TD 12 Correction

1) $$(\hat{H}\psi)(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \left(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i \psi}_{\text{énergie cinétique}} \underbrace{- \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{j=1}^{M} \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{X}_j|}}_{\text{interaction } e^- - \text{noyaux}} \psi \right)$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \underbrace{\sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|}}_{\text{interaction } e^- - e^-} \psi$$

avec $\Delta_i \equiv \frac{\partial^2}{\partial \vec{x}_i}$: Laplacien/$\vec{x}_i$.

2) Soit $$\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi \in S_N} \sigma(\pi) \left(\prod_{j=1}^{N} \varphi_{\pi(j)}(\vec{x}_j) \right)$$

calculons :

$$\langle \psi | \psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{\pi, \pi'} \sigma(\pi') \sigma(\pi) \cdot \langle \varphi_{\pi'(1)} \cdot \varphi_{\pi'(2)} \cdots \varphi_{\pi'(N)} | \varphi_{\pi(1)} \cdot \varphi_{\pi(2)} \cdots \varphi_{\pi(N)} \rangle$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\pi, \pi'} \sigma(\pi') \sigma(\pi) \prod_{j=1}^{N} \underbrace{\langle \varphi_{\pi'(j)} | \varphi_{\pi(j)} \rangle}_{= \delta_{\pi'(j) = \pi(j)}}$$

donc il ne reste que les permutation π tq $\pi = \pi'$.

$$\langle \psi | \psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{\pi \in S_N} \underbrace{\sigma(\pi)^2}_{+1} = 1$$

car il y a $N!$ permutations dans le groupe S_N.

(3) On calcule à partir de (1)

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \langle \psi | \Delta_i | \psi \rangle - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{j=1}^{M} \langle \psi | \frac{1}{|x_i - X_j|} | \psi \rangle \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i \neq j} \langle \psi | \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|} | \psi \rangle \right)$$

or $\langle \psi | \Delta_i | \psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{\pi, \pi'} \sigma(\pi') \sigma(\pi)$

$$\underbrace{\langle \varphi_{\pi'(1)} \cdot \varphi_{\pi'(2)} \cdots | \mathbb{1} \otimes \cdots \otimes \Delta_i \otimes \mathbb{1} \otimes \cdots \mathbb{1} | \varphi_{\pi(1)} \cdots \varphi_{\pi(N)} \rangle}_{\text{non nul si } \pi = \pi'}$$

Laplacien à la position i

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\pi} \langle \varphi_{\pi(i)} | \Delta \cdot | \varphi_{\pi(i)} \rangle$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{j=1}^{N} \langle \varphi_j | \Delta | \varphi_j \rangle \cdot \underbrace{(N-1)!}$$

car il y a $(N-1)!$ permutations tq $\pi(i) = j$

$$= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \langle \varphi_j | \Delta | \varphi_j \rangle$$

donc

$$\sum_{i=1}^{N} \langle \psi | \Delta_i | \psi \rangle = \sum_{j=1}^{N} \langle \varphi_j | \Delta | \varphi_j \rangle .$$

De même pour l'opérateur à "1 corps" $\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{X}_j|}$,

$$-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{M} \langle \psi | \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{X}_j|} | \psi \rangle =$$

qui n'agit que sur $\vec{x}_i$.

$$\sum_{j=1}^{N} \langle \varphi_j | U^{ion}(\vec{x}) | \varphi_j \rangle$$

avec

$$U^{ion}(\vec{x}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{J=1}^{M} \frac{1}{|\vec{x} - \vec{X}_J|}$$

Considérons maintenant le dernier terme de $\hat{H}$:

$$\frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|}$$ qui agit sur les variable $\vec{x}_i$ et $\vec{x}_j$ de ψ.

appelé <u>opérateur à "2 corps"</u>.

$$\langle \psi | \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|} | \psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{\pi, \pi'} \sigma(\pi') \sigma(\pi)$$

$$\langle \varphi_{\pi'(1)} \varphi_{\pi'(2)} \cdots | \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|} | \varphi_{\pi(1)} \varphi_{\pi(2)} \cdots \rangle$$

agit sur les positions i, j et laisse les autres

donc pour $k \neq i, j$, il faut

$$\pi'(k) = \pi(k)$$

et $\begin{cases} \pi'(i) = \pi(j), \ \pi'(j) = \pi(i) & : \underline{\text{échange}} \\ \text{ou } \pi'(i) = \pi(i), \ \pi'(j) = \pi(j) & : \underline{\text{identiques}} \end{cases}$

donc

$$\sum_{i \neq j} \langle \psi | \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|} | \psi \rangle = \sum_{i,j} \Big(\langle \overset{(1)}{\varphi_i} \overset{(2)}{\varphi_j} | \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} | \overset{(1)}{\varphi_i} \overset{(2)}{\varphi_j} \rangle$$

$$+ (-1) \langle \overset{(1)}{\varphi_i} \overset{(2)}{\varphi_j} | \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} | \overset{(1)}{\varphi_j} \overset{(2)}{\varphi_i} \rangle \Big)$$

(car : dans le cas d'échange, $\sigma(\pi)\sigma(\pi') = -1$
et si $\pi = \pi'$, alors $\sigma(\pi)\sigma(\pi') = +1$.)

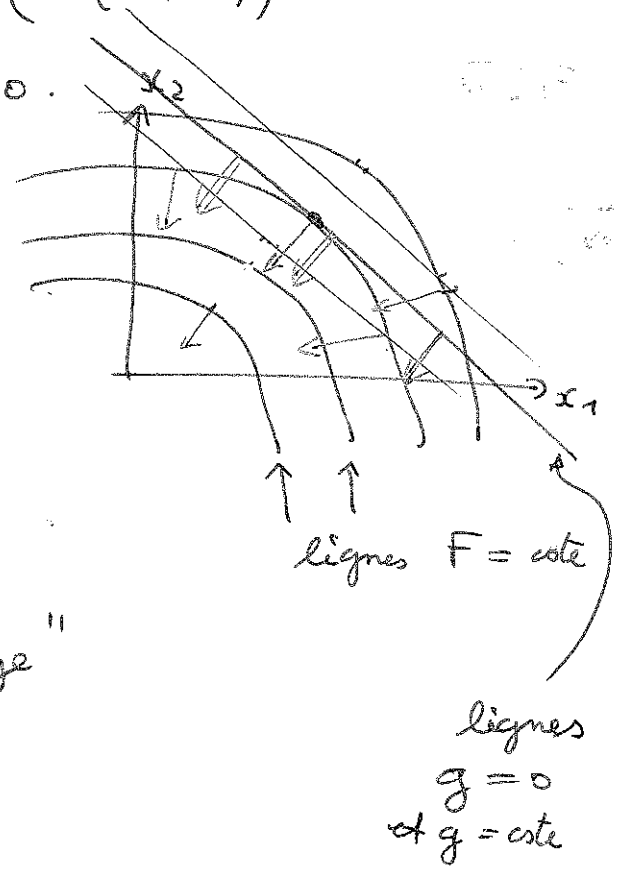
$$= \sum_{i,j} \int d^3\vec{x}_1 \, d^3\vec{x}_2 \Big(\varphi_i^*(\vec{x}_1) \varphi_j^*(\vec{x}_2) \varphi_i(\vec{x}_1) \varphi_j(\vec{x}_2) \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|}$$

$$- \varphi_i^*(\vec{x}_1) \varphi_j^*(\vec{x}_2) \varphi_j(\vec{x}_1) \varphi_i(\vec{x}_2) \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} \Big)$$

Au final on obtient l'expression de $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ demandée.

(4) Rappel sur la méthode des multiplicateurs de Lagrange :

Soit à résoudre $\underset{(x_1, x_2)}{\text{Min}} \left(F(x_1, x_2) \right)$ avec la contrainte $g(x_1, x_2) = 0$.



On voit sur le graphisme, que la solution est un lieu où $\overrightarrow{\text{grad}}\, F$ et $\overrightarrow{\text{grad}}\, g$ sont proportionnel :

$$\overrightarrow{\text{grad}}\, F = \lambda \cdot \overrightarrow{\text{grad}}\, g,$$

$\lambda \in \mathbb{R}$: "multiplicateur de Lagrange"

$$\Longleftrightarrow \quad \begin{cases} \dfrac{\partial F}{\partial x_1} = \lambda \dfrac{\partial g}{\partial x_1} \\ \dfrac{\partial F}{\partial x_2} = \lambda \dfrac{\partial g}{\partial x_2} \end{cases}$$

Application ici, avec les contraintes :

$g_i(\varphi) = \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$, pour $i = 1 \to N$

auxquelles on associe les multiplicateurs $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots \varepsilon_N$.

On écrit :

$$\frac{\partial \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\partial \varphi_i^*} = \varepsilon_i \frac{\partial g}{\partial \varphi_i^*} = \varepsilon_i \varphi_i$$

donnant les équations de Hartree Fock.

(*) (Traitement détaillé et + correct, voir Martin p. 112 ou Blaizot-Ripka)

5 on pose $\varphi_j(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k_j}\cdot\vec{x}}$

Alors :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi_j(\vec{x}) = \frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k_j}|^2\varphi_j$$

et

$$\sum_{j=1}^{N}\int d\vec{x}'\,\frac{1}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\,\varphi_j^*(\vec{x}')\varphi_i(\vec{x}')\varphi_j(\vec{x})$$

$$= \sum_{\substack{j=1\\ k_j<k_F}}^{N}\int d\vec{x}'\,(4\pi)\int\frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3}\,\frac{1}{q^2}\,e^{i\vec{q}\cdot(\vec{x}-\vec{x}')}\,\frac{1}{V^{3/2}}\,e^{-i\vec{k_j}\cdot\vec{x}'+i\vec{k_i}\cdot\vec{x}'+i\vec{k_j}\cdot\vec{x}}$$

$$= (4\pi)\frac{1}{V^{3/2}}\sum_{\substack{j=1\\ k_j<k_F}}^{N}\int\frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3}\,\frac{1}{q^2}\,e^{i\vec{q}\vec{x}+i\vec{k_j}\vec{x}}\underbrace{\int d\vec{x}'\,e^{i\vec{x}'(-\vec{q}-\vec{k_j}+\vec{k_i})}}_{=(2\pi)^3\delta(\vec{q}-(\vec{k_i}-\vec{k_j}))}$$

$$= (4\pi)\frac{1}{V^{3/2}}\sum_{k_j<k_F}\frac{1}{|\vec{k_i}-\vec{k_j}|^2}\,e^{i\vec{k_i}\cdot\vec{x}}$$

$$= (4\pi)\frac{1}{V}\left(\sum_{k'<k_F}\frac{1}{|\vec{k_i}-\vec{k}'|^2}\right)\varphi_i(\vec{x})$$

Les équations de Hartree-Fock donnent donc bien l'expression demandée.

Au final, on a montré qu'un état antisymétrique Ψ construit avec des ondes planes est solution des équations de H-F., c'est à dire solution du problème variationnel dans l'espace des déterminants de Slater. De plus, on devine que pour minimiser l'énergie totale, il faut remplir la sphère de Fermi.

6 Calculons

$$\mathcal{E}_{tot} = \sum_{j=1}^{N} \mathcal{E}_j = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\vec{k}} k^2$$

$$- \frac{4\pi e^2}{4\pi \varepsilon_0} \sum_{\vec{k}} \int_{k' < k_F} \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2}$$

on utilise la correspondance (comptage d'états) $\sum_{\vec{k}} \equiv V \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3}$

et $d^3\vec{k} = k^2\, dk \,.\, (d\theta\, d\varphi \sin\theta)$

alors

$$\mathcal{E}_{tot} = \frac{\hbar^2}{2m} V \int k^2 \,.\, k^2 dk \frac{(4\pi)}{(2\pi)^3}$$

$$- \frac{e^2}{\varepsilon_0} V \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2}$$

$$= \frac{\hbar^2 V k_F^5}{20m\pi^2} - \frac{e^2 V k_F^4}{\varepsilon_0 \,.\, 16 \,.\, \pi^4}$$

mais attention ! l'énergie moyenne $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_\psi$ n'est pas $\mathcal{E}_{tot}$. Il faut soustraire la moitié de l'énergie d'échange. Donc : (* détailler ici)

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \mathcal{E}_{tot} + \frac{1}{2} \left(\frac{e^2 V k_F^4}{\varepsilon_0 \, 16 \, \pi^4} \right)$$

$$= \frac{\hbar^2 V k_F^5}{20 m \pi^2} - \frac{e^2 V k_F^4}{\varepsilon_0 \cdot 32 \pi^4}$$

Ensuite, on multiplie par 2 à cause du spin, et on obtient le résultat demandé.

7 <u>Rappel</u> : la règle semi-classique dit qu'un électron occupe un volume d'espace de phase :

$$d^3k \cdot d^3x = (2\pi)^3$$

alors $2 \cdot \left(\int_{k<k_F} d^3\vec{k} \right) \cdot V = N \cdot (2\pi)^3$ (×2 à cause du spin)

$$\longleftrightarrow 2 \cdot \frac{4}{3}\pi k_F^3 = \rho \cdot (2\pi)^3 \quad \longleftrightarrow \quad k_F = \left(3\pi^2 \rho\right)^{1/3}$$

Par ailleurs,

$$\rho = \frac{3}{4\pi r_0^3} = \frac{3a^3}{4\pi r_0^3} = \frac{3 \cdot (4\pi)^2 \varepsilon_0^3 \hbar^6}{r_0^3 m^3 e^6}$$

$$r_0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{\rho^{-1/3}}{a_B}$$