

Le modèle de Hubbard : une introduction

David Sénéchal

30 décembre 2020

Table des matières

A	Systèmes à plusieurs particules	1
1	Opérateurs de création et d'annihilation	3
2	Opérateurs à un corps	4
3	Opérateurs à deux corps	7
B	Modèles définis sur des réseaux	10
1	Réseaux	10
2	Fonctions de Bloch	13
3	Fonctions de Wannier	15
C	Modèle de Hubbard	18
1	Approximation de l'interaction locale	18
2	Approximation du couplage fort.	20

A Systèmes à plusieurs particules

Nous allons décrire, dans cette section, un formalisme 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 formalisme est aussi utilisé en physique des hautes énergies et en physique nucléaire et est couramment appelé, pour des raisons historiques, «deuxième quantification». Mais 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 le hamiltonien d'un système physique en fonction d'opérateurs créant et annihilant des particules. Afin de rendre la discussion plus focalisée et la notation plus spécifique, nous allons nous concentrer sur le cas des fermions.

Hamiltonien à un corps Désignons par V_1 l'espace de Hilbert décrivant un fermion (par exemple un électron). Appelons \mathcal{H} le hamiltonien décrivant ce système et étiquetons les états propres de \mathcal{H} par des entiers – les *nombre quantiques* – de sorte que $|n\rangle$ désigne l'état propre de \mathcal{H} avec énergie ε_n : $\mathcal{H}|n\rangle = \varepsilon_n|n\rangle$. Par exemple, \mathcal{H} pourrait décrire une particule non relativiste de masse m se déplaçant dans un potentiel $V(r)$ et avoir la forme de l'opérateur différentiel suivant :

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2m}\nabla^2 + V(r) \quad (1)$$

États à plusieurs fermions L'espace des états à deux fermions n'est pas exactement le produit tensoriel $V_1 \otimes V_1$, car ce produit contient des états qui sont symétriques lors de l'échange des deux particules, et aussi des états antisymétriques. Or, seuls les états antisymétriques doivent être retenus pour décrire des fermions, selon les principes de bases de la mécanique quantique. L'espace des états à deux fermions est l'antisymétrisation du produit $V_1 \otimes V_1$, notée $\mathcal{A}(V_1 \otimes V_1)$. L'état de base général dans cet espace est spécifié par deux nombres quantiques n_1 et n_2 :

$$|n_1, n_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|n_1\rangle \otimes |n_2\rangle - |n_2\rangle \otimes |n_1\rangle) \quad (2)$$

(le préfacteur s'assure de la normalisation). De même, l'espace des états à trois fermions $\mathcal{A}(V_1 \otimes V_1 \otimes V_1)$ est engendré par les états de base suivants :

$$|n_1, n_2, n_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes |n_3\rangle + |n_2\rangle \otimes |n_3\rangle \otimes |n_1\rangle + |n_3\rangle \otimes |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle - |n_2\rangle \otimes |n_1\rangle \otimes |n_3\rangle - |n_3\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes |n_1\rangle - |n_1\rangle \otimes |n_3\rangle \otimes |n_2\rangle) \quad (3)$$

Dans l'espace à N fermions, on écrirait plutôt

$$|n_1, \dots, n_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p \in S_N} \varepsilon_p |n_{p(1)}\rangle \otimes \dots \otimes |n_{p(N)}\rangle \quad (4)$$

où p désigne une permutation des N indices $(1, 2, \dots, N)$, ε_p est la signature (± 1) de cette permutation et $p(i)$ est l'effet de la permutation p sur l'entier i dans la séquence $(1, 2, \dots, N)$. S_N désigne simplement l'ensemble des $N!$ permutations de N objets. On voit immédiatement que tout état dans lequel le même nombre quantique n apparaît plus d'une fois est automatiquement nul.

On montre facilement la normalisation suivante dans V_2 :¹

$$\langle n_1, n_2 | n'_1, n'_2 \rangle = \delta(n_1, n'_1) \delta(n_2, n'_2) - \delta(n_1, n'_2) \delta(n_2, n'_1) \quad (5)$$

La généralisation dans V_N est immédiate :

$$\langle n_1, \dots, n_N | n'_1, \dots, n'_N \rangle = \sum_{p \in S_N} \varepsilon_p \delta(n_1, n'_{p(1)}) \dots \delta(n_N, n'_{p(N)}) \quad (6)$$

Autrement dit, pour que deux états de base aient un produit hermitien non nul, ils doivent être identique modulo une permutation des particules, c'est-à-dire posséder la même liste de nombres quantiques. La relation de fermeture doit aussi refléter l'identité des particules. Par exemple, dans V_2 ,

$$\frac{1}{2} \sum_{n_1, n_2} |n_1, n_2\rangle \langle n_1, n_2| = 1 \quad (7)$$

le facteur $1/2$ étant présent pour s'assurer que chaque état n'est compté que l'équivalent d'une seule fois. De même, dans V_N ,

$$\frac{1}{N!} \sum_{n_1, \dots, n_N} |n_1, \dots, n_N\rangle \langle n_1, \dots, n_N| = 1 \quad (8)$$

1. Nous utilisons parfois une notation alternative pour le delta de Kronecker : $\delta(n, m) := \delta_{n,m}$, dans le but d'augmenter la visibilité lorsque des indices sont eux-mêmes affublés d'indices.

Espace de Fock On appelle ensuite *espace de Fock* la somme directe des espaces contenant des nombres déterminés de particules :

$$V = V_0 \oplus V_1 \oplus V_2 \oplus \dots \quad (9)$$

L'espace V_0 ne contient qu'un seul état, appelé *vide* et noté $|0\rangle$. Il est important de considérer un espace qui ne contient pas un nombre déterminé d'électrons. Par exemple, un électron peut être créé lors du processus d'émission β^- , ou peut être détruit lors d'une capture d'électron. Mais même sans ces processus, il est très utile de pouvoir décrire le hamiltonien d'un système de particules identiques sans avoir à spécifier le nombre de particules à chaque occasion.

A.1 Opérateurs de création et d'annihilation

Opérateur de création Pour naviguer dans l'espace de Fock, on définit l'opérateur de création c_n^\dagger qui ajoute au système un fermion dans l'état $|n\rangle$. Cet opérateur agit sur V_N et produit un état dans V_{N+1} :

$$c_n^\dagger |n_1, \dots, n_N\rangle = |n, n_1, \dots, n_N\rangle \quad (10)$$

D'après les propriétés d'antisymétrie, il est clair que cet opérateur respecte la règle d'anticommuration :

$$c_n^\dagger c_{n'}^\dagger + c_{n'}^\dagger c_n^\dagger = 0 \quad (11)$$

Opérateur d'annihilation Considérons maintenant le conjugué c_n de cet opérateur. Par définition du conjugué, on doit avoir la relation suivante, par exemple pour un état à deux électrons :

$$\langle n'_1 | c_n | n_1, n_2 \rangle = \langle n, n'_1 | n_1, n_2 \rangle = \delta_{n, n_1} \delta_{n'_1, n_2} - \delta_{n, n_2} \delta_{n'_1, n_1} \quad (12)$$

Cela entraîne que l'état $c_n | n_1, n_2 \rangle$ doit être

$$c_n | n_1, n_2 \rangle = \delta_{n, n_1} | n_2 \rangle - \delta_{n, n_2} | n_1 \rangle \quad (13)$$

Il suffit de vérifier que le produit de $\langle n'_1 |$ par cet état donne bien le résultat ci-dessus. Autrement dit, en agissant vers la droite, c_n doit détruire l'un des 2 électrons de l'état, pourvu que le nombre quantique n figure dans la liste $\{n_1, n_2\}$; sinon le résultat est nul.

Le résultat est similaire pour un état à N particules. On doit avoir la relation suivante :

$$\langle n'_1, n'_2, \dots, n'_{N-1} | c_n | n_1, n_2, \dots, n_N \rangle = \langle n, n'_1, n'_2, \dots, n'_{N-1} | n_1, n_2, \dots, n_N \rangle \quad (14)$$

On vérifie que

$$\begin{aligned} c_n | n_1, \dots, n_N \rangle &= \delta_{n, n_1} | n_2, \dots, n_N \rangle - \delta_{n, n_2} | n_1, n_3, \dots, n_N \rangle + \dots + (-1)^{N-1} \delta_{n, n_N} | n_1, \dots, n_{N-1} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N (-1)^{i-1} \delta_{n, n_i} | n_1, \dots, \widehat{n}_i, \dots, n_N \rangle \end{aligned} \quad (15)$$

où l'accent ($\widehat{}$) signifie que le facteur qui en est affublé est omis de l'expression.

Relation d'anticommuration Montrons que les opérateurs d'annihilation et de création obéissent à la relation d'anticommuration suivante :

$$c_n c_{n'}^\dagger + c_{n'}^\dagger c_n = \delta_{nn'} \quad (16)$$

À cette fin, considérons l'effet du membre de gauche sur un état de base général :

$$(c_n c_{n'}^\dagger + c_{n'}^\dagger c_n) |n_1, \dots, n_N\rangle \quad (17)$$

Supposons premièrement que $n' \neq n$. Pour que le résultat de chacun des deux termes soit non nul, il faut que n soit présent et n' absent de la liste des nombres quantiques de l'état. On peut alors supposer sans perte de généralité que le nombre quantique n est le premier de la liste (sinon on ne fait que réordonner la liste). On constate alors que les deux termes ont le même effet net, sauf pour le signe, et donc que leur somme est nulle. Supposons ensuite que $n = n'$. Si n est présent dans la liste, alors le premier terme donne zéro et le deuxième ne change pas l'état ; si n est absent de la liste, c'est le contraire. Dans tous les cas, la somme des deux termes redonne le même état avec la même phase. *C.Q.F.D.*

Opérateur du nombre La combinaison

$$\hat{N}_n = c_n^\dagger c_n \quad (18)$$

est l'opérateur du nombre d'électrons dans l'état n : ses valeurs propres sont 0 et 1. En effet, considérons son effet sur un état de base général :

$$c_n^\dagger c_n |n_1, \dots, n_N\rangle \quad (19)$$

Si n est présent dans la liste des nombres quantiques de l'état, alors l'état est clairement un état propre de \hat{N}_n avec valeur propre 1. Si au contraire n est absent de la liste, alors l'application de \hat{N}_n sur l'état donne zéro, ce qui signifie que c'est un état propre avec valeur propre nulle. Il n'y a aucune autre possibilité.

On montre facilement, d'après la relation (16), que

$$[\hat{N}_n, c_n] = -c_n \quad \text{et} \quad [\hat{N}_n, c_n^\dagger] = c_n^\dagger \quad (20)$$

ce qui entraîne que c_n diminue la valeur propre de \hat{N}_n de 1, comme dans le cas de l'oscillateur harmonique. La différence ici est que la relation $(c_n^\dagger)^2 = 0$ entraîne que seules deux valeurs propres, $N_n = 0$ et $N_n = 1$, peuvent exister dans le spectre.

A.2 Opérateurs à un corps

Considérons un opérateur \mathcal{O} dit «à un corps», c'est-à-dire dont l'action est définie dans l'espace V_1 décrivant une seule particule. En fonction d'une base quelconque $\{|n\rangle\}$ dans V_1 , cet opérateur peut être représenté ainsi :

$$\mathcal{O} = \sum_{n,n'} \langle n | \mathcal{O} | n' \rangle |n\rangle \langle n'| \quad (21)$$

Sur V_1 , ceci peut également s'écrire comme suit en fonction des opérateurs de création et d'annihilation :

$$\mathcal{O} = \sum_{n,n'} \langle n | \mathcal{O} | n' \rangle c_n^\dagger c_{n'} \quad (22)$$

En effet, appliquer $c_{n'}$ sur un état de V_1 revient à extraire sa composante sur l'état $|n'\rangle$, fois le vide $|0\rangle$; appliquer ensuite c_n^\dagger produit l'état $|n\rangle$. Donc, sur V_1 , on a $c_n^\dagger c_{n'} = |n\rangle \langle n'|$.

On veut maintenant étendre la définition de cet opérateur à toutes les particules, donc à une action sur V . Si $\mathcal{O}^{(i)}$ désigne une copie de l'opérateur agissant sur l'espace de la particule n° i , l'opérateur complet est, pour une valeur donnée de N , la somme

$$\hat{\mathcal{O}} = \sum_{i=1}^N \mathcal{O}^{(i)} \quad (23)$$

Considérons un état général à deux particules :

$$|\psi\rangle = \sum_{n_1, n_2} \psi_{n_1, n_2} |n_1, n_2\rangle \quad \psi_{n_1, n_2} = -\psi_{n_2, n_1} \quad (24)$$

et appliquons-lui l'expression (22) :

$$\begin{aligned}
\sum_{n,n'} \langle n | \mathcal{O} | n' \rangle c_n^\dagger c_{n'} | \psi \rangle &= \sum_{n_1, n_2} \psi_{n_1, n_2} \sum_{n, n'} \langle n | \mathcal{O} | n' \rangle c_n^\dagger c_{n'} | n_1, n_2 \rangle \\
&= \sum_{n_1, n_2} \psi_{n_1, n_2} \sum_{n, n'} \langle n | \mathcal{O} | n' \rangle \left(\delta(n', n_1) | n, n_2 \rangle - \delta(n', n_2) | n, n_1 \rangle \right) \\
&= \sum_{n_1, n_2} \psi_{n_1, n_2} \sum_n \left(\langle n | \mathcal{O} | n_1 \rangle | n, n_2 \rangle + \langle n | \mathcal{O} | n_2 \rangle | n_1, n \rangle \right) \\
&= \sum_{n_1, n_2} \psi_{n_1, n_2} \left(\mathcal{O}^{(1)} | n_1, n_2 \rangle + \mathcal{O}^{(2)} | n_1, n_2 \rangle \right) \\
&= \hat{O} | \psi \rangle
\end{aligned} \tag{25}$$

On constate que l'expression (26) décrit correctement l'action de l'opérateur somme \hat{O} sur V_2 . Il en est de même sur les espaces à un nombre arbitraire de particules, donc sur V . On peut donc écrire, pour un opérateur à un corps dans une base quelconque,

$$\hat{O} = \sum_{n,m} \langle n | \mathcal{O} | m \rangle c_n^\dagger c_m \tag{26}$$

thésection.2.a Démonstration différente de la forme (26)

Comme la base utilisée dans V_1 est arbitraire, utilisons la base $\{|\alpha\rangle\}$ des états propres de \mathcal{O} : $\mathcal{O}|\alpha\rangle = o_\alpha|\alpha\rangle$. Un état à plusieurs particules $|\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\rangle$ est alors un état propre de \hat{O} , associé à la valeur propre $\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_N$. Mais le nombre de fois que la valeur propre α se retrouve dans un état est obtenu en appliquant l'opérateur de nombre $N_\alpha = c_\alpha^\dagger c_\alpha$. On peut donc résumer l'action de \hat{O} sur un état quelconque par l'expression

$$\hat{O} = \sum_\alpha o_\alpha c_\alpha^\dagger c_\alpha \tag{27}$$

Cette expression n'est valable que dans la base des états propres de \mathcal{O} . On peut cependant l'exprimer dans une base quelconque en appliquant le changement de base

$$|\alpha\rangle = \sum_n U_{\alpha n} |n\rangle \quad |n\rangle = \sum_\alpha U_{n\alpha}^{-1} |\alpha\rangle = \sum_\alpha U_{\alpha n}^* |\alpha\rangle \quad U_{\alpha n} = \langle n | \alpha \rangle \tag{28}$$

où la matrice U de changement de base est unitaire. Cette correspondance entraîne une autre, cette fois entre opérateurs de création et d'annihilation :

$$\begin{aligned}
c_n^\dagger &= \sum_\alpha U_{\alpha n}^* c_\alpha^\dagger & c_n &= \sum_\alpha U_{\alpha n} c_\alpha \\
c_\alpha^\dagger &= \sum_n U_{\alpha n} c_n^\dagger & c_\alpha &= \sum_n U_{\alpha n}^* c_n
\end{aligned} \tag{29}$$

car $|\alpha\rangle = c_\alpha^\dagger |0\rangle$ et $|n\rangle = c_n^\dagger |0\rangle$. L'opérateur \hat{O} , suite à ce changement, prend la forme

$$\hat{O} = \sum_{\alpha, \alpha'} \langle \alpha | \mathcal{O} | \alpha' \rangle c_\alpha^\dagger c_{\alpha'} \quad \text{car} \quad \langle \alpha | \mathcal{O} | \alpha' \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} o_\alpha \tag{30}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\alpha, \alpha', n, n'} \langle n' | \mathcal{O} | n \rangle U_{\alpha n} U_{\alpha' n'}^* c_\alpha^\dagger c_\alpha \\
&= \sum_{n, n'} \langle n' | \mathcal{O} | n \rangle c_n^\dagger c_n
\end{aligned} \tag{31}$$

et on retrouve bien la forme (26).

thesection.2.b Base des positions et des vecteurs d'onde

En supposant que l'espace a un volume fini \mathcal{V} et que des conditions aux limites périodiques sont imposées, les fonctions propres normalisées de la quantité de mouvement sont étiquetées par un vecteur d'onde k et ont la forme

$$\langle r|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} e^{ik \cdot r} \quad (32)$$

Les opérateurs d'annihilation correspondants seront notés $c(k)$, ou parfois c_k .

Dans la base des positions, on définit plutôt l'opérateur d'annihilation $\hat{\Psi}(r)$, tel que

$$\hat{\Psi}(r) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} \sum_k e^{ik \cdot r} c(k) \quad c(k) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} \int d^3r e^{-ik \cdot r} \hat{\Psi}(r) \quad (33)$$

Les relations d'anticommutation des opérateurs $\hat{\Psi}(r)$ et $\hat{\Psi}^\dagger(r')$ sont

$$\begin{aligned} \{\hat{\Psi}(r), \hat{\Psi}^\dagger(r')\} &= \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{k,k'} e^{ik \cdot r - ik' \cdot r'} \{c(k), c^\dagger(k')\} \\ &= \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{k,k'} e^{ik \cdot r - ik' \cdot r'} \delta_{k,k'} \\ &= \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_k e^{ik \cdot (r-r')} = \delta(r-r') \end{aligned} \quad (34)$$

Problème A.1 :

Montrez que l'opérateur $\rho(r) = \hat{\Psi}^\dagger(r)\hat{\Psi}(r)$ représente la densité de particules au point r .

thesection.2.c Exemple : énergie cinétique

Considérons l'opérateur d'énergie cinétique

$$\mathcal{K} = -\frac{1}{2m} \nabla^2 \quad (35)$$

Les états propres de cet opérateur sont des ondes planes $|k\rangle$ et la valeur propre correspondante de \mathcal{K} est $k^2/2m$. Donc l'opérateur d'énergie cinétique totale est

$$\hat{K} = \sum_k \frac{k^2}{2m} c^\dagger(k)c(k) \quad (36)$$

Exprimons cet opérateur dans la base des positions, en appliquant le changement (33) :

$$\begin{aligned} \hat{K} &= \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_k \int d^3r d^3r' \frac{k^2}{2m} e^{ik \cdot (r'-r)} \hat{\Psi}^\dagger(r') \hat{\Psi}(r) \\ &= \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_k \int d^3r d^3r' \frac{-1}{2m} \nabla^2 e^{ik \cdot (r'-r)} \hat{\Psi}^\dagger(r') \hat{\Psi}(r) \\ &= \frac{1}{\mathcal{V}} \int d^3r d^3r' \frac{-1}{2m} \nabla^2 \delta(r'-r) \hat{\Psi}^\dagger(r') \hat{\Psi}(r) \\ &= \frac{1}{\mathcal{V}} \int d^3r \frac{-1}{2m} \hat{\Psi}^\dagger(r) \nabla^2 \hat{\Psi}(r) \end{aligned} \quad (37)$$

où, après la troisième équation, nous avons intégré par parties deux fois afin que le laplacien s'applique sur $\hat{\Psi}(r)$, avant d'appliquer la fonction delta.

thesection.2.d Exemple : énergie potentielle externe

Si les particules sont plongées dans un potentiel externe $V(r)$, l'opérateur correspondant est simplement \mathcal{V} , tel que $\mathcal{V}|r\rangle = V(r)|r\rangle$. L'opérateur d'énergie potentielle est alors simplement, d'après l'éq. (26),

$$\hat{V} = \int d^3r V(r)\hat{\Psi}^\dagger(r)\hat{\Psi}(r) \quad (38)$$

Étant donné l'interprétation de $\hat{\Psi}^\dagger(r)\hat{\Psi}(r)$ comme la densité des particules au point r , la relation ci-dessus est particulièrement intuitive en tant que valeur moyenne de l'énergie potentielle.

Problème A.2 :

Montrez que, dans la base des vecteurs d'onde,

$$\hat{V} = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{k,q} c^\dagger(k+q)c(k)\tilde{V}(q) \quad (39)$$

où on a défini la transformée de Fourier

$$V(r) = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_k e^{ik\cdot r}\tilde{V}(k) \quad \tilde{V}(k) = \int d^3r e^{-ik\cdot r}V(r) \quad (40)$$

Solution

$$\begin{aligned} \hat{V} &= \int d^3r V(r)\hat{\Psi}^\dagger(r)\hat{\Psi}(r) \\ &= \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{k,k'} \int d^3r V(r) e^{ir\cdot(k-k')} c^\dagger(k')c(k) \\ &= \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{k,k'} \tilde{V}(k'-k) c^\dagger(k')c(k) \\ &= \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{k,q} \tilde{V}(q) c^\dagger(k+q)c(k) \end{aligned} \quad (41)$$

A.3 Opérateurs à deux corps

Considérons ensuite un opérateur \hat{O} agissant sur deux particules à la fois, donc dans V_2 . Par exemple, un potentiel d'interaction $u(r)$ qui dépend de la position relative de deux particules, et qui est diagonal dans la base des positions :

$$\mathcal{O}|r_1, r_2\rangle = u(r_1 - r_2)|r_1, r_2\rangle \quad (42)$$

Sur V_2 , l'opérateur \hat{O} peut s'écrire ainsi, dans une base quelconque :

$$\mathcal{O} = \frac{1}{2} \sum_{n_1, n_2} \frac{1}{2} \sum_{n_3, n_4} \langle n_1, n_2 | \mathcal{O} | n_3, n_4 \rangle |n_1, n_2\rangle \langle n_3, n_4| \quad (43)$$

Or, dans V_2 , on a l'équivalence (notez l'ordre des indices)

$$|n_1, n_2\rangle \langle n_3, n_4| = c_{n_1}^\dagger c_{n_2}^\dagger c_{n_4} c_{n_3} \quad (44)$$

En effet, agir sur un état quelconque de V_2 avec $c_{n_4}c_{n_3}$ produit le vide, fois la composante de l'état le long de $|n_3, n_4\rangle$ (l'ordre est important, car la particule dans l'état n_3 doit être détruite en premier pour obtenir le bon signe). Les opérateurs de création produisent ensuite l'état $|n_1, n_2\rangle$ (dans cet ordre des indices). Donc, dans V_2 ,

$$\mathcal{O} = \frac{1}{4} \sum_{n_1, n_2, n_3, n_4} \langle n_1, n_2 | \mathcal{O} | n_3, n_4 \rangle c_{n_1}^\dagger c_{n_2}^\dagger c_{n_4} c_{n_3} \quad (45)$$

On définit ensuite l'opérateur à deux corps \hat{O} comme étant la somme, sur toutes les paires de particules, de l'opérateur \mathcal{O} agissant sur chaque paire. Spécifiquement, si $\mathcal{O}^{(i,j)}$ désigne une copie de l'opérateur \mathcal{O} agissant dans l'espace à deux corps formé des particules i et j , alors

$$\hat{O} = \sum_{i < j} \mathcal{O}^{(i,j)} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathcal{O}^{(i,j)} \quad (46)$$

où la somme sur i et j est non contrainte après la deuxième égalité (d'où le facteur $\frac{1}{2}$).

Or, il se trouve que l'expression (45) est l'expression correcte de l'action de \hat{O} sur un espace V_n quelconque, et par extension sur l'espace de Fock au complet.

Problème A.3 :

Démontrez cette assertion explicitement sur un état quelconque dans V_3 .

Solution

Définissons l'élément de matrice

$$O_{n_1, n_2, n_3, n_4} = \langle n_1, n_2 | \mathcal{O} | n_3, n_4 \rangle \quad (47)$$

Un état quelconque de V_3 a la forme

$$|\psi\rangle = \sum_{ijk} \psi_{ijk} |i, j, k\rangle \quad (48)$$

et l'action de (45) sur cet état est

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4} \sum_{ijk} \psi_{ijk} \sum_{n_1, n_2, n_3, n_4} O_{n_1, n_2, n_3, n_4} c_{n_1}^\dagger c_{n_2}^\dagger c_{n_4} c_{n_3} |i, j, k\rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ijk} \psi_{ijk} \sum_{n_1, n_2} \left(O_{n_1, n_2, j, i} |n_1, n_2, k\rangle + O_{n_1, n_2, k, i} |n_1, j, n_2\rangle + O_{n_1, n_2, k, j} |i, n_1, n_2\rangle \right) \\ &= \sum_{ijk} \psi_{ijk} \left(\mathcal{O}^{(1,2)} |i, j, k\rangle + \mathcal{O}^{(1,3)} |i, j, k\rangle + \mathcal{O}^{(2,3)} |i, j, k\rangle \right) \\ &= \sum_{ijk} \psi_{ijk} \left(\mathcal{O}^{(1,2)} + \mathcal{O}^{(1,3)} + \mathcal{O}^{(2,3)} \right) |i, j, k\rangle = \hat{O} |\psi\rangle \end{aligned} \quad (49)$$

La deuxième ligne devrait comporter six termes, mais ils sont égaux par paires, ce qui apporte un facteur 2 global. Le facteur $\frac{1}{2}$ disparaît entre la troisième et la dernière ligne en vertu de la relation de fermeture, qui contient précisément ce facteur $\frac{1}{2}$.

L'expression générale d'un opérateur à deux corps est donc (noter l'ordre des indices)

$$\hat{O} = \frac{1}{4} \sum_{i,j,k,l} \langle i, j | \mathcal{O} | k, l \rangle c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \quad (50)$$

On peut comprendre cette forme de la manière suivante : lorsque \hat{O} est appliqué sur un état quelconque $|\psi\rangle$, les deux facteurs de droite ($c_l c_k$) ne retiennent dans $|\psi\rangle$ que les composantes qui contiennent une particule dans l'état l et une particule dans l'état k . Dans ces composantes, ces états sont ensuite remplacés par les états i et j , fois l'élément de matrice $\langle i, j | \mathcal{O} | k, l \rangle$.

Considérons l'exemple le plus courant, soit celui d'une interaction via un potentiel à deux corps $u(r)$. Dans une base quelconque, l'élément de matrice prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} \langle i, j | \mathcal{O} | k, l \rangle &= \int d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 d^3 r_4 \varphi_i^*(r_1) \varphi_j^*(r_2) \varphi_k(r_3) \varphi_l(r_4) \langle r_1, r_2 | \mathcal{O} | r_3, r_4 \rangle \\ &= \int d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 d^3 r_4 \varphi_i^*(r_1) \varphi_j^*(r_2) \varphi_k(r_3) \varphi_l(r_4) u(r_1 - r_2) \\ &\quad \times [\delta(r_1 - r_3) \delta(r_2 - r_4) - \delta(r_1 - r_4) \delta(r_2 - r_3)] \\ &= \int d^3 r_1 d^3 r_2 u(r_1 - r_2) [\varphi_i^*(r_1) \varphi_j^*(r_2) \varphi_k(r_1) \varphi_l(r_2) - \varphi_i^*(r_1) \varphi_j^*(r_2) \varphi_k(r_2) \varphi_l(r_1)] \end{aligned} \quad (51)$$

L'opérateur d'énergie potentielle prend alors la forme suivante :

$$\hat{O} = \frac{1}{4} \sum_{i,j,k,l} \int d^3 r_1 d^3 r_2 u(r_1 - r_2) \varphi_i^*(r_1) \varphi_j^*(r_2) [\varphi_k(r_1) \varphi_l(r_2) - \varphi_k(r_2) \varphi_l(r_1)] c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \quad (52)$$

thésection.3.a Base des positions et des vecteurs d'ondes

Dans la base des positions, l'opérateur d'énergie potentielle (50) prend la forme suivante (les sommes sont remplacées par des intégrales) :

$$\hat{O} = \frac{1}{2} \int d^3 r_1 d^3 r_2 u(r_1 - r_2) \hat{\Psi}^\dagger(r_1) \hat{\Psi}^\dagger(r_2) \hat{\Psi}(r_2) \hat{\Psi}(r_1) \quad (53)$$

Dans la base des vecteurs d'onde, on effectue le changement de base (33) et on trouve

$$\begin{aligned} \hat{O} &= \frac{1}{4} \frac{1}{\mathcal{V}^2} \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} \int d^3 r_1 d^3 r_2 u(r_1 - r_2) e^{-i(k_1 \cdot r_1 + k_2 \cdot r_2)} [e^{i(k_3 \cdot r_1 + k_4 \cdot r_2)} - e^{i(k_4 \cdot r_1 + k_3 \cdot r_2)}] c^\dagger(k_1) c^\dagger(k_2) c(k_4) c(k_3) \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{\mathcal{V}^2} \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} \int d^3 r_1 d^3 r_2 u(r_1 - r_2) e^{i(-k_1 \cdot r_1 - k_2 \cdot r_2 + k_3 \cdot r_1 + k_4 \cdot r_2)} c^\dagger(k_1) c^\dagger(k_2) c(k_4) c(k_3) \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{\mathcal{V}^2} \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} \int d^3 R d^3 u(r) e^{i r \cdot (-k_1 + k_2 + k_3 - k_4)/2} e^{i R \cdot (-k_1 - k_2 + k_3 + k_4)} c^\dagger(k_1) c^\dagger(k_2) c(k_4) c(k_3) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} \tilde{u}((k_1 - k_2 - k_3 + k_4)/2) \delta(k_1 + k_2 - k_3 - k_4) c^\dagger(k_1) c^\dagger(k_2) c(k_4) c(k_3) \end{aligned} \quad (54)$$

Dans la troisième équation, nous avons introduit la position relative $r = r_1 - r_2$ et la position du centre de masse $R = (r_1 + r_2)/2$. Le jacobien associé à ce changement de variable est l'unité. Dans la quatrième équation, nous avons utilisé la définition (40) de la transformée de Fourier. Procédons finalement à un changement de variables de sommation, tout en tenant compte de la conservation du vecteur d'onde imposée par la fonction delta :

$$\begin{aligned} k_1 &= k + q \\ k_2 &= k' - q \\ k_3 &= k \\ k_4 &= k' \end{aligned} \quad (k_1 - k_2 - k_3 + k_4)/2 = q \quad (55)$$

On trouve alors l'expression

$$\hat{O} = \frac{1}{2} \sum_{k, k', q} \tilde{u}(q) c^\dagger(k + q) c(k' - q) c^\dagger(k') c(k) \quad (56)$$

thesection.3.b Spin et Hamiltonien complet

Afin de tenir compte du spin de l'électron, les états à un électron doivent comporter un indice de spin, en plus d'un indice «orbital», tel le vecteur d'onde ou la position. Cet indice prend les valeurs $\sigma = \uparrow$ et $\sigma = \downarrow$. En l'absence d'interaction spin-orbite, le spin n'a d'effet ni sur l'énergie cinétique ni sur l'interaction à deux corps. Par contre, il est important du point de vue de l'indiscernabilité des particules. L'élément de matrice d'un potentiel d'interaction a la forme suivante, dans la base des positions :

$$\langle r_1\sigma_1, r_2\sigma_2 | \mathcal{O} | r_3\sigma_3, r_4\sigma_4 \rangle = u(r_1 - r_2) \langle r_1\sigma_1, r_2\sigma_2 | r_3\sigma_3, r_4\sigma_4 \rangle \quad (57)$$

$$= u(r_1 - r_2) [\delta(r_1 - r_3)\delta_{\sigma_1, \sigma_3} \delta(r_2 - r_4)\delta_{\sigma_2, \sigma_4} - \delta(r_1 - r_4)\delta_{\sigma_1, \sigma_4} \delta(r_2 - r_3)\delta_{\sigma_2, \sigma_3}] \quad (58)$$

L'opérateur à deux corps associé à un potentiel d'interaction se décline alors comme suit :

$$\hat{O} = \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 \sum_{\sigma, \sigma'} u(r_1 - r_2) c_{\sigma}^{\dagger}(r_1) c_{\sigma'}^{\dagger}(r_2) c_{\sigma'}(r_2) c_{\sigma}(r_1) \quad (59)$$

Un hamiltonien comportant énergie cinétique et potentiel d'interaction pourrait donc s'écrire ainsi, dans la base des vecteurs d'onde :

$$H = \sum_{k, \sigma} \epsilon(k) c_{\sigma}^{\dagger}(k) c_{\sigma}(k) + \frac{1}{2} \sum_{k, k', q, \sigma, \sigma'} \tilde{u}(q) c_{\sigma}^{\dagger}(k+q) c_{\sigma'}^{\dagger}(k'-q) c_{\sigma'}(k') c_{\sigma}(k) \quad (60)$$

où $\epsilon(k) = k^2/2m$.

B Modèles définis sur des réseaux

B.1 Réseaux

Réseau de Bravais Dans cette sous-section nous expliquons comment procéder à l'analyse de Fourier dans un réseau cristallin. Rappelons qu'un réseau de Bravais Γ est l'ensemble des points obtenus par combinaisons linéaires entières d'une base $\{e_i\}$, ($i = 1, 2, 3$) :

$$\Gamma = \{n = n_i e_i | n_i \in \mathbb{Z}\} \quad (61)$$

Maille élémentaire Un ensemble de points de l'espace forme une *maille élémentaire* s'il est possible d'obtenir n'importe quel point de l'espace en ajoutant un vecteur du réseau à un point de la maille élémentaire et s'il est impossible de trouver deux points de la maille élémentaire qui diffèrent par un vecteur du réseau. En d'autres termes, pour tout r , il existe un point unique r_0 de la maille élémentaire et un vecteur unique $n \in \Gamma$ tels que $r = r_0 + n$. Il y a bien sûr une infinité de mailles élémentaires possibles. Par exemple, on peut prendre le parallélépipède dont les arêtes sont les trois vecteurs de base e_i . Il est alors évident que le volume de la maille élémentaire est

$$\mathcal{V}_{\Gamma} = e_1 \cdot (e_2 \wedge e_3) \quad (62)$$

Réseau réciproque Le réseau *réciproque* ou *dual*, noté Γ^* , est l'ensemble des points q tels que $n \cdot q \in 2\pi\mathbb{Z}$. On démontre immédiatement que cette condition définit bien un réseau, c'est-à-dire que $q_1, q_2 \in \Gamma^* \rightarrow q_1 + q_2 \in \Gamma^*$. Il est évident que le réseau réciproque du réseau réciproque est le réseau original lui-même : $\Gamma^{**} = \Gamma$. Le réseau réciproque et le réseau original ont donc une relation de dualité. On choisit sur Γ^* une base $\{e_i^*\}$ telle que $e_i^* \cdot e_j = 2\pi\delta_{ij}$. Les vecteurs de base du réseau réciproque peuvent être choisis comme suit :

$$e_1^* = \frac{2\pi}{\mathcal{V}_\Gamma} e_2 \wedge e_3 \quad e_2^* = \frac{2\pi}{\mathcal{V}_\Gamma} e_3 \wedge e_1 \quad e_3^* = \frac{2\pi}{\mathcal{V}_\Gamma} e_1 \wedge e_2 \quad (63)$$

Zone de Brillouin Comme maille élémentaire du réseau réciproque on choisit souvent la *zone de Brillouin*, centrée sur le vecteur $q = 0$. Son volume est évidemment donné par

$$\mathcal{V}_{\Gamma^*} = \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{V}_\Gamma} \quad (64)$$

Par abus de langage, on désigne parfois par «zone de Brillouin» toute maille élémentaire du réseau réciproque au lieu de la définition stricte ci-dessus.

Nous nous intéresserons dans cette section à des fonctions périodiques sur le réseau, c'est-à-dire à des fonctions du type $u(r)$ telles que $u(r + n) = u(r)$ si $n \in \Gamma$. Une telle fonction peut être décomposée en série de Fourier comme suit :

$$u(r) = \sum_{q \in \Gamma^*} u_q e^{iq \cdot r} \quad (65)$$

$$u_q = \frac{1}{\mathcal{V}_\Gamma} \int_{\text{M.E.}} d^3r u(r) e^{-iq \cdot r} \quad (66)$$

L'indice M.E. signifie que l'intégrale est prise sur la maille élémentaire. La seconde de ces équations a été obtenue en vertu de l'identité suivante :

$$\int_{\text{M.E.}} d^3r e^{iq \cdot r} = \mathcal{V}_\Gamma \delta_{q,0} \quad (q \in \Gamma^*) \quad (67)$$

Cette identité se démontre explicitement, en procédant à un changement de variables d'intégration vers les coordonnées t_i définies par $r = t_i e_i$ et dont le domaine est de 0 à 1.

L'identité analogue pour le réseau réciproque est

$$\int_{\text{Z.B.}} (d^3k) e^{ik \cdot n} = \frac{1}{\mathcal{V}_\Gamma} \delta_{n,0} \quad (n \in \Gamma) \quad (d^3k) := \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \quad (68)$$

où l'indice Z.B. désigne une intégration sur la zone de Brillouin. La version réciproque de (65) est utilisée pour une fonction f_n qui ne dépend que du site sur le réseau :

$$f_n = \int_{\text{Z.B.}} (d^3k) \tilde{f}(q) e^{iq \cdot n} \quad (69)$$

$$\tilde{f}(q) = \mathcal{V}_\Gamma \sum_{n \in \Gamma} f_n e^{-iq \cdot n} \quad (70)$$

Le cas particulier de $u_q = 1/\mathcal{V}_\Gamma$ dans la formule (65) mène à l'identité suivante :

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\Gamma} \sum_{q \in \Gamma^*} e^{iq \cdot r} = \sum_{n \in \Gamma} \delta(r + n) \quad (71)$$

Il suffit d'intégrer sur r dans une maille élémentaire pour la démontrer explicitement. La version réciproque de cette relation est

$$\mathcal{V}_\Gamma \sum_{n \in \Gamma} e^{ik \cdot n} = \sum_{q \in \Gamma^*} (2\pi)^3 \delta(k + q) \quad (72)$$

En principe, nous devrions utiliser les fonctions delta suivantes, appropriées aux réseaux :

$$\delta_\Gamma(r) := \sum_{n \in \Gamma} \delta(r + n) \quad (73)$$

$$\delta_{\Gamma^*}(k) := \sum_{q \in \Gamma^*} \delta(k + q) \quad (74)$$

Bien sûr, quand l'intégrale qui contient, par exemple, $\delta_{\Gamma^*}(k)$, est limitée à la zone de Brillouin, un seul terme du membre de droite de l'équation ci-haut y contribue.

En résumé, l'information contenue dans une fonction $f(q)$ définie sur la zone de Brillouin peut tout aussi bien être contenue dans une fonction \tilde{f}_n du site du réseau direct. De même, l'information contenue dans une fonction périodique $f(r)$ (c'est-à-dire définie dans la maille élémentaire) peut aussi être incorporée dans une fonction \tilde{f}_q définie sur le réseau réciproque Γ^* .

Super-réseaux On définit un super-réseau comme un sous-ensemble $\Gamma' \subset \Gamma$ du réseau original qui est aussi un réseau à part entière. Une meilleure terminologie serait «sous-réseau», car il s'agit véritablement d'un sous-ensemble, mais l'expression «super-réseau» est très répandue, probablement parce que la maille élémentaire du super-réseau contient plusieurs mailles élémentaires du réseau original. Les vecteurs de base du super-réseau peuvent naturellement s'exprimer comme des combinaisons entières des vecteurs de base du réseau original, car ils appartiennent à ce dernier. Le volume de la maille élémentaire du super-réseau est donc un multiple entier du volume de la maille élémentaire du réseau original : $\mathcal{V}_{\Gamma'} = m \mathcal{V}_\Gamma$, $m \in \mathbb{Z}$. Le super-réseau réciproque Γ'^* , soit le réciproque du super-réseau, est un super-ensemble du réseau réciproque original : $\Gamma^* \subset \Gamma'^*$. La maille élémentaire de Γ'^* , qu'on appelle à l'occasion la zone de Brillouin réduite, est par conséquent plus petite d'un facteur m que la zone de Brillouin originale.

Réseaux finis Les formules précédentes supposent que le réseau est infini dans toutes les directions. On préfère souvent considérer un réseau ayant un nombre fini de sites N , qui se répète périodiquement (avec un période sous-entendue très longue). En principe, cet objet peut-être assimilé à un super-réseau dont la maille élémentaire contient N site du réseau original, N étant habituellement très grand. On considère cependant, dans ce cas, que les sites qui diffèrent par un vecteur du super-réseau sont identifiés. Ainsi, si E_i sont les vecteurs du super-réseau définissant la périodicité, les sites n et $n + E_i$ sont identiques. Dans ce cas, la zone de Brillouin n'est plus un continuum, mais est constituée de N vecteurs k qui appartiennent au super-réseau réciproque, sans appartenir au réseau réciproque (sauf $k = 0$ qui est commun aux deux). Une fonction f_n définie sur le réseau peut alors être représentée par sa transformée de Fourier discrète :

$$f_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k \in \text{Z.B.}} \tilde{f}_k e^{ik \cdot n} \quad (k \cdot E_i \in 2\pi\mathbb{Z}) \quad (75)$$

$$\tilde{f}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n f_n e^{-ik \cdot n} \quad (76)$$

L'existence de la transformée inverse est une conséquence de l'identité suivante :

$$\sum_n e^{-i(k-k') \cdot n} = \delta_{k,k'} \quad (77)$$

où le delta de Kronecker a maintenant un sens puisque les vecteurs k et k' sont discrets.

Le passage d'un réseau fini mais très grand à un réseau infini se traduit par une limite continue de la zone de Brillouin. Les sommes sur les vecteurs d'onde de la zone de Brillouin deviennent alors des intégrales. Le

volume de la zone de Brillouin associé au super-réseau étant $(2\pi)^3/N\mathcal{V}_\Gamma = (2\pi)^3/\mathcal{V}$, \mathcal{V} étant le volume total du système, on a la correspondance

$$\frac{(2\pi)^3}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \longrightarrow \int_{\text{Z.B.}} d^3k \quad \text{ou encore} \quad \sum_{\mathbf{k}} \longrightarrow \mathcal{V} \int_{\text{Z.B.}} (d^3k) \quad (78)$$

où \mathcal{V} est le volume du système, soit N fois le volume de la maille élémentaire.

B.2 Fonctions de Bloch

Considérons ici un gaz d'électrons dont nous négligerons pour le moment les interactions, placé dans un réseau cristallin. Chaque électron est alors gouverné par le hamiltonien à un corps suivant :

$$\mathcal{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (79)$$

où le potentiel $V(\mathbf{r})$ est créé par les ions du réseau et donc possède la périodicité du réseau : $V(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = V(\mathbf{r})$ si $\mathbf{n} \in \Gamma$. On désigne par φ les fonctions propres de ce hamiltonien : $\mathcal{H}\varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r})$.

Opérateur de translation Le hamiltonien est ici invariant par une translation $T_{\mathbf{n}}$ d'un vecteur du réseau. L'action de cet opérateur sur la fonction d'onde est $T_{\mathbf{n}}\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{n})$. Le fait que $[H, T_{\mathbf{n}}] = 0$ signifie qu'une fonction propre de H peut aussi être choisie fonction propre de $T_{\mathbf{n}}$, c.-à-d. $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{n}) \propto \varphi(\mathbf{r})$. La solution de cette équation est

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (80)$$

où $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ est périodique en \mathbf{r} et où \mathbf{k} est un élément de la zone de Brillouin. La valeur propre de $T_{\mathbf{n}}$ dans cet état est alors $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}}$. Il est important de comprendre que \mathbf{k} n'est défini que modulo un vecteur du réseau réciproque Γ^* , car c'est le facteur de phase $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}}$ qui compte et non pas l'argument de l'exponentielle ; c'est pour cela qu'on restreint le domaine de \mathbf{k} à la zone de Brillouin. Si on utilise un réseau fini de périodicité E_i , alors l'opération de translation T_{E_i} doit coïncider avec l'identité, ce qui impose la contrainte $\mathbf{k} \cdot E_i \in 2\pi\mathbb{Z}$, c'est-à-dire une zone de Brillouin discrète comportant N éléments. Dans tous les cas, l'équation de Schrödinger peut alors être écrite en fonction de u :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} (\nabla^2 u + 2i\mathbf{k} \cdot \nabla u - k^2 u) + V(\mathbf{r})u = \varepsilon(\mathbf{k})u \quad (81)$$

bandes d'énergie Cette équation est soluble en principe et nous fournit des niveaux d'énergie $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ qui sont fonction du vecteur d'onde : ce sont les *bandes d'énergies*. L'indice n est maintenant un indice de bande et non un simple indice de niveau. Les solutions à cette équation sont notées $\varphi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ et appelées *fonctions de Bloch*. Elles forment une base orthogonale :

$$\int d^3r \varphi_{m,\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \varphi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} (2\pi)^3 \delta_{mn} \delta_{\Gamma^*}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') & (\text{réseau infini}) \\ \delta_{mn} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} & (\text{réseau fini}) \end{cases} \quad (82)$$

Chaque fonction de Bloch est associée à un niveau d'énergie $\varepsilon_n(\mathbf{k})$. Dans le cas d'un réseau fini, la portée de l'intégrale sur les positions est bien évidemment la maille élémentaire définie par les vecteurs de périodicité E_i .

thesection.2.a Opérateurs de création et d'annihilation

Nous pouvons reprendre ici le problème de la deuxième quantification, dans la base des fonctions de Bloch. Ceci signifie que l'opérateur d'annihilation $\hat{\Psi}(\mathbf{r})$ sera décomposé dans cette base :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n \sum_{\mathbf{k}} c_{n,\mathbf{k}} \varphi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (83)$$

Nous allons supposer dans ce qui suit que le réseau est fini et indiquer les vecteurs d'onde en indice (dans le cas contraire, il suffit de remplacer les sommes sur les vecteurs d'onde dans la zone de Brillouin par des intégrales). En substituant la relation précédente et en utilisant la relation d'orthogonalité (82) des fonctions de Bloch, on trouve la relation inverse

$$c_{n,k} = \int d^3r \varphi_{n,k}^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (84)$$

On vérifie sans peine les relations d'anticommutation suivantes :

$$\{c_m(k'), c_n^\dagger(k)\} = \delta_{k,k'}\delta_{mn} \quad (85)$$

$$\{c_m(k'), c_n(k)\} = 0 \quad (86)$$

Si on considère maintenant plusieurs électrons indépendants, le hamiltonien d'ensemble, toujours à un corps, s'écrit de la manière suivante :

$$H = \sum_i \mathcal{H}^{(i)} = \sum_{n,k} \varepsilon_{n,k} c_{n,k}^\dagger c_{n,k} \quad (87)$$

thesection.2.b Bandes remplies ou demi-remplies

Les états propres du hamiltonien (87) nous sont connus : ce sont des collections de particules, chacune ayant une impulsion k et une énergie $\varepsilon_n(k)$ déterminées. L'état fondamental est la mer de Fermi, obtenue en occupant les N_e états ayant la plus basse énergie, N_e étant le nombre d'électrons du système. Selon la forme des bandes, la mer de Fermi peut avoir des caractéristiques bien différentes. Si les bandes se recouvrent, la bande inférieure pourra ne pas être complètement remplie alors que la bande supérieure sera partiellement remplie. Dans le cas contraire, la mer de Fermi consistera en une bande complètement remplie ou une bande demi-remplie selon que le nombre d'électrons par site dans le système est pair ou impair. Ceci se voit facilement par le décompte suivant : Considérons un réseau fini pourvu d'un nombre N de sites, où N est cependant très grand. Il est encore possible de parler d'un réseau réciproque dans ce cas, sauf que les points de la zone de Brillouin sont discrets, c'est-à-dire ne forment plus un continuum. Si n_e est le nombre d'électrons par maille élémentaire, on peut donc écrire

$$\sum_n \sum_{E_{n,k} < E_F} = n_e N \quad \text{ou, dans la limite continue,} \quad \sum_n \int_{E_n(k) < E_F} d^3k = n_e \mathcal{V}_{\Gamma^*} \quad (88)$$

Si on ne compte dans n_e que les électrons de valence (ceux qui vivent dans la bande occupée la plus haute) et si on tient compte du spin qui introduit une dégénérescence double des bandes, on obtient la relation

$$2 \int_{E_n(k) < E_F} d^3k = n_e \mathcal{V}_{\Gamma^*} \quad (89)$$

Cela veut dire que pour $n_e = 1$, la bande est demi-remplie, alors qu'elle est complètement remplie pour $n_e = 2$. Il s'agit de la façon la plus élémentaire d'expliquer la différence entre un isolant (nombre pair d'électrons par maille) et un conducteur (nombre impair d'électrons par maille). Cette distinction simple entre conducteurs et isolants ne se base que sur le hamiltonien à un corps et oublie l'influence très importante des corrections à l'approximation de Hartree-Fock.

B.3 Fonctions de Wannier

Considérons, pour simplifier les choses, un système à une bande et un réseau infini. On définit la *fonction de Wannier* $w(r-n)$ comme suit :

$$w(r-n) = \sqrt{\mathcal{V}_\Gamma} \int_{\text{Z.B.}} (d^3k) e^{-ik \cdot n} \varphi_k(r) \quad (90)$$

$$= \sqrt{\mathcal{V}_\Gamma} \int_{\text{Z.B.}} (d^3k) e^{ik \cdot (r-n)} u(k, r) \quad (91)$$

Vu que $u(k, r)$ est périodique, la dépendance fonctionnelle de w est bien en $r-n$. D'autre part, il s'ensuit de (72) que

$$\varphi_k(r) = \sqrt{\mathcal{V}_\Gamma} \sum_{n \in \Gamma} e^{ik \cdot n} w(r-n) \quad (92)$$

Même si on ne dispose avec w que d'une seule fonction, définie sur tout l'espace, on peut tout de même en faire une collection de fonctions de base en déplaçant son argument par un vecteur de réseau. Ces fonctions sont orthonormales :

$$\int d^3r w^*(r-n) w(r-n') = \mathcal{V}_\Gamma \int_{\text{Z.B.}} (d^3k)(d^3k') \int d^3r e^{i(k \cdot n - k' \cdot n')} \varphi_k^*(r) \varphi_{k'}(r) \quad (93)$$

$$= \mathcal{V}_\Gamma \int_{\text{Z.B.}} (d^3k) e^{ik \cdot (n-n')} \quad (94)$$

$$= \delta_{n, n'} \quad (95)$$

Liaisons faibles À la différence de la fonction de Bloch, qui est délocalisée, la fonction de Wannier est localisée autour de chaque site du réseau. Comme exemple, considérons un système à une dimension dans lequel la fonction périodique u dépend faiblement de k : $u(k, r) \sim u(r)$ – il s'agit du cas de particules quasi libres, dit des *liaisons faibles*. Le volume \mathcal{V}_Γ devient ici la distance L entre deux sites du réseau et la fonction de Wannier est alors

$$w(x) = \sqrt{L} \int_{-\pi/L}^{\pi/L} \frac{dp}{2\pi} e^{ipx} u(x) \quad (96)$$

$$= \frac{\sin \pi x/L}{\pi x/L} \frac{u(x)}{\sqrt{L}} \quad (97)$$

Le facteur $1/x$ localise cette fonction autour de $x=0$. Il s'agit ici d'un cas extrême, celui où les fonctions de Wannier sont les moins pertinentes.

Liaisons fortes Dans la limite des liaisons fortes extrêmes – l'opposée du cas précédent – chaque électron de la bande est confiné à son ion (au site n) et la fonction d'onde d'un état propre à une particule est une orbitale atomique $\phi(r-n)$ centrée autour de cet ion. Les ions étant identiques, les différents états propres centrés sur des ions différents sont tous dégénérés et la bande d'énergie est infiniment étroite. Dans le but de respecter la forme des fonctions de Bloch, on peut prendre des combinaisons linéaires de ces états dégénérés :

$$\varphi_k = \sum_{n \in \Gamma} e^{ik \cdot n} \phi(r-n) \quad (98)$$

Ceci est précisément l'expression des fonctions de Bloch par rapport aux fonctions de Wannier (modulo un facteur $\sqrt{\mathcal{V}_\Gamma}$). Dans cette limite, ces dernières coïncident donc avec les orbitales atomiques $\phi(r-n)$.

Opérateurs de création et d'annihilation On peut aussi définir des opérateurs de création et d'annihilation c_n^\dagger et c_n associés aux fonctions de Wannier. En fonction de ces derniers, l'opérateur d'annihilation $\psi(r)$ s'exprime comme suit :

$$\psi(r) = \sum_{n \in \Gamma} c_n w(r-n) \quad (99)$$

La substitution de la définition de w dans cette expression nous permet de relier c_n à l'opérateur d'annihilation $c(k)$ dans un état de Bloch :

$$\psi(r) = \sqrt{\mathcal{V}_\Gamma} \int_{\text{Z.B.}} (d^3k) \sum_{n \in \Gamma} e^{-ik \cdot n} \varphi_k(r) c_n \quad (100)$$

En identifiant le coefficient de $\varphi_k(r)$ et en comparant avec le développement (83), on trouve une expression de $c(k)$ en fonction de c_n :

$$c(k) = \sqrt{\mathcal{V}_\Gamma} \sum_{n \in \Gamma} e^{-ik \cdot n} c_n \quad (101)$$

En substituant plutôt la relation (92) dans le développement (83), on trouve une expression de c_n en fonction de $c(k)$:

$$c_n = \sqrt{\mathcal{V}_\Gamma} \int_{\text{Z.B.}} (d^3k) e^{ik \cdot n} c(k) \quad (102)$$

En substituant la relation (101) dans l'expression (87) du hamiltonien à un corps, on trouve

$$H = \sum_{n, n'} t_{n, n'} c_n^\dagger c_{n'} \quad (103)$$

où on a défini l'intégrale de saut

$$t_{n, n'} = \mathcal{V}_\Gamma \int_{\text{Z.B.}} (d^3k) e^{ik \cdot (n-n')} \varepsilon(k) \quad (104)$$

satisfaisant $t_{n, n'}^* = t_{n', n}$ (le cas de plusieurs bandes est une généralisation triviale). La spécification des intégrales de saut $t_{n, n'}$ équivaut à celle de la relation de dispersion $\varepsilon(k)$.

Cas d'un réseau fini Pour un réseau fini, dans le cas d'une seule bande, l'opérateur d'annihilation de Bloch c_k est relié à c_n de la manière suivante :

$$c_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-ik \cdot n} c_n \quad (105)$$

de sorte que la relation d'anticommuation (85) s'applique. Notons cependant une certaine ambiguïté dans cette notation, pourtant courante : l'opérateur c_k est désigné de la même manière que c_n , sauf que son indice est un vecteur d'onde discret et non un site du réseau. On compte ici sur le contexte et la différence entre les symboles habituels pour les vecteurs d'onde et pour les sites du réseau pour faire la différence entre les deux. La notation \tilde{c}_k pour les opérateurs associés aux vecteurs d'onde est généralement jugée trop lourde pour être utilisée.

Dispersion quadratique Par exemple, considérons une relation de dispersion quadratique :

$$\varepsilon(k) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (106)$$

L'intégrale de saut est alors donnée par

$$t_{n,n'} = E_0 \delta_{n,n'} + \frac{\hbar^2}{2m} \mathcal{V}_r \int_{\text{z.B.}} (d^3k) k^2 e^{ik \cdot (n-n')} \quad (107)$$

En dimension 1, cette expression donne

$$t_{n,n'} = \begin{cases} E_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{6mL^2} & (n = n') \\ (-1)^{n-n'} \frac{\hbar^2}{m(n-n')^2 L^2} & (n \neq n') \end{cases} \quad (108)$$

(ici n et n' sont des entiers qui numérotent les sites du réseau unidimensionnel : $n = nLx$). Le coefficient $t_{n,n}$ multiplie l'opérateur N du nombre total de particules, une quantité conservée, et de ce fait n'est pas très intéressant.² Pour $n \neq n'$, on remarque que le saut diminue avec le carré de la distance. On peut à l'inverse se demander quelles relations de dispersion $\varepsilon(k)$ découlent de différentes intégrales de saut. Cette question est assez simple pour être étudiée en exercice.

Cas de plusieurs bandes Si on considère plusieurs bandes, on peut simplement ajouter un indice de bande aux fonctions de Wannier, ainsi qu'aux opérateurs d'annihilation correspondants. On dispose alors des opérateurs d'annihilation $c_{m,n}$, où m est un indice de bande et n un indice de site. Par contre, nous avons la liberté d'effectuer des transformations unitaires indépendantes sur les indices de bande et les indices de site, de sorte qu'on utilise fréquemment, dans l'approximation dite des «liaisons fortes», une base de «Wannier» qui ne diagonalise pas l'énergie cinétique. Une telle base repose en fait sur des orbitales atomiques $\phi_{m,n}(r)$ centrées sur l'ion situé au site n . Dans ce cas, le hamiltonien (103) se généralise ainsi :

$$H = \sum_{m,m'} \sum_{n,n'} t_{mn,m'n'} c_{m,n}^\dagger c_{m',n'} \quad (109)$$

En procédant à une transformée de Fourier sur le réseau, il prendrait plutôt la forme suivante :

$$H = \sum_{m,m'} \sum_k t_{m,m'}(k) c_{m,k}^\dagger c_{m',k} \quad (110)$$

où

$$t_{m,m'}(k) = \sum_\delta e^{-ik \cdot \delta} t_{mn,m'n+\delta} \quad (111)$$

Notez que dans la formule ci-dessus, le site n n'a pas d'importance ; seule la différence δ entre les deux sites compte.

Problème B.1 :

Démontrez la formule (111).

Problème B.2 :

A Calculez la relation de dispersion $\varepsilon(k)$ associée à un réseau carré (deux dimensions) et à une amplitude de saut t entre sites voisins (en x et en y).

2. En physique statistique, on dirait que $t_{n,n}$ contribue au potentiel chimique.

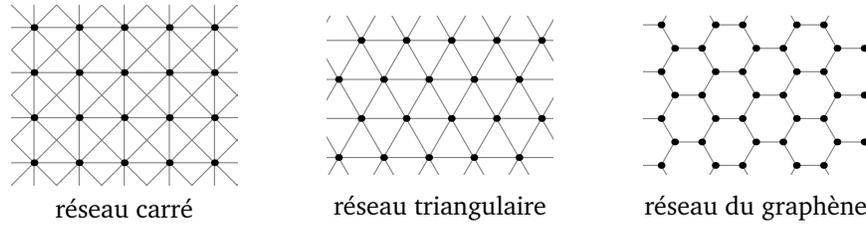


FIGURE 1

B Modifiez cette relation de dispersion en ajoutant des sauts diagonaux (aux seconds voisins) d'amplitude t' (voir Fig. 1).

Problème B.3 :

Calculez la relation de dispersion $\varepsilon(k)$ associée à un réseau triangulaire et à une amplitude de saut t entre sites voisins (chaque site comporte 6 voisins, voir Fig. 1).

Problème B.4 :

Calculez la relation de dispersion $\varepsilon(k)$ du graphène. Le graphène est décrit par le réseau illustré. Attention ! Ce réseau n'est pas un réseau de Bravais, mais comporte deux sous-réseaux imbriqués. Autrement dit, chaque site du réseau de Bravais correspondant comporte deux atomes. Le modèle comporte donc deux bandes. On suppose une amplitude de saut t entre atomes voisins (voir Fig. 1).

C Modèle de Hubbard

C.1 Approximation de l'interaction locale

Ajoutons maintenant au hamiltonien (103) un terme d'interaction basé sur un potentiel à deux particules $u(r)$, décrit dans la base de Wannier. Il faut premièrement ajouter un degré de liberté de spin. Selon l'éq. (50), ce terme d'interaction prend la forme suivante :

$$\hat{V} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{ijkl \\ \sigma_i \sigma_j \sigma_k \sigma_l}} \langle i\sigma_i, j\sigma_j | \mathcal{V} | k\sigma_k, l\sigma_l \rangle c_{i\sigma_i}^\dagger c_{j\sigma_j}^\dagger c_{l\sigma_l} c_{k\sigma_k} \quad (112)$$

Dans cette expression, les indices i, \dots, l désignent des sites du réseau et constituent une abréviation pour n_i, \dots, n_l . L'opérateur \mathcal{V} agit sur l'espace à deux particules. Dans la base des positions, son action est la suivante : $\mathcal{V} | r\sigma, r'\sigma' \rangle = u(r-r') | r\sigma, r'\sigma' \rangle$. En supposant que l'interaction est indépendante du spin, l'élément de matrice est

$$\langle i\sigma_i, j\sigma_j | \mathcal{V} | k\sigma_k, l\sigma_l \rangle = \int d^3r d^3r' u(r-r') w^*(r-n_i) w^*(r'-n_j) \times \left\{ \delta_{\sigma_i \sigma_k} \delta_{\sigma_j \sigma_l} w(r-n_k) w(r'-n_l) - (k \leftrightarrow l) \right\} \quad (113)$$

Dans la limite des liaisons fortes, les fonctions de Wannier sont très localisées et l'élément de matrice ci-haut n'est appréciable que si les quatre sites i, j, k, l coïncident. En posant

$$U = \int d^3r d^3r' u(r-r') |w(r)|^2 |w(r')|^2 \quad (114)$$

on écrit donc dans ce cas

$$\begin{aligned} \hat{V} &= \frac{1}{4} U \sum_{i,\sigma,\sigma'} \left(c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma'}^\dagger c_{i,\sigma'} c_{i,\sigma} - c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma'}^\dagger c_{i,\sigma} c_{i,\sigma'} \right) \\ &= \frac{1}{2} U \sum_{i,\sigma,\sigma'} c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma'}^\dagger c_{i,\sigma'} c_{i,\sigma} \\ &= U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \end{aligned} \quad (115)$$

En incluant l'énergie cinétique, supposée indépendante du spin, on obtient le *modèle de Hubbard* :

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i \neq j, \sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \\ &= H_{\text{cin}} + \hat{V} \end{aligned} \quad (116)$$

Dans ce modèle, les électrons sentent une énergie de répulsion U (ou d'attraction, selon le signe) au même site. Dans le cas de liaisons fortes, l'amplitude de saut t_{ij} est considérablement plus petite que la répulsion U . Nous pouvons alors considérer H_{cin} comme une perturbation ajoutée à \hat{V} . Les états propres de \hat{V} sont infiniment dégénérés, puisque les différents sites sont découplés dans cet hamiltonien. Ils sont spécifiés par les nombres d'occupation (0 ou 1) de chaque spin à chaque site. Tous les états sans occupation double (un électron par site ou moins) auront une énergie $E_0 = 0$. Il est donc important d'étudier les corrections apportées par diverses perturbations ; c'est l'importance relative de ces perturbations qui déterminera le comportement du système.

Avantage de la base de Wannier C'est ici qu'apparaît l'avantage d'utiliser la base de Wannier : si l'interaction est forte en comparaison de l'énergie cinétique ($U \gg t_{ij}$) il est préférable d'utiliser la base de Wannier puisque dans celle-ci le hamiltonien d'interaction est diagonal, alors que l'énergie cinétique est non-diagonale. Dans le cas contraire ($U \ll t_{ij}$) il est préférable d'utiliser les fonctions de Bloch, qui diagonalisent l'énergie cinétique, mais en fonction desquelles l'interaction est non diagonale. La base de Wannier est donc préférable dans le cas du couplage fort et celle de Bloch dans le cas du couplage faible. La base de Wannier trouve aussi son utilité dans les simulations numériques sur taille finie, car elle permet de simuler des fluctuations quantiques et thermiques *locales*.

Problème C.1 :

Montrez que le hamiltonien de Hubbard s'écrit ainsi dans la base de Bloch :

$$H = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k + U \sum_{k,k',q} c_{k+q}^\dagger c_{k'-q}^\dagger c_{k'} c_k \quad (117)$$

Interprétation de t_{ij} comme intégrale de saut On sait que H_1 provient de l'énergie cinétique des électrons. Pour rendre ce fait plus explicite dans ce contexte, il suffit de considérer un état initial $|0_i, \uparrow_j\rangle$ possédant un électron de spin en haut au site j et aucun électron au site i ; le taux de transition de l'électron du site j au site i est donné en première approximation par la règle d'or de Fermi et implique l'amplitude de transition

$$\langle \uparrow_i, 0_j | H_1 | 0_i, \uparrow_j \rangle = t_{ij} \quad (118)$$

ce qui confirme l'interprétation de t_{ij} comme étant l'amplitude pour un électron de sauter du site j au site i .

C.2 Approximation du couplage fort

Nous allons maintenant montrer qu'au demi-remplissage et dans l'approximation $U \gg t$, le modèle de Hubbard se réduit au modèle de Heisenberg antiferromagnétique, exprimé en fonction des opérateurs de spin des électrons sur chaque site :

$$H_{AF} = \sum_{i,j} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad \text{où} \quad J_{ij} = \frac{4t_{ij}^2}{U} \quad (119)$$

Pour démontrer cela, nous allons traiter $H_1 = H_{\text{cin}}$ comme une perturbation de $H_0 = \hat{V}$. Distinguons trois catégories d'états propres du hamiltonien non perturbé H_0 décrit en (116) : premièrement, les états $|\alpha\rangle$, qui par définition ne contiennent aucun site doublement occupé ; il y a 2^N états dans cette catégorie, N étant le nombre de sites, et leur énergie est nulle dans H_0 . Deuxièmement, les états notés $|\beta\rangle$ correspondant à une seule occupation double parmi tous les sites ; ces états ont une énergie U dans H_0 et sont au nombre de $N(N-1)2^{N-2}$ (gardons en tête que le nombre d'électrons est aussi fixé à N). Finalement, les états notés $|\gamma\rangle$ représentant tous les autres états, d'énergies $2U$ et plus.

Remarquons d'abord que H_1 décrit un processus de premier ordre par lequel un électron peut sauter au site voisin, ce qui nous fait quitter le sous-espace V_α puisque l'état final comprend deux électrons sur le même site. Cependant, le même H_1 au deuxième ordre de la théorie des perturbations nous permet d'échanger les électrons de deux sites voisins, par une succession de deux sauts.

Dans le sous-espace V_α engendré par les états $|\alpha\rangle$, il est possible d'exprimer certains produits des opérateurs de création et d'annihilation en fonction des opérateurs de spin. Pour un site donné, on a les représentations matricielles suivantes dans la base $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$:

$$\begin{aligned} c_\uparrow^\dagger c_\uparrow &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(1 + \sigma_3) \\ c_\downarrow^\dagger c_\downarrow &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(1 - \sigma_3) \\ c_\uparrow^\dagger c_\downarrow &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + i\sigma_2) \\ c_\downarrow^\dagger c_\uparrow &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(\sigma_1 - i\sigma_2) \end{aligned} \quad (120)$$

Soit V_β le sous-espace généré par les états de type $|\beta\rangle$; on définit de même V_γ . L'action de H_1 sur un état de type $|\alpha\rangle$ donne une superposition d'états de type $|\beta\rangle$: $H_1|\alpha\rangle \in V_\beta$. Lorsque la perturbation H_1 est mise en place, les états propres dans V_α évoluent vers de nouveaux états propres formant un nouveau sous-espace d'états de basse énergie qu'on notera V_0 . L'état perturbé $|\psi_\alpha\rangle$ provenant d'un état $|\alpha\rangle$ est donné par l'expression suivante au premier ordre en théorie des perturbations :

$$\begin{aligned} |\psi_\alpha\rangle &= |\alpha\rangle + \sum_{E_m > 0} \frac{\langle m|H_1|\alpha\rangle}{E_\alpha - E_m} |m\rangle \\ &= |\alpha\rangle - \frac{1}{U} \sum_{\beta} \langle \beta|H_1|\alpha\rangle |\beta\rangle \\ &= |\alpha\rangle - \frac{1}{U} \sum_m |m\rangle \langle m|H_1|\alpha\rangle \\ &= |\alpha\rangle - \frac{1}{U} H_1|\alpha\rangle \end{aligned} \quad (121)$$

Dans la deuxième équation, nous avons utilisé le fait que seuls les états $|\beta\rangle$ ont un élément de matrice non nul avec $|\alpha\rangle$. Dans la troisième nous avons utilisé le même fait pour étendre la sommation à tous les états, obtenant ainsi une relation de complétude.

Nous pouvons maintenant écrire le hamiltonien $H_0 + H_1$ dans la base des états perturbés de basses énergies formant V_0 en calculant les éléments de matrice suivants :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\alpha'} | (H_0 + H_1) | \psi_{\alpha} \rangle &= \left(\langle \alpha' | -\frac{1}{U} \langle \alpha' | H_1 \right) (H_0 + H_1) \left(|\alpha\rangle - \frac{1}{U} H_1 |\alpha\rangle \right) \\ &= -\frac{1}{U} \langle \alpha' | H_1^2 | \alpha \rangle + \mathcal{O}(1/U^2) \end{aligned} \quad (122)$$

Ceci signifie que, sur l'espace V_{α} , le hamiltonien $-H_1^2/U$ est celui qui s'approche le plus du véritable hamiltonien $H_1 + H_0$ agissant sur V_0 . Autrement dit, au premier ordre en $1/U$, $H_0 + H_1$ est équivalent à $-H_1^2/U$ par transformation unitaire dans V_0 . D'après l'expression pour H_1 avec sauts aux premiers voisins

$$H_1 = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma}) \quad (123)$$

On écrit donc

$$H_1^2 = t^2 \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} \sum_{\langle kl \rangle, \sigma'} (c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma}) (c_{k,\sigma'}^{\dagger} c_{l,\sigma'} + c_{l,\sigma'}^{\dagger} c_{k,\sigma'}) \quad (124)$$

Pour que $H_1^2 |\alpha\rangle$ ait une composante non nulle dans V_{α} , il faut que $\langle ij \rangle = \langle kl \rangle$. Par conséquent nous avons effectivement, sur V_{α} ,

$$H_1^2 = t^2 \sum_{\langle ij \rangle, \sigma \sigma'} \left\{ c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} c_{i,\sigma'}^{\dagger} c_{j,\sigma'} + c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} c_{j,\sigma'}^{\dagger} c_{i,\sigma'} + c_{j,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma} c_{i,\sigma'}^{\dagger} c_{j,\sigma'} + c_{j,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma} c_{j,\sigma'}^{\dagger} c_{i,\sigma'} \right\} \quad (125)$$

Les premier et quatrième termes ont une action nulle dans V_{α} : ils annihilent deux particules au même site. Le deuxième terme est

$$c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} c_{j,\sigma'}^{\dagger} c_{i,\sigma'} = -c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma'} c_{j,\sigma'}^{\dagger} c_{j,\sigma} + \delta_{\sigma \sigma'} c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma'} \quad (126)$$

et le troisième est obtenu par la substitution ($i \leftrightarrow j$). Le premier terme ci-haut est égal à $-\frac{1}{2}(1 + \sigma_i \cdot \sigma_j)$ alors que le second ne fait que contribuer au potentiel chimique. On peut donc finalement écrire le hamiltonien effectif sur V_{α} :

$$H_{\text{eff.}} = \frac{4t^2}{U} \sum_{\langle ij \rangle} S_i \cdot S_j \quad (127)$$

où $S_j := \frac{1}{2} \sigma_j$. On obtient donc le modèle de Heisenberg antiferromagnétique, tel qu'annoncé. Une contribution provenant d'une correction du deuxième ordre comme celle-ci et apportant une contribution positive à J est un terme dit de *super-échange*.