b Modèle de Harrison

α Modèle

Le modèle de Harrison utilise l'idée de Herring de modifier V_{eff} par une projection. Soit $|nlm\rangle$ la base hydrogénoïde (on ne précise pas la position de l'atome, pour simplifier la notation), admettons, pour simplifier, que les états de cœur correspondent exactement à $n = 1$ (où $l = 0$), $n = 2$ ($l \leq 1$) et $n = 3$, pour $l \leq 1$.

Si l'on cherche V_m sous la forme

$$V_m = - \sum_{\substack{n=1,3 \\ l=0, [\frac{n}{2}] \\ m=-l, l}} A_l^n(E) |nlm\rangle \langle nlm| ,$$

on est certain de ne modifier que la partie de cœur des solutions. (Bien sûr, cette formule peut être généralisée dans tous les cas). Les coefficients A_l^n sont arbitraires et peuvent être optimisés numériquement.

β Charge de déplétion

Il y a une incidence indirecte de la modification des fonctions d'onde : la charge totale n'est pas conservée par la modification. Comme on soustrait (on le verra mieux par la suite) les électrons de cœur, le nombre total d'électrons diminue, ce qu'on interprète en disant qu'on a introduit une distribution de trous, dans la zone de cœur.

L'apport principal de Harrison est d'avoir calculé exactement la charge totale de trous, que l'on appelle charge de déplétion.

- On se place dans une base d'ondes planes en représentation d'espace, et on notera dorénavant $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$ la solution exacte et $|\phi_{\mathbf{k}}\rangle$ la solution modifiée (leurs fonctions d'onde coïncident loin du cœur). La charge totale de trous est exactement

$$\rho_{\text{trou}} = \sum_{k \leq k_f} |\psi_{\mathbf{k}}|^2 - |\phi_{\mathbf{k}}|^2$$

et, par définition, on a

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_{\mathbf{k}} + V_{\text{eff}} \psi_{\mathbf{k}} = E_k \psi_{\mathbf{k}} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \phi_{\mathbf{k}} + (V_{\text{eff}} + V_m(E_k)) \phi_{\mathbf{k}} = E_k \phi_{\mathbf{k}} ,$$

où j'ai admis, pour simplifier, que les énergies ne dépendent que de $k = |\mathbf{k}|$. De plus, le spectre ne doit pas être modifié.

- On effectue une transformation standard, pour chacune des équations : on multiplie à gauche par $\bar{\psi}_{\mathbf{k}'}$, puis on fait la différence avec l'équation conjuguée prise en \mathbf{k}' , que l'on a multipliée droite par $\psi_{\mathbf{k}}$. On obtient

$$\begin{aligned} \bar{\psi}_{\mathbf{k}'} \Delta \psi_{\mathbf{k}} - \Delta \bar{\psi}_{\mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k}} &= \frac{2m}{\hbar^2} (E_{k'} - E_k) \bar{\psi}_{\mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k}} \\ \bar{\phi}_{\mathbf{k}'} \Delta \phi_{\mathbf{k}} - \Delta \bar{\phi}_{\mathbf{k}'} \phi_{\mathbf{k}} &= \frac{2m}{\hbar^2} \left(E_{k'} - E_k - (V_m(E_{k'}) - V_m(E_k)) \right) \bar{\phi}_{\mathbf{k}'} \phi_{\mathbf{k}} , \end{aligned}$$

soit, en appliquant la formule de Green-Ostrogradski, en intégrant directement les variables angulaires,

$$\begin{aligned} 4\pi R^2 \left[\bar{\psi}_{\mathbf{k}'} \frac{\partial \psi_{\mathbf{k}}}{\partial r} - \frac{\partial \bar{\psi}_{\mathbf{k}'}}{\partial r} \psi_{\mathbf{k}} \right]_R &= \frac{2m}{\hbar^2} (E_{k'} - E_k) \int_0^R dr r^2 \bar{\psi}_{\mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k}} \\ 4\pi R^2 \left[\bar{\phi}_{\mathbf{k}'} \frac{\partial \phi_{\mathbf{k}}}{\partial r} - \frac{\partial \bar{\phi}_{\mathbf{k}'}}{\partial r} \phi_{\mathbf{k}} \right]_R &= \frac{2m}{\hbar^2} \left(E_{k'} - E_k \right) \int_0^R dr r^2 \bar{\phi}_{\mathbf{k}'} \phi_{\mathbf{k}} - \int_0^R dr r^2 (V_m(E_{k'}) - V_m(E_k)) \bar{\phi}_{\mathbf{k}'} \phi_{\mathbf{k}} \end{aligned}$$

où R est choisi tel que $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ et $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ coïncident pour tout \mathbf{r} tel que $r = |\mathbf{r}| \geq R$.

- On va supposer dorénavant que \mathbf{k} et \mathbf{k}' sont voisins, on développe $\mathbf{k}' \simeq \mathbf{k} + \delta\mathbf{k}$, d'où $E_{k'} \simeq E_k + \frac{\partial E_k}{\partial \mathbf{k}} \delta\mathbf{k}$ et $\psi_{\mathbf{k}'} \simeq \psi_{\mathbf{k}} + \frac{\partial \psi_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \delta\mathbf{k}$ (idem avec ϕ). Il vient

$$4\pi R^2 \left[\left(\overline{\psi_{\mathbf{k}}} + \delta\mathbf{k} \frac{\partial \overline{\psi_{\mathbf{k}}}}{\partial \mathbf{k}} \right) \frac{\partial \psi_{\mathbf{k}}}{\partial r} - \left(\frac{\partial \overline{\psi_{\mathbf{k}}}}{\partial r} + \delta\mathbf{k} \frac{\partial^2 \overline{\psi_{\mathbf{k}}}}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{r}} \right) \psi_{\mathbf{k}} \right]_R = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\partial E_k}{\partial \mathbf{k}} \delta\mathbf{k} \int_0^R dr r^2 (|\psi_{\mathbf{k}}|^2 + \underbrace{2\Re\left(\frac{\partial \overline{\psi_{\mathbf{k}}}}{\partial \mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}\right) \delta\mathbf{k}}_{2\text{ème ordre}})$$

$$4\pi R^2 \left[\left(\overline{\phi_{\mathbf{k}}} + \delta\mathbf{k} \frac{\partial \overline{\phi_{\mathbf{k}}}}{\partial \mathbf{k}} \right) \frac{\partial \phi_{\mathbf{k}}}{\partial r} - \left(\frac{\partial \overline{\phi_{\mathbf{k}}}}{\partial r} + \delta\mathbf{k} \frac{\partial^2 \overline{\phi_{\mathbf{k}}}}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{r}} \right) \phi_{\mathbf{k}} \right]_R = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\partial E_k}{\partial \mathbf{k}} \delta\mathbf{k} \int_0^R dr r^2 |\phi_{\mathbf{k}}|^2 \left(1 - \frac{\partial V_m(E)}{\partial E} \right)$$

où l'on ne garde que les ordres dominants.

- On obtient d'une part,

$$\left[\Im \left(\overline{\psi_{\mathbf{k}}} \frac{\partial \psi_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{r}} \right) \right]_R = \left[\Im \left(\overline{\phi_{\mathbf{k}}} \frac{\partial \phi_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{r}} \right) \right]_R = 0,$$

et, d'autre part, en simplifiant $\delta\mathbf{k}$,

$$4\pi R^2 \left[\frac{\partial \overline{\psi_{\mathbf{k}}}}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial \psi_{\mathbf{k}}}{\partial r} - \frac{\partial^2 \overline{\psi_{\mathbf{k}}}}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}} \right]_R = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\partial E_k}{\partial \mathbf{k}} \int_0^R dr r^2 |\psi_{\mathbf{k}}|^2$$

$$4\pi R^2 \left[\frac{\partial \overline{\phi_{\mathbf{k}}}}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial \phi_{\mathbf{k}}}{\partial r} - \frac{\partial^2 \overline{\phi_{\mathbf{k}}}}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{r}} \phi_{\mathbf{k}} \right]_R = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\partial E_k}{\partial \mathbf{k}} \int_0^R dr r^2 |\phi_{\mathbf{k}}|^2 \left(1 - \frac{\partial V_m(E)}{\partial E} \right).$$

- On peut écrire $\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\partial E_k}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial E}$, de façon à simplifier le facteur $\frac{\partial E_k}{\partial \mathbf{k}}$, et il vient, en supposant que les fonctions d'onde sont toujours réelles,

$$4\pi R^2 \left[\frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\ln(\psi_{\mathbf{k}}) \right) \psi_{\mathbf{k}}^2 \right]_R = \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^{\infty} dr r^2 |\psi_{\mathbf{k}}|^2$$

$$4\pi R^2 \left[\frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\ln(\phi_{\mathbf{k}}) \right) \phi_{\mathbf{k}}^2 \right]_R = \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^{\infty} dr r^2 |\phi_{\mathbf{k}}|^2 \left(1 - \frac{\partial V_m(E)}{\partial E} \right). \quad (\text{V.1})$$

Il ne faut pas s'inquiéter de l'hypothèse supplémentaire que je viens d'introduire ; même si les fonctions ne sont pas réelles, les termes de gauche des deux égalités précédentes sont égaux, avec des conditions initiales ordinaires, dès que R est suffisamment grand, de sorte que les termes de droites sont égaux, et que l'on peut écrire

$$\rho_{\text{trou}} = - \int dr |\phi_{\mathbf{k}}|^2 \frac{\partial V_m(E)}{\partial E}.$$

2 Modèle de Vanderbilt

Avant de commencer l'étude proprement dite du modèle de Vanderbilt, je vais introduire de nouvelles notions, qui complètent l'étude de l'équation maîtresse dans une base non orthogonale, du chapitre III.

Ces notions, non seulement nous permettront d'écrire plus élégamment les équations du modèle, mais encore nous donneront le moyen d'établir un lien avec cette étude précédente.

a Définitions

α Base duale

Soit une base $|\psi_i\rangle$ orthonormée, et une base $|\phi_i\rangle$ non orthogonale. On définit $|\beta_i\rangle$ la base duale de $|\phi_i\rangle$ telle que

$$\forall i, j \quad \langle \beta_i | \phi_j \rangle = \langle \phi_i | \beta_j \rangle = \delta_{ij} ;$$

on l'appelle encore base réciproque.

β Opérateurs \mathcal{M} et autres

On définit l'opérateur qui transporte la base non orthogonale vers la base orthonormale :

$$\mathcal{M} = \sum_i |\psi_i\rangle \langle \beta_i| ,$$

dont l'inverse est

$$\mathcal{M}^{-1} = \sum_i |\phi_i\rangle \langle \psi_i| .$$

On peut vérifier la définition fonctionnelle de \mathcal{M} , $\mathcal{M}(|\phi_i\rangle) = |\psi_i\rangle$, et $\mathcal{M}^{-1}(|\psi_i\rangle) = |\phi_i\rangle$; de plus, on a $\mathcal{M}^\dagger(|\psi_i\rangle) = |\beta_i\rangle$, etc.

Si on rappelle la définition de l'opérateur

$$\mathcal{S} = \sum_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| ,$$

son inverse s'exprime maintenant comme

$$\mathcal{S}^{-1} = \sum_i |\beta_i\rangle \langle \beta_i| ,$$

et on trouve les relations $\mathcal{S} = \mathcal{M}^{-1}\mathcal{M}^{-1\dagger}$ et $\mathcal{S}^{-1} = \mathcal{M}^\dagger\mathcal{M}$.

γ Relation de fermeture

On rappelle les relations de fermeture

$$\mathcal{I} = \sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} \sum_{i_1 \neq i_2 \dots \neq i_k} |\phi_{i_1}\rangle \langle \phi_{i_1} | \phi_{i_2}\rangle \langle \phi_{i_2} | \dots | \phi_{i_k}\rangle \langle \phi_{i_k} | .$$

La relation de fermeture peut encore s'écrire

$$\mathcal{I} = \sum_i |\phi_i\rangle \langle \beta_i| = \sum_i |\beta_i\rangle \langle \phi_i| ;$$

pour le montrer, il suffit d'appliquer, selon le cas, ces opérateurs à $|\phi_{i_o}\rangle$ ou $|\beta_{i_o}\rangle$.

δ Propriétés

On travaille ici en représentation non orthogonale ; la matrice associée à un opérateur \mathcal{O} est $O_{ij} = \langle \phi_i | \mathcal{O} | \phi_j \rangle$. Certaines de ces propriétés ont déjà été formulées dans le chapitre III.

La matrice représentant \mathcal{I} est $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ la matrice des recouvrements.

La matrice représentant \mathcal{S} est S^2 , celle représentant \mathcal{S}^{-1} est I .

De façon plus générale, soient \mathcal{A} et \mathcal{B} , représentés par les matrices A et B , le produit $\mathcal{A}\mathcal{B}$ a pour représentation $AS^{-1}B$.

Ainsi, la matrice représentant \mathcal{M} est $M_{ij} \equiv \langle \phi_i | \psi_j \rangle$. Celle représentant \mathcal{M}^{-1} est SM^\dagger . On vérifie les relations $S = MM^\dagger$ et $S^{-1} = M^{-1\dagger}M^{-1}$.

ε Exercice

Si on écrit \mathcal{S} sous la forme $\mathcal{M}^{-1}\mathcal{M}^{-1\dagger}$, on doit retrouver sa représentation :

$$\begin{aligned} \mathcal{S} = \mathcal{M}^{-1}\mathcal{M}^{-1\dagger} &\rightarrow SM^\dagger \underbrace{S^{-1}}_{=M^{-1\dagger}M^{-1}} MS = S^2 \\ \mathcal{S}^{-1} = \mathcal{M}^\dagger\mathcal{M} &\rightarrow M^\dagger \underbrace{S^{-1}}_{=M^{-1\dagger}M^{-1}} M = I . \end{aligned}$$

b Équation maîtresse

Dans la base orthogonale, l'équation maîtresse (III.3) se réécrit tout simplement

$$\forall ij \quad \langle \psi_i | \mathcal{H} - E_j | \psi_j \rangle = 0 .$$

Or, si on introduit les changements de base, via l'opérateur \mathcal{M} , on va obtenir une formulation différente, dans le cas non orthogonal, de cette équation. On écrit

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | \mathcal{M}^\dagger (\mathcal{H} - E_j) \mathcal{M} | \phi_j \rangle &= 0 \\ \iff \langle \phi_i | \mathcal{M}^\dagger \mathcal{H} \mathcal{M} - \mathcal{S}^{-1} E_j | \phi_j \rangle &= 0 \\ \iff \underbrace{M^\dagger S^{-1}}_{=M^{-1}} H \underbrace{S^{-1} M}_{=M^{-1\dagger}} - E_j \delta_{ij} &= 0 , \end{aligned}$$

où on utilise la représentation non orthogonale.

Finalement, résoudre l'équation maîtresse revient à trouver les valeurs propres de la matrice $M^{-1}HM^{-1\dagger}$, qui est encore égale à $M^\dagger \tilde{H} M^{-1\dagger}$.

c Pseudo-potentiel

Après cette brève parenthèse, revenons au modèle de Vanderbilt proprement dit. À partir des modèles de Phillips et Kleinman, les coefficients A_i^n ne sont plus arbitraires, la solution modifiée est, en quelque sorte, une projection orthogonale aux états de cœur

$$|\psi_i\rangle - \sum_{\substack{j \text{ états} \\ \text{de cœur}}} \langle \psi_j | \text{cur} | \psi_i \rangle |\psi_j \text{ cur}\rangle ,$$

où on ajoute la condition de raccordement $|\phi_i(R)| = |\psi_i(R)| \forall i$ et R suffisamment grand.

V_m s'interprète donc comme une sorte d'opérateur de projection. Nous l'appellerons, suivant Vanderbilt, le potentiel non local ; ce dernier a déterminé son expression exacte, que l'on peut écrire sous la forme

$$V_m = \sum_i \alpha_{ij} |\chi_i\rangle \langle \chi_j| ,$$

avec $\forall i |\chi_i\rangle = (E_i - T - V_{\text{eff}})|\phi_i\rangle$ (T est toujours la partie cinétique du Hamiltonien \mathcal{H}) ; les coefficients α_{ij} seront explicités par la suite.

L'objectif de cette section est de montrer que le potentiel proposé par Vanderbilt a le comportement d'un bon pseudo-potentiel, selon la théorie de Harrison.

Notons tout d'abord que, dans la zone $r = |\mathbf{r}| \geq R$ où $\psi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r})$, on a $\chi(\mathbf{r}) = 0$, de sorte que $V_m(\mathbf{r}) = 0$.

Il suffira donc de vérifier que $T + V_{\text{eff}} + V_m$ possède le même spectre que \mathcal{H} .

α Projection

Avant de s'engager dans un calcul assez délicat, examinons le cas d'une projection sur un seul état ; soit donc i fixé, le potentiel non local s'écrit ici $V_m = \frac{|\chi_i\rangle\langle\chi_i|}{\langle\chi_i|\phi_i\rangle}$, où le dénominateur est choisi de façon à vérifier la propriété spectrale :

$$\begin{aligned} (T + V_{\text{eff}} + V_m)|\phi_i\rangle &= (T + V_{\text{eff}})|\phi_i\rangle + \frac{|\chi_i\rangle\langle\chi_i|}{\langle\chi_i|\phi_i\rangle}|\phi_i\rangle \\ &= -|\chi_i\rangle + E_i|\phi_i\rangle + |\chi_i\rangle \frac{\langle\chi_i|\phi_i\rangle}{\langle\chi_i|\phi_i\rangle} \\ &= -|\chi_i\rangle + E_i|\phi_i\rangle + |\chi_i\rangle \\ &= E_i|\phi_i\rangle . \end{aligned}$$

On a utilisé l'équation maîtresse du cas orthogonal. Cela n'est pas toujours justifié, comme on le verra par la suite. L'expression de V_m est presque celle d'une projection.

β Généralisation

Soit $B_{ij} = \langle\phi_i|\chi_j\rangle$ une matrice, dont on comprendra la signification physique par la suite ; la définition des états $|\chi_i\rangle$ est inchangée. On a

$$|\chi_i\rangle = \sum_j B_{ji}|\beta_j\rangle ,$$

pour le montrer, il suffit de multiplier à gauche par $\langle\phi_k|$. La matrice B n'est pas inversible.

Vérifions la formule de V_m , en calculant, comme précédemment, le spectre. On suppose encore que la base est orthogonale, et on utilise l'équation maîtresse correspondante :

$$\begin{aligned} (T + V_{\text{eff}} + V_m)|\phi_i\rangle &= (T + V_{\text{eff}})|\phi_i\rangle + \sum_{kl} \left(|\beta_k\rangle B_{lk} \underbrace{\langle\beta_l|\phi_i\rangle}_{\delta_{i,l}} \right) \\ &= -|\chi_i\rangle + E_i|\phi_i\rangle + \sum_{kl} |\beta_k\rangle B_{ki} \\ &= -|\chi_i\rangle + E_i|\phi_i\rangle + |\chi_i\rangle \\ &= E_i|\phi_i\rangle . \quad \text{CQFD.} \end{aligned}$$

d Matrice des différences de recouvrement

On a prouvé l'expression exacte du potentiel non local, telle qu'elle a été formulée par Vanderbilt, dans le cas où la base reste orthogonale. Pour mieux comprendre cette formulation, il importe d'analyser la matrice B .

α Expression de la matrice B

En reprenant l'expression initiale de χ_i , et en se rappelant que $\chi_i(\mathbf{r})$ s'annule quand $r > R$, on trouve, en effectuant directement la sommation sur les variables angulaires,

$$\begin{aligned} B_{ij} &= 4\pi \int_0^A dr \bar{u}_i(r) \left(E_j + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr} - V_{\text{eff}}(r) \right) u_j(r) \quad \text{pour tout } A > R , \\ &= E_j 4\pi \int_0^A dr \bar{u}_i u_j + \frac{\hbar^2 4\pi}{2m} \left(\left[\bar{u}_i \frac{du_j}{dr} \right]_0^A - \int_0^A dr \left(\frac{d\bar{u}_i}{dr} \frac{du_j}{dr} - \frac{l(l+1)\bar{u}_i u_j}{2\pi r} \right) \right) - 4\pi \int_0^A dr \bar{u}_i u_j V_{\text{eff}} , \end{aligned}$$

où u_i est rR_{nl} , en particulier, $u_i(0) = 0$.

Nous allons montrer que B est lié à la matrice Q des différences de recouvrements.

β Définition de la matrice Q

On appelle matrice des différences de recouvrements la matrice

$$Q_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle - \langle \phi_i | \phi_j \rangle .$$

Les termes non diagonaux sont non nuls si l'on n'impose pas aux états $|\phi_i\rangle$ d'être orthogonaux. Les termes diagonaux sont nuls si l'on impose une normalisation canonique. Ils sont liés à la charge de déplétion, dans le cas général.

Dans les développements précédents, on a utilisé l'équation maîtresse du cas orthogonal, donc on a posé $Q = 0$.

γ Hermécticité de la matrice B

— À partir de l'expression de B , on trouve la matrice adjointe, dont les coefficients s'écrivent

$$\overline{B_{ji}} = E_i 4\pi \int_0^A dr \overline{u_i} u_j + \frac{\hbar^2 4\pi}{2m} \left(\left[\frac{d\overline{u_i}}{dr} u_j \right]_0^A - \int_0^A dr \left(\frac{d\overline{u_i}}{dr} \frac{du_j}{dr} - \frac{l(l+1)\overline{u_i} u_j}{2\pi r} \right) \right) - 4\pi \int_0^A dr \overline{u_i} u_j V_{\text{eff}} ,$$

d'où il vient

$$B_{ij} - \overline{B_{ji}} = (E_j - E_i) 4\pi \int_0^A dr \overline{u_i} u_j + \frac{\hbar^2 4\pi i}{2m} \left[\overline{u_i} \frac{du_j}{dr} - \frac{d\overline{u_i}}{dr} u_j \right]_0^A \equiv f(u_i) ,$$

qui définit une fonctionnelle f de u .

— Si maintenant, au lieu de B , on définissait un objet analogue, en remplaçant partout ϕ par ψ (il conviendrait alors de redéfinir les χ , mais cela ne sera pas réellement nécessaire), on obtiendrait évidemment la même fonctionnelle $f(v)$ où l'argument v serait lié à la partie radiale de ψ . Or, la limite, quand $A \rightarrow \infty$, de $f(v)$ est nulle : Vérifions-le terme à terme. Pour le premier,

$$\forall i \neq j, \quad \lim_{A \rightarrow \infty} \int_0^A dr \overline{v_i} v_j \propto \langle \psi_i | \psi_j \rangle = 0$$

car les états propres d'un opérateur hermitien sont orthogonaux. Pour $i = j$, le facteur $E_j - E_i$ assure la nullité. Pour le suivant,

$$\forall i, \quad \lim_{A \rightarrow \infty} u_i(A) = \lim_{A \rightarrow \infty} \overline{u_i}(A) = 0 \quad \text{et} \quad u_i(0) = \overline{u_i}(0) = 0$$

(d'après la définition de u ; remarquez que les drives ne divergent pas). CQFD.

— Comme u et v coïncident pour $r \geq R$, on peut finalement écrire, en faisant la différence, que $B_{ij} - \overline{B_{ji}} = [f(u) - f(v)]_{A=R}$; or, cette dernière quantité vaut exactement $-(E_j - E_i)Q_{ij}$. On peut calculer les coefficients de façon inverse, et on trouverait alors $B_{ij} - \overline{B_{ji}} = (E_j - E_i)\overline{Q_{ij}}$, ce qui confirme tout simplement que Q est un opérateur hermitien.

— En conclusion, on observe que B est hermitien si et seulement si $Q = 0$. La formulation du potentiel non local doit être améliorée, si on relâche cette contrainte, puisqu'on calcule le spectre d'un opérateur non hermitien.

e Généralisation du pseudo-potentiel

Il s'agit encore une fois de modifier l'expression de V_m , dans le cas $Q \neq 0$, puisqu'on a prouvé, précédemment, que le Hamiltonien que l'on utilisait n'était plus hermitien dans ce cas.

α Définition de la matrice D

On introduit la matrice $D_{ij} = B_{ij} + E_j Q_{ij}$. D est hermitienne, car

$$\overline{D}_{ji} = \overline{B}_{ji} + E_i Q_{ij} = B_{ij} + (E_j - E_i) Q_{ij} + E_i Q_{ij} = D_{ij} .$$

D recouvre exactement la matrice B , quand $Q = 0$, c'est donc une façon de rendre B hermitienne dans tous les cas.

β Formule exacte du potentiel non local

Vanderbilt propose, dans le cas général,

$$V_m = \sum_{ij} D_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| .$$

- Il est notable que le potentiel non local ne peut plus s'exprimer à l'aide des seuls états $|\chi_i\rangle$: le terme du potentiel, proportionnel à Q , modifie le potentiel total dans tout l'espace. Ceci est contraire aux objectifs de départ, mais, si Q reste petit, comme cela est souhaitable par ailleurs (on ne veut pas une forte violation de l'orthogonalité, ni des normes), cette modification globale reste également petite.
- Vanderbilt utilise une formule qui permet un calcul plus élégant,

$$\mathcal{S}^{-1} = \mathcal{I} + \sum_{ij} Q_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| ;$$

pour la démontrer, il suffit de calculer la représentation de l'opérateur de droite, dans la base $\{|\phi_i\rangle\}$. Il vient $S_{ij} + Q_{ij} = \delta_{ij}$, CQFD.

On peut également remarquer que, soit \mathcal{S}' l'opérateur de droite, il vérifie $\mathcal{S}\mathcal{S}'\mathcal{S} = \mathcal{S}$.

- Pour contrôler que le spectre est bien préservé, on utilise une forme originale de l'équation maîtresse. La section suivante sera entièrement consacrée à sa justification ; il vaut mieux l'admettre, d'ici l. On calcule

$$\begin{aligned} (\mathcal{T} + V_{\text{eff}} + V_m - E_i \mathcal{S}^{-1}) |\phi_i\rangle &= (\mathcal{T} + V_{\text{eff}}) |\phi_i\rangle + \sum_k D_{ki} |\beta_k\rangle - E_i |\phi_i\rangle - E_i \sum_k Q_{ki} |\beta_k\rangle \\ &= -|\chi_i\rangle + \sum_k B_{ki} \underbrace{|\beta_k\rangle}_{= \sum_j B_{jk}^{-1} |\chi_j\rangle} \\ &= -|\chi_i\rangle + \sum_j \delta_{ji} |\chi_j\rangle = 0 , \end{aligned}$$

ce qui achève l'énoncé du modèle théorique de Vanderbilt, que nous allons maintenant analyser.

f Analyse du modèle

α Cas orthogonal

Supposons, dans un premier temps, que $Q_{ij} = 0$. Alors, $S = I$, $\mathcal{S} = \mathcal{I}$ et la base $\{|\phi_i\rangle\}$ est orthonormale.

Le potentiel non local V_m , tel qu'il a été défini dans ce cas, a pour représentation, dans cette base, B_{ij} , et ici, $B_{ij} = -H_{ij} + E_j S_{ij} = -H_{ij} + E_j \delta_{ij}$.

Oublions une seconde que S , \mathcal{S} , etc, sont l'identité, et utilisons les formules générales de représentation, dans le sens inverse, c'est-à-dire cherchons les opérateurs ayant des représentations données, ce qui va nous fournir une nouvelle expression de V_m .

- E_j est la représentation de $\mathcal{M}^\dagger \mathcal{H} \mathcal{M}$.
- L'opérateur correspondant à S est déjà connu, et, il faut compenser le S^{-1} qui s'ajoute dans le produit. Donc $E_j S_{ij}$ est la représentation de $\mathcal{S} \mathcal{M}^\dagger \mathcal{H} \mathcal{M}$.
- Finalement, B_{ij} est la représentation de $\mathcal{S} \mathcal{M}^\dagger \mathcal{H} \mathcal{M} - \mathcal{H}$.

Ceci prouve $V_m = \mathcal{S} \mathcal{M}^\dagger \mathcal{H} \mathcal{M} - \mathcal{H}$, donc que le nouvel Hamiltonien, modifié par Vanderbilt, vaut $\mathcal{H} + V_m = \mathcal{H} - \mathcal{S} \mathcal{M}^\dagger \mathcal{H} \mathcal{M} + \mathcal{H} = \mathcal{M}^{-1} \mathcal{H} \mathcal{M}$.

Si on compare à la nouvelle équation maîtresse, établie au **b**, on constate que l'on utilise $\mathcal{M}^{-1} \mathcal{H} \mathcal{M}$ à la place de $\mathcal{M}^\dagger \mathcal{H} \mathcal{M}$ et \mathcal{I} la place de \mathcal{S}^{-1} .

Ceci reste cependant exact, puisque, dans notre cas, on a $\mathcal{S} = \mathcal{I}$, d'où l'on tire facilement que $\mathcal{M}^{-1} = \mathcal{M}^\dagger$. L'étude du cas non orthogonal paraît ici une suite naturelle, il faut pourtant savoir qu'à l'époque son article fit sensation.

β Cas général

Une grande partie du travail a déjà été fait, au § précédent. Je rappelle, de plus, que $Q_{ij} = \delta_{ij} - S_{ij}$. On cherche une expression analogue à celle qu'on vient de trouver, pour le potentiel non local général.

- Comme $D_{ij} = B_{ij} + E_j Q_{ij}$, V_m a pour représentation la somme de B_{ij} , que l'on connaît déjà, et de $E_j Q_{ij}$.
- En suivant la démarche du § précédent, cherchons directement l'opérateur, dont la représentation est $[QS]_{ij} = S_{ij} - S_{ij}^2$. D'après la section **a**, c'est $\mathcal{I} - \mathcal{S}$.
- Donc, $E_j Q_{ij} = Q_{ij} E_j$ est la représentation de $(\mathcal{I} - \mathcal{S}) \mathcal{M}^\dagger \mathcal{H} \mathcal{M}$

En rassemblant tous les termes, on trouve donc $V_m = \mathcal{M}^\dagger \mathcal{H} \mathcal{M} - \mathcal{H}$, et le Hamiltonien total modifié par Vanderbilt est exactement $\mathcal{M}^\dagger \mathcal{H} \mathcal{M}$, donc l'équation maîtresse que nous avons utilisée au **e** est exactement celle que nous avons démontrée au **b**.

γ Lien avec la méthode du chapitre III

Il ne faut pas confondre les méthodes utilisées dans le chapitre III avec celles que nous venons d'étudier. Bien sûr, elles traitent de façon similaire le problème de la non-orthogonalité de la base, mais, dans le chapitre III, on modifie, en quelque sorte, la représentation pour un Hamiltonien donné; tandis qu'ici, on modifie le Hamiltonien pour garder la représentation traditionnelle.

On pourrait dire, en un sens, que ces méthodes sont duales.

δ Charge de déplétion

Si on reprend le calcul de Harrison de la charge de déplétion, avec le potentiel non local V_m du cas orthogonal (donc non hermitien), on constate que le terme, correspondant à $\frac{\partial V_m}{\partial E}$, dans

l'équation (V.1), est ici

$$\begin{aligned}
&= \lim_{k' \rightarrow k} \langle \phi_{k'} | V_m | \phi_k \rangle - \langle \phi_{k'} | V_m^\dagger | \phi_k \rangle \\
&= \lim_{k' \rightarrow k} \langle \phi_{k'} | \left[\sum_i B_{ik} | \beta_i \rangle - \sum_i \overline{B}_{ik'} \langle \beta_i | \right] | \phi_k \rangle \\
&= \lim_{k' \rightarrow k} B_{k'k} - \overline{B}_{kk'} \\
&= \lim_{k' \rightarrow k} (E_{k'} - E_k) Q_{k'k} = \frac{\partial E}{\partial k} Q_{kk}
\end{aligned}$$

où je suis passé dans une représentation dans l'espace réciproque. Le calcul est inachevé, il faut entre autre multiplier par $-\frac{2m}{\hbar^2}$. Au final, le terme qui s'écrivait, chez Harrison, $-|\phi_k|^2 \frac{\partial V_m}{\partial E}$ est ici $+Q_{kk}$.

Si les fonctions ϕ_k , $\frac{\partial \phi_k}{\partial r}$, $\frac{\partial^2 \phi_k}{\partial E \partial r}$ sont bien continues avec les fonctions ψ_k , $\frac{\partial \psi_k}{\partial r}$, $\frac{\partial^2 \psi_k}{\partial E \partial r}$, le terme de gauche de l'équation (V.1) ne donne aucune contribution, et on obtient finalement

$$\int d\mathbf{r} (|\phi_k|^2 - |\psi_k|^2) = -Q_{kk}$$

qui est vraie par définition. **La charge de déplétion n'ajoute aucune contrainte sur le système d'équations.**

C'est Grâce à cette absence de contrainte que Vanderbilt peut modifier le potentiel non local, pour le rendre hermitien.

3 Références

Les références du chapitre sont :

- I.V. Abarenkov & V. Heine, *Phil. Mag.* **12** (1965), p. 529.
- C. Herring, *Phys. Rev.* **57** (1940), p. 1169.
- V. Heine & I.V. Abarenkov, *Phil. Mag.* **9** (1964), p. 451.
- R.W. Shaw Jr. & W.A. Harrison, *Phys. Rev.* **163** (1967), p. 604.
- J.C. Phillips & L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116** (1959), p. 287.
- D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41** (1990), p. 7892.
- H.L. Neal, *Am. J. Phys.* **66** (1998), p. 512.
- A.O.E. Animalu, *Intermediate Quantum Theory of Crystalline Solids*, ed. Prentice Hall (1977), p. 167.

V NOTATIONS

Les vecteurs sont notés en gras. La norme d'un vecteur \mathbf{r} est noté r . La conjugaison est noté $\bar{}$. La partie entière d'un nombre réel x est noté $[x]$.

$\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ représentent la base canonique d'un espace vectoriel à 3 dimensions.

Les états à N -particules sont notés Ψ . Les états à 1-particule sont notés ϕ en général, les bases d'états à 1-particule étant presque partout notés φ .

Les opérateurs s'écrivent \mathcal{M} à l'exception de T (énergie cinétique), V et W (potentiels). Par exemple, l'opérateur identité s'écrit \mathcal{I} .

Les représentations matricielles des opérateurs s'écrivent M . Par exemple, la matrice identité s'écrit I .

\mathbb{I}_x représente l'identité des fonctions $f(x)$ de la variable x .

Les symétries sont notés g dans le cas générique, mais \mathcal{K} pour les cas particuliers.

La matrice de représentation d'une symétrie g est noté $D(g)$ dans le cas générique. La matrice représentant une symétrie \mathcal{K} est noté K dans la base canonique, \tilde{K} dans une autre base.

$\Gamma^{(i)}(g)$ désigne un groupe de représentation d'une symétrie g , on le note $\Gamma^{(i)}$ dès qu'on peut omettre g sans risque de confusion.

$\tilde{\Gamma}$ est le groupe associé à un état physique (ou à un opérateur).

$i \langle \rangle j$ signifie que le site i et j sont voisins (l'égalité peut parfois être exclue, selon le contexte). J'ai utilisé, autant que possible, la notation implicite suivante, sous les signes sommes : $i \langle \rangle j$ signifie qu'à la fois i et j sont sommés ; tandis que $j \langle \rangle i$ signifie que seul j est sommé.