

Seconde quantification

I Formalisme de la seconde quantification.

II Approximation de Hartree et de Hartree-Fock

On considère N fermions, ainsi qu'une base orthonormée complète à une particule. On sait alors construire une base orthonormée complète à N particules via les déterminants de Slater:

$$\Phi_{l_1, l_2, \dots, l_N} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{l_1}(1) & \dots & \phi_{l_1}(N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \phi_{l_N}(1) & \dots & \phi_{l_N}(N) \end{vmatrix}, \text{ où on désigne par } l \text{ un état quantique } \textit{complet}$$

(orbital+spin). Pour un solide, par exemple, le nombre quantique orbital correspond à $\lambda = (n, \vec{k})$, en terme de fonctions de Bloch.

On représente alors l'état $\Phi_{l_1, \dots, l_N} = c_{l_1}^+ \dots c_{l_N}^+ |0\rangle$, où l'opérateur $c_{l_N}^+$ est l'opérateur *création d'une particule dans le système, et rajout de l'état l_N* , et où $|0\rangle$ désigne l'état vide, c'est-à-dire sans état ni particule.

Remarque: la particule n'est pas dans l'état l_N , car les particules sont indiscernables, et les états désignés par des déterminants de Slater, c'est-à-dire que *toutes les particules sont dans l'état l_N* .

Soit alors c_l l'opérateur hermitique adjoint de c_l^+ , c'est-à-dire défini par la relation:

$$\langle \Phi_{l_1, \dots, l_N} | c_l | \Phi_{l'_1, \dots, l'_N} \rangle = \overline{\langle \Phi_{l'_1, \dots, l'_N} | c_l^+ | \Phi_{l_1, \dots, l_N} \rangle}$$

Le second terme de cette égalité n'est non nul que si $\Phi_{l'_1, \dots, l'_N}$ diffère de Φ_{l_1, \dots, l_N} uniquement par la création d'une particule et d'un état l .

Ceci implique que le premier terme va être non nul avec les mêmes conditions, et donc uniquement si l'action de c_l est d'enlever une particule et l'état l à $\Phi_{l'_1, \dots, l'_N}$.

Par ailleurs, on a directement $c_l |0\rangle = 0$ et, afin de conserver l'antisymétrie du déterminant de Slater, on a pour des fermions:

$$c_l^+ c_{l'}^+ + c_{l'}^+ c_l^+ = 0, \text{ ce qui se note par une relation d'anticommutation:}$$

$$[c_l^+, c_{l'}^+]_+ = 0$$

Ceci implique directement que $(c_l^+)^2 = 0$, ce qui signifie physiquement que l'on ne peut pas créer deux particules dans le même état (plus exactement, on ne peut avoir le même état rempli avec deux particules).

Par ailleurs, on impose une autre condition: $[c_{l'}^+, c_l^+]_+ = c_{l'}^+ c_l^+ + c_l^+ c_{l'}^+ = \delta_{l'l'}$. Cette condition implique l'orthonormalisation des fonctions d'ondes. En effet:

—¹→ Les fonctions d'ondes sont normées:

$$\begin{aligned}\langle \Phi_{l_1 \dots l_n} | \Phi_{l_1 \dots l_N} \rangle &= \langle 0 | c_{l_N} \dots c_{l_2} c_{l_1} \cdot c_{l_1}^+ c_{l_2}^+ \dots c_{l_N}^+ | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | c_{l_N} \dots c_{l_2} [1 - c_{l_1}^+ c_{l_1}] c_{l_2}^+ \dots c_{l_N}^+ | 0 \rangle\end{aligned}$$

Le premier terme s'écrit alors $\langle 0 | c_{l_N} \dots c_{l_2} c_{l_1}^+ \dots c_{l_N}^+ | 0 \rangle$, et le second terme $\langle 0 | c_{l_N} \dots c_{l_2} c_{l_1}^+ c_{l_1} c_{l_2}^+ \dots c_{l_N}^+ | 0 \rangle$. La dernière relation d'anticommutation permet alors de déplacer le terme en c_{l_1} jusqu'à obtenir $\langle 0 | c_{l_N} \dots c_{l_2} c_{l_1}^+ c_{l_2}^+ \dots c_{l_N}^+ c_{l_1} | 0 \rangle = 0$, car $c_{l_1} | 0 \rangle = 0$. On obtient donc

$$\langle \Phi_{l_1 \dots l_n} | \Phi_{l_1 \dots l_N} \rangle = \langle 0 | c_{l_N} \dots c_{l_2} c_{l_1} \cdot c_{l_1}^+ c_{l_2}^+ \dots c_{l_N}^+ | 0 \rangle = \langle 0 | c_{l_N} \dots c_{l_2} c_{l_2}^+ \dots c_{l_N}^+ | 0 \rangle$$

En réitérant le procédé, on va obtenir $\langle \Phi_{l_1 \dots l_n} | \Phi_{l_1 \dots l_N} \rangle = \langle 0 | 0 \rangle = 1$

—²→ les fonctions d'ondes sont orthogonales:

$$\begin{aligned}\langle \Phi_{l_1 \dots l_j \dots l_n} | \Phi_{l_1 \dots l'_j \dots l'_N} \rangle &= \langle 0 | c_{l_N} \dots c_{l_2} c_{l_1} \cdot c_{l_1}^+ c_{l_2}^+ \dots c_{l_N}^+ | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | c_{l_N} \dots c_{l_2} [1 - c_{l_1}^+ c_{l_1}] c_{l_2}^+ \dots c_{l_N}^+ | 0 \rangle\end{aligned}$$

En faisant les mêmes opérations, on arrive à un terme qui va s'écrire:

$\langle 0 | c_{l_N} \dots c_{l_j} c_{l_j}^+ \dots c_{l_N}^+ | 0 \rangle = \langle 0 | c_{l_N} \dots c_{l_{j+1}} c_{l_j}^+ c_{l_j} c_{l_{j+1}}^+ \dots c_{l_N}^+ | 0 \rangle$ d'après la relation d'anticommutation, et ce terme va être nul. $\langle \Phi_{l_1 \dots l_j \dots l_n} | \Phi_{l_1 \dots l'_j \dots l'_N} \rangle = 0$

Les fonctions d'ondes sont bien orthonormées si l'on impose cette relation.

On considère à présent une base quelconque d'états à une particule $\phi_1, \dots, \phi_l, \dots$, et à chacun des vecteurs de base on associe un nombre $n_x \in \{0, 1\}$, qui permet de tenir compte du remplissage de ces états.

L'état du système est alors donné par le ket $|n_1 \dots n_l \dots\rangle = |\{n_x\}\rangle = \prod_x (c_x^+)^{n_x} |0\rangle$

Ce formalisme nous permet de décrire *à priori* tous les états du système, c'est-à-dire quel que soit le nombre de particule, juste en connaissant les valeurs des n_x . On aura cependant $N = \sum_x n_x$.

On peut alors montrer que:

$$\begin{aligned}c_l^+ |n_1 \dots n_l \dots\rangle &= (-1)^{\nu_l} \sqrt{1 - n_l} |n_1 \dots (n_l + 1) \dots\rangle \text{ et} \\ c_l |n_1 \dots n_l \dots\rangle &= (-1)^{\nu_l} \sqrt{n_l} |n_1 \dots (n_l - 1) \dots\rangle, \text{ avec } \nu_l = \sum_{x < l} n_x.\end{aligned}$$

En effet, l'opérateur création de l'état l va augmenter de 1 le nombre n_l et l'opérateur annihilation va au contraire le diminuer de 1. Le terme sous la racine permet de satisfaire $(c_l^+)^2 = (c_l)^2 = 0$, et le terme en $(-1)^{\nu_l}$ permet de respecter l'antisymétrie de la fonction d'onde.

Si l'on calcule alors le produit $c_l^+ c_l$, on obtient:

$$\begin{aligned}c_l^+ c_l |n_1 \dots n_l \dots\rangle &= c_l^+ (-1)^{\nu_l} \sqrt{n_l} |n_1 \dots n_l - 1 \dots\rangle \\ &= (-1)^{2\nu_l} \sqrt{n_l (1 - (n_l - 1))} |n_1 \dots n_l \dots\rangle\end{aligned}$$

Soit en définitive $c_l^+ c_l = I \sqrt{n_l} \sqrt{2 - n_l} = n_l I$

L'opérateur $c_l^+ c_l$ est donc l'opérateur *nombre de particules dans l'état l*.

Remarque: puisque les valeurs propres de cet opérateur sont 0 et 1, on a $(c_l^+ c_l)^2 = c_l^+ c_l$.

Considérons à présent un état quelconque:

$|\Phi\rangle = \sum_{\{n_x\}} A_{n_x} |\{n_x\}\rangle$, c'est-à-dire une combinaison linéaire d'états.

En général cet état n'est pas un état propre de l'opérateur $c_l^+ c_l$. En supposant que $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$, la valeur moyenne cet opérateur dans cet état s'écrit:

$$\langle \Phi | c_l^+ c_l | \Phi \rangle = \sum_{\{n_x\}} |A_{n_x}|^2 n_l(\{n_x\})$$

On s'aperçoit alors fort heureusement que ce terme est forcément positif, mais aussi qu'il est nécessairement inférieur à 1 car $\sum_{\{n_x\}} |A_{n_x}|^2 = 1$.

On peut enfin définir un opérateur total d'occupation $N = \sum_l c_l^+ c_l$.

