Université Joseph Fourier. Master 1 Physique 2006-07
TD de mécanique quantique.

TD n°12

Le gaz d'électrons dans l'approximation de Hartree-Fock

Références : [3] p.113, [1] p. 332.

L'objectif est d'étudier l'état fondamental d'un gaz d'électron dans un solide, dans l'approximation de Hartree-Fock, c'est à dire en appliquant la méthode variationelle à la famille d'essai constituée par des ondes planes dans un état totalement anti-symmétrique (i.e. Déterminants de Slater).

On considère donc N électrons (chacun de masse m), dans un solide où les noyaux supposés identiques ont une charge Ze, et situés en $\vec{X}_j$, $j = 1, \ldots, M$. Les questions 1,2,3,4 sont déjà traitées en cours. On n'explicite pas les états de spins qui ne jouent pas de rôle ici.

1. Ecrire le Hamiltonien $\hat{H}$ pour la fonction d'onde $\psi(\vec{x}_1, \vec{x_2}, \ldots, \vec{x}_N)$ des N électrons, décrivant l'interaction électrostatique entre les électrons et entre les électrons et les noyaux.
2. Il est impossible de trouver les niveaux d'énergies de $\hat{H}$ de manière exacte. On considère donc une famille de fonctions d'onde d'essai de la forme "Déterminant de Slater" Ψ, c'est à dire, l'antisymmétrisé d'un produit tensoriel de fonctions à une particule $\varphi_j(\vec{x})$, $j = 1, \ldots, N$ qui sont orthonormée : $\langle \varphi_j | \varphi_k \rangle = \delta_{j,k}$. Les "paramètres libres" sont ces fonctions φ_j. Pour écrire précisément Ψ en fonction des φ_j, on note $\pi \in S_N$ une permuttation des indices j (élement du groupe symétrique S_N), et on note $\sigma(\pi) = \pm 1$ sa signature, qui est $+1$ si il y a un nombre pair de croisements dans le diagramme de correspondances $j' = \pi(j)$ et -1 sinon. Voir [2] chap IV. On écrit donc :
$$\Psi(\vec{x}_1, \ldots \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi \in S_N} \sigma(\pi) \left(\prod_{j=1}^{N} \varphi_{\pi(j)}(\vec{x}_j) \right)$$
(qui s'écrit aussi comme :$\Psi(\vec{x}_1, \ldots \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \mathrm{Det}\left(\varphi_i(\vec{x}_j)\right)_{i,j}$ appelé Déterminant de Slater). Montrer que $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$.

3. Pour appliquer le principe variationnel, il faut calculer $\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$. Montrer que :

$$\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \sum_{j=1}^{N}\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{x}\varphi_j^*(\vec{x})\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + U^{ion.}(\vec{x}) + \frac{1}{2}U^{el.}(\vec{x})\right)\varphi_j(\vec{x}) \tag{1}$$
$$-\frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j=1}^{N}\int d\vec{x}\,d\vec{x}'\frac{1}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\varphi_i^*(\vec{x})\varphi_j^*(\vec{x}')\varphi_j(\vec{x})\varphi_i^*(\vec{x}')$$

où Δ_i est le Laplacien en $\vec{x}_i$, où

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

est l'énergie d'un électron en $\vec{x}$ crée par les noyaux, et

$$U^{el.}(\vec{x}) = -\frac{e}{4\pi\varepsilon_0}\int d\vec{x}'\rho(\vec{x}')\frac{1}{|\vec{x}-\vec{x}'|}, \qquad \rho(\vec{x}') = -e\sum_{j=1}^{N}|\varphi_j(\vec{x}')|^2$$

est l'énergie d'un électron en $\vec{x}$ crée par les autres électrons. Remarquer que $\rho(\vec{x}')$ s'interpréte comme la densité de charges électroniques. Le dernier terme de Eq.(1) s'appelle "terme d'échange" et provient de l'antisymmétrisation.

4. On applique la méthode variationnelle à la fonction Ψ : on impose que $\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$ est extrémale par rapport aux variations du choix des φ_j qui la définissent, avec la contrainte $\langle\varphi_j|\varphi_k\rangle = \delta_{j,k}$ (introduire pour cela des multiplicateurs de Lagrange $\mathcal{E}_i$). Montrer que l'état Ψ est alors déterminé par les **équations de "Hartree-Fock"** : pour $i = 1, \ldots, N$,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi_i(\vec{x}) + \left(U^{ion.}(\vec{x}) + U^{el.}(\vec{x})\right)\varphi_i(\vec{x})$$
$$-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{j=1}^{N}\int d\vec{x}'\frac{1}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\varphi_j^*(\vec{x}')\varphi_i^*(\vec{x}')\varphi_j(\vec{x}) = \mathcal{E}_i\varphi_i(\vec{x})$$

Le dernier terme s'appelle **"terme d'échange"**.

5. Pour poursuivre les calculs, on choisit de restreindre les fonctions φ_j aux ondes planes de la forme :

$$\varphi_j(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}_j.\vec{x}}$$

où V est le volume du solide, et où chaque vecteur d'onde $\vec{k}_j$ tel que $\left|\vec{k}_j\right| < k_F$ (Niveau de Fermi) apparait deux fois (à cause de l'orientation du spin 1/2). On déduit que la densité de charge électroniques $\rho(\vec{x})$ est uniforme. Or on suppose aussi que la répartition des charges des noyaux est uniforme et que l'ensemble est neutre. Donc

$U^{ion.}(\vec{x}) + U^{el.}(\vec{x}) = 0$. Pour évaluer le terme d'échange, on rappelle la transformée de Fourier de $1/|\vec{x}|$:

$$\frac{1}{|\vec{x}|} = 4\pi \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \frac{1}{q^2} e^{i\vec{q}.\vec{x}} \equiv 4\pi \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^2} e^{i\vec{q}.\vec{x}}$$

avec $q = |\vec{q}|$. Partant des équations d'Hartree Fock, montrer alors que

$$\mathcal{E}_j = \mathcal{E}\left(\vec{k}_j\right) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{V}\frac{4\pi e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{k'<k_F} \frac{1}{\left|\vec{k}_j - \vec{k}'\right|^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{4\pi e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int_{k'<k_F} \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3} \frac{1}{\left|\vec{k}_j - \vec{k}'\right|^2} \tag{2}$$

6. Avec Eq.(1), déduire l'énergie moyenne E_Ψ de l'état Ψ, et utilisant $\int_{k<k_F}\int_{k'<k_F} \frac{d\vec{k}d\vec{k}'}{\left|\vec{k}-\vec{k}'\right|^2} = 4\pi^2 k_F^4$, montrer que :

$$\frac{E_\Psi}{N} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{10\pi^2\rho} - \frac{e^2 k_F^4}{16\pi^4\varepsilon_0\rho}$$

où $\rho = \frac{N}{V}$.

7. Réécrire :

$$\frac{E_\Psi}{N} == \left(\frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s}\right)\mathcal{R}.$$

où $a_B = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}$ est le rayon de Bohr, r_0 défini par $\frac{4}{3}\pi r_0^3 = \frac{V}{N}$, le volume moyen occupé par électron, et

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

est un paramètre sans dimension qui vaut entre 2 et 6 dans les métaux, et $\mathcal{R} = \frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 = 13,6\,eV$=1Rydberg. Conclusion sur l'importance du terme d'échange ?

8. Utiliser $\int_{k'<k_F} \frac{d\vec{k}'}{\left|\vec{k}-\vec{k}'\right|^2} = 4\pi k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right)$ avec $F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x}\log\left(\frac{1+x}{1-x}\right)$, pour montrer que près du minimum $k = 0$, Eq.(2) donne une énergie à 1-électron :

$$\mathcal{E}\left(\vec{k}\right) \simeq \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

avec

$$\frac{m^*}{m} = \frac{1}{1 + 0.22 r_s}$$

On appelle m^* la **masse effective**.

Références

[1] Neil W. Ashcroft and David N. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks Cole, January 1976.

[2] C. Cohen-Tanoudji, B. Du, and F. Lalo. *Mécanique quantique.*

[3] Philippe Martin and François Rothen. *Problèmes à N-corps et champs quantiques.* Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), 1990.