

Petite Classe n° 8
Mardi 30 mai 2017

Electrons dans les métaux : la méthode de Hartree-Fock

1 Interaction d'échange à deux électrons

On considère d'abord deux électrons (de masse m_e) dans un puits infini unidimensionnel de largeur L .

1. Rappeler les états propres et les énergies propres lorsqu'un seul électron est présent dans la boîte. On notera dans la suite $|a\rangle$ et $|b\rangle$ les deux états de plus basse énergie.
2. On suppose maintenant que les deux particules sont dans la boîte mais n'interagissent pas. Quels sont les trois niveaux d'énergie les plus bas et les états correspondant ? Quelle est la dégénérescence de ces niveaux ?
3. On suppose maintenant que les deux particules interagissent entre elles à travers un potentiel $V(x_1, x_2)$ qui ne dépend que de la distance entre x_1 et x_2 et que l'on peut traiter comme une perturbation. Déterminer le déplacement au premier ordre chacun des niveaux précédents. On utilisera les éléments de matrice

$$\begin{aligned} K_a &= \langle aa|V(x_1 - x_2)|aa\rangle \\ K_b &= \langle bb|V(x_1 - x_2)|bb\rangle \\ K &= \langle ab|V(x_1 - x_2)|ab\rangle \\ J &= \langle ab|V(x_1 - x_2)|ba\rangle \end{aligned}$$

où on a défini l'état $|ab\rangle$ par $|ab\rangle = |1 : a ; 2 : b\rangle = |1 : a\rangle \otimes |2 : b\rangle$. J est appelée "intégrale d'échange".

4. Montrer que la nature du premier état excité dépend du signe de l'intégrale d'échange.
5. Montrer que l'effet de V est équivalent à celui de l'hamiltonien

$$W = \alpha + \beta \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 \quad (1)$$

si l'on choisit judicieusement les constantes α et β . Interpréter ce résultat.

6. On considère le cas particulier d'une interaction ponctuelle $V(x_1 - x_2) = g\delta(x_1 - x_2)$ où g est une constante. Calculer K_a , K_b , K et J dans ce cas. Commenter le résultat.

2 Les équations de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à N électrons avec interactions. Cette méthode utilise le principe variationnel dans un espace des fonctions d'onde décrites par un déterminant de Slater. On rappelle qu'un déterminant de Slater

$$\Psi_S(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \sigma_P \prod_i \phi_{n_P}(\vec{x}_i)$$

est la combinaison linéaire de $N!$ permutations P générées à partir de N spinorbitales orthonormées $\phi_n(\vec{x})$. La variable σ_P (la signature de la permutation P) garantit que Ψ_S soit antisymétrique par rapport à la permutation de deux fermions.

Considérons le cas d'un système de N électrons en interactions soumis à un potentiel cristallin $V_0(\vec{x})$. Le hamiltonien $\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i + \sum_{i<j} \hat{W}_{ij}$ est donné par la somme d'opérateurs à une particule $\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + V_0(\vec{x}_i)$ et d'interactions à deux particules $\hat{W}_{i,j} = e^2/|\vec{x}_i - \vec{x}_j|$.

1. Montrer que $\langle \Psi_S | \hat{H}_1 | \Psi_S \rangle = \frac{1}{N} \sum_n \langle \phi_n | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle$.
2. Montrer que $\langle \Psi_S | \hat{W}_{1,2} | \Psi_S \rangle = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{n<m} (\langle \phi_n \phi_m | \hat{W}_{1,2} | \phi_n \phi_m \rangle - \langle \phi_n \phi_m | \hat{W}_{1,2} | \phi_m \phi_n \rangle)$.
3. On définit la matrice densité $\eta(\vec{x}, \vec{x}') = \sum_n \phi_n(\vec{x}) \phi_n^*(\vec{x}')$ et la densité électronique $\rho(\vec{x}) = \eta(\vec{x}, \vec{x}) = \sum_n |\phi_n(\vec{x})|^2$. Montrer que l'énergie moyenne peut s'exprimer sous forme :

$$E(\phi_1, \dots, \phi_N) = \langle \Psi_S | \hat{H} | \Psi_S \rangle = \sum_n \langle \phi_n | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle + E_1[\rho] + E_2[\eta]$$

Donner l'expression des fonctionnelles $E_1[\rho]$ et $E_2[\eta]$ et discuter l'interprétation physique de $\rho(\vec{x})\rho(\vec{x}') - |\eta(\vec{x}, \vec{x}')|^2/2$.

Dans la méthode de Hartree-Fock, on détermine les fonctions ϕ_n par une approche variationnelle consistant à minimiser la fonctionnelle d'énergie $E(\phi_1, \dots, \phi_N)$ avec les contraintes de normalisation $\langle \phi_n | \phi_n \rangle = 1$. On obtient ainsi un ensemble d'équations auto-cohérentes permettant de calculer itérativement les solutions ϕ_n :

$$E_n \phi_n(\vec{x}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V_0(\vec{x}) + e^2 \int d\vec{x}' \frac{\rho(\vec{x}')}{|\vec{x}' - \vec{x}|} \right) \phi_n(\vec{x}) - \frac{e^2}{2} \int d\vec{x}' \sum_m \frac{\phi_m^*(\vec{x}') \phi_n(\vec{x}') \phi_m(\vec{x})}{|\vec{x}' - \vec{x}|}$$

3 Stabilité d'un métal alcalin

Les métaux alcalins ont seulement un électron de conduction dans une orbitale délocalisée, tandis que les électrons de coeur sont dans la configuration d'un gaz rare. On peut donc limiter le problème à N électrons de conduction soumis au potentiel de N ions. Malheureusement, ce modèle est encore trop compliqué pour trouver une solution analytique. On considère donc un modèle simplifié dans lequel le réseau d'ions est remplacé par un fond continu homogène de charge positive. Dans le cas d'un alcalin, le fond porte une charge totale $N|e|$. Il s'agit de calculer l'énergie de l'état fondamental du gaz d'électrons avec la méthode de Hartree-Fock. On applique la méthode aux spin-orbitales décrites par les ondes planes $\frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x}) |s\rangle$ et on fait l'hypothèse que les électrons occupent N spin-orbitales avec $|\vec{k}| < k_F$.

1. Calculer les fonctions ρ , $\eta(|\vec{x} - \vec{x}'|)$ et $\rho^2 - |\eta(|\vec{x} - \vec{x}'|)|^2/2$. Que peut-on dire sur la probabilité jointe de trouver un électron en \vec{x} et un électron en \vec{x}' ?
2. En raison du fond de charge positive et l'invariance par translation des ondes planes, on a $\sum_n \langle \phi_n | \hat{V}_0 | \phi_n \rangle + E_1[\rho] = 0$. Calculer l'énergie moyenne en sachant que

$$\int_0^\infty \left(\frac{\sin \xi - \xi \cos \xi}{\xi^3} \right)^2 \xi d\xi = \frac{1}{4}.$$

3. Trouver la densité électronique ρ_0 qui minimise l'énergie moyenne E et estimer l'énergie de cohésion $E(\rho_0)$. Comparer le résultat avec les valeurs expérimentales du sodium ($\rho_0 = 0.025 \text{ \AA}^{-3}$ et $E(\rho_0) = -1.13 \text{ eV}$).