

## Introduction à la deuxième quantification et au modèle de Hubbard

David Sénéchal

4/1/99

---

### Qu'est-ce que la deuxième quantification?

La deuxième quantification est un langage visant à représenter des systèmes comportant un très grand nombre de particules (par exemple, les électrons dans un solide) sans avoir à spécifier ce nombre, qui peut rester indéterminé. Ce langage est aussi utilisé en physique des hautes énergies et en physique nucléaire. Contrairement à ce que son nom indique, il ne s'agit pas ici de quantifier "deux fois" un système, notion vide de sens. Il s'agit plutôt d'exprimer l'hamiltonien d'un système physique en fonction d'opérateurs créant et annihilant des particules.

### Le principe de Pauli

Le principe de Pauli est l'une des clés de voûte de la mécanique quantique. Malheureusement, ce sont les cours élémentaires de chimie qui l'introduisent en premier et ceux-ci en donnent une version simplifiée, voire caricaturale. Rappelons ce principe tel que formulé alors :

- I. un même état quantique ne peut contenir au plus qu'un électron, ou encore deux électrons de spins opposés.

Une version plus fondamentale du principe de Pauli est la suivante :

- II. Dans un système comportant plusieurs électrons, la fonction d'onde (qui dépend des positions de tous les électrons) doit être antisymétrique lorsqu'on échange les positions de deux électrons quelconques. Par exemple,

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \dots)$$

L'énoncé (I) est un cas particulier de l'énoncé (II) quand les électrons sont indépendants, c'est-à-dire quand ils n'interagissent pas. Voir à cet effet le chapitre XIV de Cohen-Tannoudji et al.

### Un exemple simple

Considérons une chaîne de  $N$  ions dans un solide, repérés par l'indice  $i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, N$ ). Supposons que chaque ion comporte une orbitale de sa couche externe dans laquelle peut se fixer un électron.<sup>1</sup> Par exemple, on pourrait avoir  $M$  électrons à distribuer parmi ces  $N$  ions. Sachant qu'au plus deux électrons peuvent loger sur la même orbitale (par le principe de Pauli), le nombre maximal d'électrons qu'on peut accommoder est  $M = 2N$ . Dans la formulation habituelle de la mécanique, le nombre  $M$  serait fixe et l'espace de Hilbert, noté  $V_M$ , ne comporterait que des états qui décrivent un système à  $M$  électrons et qui respectent le principe de Pauli. Physiquement, une telle description est tout-à-fait adéquate, car le nombre d'électrons ne change pas dans le système (il est conservé). Cependant, ce nombre  $M$  étant très grand, il est peu pratique de considérer des fonctions d'ondes qui dépendent de  $M$  coordonnées ou de manipuler des opérateurs faisant références à  $M$  électrons différents.

On préfère alors augmenter l'espace de Hilbert, en considérant tous les nombres d'électrons possibles. Mathématiquement, ceci correspond à une somme directe :

$$V = V_0 \oplus V_1 \oplus V_2 \oplus V_3 \oplus \dots$$

On définit ensuite des opérateurs qui font le passage entre les différents espaces de Hilbert : ce sont les opérateurs de création et d'annihilation.

---

<sup>1</sup> Cette dernière phrase est lourde de sens et mériterait d'être développée, ce que nous ne pouvons faire ici.

### Cas d'un seul site

Pour simplifier les choses au maximum, supposons qu'il n'y ait qu'un seul ion (une seule orbitale) et laissons tomber le spin de l'électron pour le moment. Ce système est extrêmement simple et comporte deux états : ou bien il n'y a aucun électron et l'orbitale est inoccupée (l'état  $|0\rangle$ ), ou bien il y a un électron et l'orbitale est occupée (l'état  $|1\rangle$ ). En raison du principe de Pauli, il ne peut y avoir plus d'un électron sur cette orbitale. On définit un opérateur  $c$ , qui annihile l'électron et nous fait ainsi passer de l'état  $|1\rangle$  à l'état  $|0\rangle$  :

$$c|1\rangle = |0\rangle$$

Dans la base  $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ , cet opérateur a la représentation matricielle suivante :

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

On remarque tout-de-suite que son conjugué hermitique

$$c^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

joue le rôle inverse : il crée un électron à partir de l'état sans électrons :  $c^\dagger|0\rangle = |1\rangle$ . On remarque aussi que

$$c^\dagger c = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad cc^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

et donc

$$c^\dagger c + cc^\dagger = 1 \quad \text{ou} \quad \{c, c^\dagger\} = 1$$

où on a défini l'anticommutateur de deux opérateurs :

$$\{A, B\} \equiv AB + BA$$

Remarquons que l'opérateur  $n = c^\dagger c$  représente le nombre d'électrons : il vaut 0 dans l'état à aucun électron et 1 dans l'état à un électron. Remarquons enfin que l'opérateur  $c$  est nilpotent :  $c^2 = 0$ ; ceci provient du fait qu'on ne peut placer deux électrons dans le même état.

### Cas de plusieurs sites

Supposons maintenant que nous avons  $N$  sites ioniques, mais continuons cependant à négliger le spin de l'électron. Désignons par  $c_i$  l'opérateur d'annihilation d'un électron au site  $i$  et par  $c_i^\dagger$  l'opérateur de création correspondant, son conjugué hermitique. Désignons par  $|0\rangle$  l'état ne comportant aucun électron et formant ainsi le sous-espace de Hilbert  $V_0$ . Cet état est couramment appelé le **vide**. Désignons aussi par  $|i\rangle$  l'état comportant un seul électron, au site  $i$ . Par définition,

$$|i\rangle = c_i^\dagger|0\rangle$$

Ensuite, désignons par  $|i, j\rangle$  l'état comportant exactement deux électrons, un au site  $i$  et l'autre au site  $j$ , différent de  $i$ . En vertu du principe de Pauli, cet état doit être antisymétrique lorsque les deux électrons sont échangés :

$$|i, j\rangle = -|j, i\rangle$$

D'autre part, ces états peuvent aussi s'obtenir des opérateurs de création :

$$|i, j\rangle = c_i^\dagger c_j^\dagger|0\rangle \quad \text{et} \quad |j, i\rangle = c_j^\dagger c_i^\dagger|0\rangle$$

On en conclut que

$$c_i^\dagger c_j^\dagger + c_j^\dagger c_i^\dagger = 0 ,$$

du moins lorsque cette combinaison agit sur  $V_2$ . En fait, il s'agit d'une relation générale, les opérateurs de création et d'annihilation des électrons associés à des sites différents doivent anticommute, en raison du principe de Pauli. Il s'agit d'une propriété fondamentale de ces opérateurs, qu'on peut résumer comme suit :

$$\boxed{\{c_i, c_j\} = 0 \quad \{c_i^\dagger, c_j^\dagger\} = 0 \quad \{c_i, c_j^\dagger\} = \delta_{ij}}$$

Un état comportant  $M$  électrons s'exprime alors comme suit :

$$c_{i_1}^\dagger c_{i_2}^\dagger \cdots c_{i_M}^\dagger |0\rangle \quad (1)$$

où les  $M$  indices  $i_r$  ( $r = 1, 2, \dots, M$ ) sont différents. Plus précisément, il y a

$$n_M = \frac{N!}{M!(N-M)!}$$

états comme celui-là et ils forment une base de l'espace  $V_M$ . Toute combinaison linéaire de ces états comporte donc aussi  $M$  électrons. Remarquons que l'opérateur  $n_i = c_i^\dagger c_i$  représente toujours le nombre d'électrons au site  $i$  et que l'opérateur

$$n = \sum_i n_i = \sum_i c_i^\dagger c_i$$

représente de ce fait le nombre total d'électrons. Dans le sous-espace  $V_M$  et dans la base des états (1), cet opérateur est donc diagonal et ses éléments diagonaux sont tous égaux à  $M$ .

**Exercice :** Supposons que  $N = 2$ . Construire une représentation matricielle explicite, dans l'espace de Hilbert global de dimension  $2^2 = 4$ , des opérateurs suivants :  $c_1, c_2, n_1, n_2$ .

**Exercice :** Supposons que  $N = 2$  et considérons un état général à un électron  $|\psi\rangle = \alpha|1\rangle + \beta|2\rangle$ , où  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ . Quelle est la probabilité que l'électron soit sur l'ion no 1 (le site no 1)? Quelles sont les valeurs moyenne de  $n_1$  et de  $n_2$ ?

## Spin

Le spin de l'électron peut être restauré en distinguant deux types d'opérateurs de création et d'annihilation sur chaque site, qui diffèrent par le spin de l'électron créé. On ajoute un indice de spin  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  à l'indice de site et on considère alors les opérateurs

$$c_{i,\uparrow} \quad c_{i,\downarrow} \quad c_{i,\uparrow}^\dagger \quad c_{i,\downarrow}^\dagger$$

On doit imposer que les opérateurs associés à des spins différents anticommute, pour respecter le principe de Pauli. En ce sens, l'indice de spin ne se comporte pas différemment d'un indice de site :

$$\boxed{\{c_{i,\sigma}, c_{j,\sigma'}\} = 0 \quad \{c_{i,\sigma}^\dagger, c_{j,\sigma'}^\dagger\} = 0 \quad \{c_{i,\sigma}, c_{j,\sigma'}^\dagger\} = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}}$$

L'opérateur  $n_{i\sigma} = c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}$  représente le nombre d'électrons de spin  $\sigma$  ( $=\uparrow$  ou  $\downarrow$ ) au site  $i$ . L'opérateur  $n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}$  représente, lui, le nombre d'électrons au site  $i$ , sans égard au spin.

## Le modèle de Hubbard

Une fois les opérateurs de création et d'annihilation définis, on peut s'en servir pour définir des modèles physiques, c'est-à-dire pour exprimer l'hamiltonien. Le modèle le plus simple qui permet à la fois de décrire la théorie des bandes d'électrons dans les solides et la répulsion électrostatique est le **modèle de Hubbard**, dont l'hamiltonien est :

$$\begin{aligned} H &= K + V \\ K &= -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} \left( c_{i, \sigma}^\dagger c_{j, \sigma} + c_{j, \sigma}^\dagger c_{i, \sigma} \right) \\ V &= U \sum_i n_{i \uparrow} n_{i \downarrow} \end{aligned}$$

Expliquons la signification des chacun des deux termes ( $K$  et  $V$ ) de l'hamiltonien.

Le premier terme ( $K$ ), appelé **terme de saut**, représente l'énergie cinétique : il permet à un électron de sauter sur un site voisin. La notation  $\langle ij \rangle$  signifie que les deux sites  $i$  et  $j$  sont des voisins immédiats et la sommation est faite sur les paires de sites voisins immédiats, sur un réseau cristallin hypercubique en dimension  $d$ . La combinaison  $c_{i, \sigma}^\dagger c_{j, \sigma}$  a pour effet de détruire un électron de spin  $\sigma$  au site  $j$  et de le créer en même temps au site voisin  $i$ . Elle représente donc un saut du site  $j$  au site  $i$ . La constante  $t$ , appelée **amplitude de saut**, est en fait l'amplitude de probabilité pour que le saut se produise, comme on peut le démontrer en théorie des perturbations.

Le deuxième terme représente la répulsion électrostatique : il ne reçoit des contributions que des sites sur lesquels se trouvent deux électrons (forcément de spins opposés). Chaque site de ce type contribue alors par une quantité  $U$  à l'énergie. Dans ce modèle simplifié, seuls les électrons sur le même site sentent une répulsion électrostatique, mais il est très simple de le généraliser et de permettre une répulsion entre électrons situés sur des sites différents. Remarquons que la répulsion coulombienne est généralement "écrantée" dans les solides,<sup>2</sup> ce qui justifie une interaction de très courte portée dans un modèle approximatif comme le modèle de Hubbard.

Il est très simple de diagonaliser séparément  $K$  et  $V$ , mais très difficile de les diagonaliser simultanément, car leurs états propres sont très différents. Remarquons d'abord que l'opérateur  $V$  est déjà diagonal dans la base (1) (si on lui ajoute les indices de spin). Ces états sont dits **localisés**, car chaque électron est entièrement localisé sur un site donné.

**Exercice :** Vérifier cette assertion.

**Exercice :** Considérer un modèle à  $N = 4$  sites et comportant  $M = 3$  électrons, avec  $t = 0$  (seul  $V$  compte). Trouver les deux niveaux d'énergie les plus bas avec les états correspondants. Combien y en a-t-il pour chacun des deux niveaux?

### Cas $U = 0$ : diagonalisation de $K$

La diagonalisation de  $K$  requiert un petit peu de travail : supposons, pour simplifier les choses, que les ions soient disposés sur un réseau unidimensionnel avec conditions aux limites périodiques, c'est-à-dire sur un anneau. Définissons les opérateurs de création et d'annihilation transformés de Fourier :

$$\tilde{c}_\sigma(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_r e^{-ikr} c_{r\sigma} \quad c_{r\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikr} \tilde{c}_\sigma(k) \quad (2)$$

---

<sup>2</sup> Elle diminue plus rapidement que  $1/r$ , en l'occurrence exponentiellement. Cet effet est attribuable aux électrons quasi libres qui s'y trouvent.

où la variable  $k$  prend les valeurs

$$k = 0, \frac{2\pi}{N}, \frac{4\pi}{N}, \dots, \frac{(N-1)2\pi}{N}$$

de sorte que

$$\sum_k e^{ikr} = \begin{cases} N & \text{si } r \in N\mathbb{Z} \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad (3)$$

La variable  $k$  est en fait un nombre d'onde de réseau cristallin, défini modulo  $2\pi$ , et donc qu'on peut restreindre au domaine  $[0, 2\pi)$  (ou  $(-\pi, \pi]$ , selon les goûts).

**Exercice :** Démontrer la relation (3) et ensuite que les deux équations de (2) sont compatibles.

**Exercice :** Démontrer que les opérateurs  $\tilde{c}_\sigma(k)$  et  $\tilde{c}_\sigma^\dagger(k)$  satisfont aux relations d'anticommutation suivantes :

$$\{\tilde{c}_\sigma(k), \tilde{c}_{\sigma'}(k')\} = 0 \quad \{\tilde{c}_\sigma(k), \tilde{c}_{\sigma'}^\dagger(k')\} = \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{k,k'}$$

L'opérateur  $n_\sigma(k)$  représente le nombre d'électrons de spin  $\sigma$  et de vecteur d'onde  $k$ . Les opérateurs  $\tilde{c}_\sigma(k)$  et  $\tilde{c}_\sigma^\dagger(k)$  se comportant exactement comme des opérateurs de création et d'annihilation, on peut construire à l'aide de ces opérateurs des états à partir du vide  $|0\rangle$ , comme avec les opérateurs localisés  $c_{r\sigma}$  et  $c_{r\sigma}^\dagger$ . Cependant, l'état

$$\tilde{c}_\sigma^\dagger(k)|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_r e^{ikr} c_{r\sigma}^\dagger |0\rangle$$

n'est pas localisé sur un site. Il occupe tous les sites avec une égale probabilité. Cependant, il représente une onde se propageant avec un nombre d'onde  $k$ . Ceci est à comparer avec la fonction d'onde (non normalisée) d'une particule de quantité de mouvement  $p$  et de nombre d'onde  $k = p/\hbar$ , à savoir  $\langle x|k\rangle = \psi(x) = e^{ikx}$ .

**Exercice :** Démontrer que l'opérateur  $K$  s'exprime comme suit en fonction des opérateurs  $\tilde{c}_\sigma(k)$  et  $\tilde{c}_\sigma^\dagger(k)$  :

$$K = -2t \sum_{k,\sigma} \cos(k) n_\sigma(k) \quad n_\sigma(k) \equiv \tilde{c}_\sigma^\dagger(k) \tilde{c}_\sigma(k)$$

**Exercice :** Démontrer que les opérateurs de nombre  $n_\sigma(k)$  associés à des spins ou des nombres d'ondes différents commutent.

L'opérateur  $K$  est une somme de termes qui commutent entre eux. Donc les différentes valeurs du nombre d'onde sont découplées dans  $K$  et les états propres de  $K$  sont simplement les états propres de chacun des  $n_\sigma(k)$ . Donc, les états propres de  $K$  sont obtenus en appliquant les opérateurs  $\tilde{c}_\sigma^\dagger(k)$  sur le vide  $|0\rangle$ . L'énergie correspondant à un état de vecteur d'onde  $k$  est

$$\varepsilon(k) = -2t \cos(k)$$

Un état propre de  $K$  comportant  $M$  électrons de vecteurs d'ondes  $k_1, k_2, \dots, k_M$  et de spins  $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_M$  s'exprime comme

$$\tilde{c}_{\sigma_1}^\dagger(k_1) \tilde{c}_{\sigma_2}^\dagger(k_2) \dots \tilde{c}_{\sigma_M}^\dagger(k_M) |0\rangle$$

et la valeur propre correspondante (l'énergie) est

$$E = \sum_i -2t \cos(k_i)$$

**Exercice :** Quel est l'état fondamental d'un système de  $N$  électrons installés sur un anneau de  $N$  sites? (on est à demi-remplissage, car la moitié du nombre maximum d'électrons ( $2N$ ) est présente).

**Exercice :** Quelle est la probabilité de trouver deux électrons sur un même site dans l'état fondamental trouvé ci-dessus? (il s'agit de calculer la valeur moyenne de l'opérateur  $n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}$ ,  $i$  étant un site quelconque).

**Exercice :** Diagonalisez l'opérateur  $K$  sur un réseau carré maintenant, et démontrez que l'énergie associée à un électron de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  est

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = -2t(\cos k_x + \cos k_y)$$

On suppose encore une fois que les électrons ne peuvent sauter que d'un site vers ses voisins immédiats.