



**HAL**  
open science

# Atome moyen variationnel dans les plasmas quantiques

Robin Piron

► **To cite this version:**

Robin Piron. Atome moyen variationnel dans les plasmas quantiques. Physique [physics]. Commissariat À l'Énergie Atomique, 2009. Français. NNT: . tel-00446558

**HAL Id: tel-00446558**

**<https://pastel.hal.science/tel-00446558>**

Submitted on 13 Jan 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE**

Spécialité : Physique

par

**Robin PIRON**

**Atome moyen variationnel dans les plasmas quantiques  
(Variational Average-Atom in Quantum Plasmas, VAAQP)**

Soutenue publiquement le 27 novembre 2009 devant le jury composé de

<b>M. Philippe ARNAULT</b>	CEA/DAM – Ile de France	
<b>M. Thomas BLENSKI</b>	CEA/DSM/IRAMIS/SPAM	Directeur de thèse
<b>M. Gérard FAUSSURIER</b>	CEA/DAM – Ile de France	Rapporteur
<b>M. Michel KOENIG</b>	LULI	
<b>M. Gilles MAYNARD</b>	LPGP	Rapporteur
<b>M. Frank ROSMEJ</b>	LULI	Président du jury



« L'Anti-Philidor cria :

– Des macaroni, des macaroni, c'est-à-dire des combinaisons d'oeufs, de farine et d'eau!

Philidor reprit aussitôt :

– Du macaroni, c'est-à-dire l'essence supérieure, le macaroni en soi!

Ses yeux étincelaient, sa barbe frémissait, de toute évidence il avait gagné. »

Witold Gombrowicz, *Ferdydurke*, *Philidor doublé d'enfant*



# Remerciements

Ce travail de thèse, par ses aspects très variés, allant de la théorie pure jusqu'à la confrontation avec l'expérience, a constitué un parcours passionnant et formateur. Rares sont les disciplines qui autorisent une même personne à aborder à la fois les outils théoriques, les calculs analytiques et les méthodes numériques pour obtenir, à partir d' $\alpha$ , une valeur significative de la réalité. Durant ces trois ans, chaque matin, je suis allé à Saclay avec joie.

En premier lieu, je tiens à remercier Thomas Blenski, qui a dirigé et encadré cette thèse avec patience, expertise et bienveillance. Les trois années que j'ai eu la chance de passer en sa compagnie m'ont énormément appris. Ma reconnaissance et mon amitié ne sauraient s'exprimer sur cette simple page ; charge à moi d'être à l'avenir digne de ses enseignements. Je tiens également à remercier Bogdan Cichocki, dont les points de vue théoriques ont aussi nourri cette thèse.

Merci également à l'ensemble du groupe Matière à Haute Densité d'Énergie pour l'ambiance agréable et le sérieux qui y règnent. Michel Poirier, Frédéric Thais, Guillaume Loisel, François de Dortan, Laurent Caillabet et Saidou Diallo ont su, durant ces trois ans, créer une entente amicale.

Le travail que présente ce manuscrit fut effectué au Commissariat à l'Énergie Atomique, Institut Rayonnement Matière de Saclay, Service des Photons, Atomes et Molécules. Je remercie Cécile Reynaud, chef du SPAM et Didier Normand, chef de l'IRAMIS, pour m'avoir accueilli dans leurs unités durant ces trois ans. Homage doit leur être rendu pour les bonnes conditions de recherche qu'ils contribuent à maintenir dans le service.

J'exprime ma gratitude aux membres du jury, notamment Gérard Faussurier et Gilles Maynard, qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Ils ont su, ainsi que Philippe Arnault, me faire bénéficier de leurs suggestions éclairées.

Durant ces trois ans, j'ai eu l'occasion de collaborer avec des collègues du CEA/DIF : Philippe Arnault, Christopher Bowen, Jean Bruneau, Gérard Dejonghe et Jean-Christophe Pain. La rigueur et l'ouverture de nos discussions m'ont beaucoup apporté. Il importe également de mentionner les collègues du LLNL avec qui nous avons développé une collaboration fructueuse, notamment en ce qui concerne les comparaisons avec le code PURGATORIO. Je remercie donc à ce titre Brian Wilson, Philip Sterne et Stephen Libby.

La physique atomique des plasmas denses fédère une communauté où les échanges sont riches. En diverses occasions, j'ai pu discuter notamment avec Frank Rosmej, Patrick Renaudin, Franck Gilleron, Dominique Gilles, Michel Busquet, Bernard Talin, Annette Calisti, Vanina Recoules, Claire et Jacques Bauche, Angel Alastuey, Genri Norman ou Richard Lee. Je les remercie pour les discussions constructives que nous avons eues.

À titre plus personnel, je remercie ma famille dont le soutien est essentiel.

Mes pensées vont également à Claire et Jean-Pierre Girardeau-Montaut, dont les conseils sont toujours précieux et avisés. Remerciements aussi à Rachel Nuter, Benoit Canaud, Michel Primout, Alain Decoster, Laurent Gremillet, Erik Lefebvre et Stephane Liberatore, dont les suggestions de lectures sont toujours les bienvenues.

Parmi les amis dont le soutien compte beaucoup, ne pouvant en faire ici la liste, je me limiterai à en nommer deux, qui ont participé à la relecture de ce manuscrit : Véronique Lewin et Niccolò Cottini.

Parmi les enseignants rencontrés durant mon cursus, je tiens à remercier en particulier Gilles Maignaud, Guy Chanfray, Maurice Kibler, Jacques Meyer, Dany Davesne, Jean-Claude Plenet et Guy Bonnaud. Leurs enseignements me servent tous les jours.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>11</b>
1.1	Plasmas denses . . . . .	11
1.2	Méthodes d'approche . . . . .	14
1.3	Organisation et suggestions de lecture . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Formalisme utile</b>	<b>17</b>
2.1	Généralités sur le problème à N-corps en physique des plasmas denses . . . . .	17
2.2	Équation de Schrödinger à 1-corps : conventions et notations . . . . .	19
2.2.1	État d'impulsion définie, ondes planes . . . . .	20
2.2.2	Cas général . . . . .	20
2.2.3	En symétrie sphérique . . . . .	20
2.3	Équation de Dirac à 1-corps : conventions et notations . . . . .	25
2.3.1	État d'impulsion définie, ondes planes . . . . .	26
2.3.2	En symétrie sphérique . . . . .	27
2.4	Théorie des fonctionnelles de la densité . . . . .	34
2.4.1	Théorie des fonctionnelles de la densité "originale" . . . . .	35
2.4.2	Théorie des fonctionnelles de la densité dans l'ensemble grand-canonique . . . . .	37
2.4.3	Théorie des fonctionnelles de la densité pour les systèmes relativistes . . . . .	37
2.5	Développement en grappes dans le jellium . . . . .	38
<b>3</b>	<b>État de l'art et modèles d'atome moyen</b>	<b>41</b>
3.1	Modèle Thomas-Fermi de la sphère ionique (TF ion-in-cell) . . . . .	41
3.2	Modèle d'atome moyen de Rozsnyai . . . . .	42
3.3	Modèle INFERNO . . . . .	44
3.4	Modèle d'atome dans le jellium et modèle Atome dans le Jellium de Charge Imposée . . . . .	45
3.4.1	Développement en grappes dans le jellium . . . . .	45
3.4.2	Modèle AJCI . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Modèle quantique variationnel de l'atome moyen dans le jellium</b>	<b>49</b>
4.1	Hypothèses et cadre du modèle . . . . .	50
4.2	Calcul de l'énergie libre, minimisation . . . . .	51
4.2.1	Terme d'ordre 0 . . . . .	52
4.2.2	Terme d'ordre 1 électrostatique . . . . .	53
4.2.3	Terme d'ordre 1 d'échange-corrélation . . . . .	54
4.2.4	Terme d'ordre 1 cinétique-entropique : cas TF . . . . .	55
4.2.5	Terme d'ordre 1 cinétique-entropique : cas quantiques . . . . .	57
4.2.6	État d'équilibre . . . . .	59
4.2.7	Symétrie sphérique du problème . . . . .	61



4.2.8	Formule de la pression . . . . .	64
4.3	Réinterprétation du modèle de Thomas-Fermi . . . . .	65
4.4	Cas de l'atome quasi-neutre . . . . .	67
4.5	Théorème du viriel et condition variationnelle . . . . .	69
4.5.1	Généralités . . . . .	69
4.5.2	Énergie cinétique et viriel . . . . .	71
4.5.3	Calculs préliminaires sur les interactions . . . . .	76
4.5.4	Forme générale et condition de validité . . . . .	77
4.6	Inconsistance thermodynamique des modèles quantiques existants . . . . .	79
4.6.1	Modèle d'atome moyen de Rozsnyai . . . . .	80
4.6.2	Modèle Inferno et sphère de Wigner-Seitz neutre . . . . .	80
4.6.3	Modèle AJCI . . . . .	81
<b>5</b>	<b>Théorie de la réponse linéaire et RPA</b>	<b>83</b>
5.1	Réponse linéaire . . . . .	83
5.1.1	Expression de la susceptibilité dans l'espace de Fourier . . . . .	83
5.1.2	Limite statique . . . . .	87
5.2	Densité asymptotique dans l'approximation RPA . . . . .	87
5.2.1	Self-énergie, autocohérence et RPA . . . . .	87
5.3	Limites de la réponse linéaire asymptotique dans la limite dense, à température quasi-nulle . . . . .	95
<b>6</b>	<b>Méthodes numériques</b>	<b>97</b>
6.1	Méthodes pour le calcul de la densité quantique . . . . .	97
6.1.1	Intégration de l'équation d'onde . . . . .	97
6.1.2	Conditions aux limites . . . . .	98
6.1.3	États liés, recherche des valeurs propres . . . . .	99
6.1.4	Etats du continuum, résonances et maillage à raffinement adaptatif . . . . .	110
6.1.5	Etats du continuum : méthode phase/amplitude . . . . .	110
6.2	Résolution des équations du modèle INFERNO . . . . .	115
6.3	Résolution des équations du modèle VAAQP . . . . .	116
6.3.1	Procédure de minimisation . . . . .	116
6.3.2	Résolution de l'équation du champ autocohérent . . . . .	117
<b>7</b>	<b>Code VAAQP et exploitation pour le calcul d'équations d'état</b>	<b>129</b>
7.1	Code VAAQP . . . . .	129
7.2	Cohérence thermodynamique . . . . .	130
7.3	Équations d'état . . . . .	131
7.4	Confrontation avec l'expérience . . . . .	138
7.4.1	Types d'expérience . . . . .	138
7.4.2	Calcul des courbes d'Hugoniot . . . . .	140
<b>8</b>	<b>Conclusion</b>	<b>145</b>
<b>9</b>	<b>Annexes</b>	<b>147</b>
9.1	Rappel sur les multiplicateurs de Lagrange . . . . .	147
9.2	Rappel sur les dérivées fonctionnelles . . . . .	147
9.3	Thermodynamique du gaz parfait d'électrons . . . . .	148
9.4	Normalisation aux ondes planes . . . . .	149

9.4.1	Cas non-relativiste . . . . .	149
9.4.2	Cas relativiste . . . . .	150
9.5	Relation du viriel . . . . .	151
9.5.1	Cas de l'équation de Schrödinger . . . . .	151
9.5.2	Cas de l'équation de Dirac . . . . .	152
9.6	Perturbations statiques et variation de la fonction d'onde . . . . .	153
9.7	Règle de somme de Friedel . . . . .	155
9.7.1	Cas de l'équation de Schrödinger . . . . .	155
9.7.2	Cas de l'équation de Dirac . . . . .	157
9.8	Méthode de Numerov . . . . .	160
9.9	Perturbations dynamiques et fonction de Lindhard . . . . .	161
9.10	Singularités de la distribution de Fermi-Dirac . . . . .	164
9.11	Potentiel coulombien dans l'espace de Fourier . . . . .	165
9.12	Fonctions de Green des équations d'onde . . . . .	165
9.13	Fonction de Green de Helmholtz . . . . .	166
9.14	Potentiel asymptotique par la réponse linéaire . . . . .	168
9.15	Calcul utile pour le théorème du viriel . . . . .	172



# Chapitre 1

## Introduction

La modélisation de la matière à haute densité d'énergie, typiquement  $10^{11} \text{ J.m}^{-3}$  et au-delà<sup>1</sup>, est un problème de physique relativement ancien. La nécessité d'une telle description est apparue à partir des années 30, dans le contexte de l'astrophysique. Comprendre la dynamique interne des étoiles nécessite de connaître l'équation d'état ainsi que les propriétés radiatives de la matière dans les conditions de densité et de température propres aux intérieurs stellaires. Le problème des opacités est par exemple abordé par Rosseland en 1932 dans le 5<sup>ème</sup> volume du "Handbuch der Astrophysik". Au cours des ans, l'intérêt pour ce problème est resté constant et des travaux de plus en plus élaborés ont vu le jour (cf. par exemple les Refs [1–3]). De la même manière, les équations d'état font l'objet d'un effort constant depuis de nombreuses années (cf. par exemple les Refs [4, 5]).

Aujourd'hui, si le besoin de décrire la matière à haute densité d'énergie reste toujours présent en astrophysique, d'autres champs d'applications ont vu le jour. Parmi ceux-ci figurent notamment la fusion par confinement inertiel (Inertial Confinement Fusion, ICF, cf. par exemple la Ref. [6]), la réalisation de sources X (cf. Ref. [7]) ou encore l'interprétation des expériences de spectroscopie (cf. Ref. [8]) dans les domaines X et Ultra Violet.

Ces différentes applications impliquent des densités allant de la fraction à plusieurs dizaines de fois la densité du solide et des températures comprises entre la dizaine de milliers et la centaine de millions de degrés Kelvin.

Leur modélisation à partir des premiers principes est difficile mais essentielle car la physique microscopique des plasmas denses permet de fournir des données de bases aux codes de calcul d'implosion et d'évolution stellaire (hydrodynamique radiative), ou de calculer un certain nombre de grandeurs susceptibles d'être confrontées à l'expérience.

Dans ce vaste domaine, la matière est en général ionisée – on parle de plasma. De ce fait, il résulte une certaine complexité des phénomènes physiques mis en jeu.

### 1.1 Plasmas denses

La vision usuelle veut que l'on considère la matière comme faite d'atomes, eux-mêmes constitués d'un noyau de charge  $Z$  et de  $Z$  électrons localisés autour de ce dernier. Les ions sont souvent définis dans le contexte des solutions ioniques, comme des atomes ayant "perdu" ou "gagné" des électrons. Dans le contexte des solutions ioniques, les électrons issus des ions positifs se localisent à proximité de noyaux d'autres ions, négatifs. Qu'elles soient neutres (atomes) ou chargées (ions), nous avons ici toujours affaire à des entités spatialement localisées.

---

<sup>1</sup>soit donc 1 *Mbar* et au-delà.

Lorsque nous parlons de matière ionisée au sens des plasmas denses, nous désignons une situation bien différente où les électrons qui “échappent” aux noyaux ne se localisent pas ailleurs : ils restent délocalisés et sont alors susceptibles d’interagir avec tous les ions du plasma. La notion d’ion est ici bien différente de celle citée précédemment. Il ne s’agit plus d’un atome privé de certains électrons mais plutôt d’un atome dont certains électrons sont délocalisés, c’est-à-dire d’une entité neutre mais spatialement étendue<sup>2</sup>. La physique de la matière ionisée au sens des plasmas est ainsi fondamentalement un problème à N-corps d’une grande complexité.

Afin de préciser la nature du problème à N-corps qui nous occupe, il est intéressant de définir certaines grandeurs caractéristiques du plasma. Voyons d’abord sa densité ionique  $n_i$  :

$$n_i = \frac{\rho \mathcal{N}}{M} \quad (1.1)$$

où  $\rho$  est la densité massique,  $\mathcal{N}$  le nombre d’Avogadro et  $M$  la masse molaire de l’élément considéré. Notons  $n_0$  la densité moyenne d’électrons libres dans le plasma. La charge apparente  $Z^*$  d’un ion ou ionisation moyenne, est définie comme le nombre d’électrons libres par atome :

$$Z^* = \frac{n_0}{n_i} \quad (1.2)$$

En fait, donner une définition précise de la charge apparente ou des électrons libres est une affaire délicate, au même titre que définir un critère d’ionisation. Cette épineuse question sera discutée en détail plus tard (cf. 7.3 page 131). Bien entendu, nous n’avons affaire à des plasmas que dans la mesure où l’ionisation moyenne est non-nulle.

L’énergie de masse d’un électron étant d’environ  $0.5 \text{ MeV}$ , celle d’un nucléon étant d’environ  $1 \text{ GeV}$ , le rapport entre la masse d’un électron  $m$  et celle d’un ion (qu’on assimile souvent à la masse du noyau  $m_{nuc}$ ) est donc :

$$\frac{m}{m_{nuc}} \approx \frac{1}{2000 A} \quad (1.3)$$

où  $A$  est le nombre de masse de l’élément considéré. Si nous nous penchons sur la vitesse thermique des électrons libres  $v_T^e$  et celle des noyaux (ou des ions)  $v_T^i$ , nous constatons que :

$$v_T^e = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} ; v_T^i = \sqrt{\frac{k_B T}{m_{nuc}}} ; \frac{v_T^e}{v_T^i} = \sqrt{\frac{m_{nuc}}{m}} = \sqrt{2000 A} \approx 45 \sqrt{A} \quad (1.4)$$

où  $T$  est la température et  $k_B$  la constante de Boltzmann. Nous signalons ici que notre intérêt se porte sur des plasmas à l’équilibre thermique, c’est-à-dire où la température des ions est identique à celle des électrons :  $T_i = T_e = T$ . Les dynamiques des ions et des électrons mettent généralement en jeu des échelles de temps très différentes. Cette séparation d’échelle de temps nous autorise à faire l’hypothèse de Born-Oppenheimer : on considère que les électrons se placent toujours dans un état d’équilibre autour des ions.

Autres grandeurs pertinentes, les longueurs thermiques de de Broglie des électrons et des ions :  $\lambda_T^e$  et  $\lambda_T^i$ , qui sont définies comme suit :

$$\lambda_T^e = \frac{\hbar}{\sqrt{2mk_B T}} ; \lambda_T^i = \sqrt{\frac{m}{m_{nuc}}} \lambda_T^e \quad (1.5)$$

---

<sup>2</sup>En physique atomique des plasmas denses, les concepts d’ion et d’atome s’identifient bien souvent l’un à l’autre.

Les demi-distances interionique  $R_{WS}$  (rayon de Wigner-Seitz) et interélectronique  $r_e$  sont :

$$R_{WS} = \left( \frac{3}{4\pi n_i} \right)^{1/3} ; r_e = \left( \frac{3}{4\pi n_0} \right)^{1/3} = R_{WS}(Z^*)^{-1/3} ; r_s \equiv \frac{r_e}{a_0} \quad (1.6)$$

où  $a_0$  est le rayon de Bohr. Lorsque la longueur thermique est de l'ordre de la distance entre les particules, ces dernières interfèrent au sens de la mécanique quantique et ne peuvent plus être considérées comme des particules classiques. En ce qui concerne les noyaux, le critère  $\lambda_T^i \gtrsim R_{WS}$  ne peut être réalisé que dans le cas des éléments très légers (cf. par exemple la Ref. [9]). Nous considérerons pour notre part les ions comme des particules classiques. D'autre part, dans le présent travail, les effets de taille finie du noyau ne sont pas abordés ; cependant, les méthodes permettant la prise en compte de tels effets existent. Si la condition  $\lambda_T^e \gtrsim r_e$  est réalisée, les électrons interfèrent et ne peuvent plus être considérés comme des particules classiques. Un critère similaire peut être défini à partir de la statistique de Fermi-Dirac, qui permet de définir l'énergie de Fermi  $E_F$  et la température de Fermi  $T_F$ , telle que :

$$k_B T_F = E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_0)^{2/3} \quad (1.7)$$

Lorsque la température  $T$  est telle que  $T \lesssim T_F$ , nous avons affaire à des électrons partiellement ou totalement dégénérés. La limite de dégénérescence des électrons est présentée en rouge sur la Fig. 1.1.

La prise en compte de la nature quantique des électrons permet par ailleurs la description des états liés atomiques.

Un paramètre de couplage ion-ion  $\Gamma$  peut être défini comme le rapport de l'énergie d'interaction d'un ion avec un autre ion sur son énergie thermique :

$$\Gamma = \frac{Z^{*2} e^2}{R_{WS} k_B T} \quad (1.8)$$

Lorsque  $\Gamma$  devient supérieur à l'unité, on entre dans le régime des systèmes coulombiens fortement couplés. La limite de couplage des ions est tracée en bleu sur la Fig. 1.1. Cette limite est représentée avec une certaine largeur qui prend en compte le fait que l'ionisation moyenne  $Z^*$  n'est pas une grandeur connue *a priori* et peut prendre des valeurs comprises entre 0 et  $Z$ .

À partir d'une température significative devant  $T_R$ , définie comme suit :

$$k_B T_R = mc^2 \quad (1.9)$$

on a affaire à un plasma où les électrons libres sont relativistes. La limite de température au-delà de laquelle le plasma est largement relativiste est présentée en bleu cyan sur la Fig. 1.1.

Autre aspect lié à la relativité<sup>3</sup>, à partir d'un numéro atomique significatif devant  $1/\alpha$ , où  $\alpha$  est la constante de structure fine, nous devons avoir recours à une équation d'onde relativiste pour décrire correctement les états liés.

Les plasmas qui nous occupent dans le présent travail sont des plasmas où les ions sont modérément ou fortement couplés ( $\Gamma > 1$ ,  $\Gamma \gg 1$ ), où les électrons sont partiellement ou totalement dégénérés ( $T \lesssim T_F$ ), et où les électrons libres sont non-relativistes ( $T \ll T_R$ ). L'élément considéré peut être lourd et nécessiter une équation d'onde relativiste. Ces plasmas – typiques de l'ICF et de l'astrophysique – constituent un objet d'étude complexe puisqu'ils combinent des aspects de matière chaude, tels que l'ionisation ou le comportement fluide, et des aspects de matière froide tels que la dégénérescence des électrons.

<sup>3</sup>En fait, cet aspect est plus proprement lié à l'interaction spin-orbite qui apparaît dans l'équation d'onde de Dirac mais ne constitue pas un effet relativiste

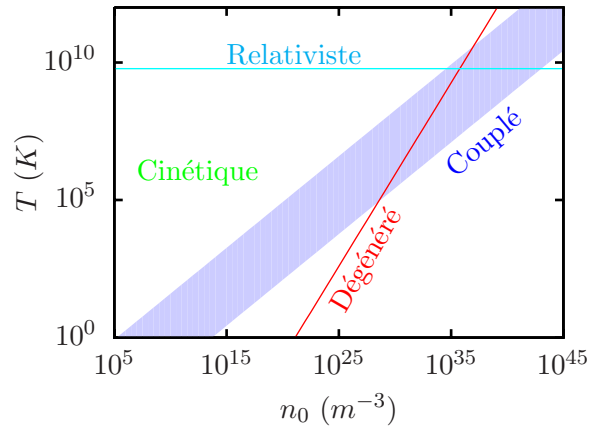


FIG. 1.1 – Différents régimes des plasmas

## 1.2 Méthodes d'approche

La plupart des méthodes d'approche de ce problème font l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique pour les électrons autour de chaque configuration ionique (hypothèse Born-Oppenheimer). Dans ce cadre, on distingue alors les méthodes de simulation, qui consistent à décrire la dynamique des ions à partir des premiers principes, et les méthodes qui passent par une description statistique des configurations ioniques.

S'attaquer à la description des plasmas denses en simulant la dynamique à plusieurs ions n'est pas une tâche facile (cf. par exemple les Refs. [10–13]). Les physiciens qui s'y emploient se heurtent à des limitations de plusieurs natures. D'une part, une simulation physiquement pertinente nécessite de gérer un nombre de particules suffisant pour constituer un échantillon statistique significatif de l'équilibre thermodynamique. D'autre part, de telles simulations ne peuvent pas donner un accès direct à la description des états électroniques excités.

Les simulations quantiques de plasmas denses (cf. par exemple la Ref. [13]) se voient très souvent limitées en densité, en température ainsi qu'en numéro atomique. De nombreux travaux font, en plus des approximations de base (ions classiques et lents devant les électrons), des hypothèses simplificatrices sur la nature des interactions et/ou des particules. Parmi ces approximations courantes dans le domaine de la simulation, nous noterons celle du plasma à une composante (One-Component Plasma, OCP), qui consiste soit à approximer le plasma par un ensemble d'ions interagissant par le biais d'un potentiel effectif (cf. Ref. [14]), soit à considérer des ions interagissant par un potentiel coulombien dans un fond neutralisant (cf. Ref. [15]). Cette approximation n'autorise pas une modélisation correcte des aspects électroniques du plasma, dominants dès lors que la température ou la densité est élevée. Une autre approximation intéressante consiste à approximer le comportement des électrons par une théorie quasiclassique et d'effectuer alors un calcul sans orbitales (cf. Ref. [11]). Cette méthode, si elle permet la prise en compte de certains aspects électroniques, ne donne en revanche pas accès à la physique des états liés.

Les méthodes statistiques constituent un outil incontournable pour la modélisation des plasmas denses. Elles peuvent être de différentes natures. Cependant, dès lors que l'on s'intéresse à des effets d'inhomogénéité dans l'espace pour un système désordonné, les méthodes de champ moyen apparaissent bien souvent comme les mieux adaptées. Ces dernières repré-

sentent le système à N-corps *via*<sup>4</sup> un jeu de systèmes à 1-corps et permettent ensuite de construire des configurations électroniques. Dans le cadre de la physique dite “atomique”, nous négligeons les aspects moléculaires.

Dans le contexte théorique que nous venons d’énoncer, différentes approximations qui s’échelonnent en complexité et en finesse peuvent être faites. Nous pouvons considérer la distribution statistique détaillée de toutes les configurations possibles, procéder à des moyennes partielles en supraconfigurations (cf. Ref. [16]), ou bien encore ne considérer que la configuration moyenne d’un atome. Dans ce dernier cas, on parle d’atome moyen. Toutes ces méthodes reposent sur une base commune et notamment un concept d’atome dans un plasma. Cette notion n’est pas une évidence et plusieurs conceptions d’un tel atome peuvent être imaginées. Partant d’une conception particulière de cet atome, le modèle d’atome moyen peut constituer un premier cadre d’application avant le passage aux descriptions plus détaillées des configurations et niveaux électroniques. Différents concepts d’atome dans un plasma seront abordés, notamment dans le chapitre consacré à l’état de l’art et nous verrons que seule une conception de l’atome – celle exploitée dans ce travail – présente une bonne cohérence thermodynamique.

Outre leur intérêt théorique manifeste, en eux-même et comme points de départ pour aller vers des descriptions plus fines, les modèles d’atome moyen sont souvent estimés comme suffisants pour obtenir certaines propriétés du plasma telles que l’équation d’état (cf. par exemple les Refs [17–19]), la conductivité électrique (cf. Refs [20–23]), ou les propriétés radiatives dans certains régimes (cf. Ref. [24]).

## 1.3 Organisation et suggestions de lecture

Le travail présenté dans ce manuscrit porte sur un modèle quantique et variationnel de l’atome moyen dans un plasma. À la fois le contexte, les aspects de théorie pure, les méthodes de résolution et l’exploitation du modèle y sont discutés selon l’organisation décrite ci-dessous. Conscient de l’aspect quelque peu austère des pages qui vont suivre, l’auteur se propose aussi de fournir certains conseils propres à en faciliter la lecture.

Le chapitre 2 est consacré à la mise en place du formalisme de base utilisé dans le reste du manuscrit. Son intérêt consiste surtout dans la mise en place de différentes conventions et notations. La lecture de ce chapitre peut donc en grande partie être évitée par le lecteur s’il est déjà averti des outils théoriques usuels de la physique atomique des plasmas denses. Il pourra par exemple s’y reporter lorsqu’un doute se présente sur une équation.

Le chapitre 3 est un état de l’art non-exhaustif des modèles d’atome moyen. Il présente la philosophie des différents modèles et, d’une certaine façon, l’évolution des idées dans le domaine. Le lecteur au fait des différents modèles d’atome moyen pourra sans doute en abrégé considérablement la lecture.

Le chapitre 4 concerne le modèle variationnel qui constitue proprement l’objet de ce travail de thèse. L’auteur a tâché de développer en bonne partie les calculs afin que chacun puisse aisément se convaincre des résultats. Dans une première lecture, il est conseillé de ne pas s’attarder sur les calculs formels et de considérer surtout les étapes clés de la dérivation. Afin de faciliter cette lecture à deux niveaux, certains résultats ont été encadrés. Parmi ceux là, les résultats intermédiaires importants sont en bleu et les résultats généraux en rouge. Dans cette partie, les considérations les plus importantes concernent : les hypothèses et le cadre du modèle, la minimisation de l’énergie libre, le théorème du viriel et la discussion sur les inconsistances thermodynamiques des autres modèles.

---

<sup>4</sup>et non forcément “par”!



Le chapitre 5 est dédié à la réponse linéaire et à l'approximation de la phase aléatoire (Random Phase Approximation, RPA), dans le cadre des plasmas denses. Au cours du travail que présente ce manuscrit, il s'est avéré nécessaire de revisiter les calculs analytiques de ces théories. Faire par nous-mêmes les calculs nous a permis d'en tirer des formes asymptotiques, de saisir les approximations sur lesquelles ils reposent, d'en comprendre les possibilités et d'en étudier les limitations. Le lecteur pourra probablement ignorer les calculs formels dans une première lecture, il est néanmoins incité à considérer avec plus d'attention la fin du chapitre, qui concerne les limitations de la réponse linéaire dans le cas des calculs d'atome dans le jellium.

Le chapitre 6 concerne les méthodes numériques qui ont servi de base à la conception du code VAAQP (Variational Average-Atom in Quantum Plasmas), développé au cours de cette thèse. Il comprend notamment un travail de revue des méthodes de calcul des états libres et liés et une description détaillée des méthodes de résolution applicables au problème autocohérent de l'atome dans le jellium. Ce chapitre, particulièrement technique, intéressera probablement le lecteur familier des méthodes de calcul sur les modèles de physique atomique en général.

Le chapitre 7 se rapporte au code VAAQP et aux résultats issus de ce dernier. Nous y aborderons notamment la vérification directe de la cohérence thermodynamique. Nous y verrons aussi les équations d'état de l'aluminium, du fer, du cuivre et du plomb dans le régime de la matière dense et tiède (Warm Dense Matter, WDM). Nous définirons ici ce régime par une densité supérieure ou de l'ordre de celle du solide, et des températures modérées, de l'ordre de quelques électronVolts à quelques dizaines d'électronVolts. Des comparaisons avec des résultats expérimentaux sont aussi présentées.

# Chapitre 2

## Formalisme utile

La physique, dans sa généralité, traite de deux types de problème. Le premier consiste en la découverte des lois élémentaires de l'univers. Le second concerne l'utilisation de ces lois élémentaires pour les différents systèmes à N-corps qui existent dans la nature.

En physique des plasmas, l'interaction élémentaire que nous avons à prendre en compte est tout à fait connue : il s'agit de l'interaction électromagnétique. La complexité de cette physique vient de ce qu'elle constitue un problème à N-corps. Suivant le régime étudié, ce problème à N-corps prend différents aspects, et on utilise différentes approximations pour le traiter. La physique des plasmas denses, par ses aspects de comportement généralement classique des noyaux, de dégénérescence partielle des électrons, d'interaction à longue portée et de limite thermodynamique, constitue un problème à N-noyaux classiques et ZN-électrons quantiques, à température finie, à N infini, volume V infini et N/V constant (limite thermodynamique).

Nous allons introduire ici quelques outils théoriques du problème à N-corps qui sont utiles pour la physique des plasmas denses.

### 2.1 Généralités sur le problème à N-corps en physique des plasmas denses

Dans le présent travail, nous allons nous pencher principalement sur la modélisation des aspects électroniques du plasma. Nous allons donc devoir faire usage de formalismes qui permettent de traiter les problèmes à N-corps quantiques. Pour plus d'explications sur les théories ayant traité de tels problèmes, le lecteur pourra se reporter par exemple aux classiques Refs. [25, 26].

De manière très générale, un système de fermions est décrit par un état à N-corps  $|\Psi\rangle$  élément de l'espace de Fock antisymétrique  $\mathcal{F}^{(-)}\{\mathcal{E}\}$ . Formellement, cet espace de Fock peut être construit par la somme directe des N-produits tensoriels antisymétrisés de l'espace d'état à 1-corps  $\mathcal{E}$  (c'est-à-dire les espaces qu'engendrent les déterminants de Slater de rang N).

$$\mathcal{F}^{(-)}\{\mathcal{E}\} \equiv \bigoplus_{N=0}^{\infty} \otimes_{(-)}^N \mathcal{E} \quad (2.1)$$

où nous avons défini  $\otimes_{(-)}^0 \mathcal{E} = \{|\emptyset\rangle\}$ , espace d'état constitué de l'état du vide.

Dans la suite, nous noterons  $\{|\Psi_j\rangle\}$  une base de  $\mathcal{F}^{(-)}\{\mathcal{E}\}$ . En ce qui concerne l'espace d'état à 1-corps  $\mathcal{E}$ , nous noterons  $\{|\varphi_j\rangle\}$  une base quelconque,  $\{|\mathbf{r}\rangle\}$  la base des états de position et  $\{|\mathbf{k}\rangle\}$  celle des états d'impulsion.

Nous définissons aussi les opérateurs  $a_{|\varphi\rangle}^\dagger$  et  $a_{|\varphi\rangle}$ , respectivement de création et d'annihilation d'un état  $|\varphi\rangle \in \mathcal{E}$ .

Parmi les Observables<sup>1</sup> à action dans  $\mathcal{F}^{(-)}\{\mathcal{E}\}$ , nous pouvons noter le hamiltonien  $\hat{H}$  :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (2.2)$$

où  $\hat{T}$ ,  $\hat{V}$  sont deux Observables à 1-corps agissant dans  $\mathcal{F}^{(-)}\{\mathcal{E}\}$ , associées respectivement aux Observables  $\tilde{T}$ ,  $\tilde{V}$  agissant dans  $\mathcal{E}$ .  $\hat{T}$  correspond à l'opérateur énergie cinétique et  $\hat{V}$  correspond à l'opérateur d'interaction avec un potentiel extérieur.

$$\hat{T} = \sum_{|\varphi_i\rangle, |\varphi_j\rangle} \langle \varphi_i | \tilde{T} | \varphi_j \rangle a_{|\varphi_i\rangle}^\dagger a_{|\varphi_j\rangle} = \int \frac{d^3 k_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3 k_2}{(2\pi)^3} \mathcal{E}_{k_2} \delta_3(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) a_{|\mathbf{k}_1\rangle}^\dagger a_{|\mathbf{k}_2\rangle} \quad (2.3)$$

où  $\mathcal{E}_{k_2} \equiv (\hbar k_2)^2 / (2m)$  dans le cas non-relativiste et  $\mathcal{E}_{k_2} \equiv ((\hbar k_2)^2 c^2 + m^2 c^4)^{1/2}$  dans le cas relativiste (on sous-entend alors les sommes sur les spins ainsi que sur les états d'électrons et de positons).

$$\hat{V} \{v(\mathbf{r})\} = \sum_{|\varphi_i\rangle, |\varphi_j\rangle} \langle \varphi_i | \tilde{V} | \varphi_j \rangle a_{|\varphi_i\rangle}^\dagger a_{|\varphi_j\rangle} = \int d^3 r_1 d^3 r_2 v(r_2) \delta_3(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) a_{|\mathbf{r}_1\rangle}^\dagger a_{|\mathbf{r}_2\rangle} \quad (2.4)$$

$\hat{U}$  est une Observable à 2-corps agissant dans  $\mathcal{F}^{(-)}\{\mathcal{E}\}$ , associée à l'Observable  $\tilde{U}$  agissant dans  $\otimes_{(-)}^2 \mathcal{E}$ .  $\hat{U}$  correspond à l'opérateur d'interaction à 2-corps. Dans le cas des plasmas, il s'agit de l'interaction coulombienne.

$$\hat{U} = \sum_{|\varphi_i\rangle, |\varphi_j\rangle, |\varphi_k\rangle, |\varphi_l\rangle} \langle \varphi_i \varphi_j | \tilde{U} | \varphi_k \varphi_l \rangle a_{|\varphi_i\rangle}^\dagger a_{|\varphi_j\rangle}^\dagger a_{|\varphi_l\rangle} a_{|\varphi_k\rangle} \quad (2.5a)$$

$$= \int d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 d^3 r_4 \left\{ \delta_3(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) \delta_3(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_4) \frac{a_{|\mathbf{r}_1\rangle}^\dagger a_{|\mathbf{r}_2\rangle}^\dagger a_{|\mathbf{r}_4\rangle} a_{|\mathbf{r}_3\rangle}}{|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4|} \right\} \quad (2.5b)$$

Une autre Observable utile est l'opérateur nombre de particules  $\hat{N}$  que l'on définit de la manière suivante :

$$\hat{N} = \sum_{|\varphi_j\rangle} a_{|\varphi_j\rangle}^\dagger a_{|\varphi_j\rangle} \quad (2.6)$$

Les plasmas qui nous intéressent sont des systèmes à température finie. Nous avons besoin, dès lors, de considérer des mélanges statistiques d'états N-corps. Pour ce faire, il est utile de définir la matrice densité  $\hat{\rho}$ . Si nous considérons un mélange des états de base  $|\Psi_j\rangle \in \mathcal{F}^{(-)}\{\mathcal{E}\}$ , avec les probabilités  $\mathcal{P}\{|\Psi_j\rangle\}$ , la matrice densité du mélange peut être définie comme suit :

$$\hat{\rho} = \sum_{|\Psi_j\rangle} \mathcal{P}\{|\Psi_j\rangle\} |\Psi_j\rangle \langle \Psi_j| \quad (2.7)$$

Ainsi, la moyenne thermodynamique  $A = \langle \hat{A} \rangle$  de toute observable  $\hat{A}$  agissant dans  $\mathcal{F}^{(-)}\{\mathcal{E}\}$  s'obtient de la manière suivante :

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{A}) = \sum_{|\Psi_j\rangle} \langle \Psi_j | \hat{\rho} \hat{A} | \Psi_j \rangle \quad (2.8)$$

Dans le cadre de la thermodynamique, il est également utile de définir l'entropie  $S$  :

$$S = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k_B \sum_{|\Psi_j\rangle} \mathcal{P}\{|\Psi_j\rangle\} \ln(\mathcal{P}\{|\Psi_j\rangle\}) \quad (2.9)$$

---

<sup>1</sup>Dans tout ce travail, nous désignons par "Observable" tout opérateur hermitique dont les vecteurs propres constituent une base de l'espace d'état.

La valeur moyenne des Observables à 1-corps ne fait pas intervenir la totalité de la matrice densité. Soit  $\hat{A}$  une Observable à 1-corps agissant dans  $\mathcal{F}^{(-)}\{\mathcal{E}\}$ , associée à l'Observable  $\tilde{A}$  agissant dans  $\mathcal{E}$ . Sa valeur moyenne est :

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}) = \text{Tr}\left(\hat{\rho} \sum_{|\varphi_i\rangle, |\varphi_j\rangle} \langle \varphi_i | \tilde{A} | \varphi_j \rangle a_{|\varphi_i\rangle}^\dagger a_{|\varphi_j\rangle}\right) = \sum_{|\varphi_i\rangle, |\varphi_j\rangle} \langle \varphi_i | \tilde{A} | \varphi_j \rangle \text{Tr}(\hat{\rho} a_{|\varphi_i\rangle}^\dagger a_{|\varphi_j\rangle}) \quad (2.10)$$

Nous pouvons alors définir la matrice densité réduite à un corps  $\tilde{\rho}_1$  de la manière suivante :

$$\langle \varphi_j | \tilde{\rho}_1 | \varphi_i \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} a_{|\varphi_i\rangle}^\dagger a_{|\varphi_j\rangle}) \quad (2.11)$$

La seule connaissance de la matrice densité réduite à 1-corps  $\tilde{\rho}_1$  suffit à connaître la valeur moyenne de toute Observable à 1-corps.

Les éléments diagonaux de la représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  de la matrice densité réduite à un corps constituent ce que l'on appelle la densité  $n(\mathbf{r})$ , valeur moyenne de l'opérateur nombre de particules dans l'état  $|\mathbf{r}\rangle$  :  $\hat{n}(\mathbf{r})$

$$n(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \tilde{\rho}_1 | \mathbf{r} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} a_{|\mathbf{r}\rangle}^\dagger a_{|\mathbf{r}\rangle}) = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{n}(\mathbf{r})) \quad (2.12)$$

## 2.2 Équation de Schrödinger à 1-corps : conventions et notations

L'équation de Schrödinger décrit les particules non-relativistes et sans spin. Pour toute précision supplémentaire sur les propos résumés ci-dessous, le lecteur pourra se reporter aux ouvrages courants de mécanique quantique, notamment aux Refs [27, 28]. L'espace d'état  $\mathcal{E}$  des particules sans spin peut être intégralement engendré par les états de position  $|\mathbf{r}\rangle$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{r}} \quad (2.13)$$

L'équation de Schrödinger pour un état  $|\varphi\rangle$  stationnaire peut être écrite :

$$\tilde{H}_S |\varphi\rangle = \left( \frac{\tilde{\mathbf{P}}^2}{2m} - \tilde{V} \right) |\varphi\rangle = E |\varphi\rangle \quad (2.14)$$

où il convient de mentionner que nous convenons du signe  $-$  devant le potentiel afin que le potentiel attractif du noyau soit de signe positif. En représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ , l'équation devient :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) = E \varphi(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

Le cas des ondes planes correspond au cas des particules qui ne sont soumises à aucun potentiel et sont donc régies par l'équation de Schrödinger mettant en jeu le hamiltonien  $\tilde{H}_S^0$  :

$$\tilde{H}_S^0 |\varphi^{free}\rangle = \frac{\tilde{\mathbf{P}}^2}{2m} |\varphi^{free}\rangle = E |\varphi^{free}\rangle \quad (2.16)$$

### 2.2.1 État d'impulsion définie, ondes planes

Considérons les états à impulsion définie  $|\mathbf{k}\rangle$ , c'est-à-dire les états propres de l'opérateur impulsion  $\tilde{P}$  :

$$\tilde{P}|\mathbf{k}\rangle = \hbar\mathbf{k}|\mathbf{k}\rangle \quad (2.17)$$

en représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ , cette définition devient :

$$-i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}\langle\mathbf{r}|\mathbf{k}\rangle = \hbar\mathbf{k}\langle\mathbf{r}|\mathbf{k}\rangle \quad (2.18)$$

Il est alors évident que la représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  des états à impulsion définie est :

$$\langle\mathbf{r}|\mathbf{k}\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.19)$$

Pour ces états, nous avons les relations d'orthonormalisation et de fermeture suivantes, qui correspondent aux définitions de la distribution de Dirac et de la transformée de Fourier :

$$\langle\mathbf{k}|\mathbf{k}'\rangle = \int d^3r e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} = (2\pi)^3\delta_3(\mathbf{k}'-\mathbf{k}) \quad (2.20)$$

$$\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} |\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}| = \mathbb{I} \quad (2.21)$$

où  $\delta_3$  est la distribution de Dirac à 3 dimensions,  $\mathbb{I}$  l'opérateur identité de l'espace d'état  $\mathcal{E}$ . Si nous introduisons les états d'impulsion dans l'équation de Schrödinger des particules libres, nous obtenons :

$$\frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m} \equiv E_{\mathbf{k}} = E \quad (2.22)$$

ainsi, les états  $|\mathbf{k}\rangle$  correspondent aux états propres d'ondes planes. Nous notons :

$$|\mathbf{k}\rangle \equiv |\varphi_{\mathbf{k}}^{free}\rangle \quad (2.23)$$

### 2.2.2 Cas général

Dans le cas général, nous résolvons l'équation :

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}}^2\varphi(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

avec  $v(\mathbf{r})$  tel qu'on peut convenir de  $v(\mathbf{r}) = 0$  à l'infini. Dans un tel cas, les ondes correspondant aux valeurs propres négatives sont évanescentes à l'infini et les modes qui correspondent à ces valeurs sont discrets.

Nous obtenons alors une base de  $\mathcal{E}$  constituée des états propres du hamiltonien. On note  $\{|\varphi_s\rangle\}$  la partie discrète de cette base et  $\{|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle\}$  sa partie continue.

### 2.2.3 En symétrie sphérique

En coordonnées sphériques, le Laplacien  $\nabla_{\mathbf{r}}^2$  peut être écrit :

$$\nabla_{\mathbf{r}}^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \quad (2.25)$$

où  $\mathbf{L}$  est la représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  de l'opérateur de moment angulaire  $\tilde{\mathbf{L}}$ . Nous notons  $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$  les harmoniques sphériques, représentations  $|\mathbf{r}\rangle$  des états propres  $|\ell, m\rangle$  de l'ensemble des deux opérateurs qui commutent  $\{\tilde{L}^2, \tilde{L}_z\}$  :

$$\tilde{L}^2|\ell, m\rangle = \hbar^2\ell(\ell+1)|\ell, m\rangle ; L^2Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = \hbar^2\ell(\ell+1)Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \quad (2.26)$$

$$\tilde{L}_z|\ell, m\rangle = \hbar m|\ell, m\rangle \quad (2.27)$$

Les harmoniques sphériques sont orthogonales :

$$\langle \ell, m | \ell', m' \rangle = \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \{Y_{\ell,m}^*(\theta, \varphi)Y_{\ell',m'}(\theta, \varphi)\} = \delta_{\ell,\ell'}\delta_{m,m'} \quad (2.28)$$

Nous pouvons réécrire l'équation de Schrodinger en coordonnées sphériques :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\varphi(\mathbf{r})) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \varphi(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

Considérant le problème à potentiel central :  $v(\mathbf{r}) \equiv v(r)$ , si nous prenons la fonction d'onde sous la forme :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{R(r)}{r} Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \quad (2.30)$$

nous sommes alors ramenés à la résolution de l'équation de Schrödinger radiale :

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \left( \frac{2m}{\hbar^2} (E + v(r)) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) R(r) = R''(r) + k^2(r)R(r) = 0 \quad (2.31)$$

où nous avons défini :

$$k^2(r) \equiv \frac{2m}{\hbar^2} (E + v(r)) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \quad (2.32)$$

### Représentation phase-amplitude

Si nous définissons la représentation phase-amplitude des fonctions radiales comme suit :

$$R(r) \equiv A(r) \sin \Phi(r) \quad (2.33)$$

alors, on peut écrire :

$$R''(r) \equiv A''(r) \sin \Phi(r) + 2A'(r)\Phi'(r) \cos \Phi(r) + A(r)\Phi''(r) \cos \Phi(r) - A(r)(\Phi'(r))^2 \sin \Phi(r) \quad (2.34)$$

L'équation de Schrödinger radiale devient alors le système :

$$A''(r) - A(r)(\Phi'(r))^2 = 0 \quad (2.35)$$

$$2A'(r)\Phi'(r) + A(r)\Phi''(r) = 0 \quad (2.36)$$

De la seconde équation, nous déduisons :

$$(\ln(\Phi'(r)))' = -2 \ln A(r) \Rightarrow \Phi'(r) = -\frac{\theta}{A^2(r)} \quad (2.37)$$

où  $\theta$  est une constante arbitraire, qui va en fait définir la normalisation de la fonction d'onde. Finalement, nous arrivons au système d'équations :

$$A''(r) + k^2(r)A(r) - \frac{\theta^2}{A^3(r)} = 0 \quad (2.38)$$

$$\Phi'(r) = -\frac{\theta}{A^2(r)} \quad (2.39)$$

## Cas général

Dans le cas général du problème à potentiel central, la partie discrète de la base des états propres du hamiltonien est constituée des états liés notés :

$$\varphi_{n_r, \ell, m}(\mathbf{r}) \equiv \frac{R_{n_r, \ell}(r)}{r} Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) \quad (2.40)$$

où  $n_r$  est le nombre de nœuds de la fonction radiale  $R_{n_r, \ell}$ ,  $\ell$  est le nombre quantique orbital et  $m$  le nombre quantique magnétique. Le nombre quantique principal  $n$  s'obtient par la relation :  $n = n_r + \ell + 1$ . Les valeurs propres (négatives) associées à ces états liés sont notées  $E_{n_r, \ell}$ .

La partie continue de la base est constituée des états :

$$\varphi_{E, \ell, m}(\mathbf{r}) \equiv \frac{R_{E, \ell}(r)}{r} Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) \quad (2.41)$$

associés aux valeurs propres positives  $E$ .

## Cas du potentiel hydrogéoïde

Si nous considérons le cas d'un potentiel hydrogéoïde :

$$v(r) = \frac{Ze^2}{r} \quad (2.42)$$

Nous pouvons alors chercher la fonction radiale  $R(r)$  sous la forme d'un développement en série :

$$R(r) = r^s \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} r^{\nu} \quad (2.43)$$

Pour  $s \geq 2$ , nous obtenons :

$$R''(r) = r^{s-2} \sum_{\nu=0}^{\infty} (s + \nu)(s + \nu - 1) c_{\nu} r^{\nu} \quad (2.44)$$

L'équation de Schrödinger devient alors :

$$r^{s-2} \left( \sum_{\nu=0}^{\infty} (s + \nu)(s + \nu - 1) c_{\nu} r^{\nu} - \ell(\ell + 1) \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} r^{\nu} + \frac{2mE}{\hbar^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} r^{\nu+2} + \frac{2mZe^2}{\hbar^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} r^{\nu+1} \right) = 0 \quad (2.45)$$

dont nous déduisons :

$$c_0 (s(s - 1) - \ell(\ell + 1)) = 0 \Rightarrow s = \ell + 1 \quad (2.46)$$

$$c_1 (s(s + 1) - \ell(\ell + 1)) + \frac{2mZe^2}{\hbar^2} c_0 = 0 \quad (2.47)$$

$$((s + \nu)(s + \nu - 1) - \ell(\ell + 1)) c_{\nu} + \frac{2mE}{\hbar^2} c_{\nu-2} + \frac{2mZe^2}{\hbar^2} c_{\nu-1} = 0 \quad (2.48)$$

Finalement, pour  $\ell \geq 1$ , nous avons les relations de récurrence suivantes pour les coefficients du développement :

$$c_1 = c_0 \frac{-2m}{\hbar^2} \frac{Ze^2}{s(s+1) - \ell(\ell+1)} \quad (2.49)$$

$$c_\nu = \frac{-2m}{\hbar^2} \frac{Ze^2 c_{\nu-1} + E c_{\nu-2}}{(s+\nu)(s+\nu-1) - \ell(\ell+1)} \quad (2.50)$$

Pour  $s = 1$ , nous obtenons :

$$R''(r) = r^{s-2} \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu(\nu+1) c_\nu r^{\nu-1} \quad (2.51)$$

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} \nu(\nu+1) c_\nu r^{\nu-1} - \ell(\ell+1) \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu r^{\nu-1} + \frac{2mE}{\hbar^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu r^{\nu+1} + \frac{2mZe^2}{\hbar^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu r^\nu = 0 \quad (2.52)$$

d'où nous obtenons que :

$$c_0 \frac{\ell(\ell+1)}{r} = 0 \Rightarrow \ell = 0 \quad (2.53)$$

$$2c_1 + \frac{2mZe^2}{\hbar^2} c_0 = 0 \quad (2.54)$$

$$\nu(\nu+1)c_\nu + \frac{2mE}{\hbar^2} c_{\nu-2} + \frac{2mZe^2}{\hbar^2} c_{\nu-1} \quad (2.55)$$

Finalement, pour  $\ell = 0$ , nous avons les relations de récurrence suivantes pour les coefficients du développement :

$$c_1 = -\frac{mZe^2}{\hbar^2} c_0 \Leftrightarrow \text{Eq. 2.49 avec } \ell = 0, s = \ell + 1 \quad (2.56)$$

$$c_\nu = \frac{-2m}{\hbar^2} \frac{Ze^2 c_{\nu-1} + E c_{\nu-2}}{\nu(\nu+1)} \Leftrightarrow \text{Eq. 2.50 avec } \ell = 0, s = \ell + 1 \quad (2.57)$$

Ces formules de récurrence seront utiles plus tard (cf. 6.1.2) afin d'écrire une condition à la limite en zéro pour les fonctions d'onde. Nous ne traiterons pas plus avant le cas du potentiel hydrogéoïde et renvoyons le lecteur aux Refs. [27,28] pour plus de précision.

### Cas du potentiel nul

Lorsque le potentiel est nul ( $v(r) = 0$ ), l'équation de Schrödinger radiale devient :

$$R''(r) + \left( \frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) R(r) = 0 \quad (2.58)$$

Dans le cas où  $E > 0$ , nous définissons :

$$p_E = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (2.59)$$

L'équation peut alors être réécrite :

$$\frac{1}{(p_E r)} \frac{d^2}{d(p_E r)^2} \left( (p_E r) \frac{R(r)}{(p_E r)} \right) + \left( 1 - \frac{\ell(\ell+1)}{(p_E r)^2} \right) \frac{R(r)}{(p_E r)} = 0 \quad (2.60)$$



Il s'agit d'une équation de Bessel sphérique pour la fonction  $R(r)/(p_E r)$ , dont la solution générale peut s'écrire :

$$\frac{R(r)}{(p_E r)} = A (\cos \Delta J_\ell(p_E r) - \sin \Delta Y_\ell(p_E r)) \quad (2.61)$$

où  $J_\ell$  est la fonction de Bessel sphérique régulière en 0 et  $Y_\ell$  est la fonction de Bessel sphérique singulière en 0.

Dans le cas d'une fonction d'onde du continuum  $R_{E,\ell}(r)$ , dans la région où le potentiel est nul, la fonction prend la forme :

$$R_{E,\ell}(r) = A_E p_E r (\cos \Delta_{E,\ell} J_\ell(p_E r) - \sin \Delta_{E,\ell} Y_\ell(p_E r)) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A_E \sin \left( p_E r - \frac{\ell \pi}{2} + \Delta_{E,\ell} \right) \quad (2.62)$$

$\Delta_{E,\ell}$  est alors le déphasage de la fonction d'onde. Les propriétés de ce déphasage sont étudiées de manière complète dans la littérature sur la théorie de la diffusion (voir par exemple la Ref. [29]), et de manière plus pragmatique, dans le cas de la physique de la matière dense, dans la Ref. [30].

Le cas des ondes planes correspond au cas où le potentiel est nul dans tout l'espace. Dans ce cas, la solution en potentiel nul s'applique partout et pour que cette dernière soit régulière, il faut nécessairement que  $\Delta$  soit un multiple de  $\pi$ . On choisit  $\Delta = 0$  pour les ondes planes et ainsi, dans le cas d'une onde en champ nul,  $\Delta$  va correspondre au déphasage par rapport aux ondes planes.

$$R_{E,\ell}^{free}(r) = A_E p_E r J_\ell(p_E r) \quad (2.63)$$

Dans le cas des valeurs propres négatives  $E < 0$ , nous définissons :

$$p_E = \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (2.64)$$

L'équation peut alors être réécrite :

$$\frac{1}{(p_E r)} \frac{d^2}{d(p_E r)^2} \left( (p_E r) \frac{R(r)}{(p_E r)} \right) + \left( -1 - \frac{\ell(\ell+1)}{(p_E r)^2} \right) \frac{R(r)}{(p_E r)} = 0 \quad (2.65)$$

Il s'agit d'une équation de Bessel sphérique pour la fonction  $R(r)/(p_E r)$ , dont la solution générale peut s'écrire :

$$\frac{R(r)}{(p_E r)} = C K_\ell(p_E r) + D M_\ell(p_E r) \quad (2.66)$$

où  $K_\ell$  est la fonction de Bessel sphérique modifiée convergente à l'infini et  $M_\ell$  est la fonction de Bessel sphérique modifiée divergente à l'infini. La solution physiquement acceptable pour les états liés est alors :

$$R_{n_r,\ell}(r) = C p_{E_{n_r,\ell}} r K_\ell(p_{E_{n_r,\ell}} r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} C e^{-p_{E_{n_r,\ell}} r} \quad (2.67)$$

### Approximation Wentzel-Kramers-Brillouin

L'approximation de Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB), aussi appelée approximation semi-classique, est basée sur la représentation phase/amplitude de la fonction d'onde. Elle consiste à faire l'hypothèse d'une amplitude lentement variable, c'est à dire respectant :

$$\frac{A''_{E,\ell}(r)}{A_{E,\ell}(r)}, \left( \frac{A'_{E,\ell}(r)}{A_{E,\ell}(r)} \right)^2 \ll k^2(r) \quad (2.68)$$

Dans ce cadre, l'expression de la dérivée de la fonction d'onde se simplifie en :

$$R'_{E,\ell}(r) = A'_{E,\ell}(r)\Phi'_{E,\ell}(r) \cos \Phi_{E,\ell}(r) \quad (2.69)$$

D'autre part, à partir de l'Eq. 2.38 :

$$A''_{E,\ell}(r) + k^2(r)A_{E,\ell}(r) - A_{E,\ell}(r) (\Phi'_{E,\ell}(r))^2 = 0 \quad (2.70)$$

l'hypothèse permet d'obtenir :

$$\Phi'_{E,\ell}(r) = \pm k(r) \quad (2.71)$$

On convient de retenir la détermination positive :

$$\Phi'_{E,\ell}(r) = k(r) ; A_{E,\ell}(r) = \sqrt{\frac{-\theta}{k(r)}} \quad (2.72)$$

## 2.3 Équation de Dirac à 1-corps : conventions et notations

L'équation de Dirac permet de décrire les particules de spin demi-entier : les fermions. Pour plus de précisions sur l'équation de Dirac, le lecteur pourra se reporter à certains ouvrages de mécanique quantique, notamment la Ref. [31] ou encore la Ref. [32], qui concerne plus particulièrement son application à la physique atomique.

Dans le cadre de l'équation de Dirac, l'état est représenté dans la base  $|\mathbf{r}\rangle$  par un vecteur à 4 composantes que l'on appelle bispineur. L'espace d'état  $\mathcal{E}$  est en fait :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{r}} \otimes \mathcal{E}_s \otimes \mathcal{E}_s \quad (2.73)$$

où  $\mathcal{E}_s$  est un espace d'état interne à 2 dimensions, dont les vecteurs sont appelés spineurs.

L'équation de Dirac pour un état stationnaire peut être écrite :

$$\tilde{H}_D|\varphi\rangle = (c\boldsymbol{\alpha}\cdot\tilde{\mathbf{P}} + \beta mc^2 - \tilde{V})|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle \quad (2.74)$$

En représentation  $|\mathbf{r}\rangle$ , elle devient :

$$(-i\hbar c\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla_{\mathbf{r}} + \beta mc^2 - v(\mathbf{r}))\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}) \quad (2.75)$$

Les matrices  $\boldsymbol{\alpha}, \beta$  constituent une représentation de l'algèbre de Clifford<sup>2</sup>. Dans tout ce qui suit, nous utiliserons la représentation de Dirac de cette algèbre. Tenant compte de cette

<sup>2</sup>Il s'agit en fait d'un abus de langage courant en physique. Par algèbre de Clifford nous entendons l'algèbre de Clifford particulière définie par les relations :  $\beta^2 = \mathbb{I}$  ;  $\{\alpha_j, \alpha_k\} = 2\delta_{j,k}\mathbb{I}$  ;  $\{\alpha_j, \beta\} = 0$  , où les accolades désignent les anticommutateurs.

convention, les matrices peuvent être exprimées, dans la base de l'espace interne  $\mathcal{E}_s$  constituée de  $\{|\pm\rangle\}$ , états propres de la matrice  $\sigma_z$  :

$$\beta = \begin{pmatrix} 0 & \mathbb{I}_2 \\ \mathbb{I}_2 & 0 \end{pmatrix} ; \alpha_j = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_j \\ \sigma_j & 0 \end{pmatrix} \quad (2.76)$$

où  $\mathbb{I}_2$  désigne l'opérateur identité dans l'espace  $\mathcal{E}_s$  des spineurs et où les  $\sigma_j$  sont les matrices de Pauli. Ces matrices peuvent être elles-même exprimées dans la base  $|\pm\rangle$  de l'espace interne  $\mathcal{E}_s$  :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} ; \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} ; \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.77)$$

Dans la suite, nous utiliserons souvent les représentations  $|\mathbf{r}, \pm\rangle$  des états de  $\mathcal{E}$ . Dans cette base, on note le bispineur comme suit :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \varphi^+(\mathbf{r}) \\ \varphi^-(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (2.78)$$

où  $\varphi^+(\mathbf{r})$ ,  $\varphi^-(\mathbf{r})$  sont les deux spineurs composantes du bispineur  $\varphi(\mathbf{r})$ . Il arrive souvent que l'on dénomme  $\varphi^+(\mathbf{r})$  sous le terme de "grande composante" et  $\varphi^-(\mathbf{r})$  sous celui de "petite composante"

Le cas des ondes planes correspond au cas des particules qui ne sont soumises à aucun potentiel et sont donc régies par l'équation de Dirac où nous définissons le hamiltonien  $\tilde{H}_D^0$  :

$$\tilde{H}_D^0|\varphi^{free}\rangle = (c\boldsymbol{\alpha}\cdot\tilde{\mathbf{P}} + \beta mc^2)|\varphi^{free}\rangle = E|\varphi^{free}\rangle \quad (2.79)$$

### 2.3.1 État d'impulsion définie, ondes planes

Dans la représentation  $|\mathbf{r}, \pm\rangle$ , l'équation de Dirac des particules libres devient :

$$(mc^2 - E)\varphi^+(\mathbf{r}) - i\hbar c\boldsymbol{\sigma}\cdot\nabla_{\mathbf{r}}\varphi^-(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.80)$$

$$-i\hbar c\boldsymbol{\sigma}\cdot\nabla_{\mathbf{r}}\varphi^+(\mathbf{r}) - (mc^2 + E)\varphi^-(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.81)$$

Prenons la composante  $\varphi^+$  sous la forme :

$$\varphi^+(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\xi_s \quad (2.82)$$

où  $\xi_s$  est un spineur constant. On obtient alors :

$$\hbar^2 c^2 k^2 + m^2 c^4 = E^2 \quad (2.83)$$

$$E = \pm E_k \equiv \pm\sqrt{\hbar^2 c^2 k^2 + m^2 c^4} \quad (2.84)$$

Les valeurs propres peuvent être positives ou négatives. Considérons d'abord les valeurs propres positives  $E_k = \sqrt{\hbar^2 c^2 k^2 + m^2 c^4}$ , nous avons :

$$\varphi^+(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\xi_s \quad (2.85)$$

$$\varphi^-(\mathbf{r}) = \frac{\hbar c\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{k}}{E_k + mc^2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\xi_s \quad (2.86)$$

Dans le référentiel propre de la particule,  $\mathbf{k} = 0$  :

$$\varphi^+(\mathbf{r}) = \xi_s \quad (2.87)$$

$$\varphi^-(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.88)$$

L'état peut ainsi être défini par son spineur au repos :  $\xi_s$ . On définit alors le bispineur d'impulsion  $\mathbf{k}$ , de spin au repos  $s$  et de valeur propre positive  $E_k = \sqrt{\hbar^2 c^2 k^2 + m^2 c^4}$  :

$$\varphi_{\mathbf{k},s,+}^{free}(\mathbf{r}) = \frac{u_{\mathbf{k},s}}{\sqrt{2E_k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.89)$$

où nous avons défini :

$$u_{\mathbf{k},s} \equiv \sqrt{E_k + mc^2} \begin{pmatrix} \xi_s \\ \frac{\hbar c \tilde{\sigma} \cdot \mathbf{k}}{E_k + mc^2} \xi_s \end{pmatrix} \quad (2.90)$$

La même procédure peut être itérée pour les états à valeurs propres négatives. On aboutit à la définition du bispineur d'impulsion  $\mathbf{k}$ , de spin au repos  $s$  et de valeur propre négative  $-E_k = -\sqrt{\hbar^2 c^2 k^2 + m^2 c^4}$

$$\varphi_{\mathbf{k},s,-}^{free}(\mathbf{r}) = \frac{v_{-\mathbf{k},-s}}{\sqrt{2E_k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.91)$$

où nous avons défini :

$$v_{-\mathbf{k},-s} \equiv \sqrt{E_k + mc^2} \begin{pmatrix} -\frac{\hbar c \tilde{\sigma} \cdot \mathbf{k}}{E_k + mc^2} \xi_s \\ \xi_s \end{pmatrix} \quad (2.92)$$

Les états à valeurs propres négatives sont réinterprétés, dans le cadre de la conjugaison de charge, comme des états d'antiparticules.

Il est généralement utile de définir le bispineur suivant, afin de n'avoir à sommer que sur un seul jeu d'états lorsqu'on projette sur la base des ondes planes :

$$\varphi_{\mathbf{k},s}^{free}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2E_k}} (u_{\mathbf{k},s} + v_{-\mathbf{k},-s}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.93)$$

Comme nous le verrons, il est souvent d'usage, en physique atomique, d'approximer le système de fermions en négligeant les états d'antiparticules.

### 2.3.2 En symétrie sphérique

Dans le cadre de l'étude du problème à symétrie sphérique, nous définissons les opérateurs qui suivent.  $\tilde{\mathbf{L}}$ , agissant dans  $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ , est l'opérateur de moment cinétique orbital.  $\tilde{\mathbf{s}}$ , agissant dans  $\mathcal{E}_s$ , est l'opérateur de moment cinétique de spin.  $\tilde{\mathbf{J}} = \tilde{\mathbf{L}} + \tilde{\mathbf{s}}$  est l'opérateur de moment cinétique total. Les règles usuelles du couplage des moments cinétiques nous donnent les valeurs propres  $j$ ,  $m_j$  des opérateurs  $\tilde{J}^2$ ,  $\tilde{J}_z$ , à partir de  $\ell$ ,  $s$ ,  $m_\ell$ ,  $m_s$  :

$$|\ell - s| \leq j \leq |\ell + s| \quad (2.94)$$

$$-j \leq m_j \leq j, \quad m_j = m_\ell + m_s \quad (2.95)$$

Nous considérons des électrons, c'est-à-dire des particules de spin  $s = 1/2$ , ainsi  $j = \ell \pm 1/2$  si  $\ell > 0$ ,  $j = 1/2$  si  $\ell = 0$  et  $m_s = \pm 1/2$ . Considérons les états propres de l'ensemble d'Observables qui commutent  $\{\tilde{L}^2, \tilde{s}^2, \tilde{J}^2, \tilde{J}_z\} : |\ell, s, j, m_j\rangle$ . Lorsque nous exprimons le bispineur dans la base  $\{|\mathbf{r}, \pm\rangle\}$ , où  $|\pm\rangle$  sont les états propres de  $s_z$ , nous avons nécessairement pour la composante  $|+\rangle$  :

$$m_s = +\frac{1}{2} \Rightarrow m_j = m_\ell + \frac{1}{2} \quad (2.96)$$

et pour la composante  $|- \rangle$  :

$$m_s = -\frac{1}{2} \Rightarrow m_j = m_\ell - \frac{1}{2} \quad (2.97)$$

Dans la base  $\{|\mathbf{r}, \pm\rangle\}$ , les spineurs propres de  $\{\tilde{L}^2, \tilde{s}^2, \tilde{J}^2, \tilde{J}_z\}$  sont donc :

$$\Omega_{\ell,j,m_j}(\theta, \varphi) \equiv \begin{pmatrix} \langle \ell, m_\ell = m_j - 1/2, s = 1/2, m_s = +1/2 | \ell, s = 1/2, j, m_j \rangle Y_{\ell=m_\ell, m_\ell=m_j-1/2}(\theta, \varphi) \\ \langle \ell, m_\ell = m_j + 1/2, s = 1/2, m_s = -1/2 | \ell, s = 1/2, j, m_j \rangle Y_{\ell=m_\ell, m_\ell=m_j+1/2}(\theta, \varphi) \end{pmatrix} \quad (2.98)$$

Nous pouvons définir l'opérateur  $\tilde{K}$ , à action dans  $\mathcal{E}_r \otimes \mathcal{E}_s$  :

$$\tilde{K} \equiv -2\tilde{\mathbf{L}} \cdot \tilde{\mathbf{s}} - \hbar^2 \mathbb{I}_2 = \tilde{L}^2 + \tilde{s}^2 - \tilde{J}^2 - \hbar^2 \mathbb{I}_2 \quad (2.99)$$

Il est alors opportun de définir les spineurs sphérique  $\Omega_{\kappa,m}(\theta, \varphi)$  :

$$\Omega_{\kappa,m_j}(\theta, \varphi) \equiv \Omega_{\ell=\kappa, j=\kappa-1/2, m_j}(\theta, \varphi) = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{\kappa-m_j+1/2}{2\kappa+1}} Y_{\ell=-\kappa-1, m_\ell=m_j-1/2}(\theta, \varphi) \\ \sqrt{\frac{\kappa+m_j+1/2}{2\kappa+1}} Y_{\ell=-\kappa-1, m_\ell=m_j+1/2}(\theta, \varphi) \end{pmatrix} \quad \text{si } \kappa > 0 \quad (2.100)$$

$$\equiv \Omega_{\ell=-\kappa-1, j=-\kappa-1/2, m_j}(\theta, \varphi) = \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{\kappa-m_j+1/2}{2\kappa+1}} Y_{\ell=\kappa, m_\ell=m_j-1/2}(\theta, \varphi) \\ \sqrt{\frac{\kappa+m_j+1/2}{2\kappa+1}} Y_{\ell=\kappa, m_\ell=m_j+1/2}(\theta, \varphi) \end{pmatrix} \quad \text{si } \kappa < 0 \quad (2.101)$$

Les spineurs sphériques sont des états propres de  $\{\tilde{K}, \tilde{J}_z\}$

$$\tilde{K} \Omega_{\kappa,m_j}(\theta, \varphi) = \kappa \hbar^2 \Omega_{\kappa,m_j}(\theta, \varphi) \quad (2.102)$$

$$\tilde{J}_z \Omega_{\kappa,m_j}(\theta, \varphi) = m_j \hbar \Omega_{\kappa,m_j}(\theta, \varphi) \quad (2.103)$$

Par ailleurs, les spineurs sphériques  $\Omega_{\kappa,m_j}$  sont orthonormés :

$$\langle \kappa, m_j | \kappa', m'_j \rangle = \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi \left\{ \Omega_{\kappa,m_j}^\dagger(\theta, \varphi) \Omega_{\kappa',m'_j}(\theta, \varphi) \right\} = \delta_{\kappa,\kappa'} \delta_{m_j,m'_j} \quad (2.104)$$

À toutes fin utiles, nous définissons l'opérateur  $\tilde{\mathbf{e}}_r$  comme suit :

$$\tilde{\mathbf{e}}_r |\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r}\rangle \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (2.105)$$

où  $r = |\mathbf{r}|$ . Il est aisé de montrer que :  $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \tilde{\mathbf{e}}_r)^2 = \mathbb{I}_2$ . Il est d'autre part possible de montrer que :

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \tilde{\mathbf{e}}_r) \Omega_{\kappa,m_j}(\theta, \varphi) = -\Omega_{-\kappa,m_j}(\theta, \varphi) \quad (2.106)$$

L'opérateur  $\boldsymbol{\sigma} \cdot \tilde{\mathbf{P}}$ , agissant dans  $\mathcal{E}_r \otimes \mathcal{E}_s$ , peut être, sans difficulté, décomposé comme suit :

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \tilde{\mathbf{P}} = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \tilde{\mathbf{e}}_r) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \tilde{\mathbf{e}}_r) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \tilde{\mathbf{P}}) = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \tilde{\mathbf{e}}_r) \left( \tilde{\mathbf{e}}_r \cdot \tilde{\mathbf{P}} + i \boldsymbol{\sigma} \cdot (\tilde{\mathbf{e}}_r \wedge \tilde{\mathbf{P}}) \right) \quad (2.107)$$

en utilisant la représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  :

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \tilde{\mathbf{P}} = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \tilde{\mathbf{e}}_r) \left( \frac{-i\hbar \mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{r}}}{r} + i \frac{2\tilde{\mathbf{s}} \cdot \tilde{\mathbf{L}}}{\hbar r} \right) = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \tilde{\mathbf{e}}_r) \left( \frac{-i\hbar \mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} - i\hbar \mathbb{I}_2}{r} - i \frac{\tilde{K}}{\hbar r} \right) \quad (2.108)$$

$$= (\boldsymbol{\sigma} \cdot \tilde{\mathbf{e}}_r) \left( (-i\hbar) \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\mathbb{I}_2}{r} \right) - i \frac{\tilde{K}}{\hbar r} \right) \quad (2.109)$$

Considérant le problème à potentiel central  $v(\mathbf{r}) = v(r)$ , si nous prenons le bispineur sous la forme :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} i \frac{P(r)}{r} \Omega_{\kappa, m_j}(\theta, \varphi) \\ \frac{Q(r)}{r} \Omega_{-\kappa, m_j}(\theta, \varphi) \end{pmatrix} \quad (2.110)$$

l'équation de Dirac devient (nous avons omis les dépendances angulaires des spineurs sphériques pour raccourcir les notations) :

$$(mc^2 - v(r)) i \frac{P(r)}{r} \Omega_{\kappa, m_j} + c (\boldsymbol{\sigma} \cdot \tilde{\mathbf{e}}_r) \left( (-i\hbar) \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\mathbb{I}_2}{r} \right) - i \frac{\tilde{K}}{\hbar r} \right) \frac{Q(r)}{r} \Omega_{-\kappa, m_j} = iE \frac{P(r)}{r} \Omega_{\kappa, m_j} \quad (2.111)$$

$$c (\boldsymbol{\sigma} \cdot \tilde{\mathbf{e}}_r) \left( (-i\hbar) \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\mathbb{I}_2}{r} \right) - i \frac{\tilde{K}}{\hbar r} \right) i \frac{P(r)}{r} \Omega_{\kappa, m_j} - (mc^2 + v(r)) \frac{Q(r)}{r} \Omega_{-\kappa, m_j} = E \frac{Q(r)}{r} \Omega_{-\kappa, m_j} \quad (2.112)$$

Nous sommes alors ramenés à la résolution du système de Dirac radial :

$$\frac{dP(r)}{dr} + \frac{\kappa}{r} P(r) + \frac{1}{\hbar c} (E + mc^2 + v(r)) Q(r) = 0 \quad (2.113)$$

$$\frac{dQ(r)}{dr} - \frac{\kappa}{r} Q(r) - \frac{1}{\hbar c} (E - mc^2 + v(r)) P(r) = 0 \quad (2.114)$$

Afin de pouvoir identifier les énergies à celles du cas non-relativiste, nous effectuons le changement d'origine en énergie suivant :  $E \rightarrow E - mc^2$ . Finalement, le système à résoudre devient :

$$\frac{dP(r)}{dr} + \frac{\kappa}{r} P(r) + \eta_P(r) Q(r) = 0 \quad (2.115)$$

$$\frac{dQ(r)}{dr} - \frac{\kappa}{r} Q(r) - \eta_Q(r) P(r) = 0 \quad (2.116)$$

où nous avons défini :

$$\eta_P \equiv \frac{1}{\hbar c} (E + 2mc^2 + v(r)) \quad (2.117)$$

$$\eta_Q \equiv \frac{1}{\hbar c} (E + v(r)) \quad (2.118)$$

Les hamiltoniens  $\tilde{H}_D$  et  $\tilde{H}_D^0$  deviennent alors :

$$\tilde{H}_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \tilde{\mathbf{P}} + (\beta - \mathbb{I})mc^2 - \tilde{V} \quad (2.119)$$

$$\tilde{H}_D^0 = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \tilde{\mathbf{P}} + (\beta - \mathbb{I})mc^2 \quad (2.120)$$

## Forme ‘‘Schrödinger’’ de l’équation de Dirac

Le système de Dirac radial peut aisément être réécrit sous la forme d’une équation similaire à l’équation de Schrödinger radiale :

$$F''(r) + \omega(r)F(r) = 0 \quad (2.121)$$

où nous avons défini :

$$F(r) \equiv \frac{P(r)}{\sqrt{\eta_P(r)}} \quad (2.122)$$

$$\omega(r) \equiv \eta_P(r)\eta_Q(r) - \frac{3}{4} \left( \frac{\eta'(r)}{\eta_P(r)} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{\eta''(r)}{\eta_P(r)} - \frac{\kappa}{r} \frac{\eta'(r)}{\eta_P(r)} - \frac{\kappa(\kappa + 1)}{r^2} \quad (2.123)$$

## Représentation phase-amplitude

Nous définissons la représentation phase-amplitude des composantes radiales comme suit :

$$P(r) = A(r) \sin \Phi(r) \quad (2.124)$$

$$Q(r) = B(r) \sin \Phi(r) + C(r) \cos \Phi(r) \quad (2.125)$$

Les dérivées sont alors :

$$P'(r) = A'(r) \sin \Phi(r) + A(r)\Phi'(r) \cos \Phi(r) \quad (2.126)$$

$$Q'(r) = B'(r) \sin \Phi(r) + B(r)\Phi'(r) \cos \Phi(r) + C'(r) \cos \Phi(r) - C(r)\Phi'(r) \sin \Phi(r) \quad (2.127)$$

Le système de Dirac radial peut alors être écrit :

$$A'(r) + \frac{\kappa}{r}A(r) + \eta_P(r)B(r) = 0 \quad (2.128)$$

$$A(r)\Phi'(r) + \eta_P(r)C(r) = 0 \quad (2.129)$$

$$B'(r) - \frac{\kappa}{r}B(r) - \eta_Q(r)A(r) - C(r)\Phi'(r) = 0 \quad (2.130)$$

$$B(r)\Phi'(r) + C'(r) - \frac{\kappa}{r}C(r) = 0 \quad (2.131)$$

L’Eq. 2.129 peut être réécrite :

$$\Phi'(r) = -\frac{\eta_P(r)C(r)}{A(r)} \quad (2.132)$$

en utilisant cette dernière dans l’Eq. 2.131, nous obtenons :

$$\Phi'(r) = \left( -\eta_P(r)B(r) - \frac{\kappa}{r}A(r) \right) C(r) + A(r)C'(r) = 0 \quad (2.133)$$

en introduisant ce résultat dans l’Eq. 2.128, il vient :

$$A'(r)C(r) + A(r)C'(r) = (A(r)C(r))' = 0 \Rightarrow A(r)C(r) \equiv \theta \quad (2.134)$$

où  $\theta$  est une constante arbitraire, qui va en fait définir la normalisation du bispineur. Finalement, nous obtenons la représentation :

$$P(r) = A(r) \sin \Phi(r) \quad (2.135)$$

$$Q(r) = B(r) \sin \Phi(r) + \frac{\theta}{A(r)} \cos \Phi(r) \quad (2.136)$$

régie par le système :

$$A'(r) + \frac{\kappa}{r}A(r) + \eta_P(r)B(r) = 0 \quad (2.137)$$

$$B'(r) - \frac{\kappa}{r}B(r) - \eta_Q(r)A(r) + \frac{\eta_P\theta^2}{A^3(r)} = 0 \quad (2.138)$$

$$\Phi'(r) = -\frac{\eta_P(r)\theta}{A^2(r)} \quad (2.139)$$

Là aussi, nous pouvons passer à la forme ‘‘Schrödinger’’. En effet, si nous définissons :

$$G(r) \equiv \frac{A(r)}{\sqrt{\eta_P(r)}} \quad (2.140)$$

alors le système revient à :

$$G''(r) + \omega(r)G(r) - \frac{\theta^2}{G^3(r)} = 0 \quad (2.141)$$

$$\Phi'(r) = -\frac{\theta}{G^2(r)} \quad (2.142)$$

et nous reconnaissons le système phase-amplitude correspondant à l'équation de Schrödinger (Eqs 2.38 et 2.39 page 21).

### Cas général

Dans le cas général du problème à potentiel central, la partie discrète de la base des états propres du hamiltonien est constituée des états liés notés :

$$\varphi_{n_r, \kappa, m_j}(\mathbf{r}) \equiv \begin{pmatrix} i \frac{P_{n_r, \kappa}(r)}{r} \Omega_{\kappa, m_j}(\theta, \varphi) \\ \frac{Q_{n_r, \kappa}(r)}{r} \Omega_{-\kappa, m_j}(\theta, \varphi) \end{pmatrix} \quad (2.143)$$

où  $n_r$  est le nombre de nœud de la composante radiale  $P_{n_r, \ell}$ . Les valeurs propres (négatives) associées à ces états liés sont notées  $E_{n_r, \kappa}$ .

La partie continue de la base est constituée des états :

$$\varphi_{E, \kappa, m_j}(\mathbf{r}) \equiv \begin{pmatrix} i \frac{P(r)_{E, \kappa}}{r} \Omega_{\kappa, m_j}(\theta, \varphi) \\ \frac{Q(r)_{E, \kappa}}{r} \Omega_{-\kappa, m_j}(\theta, \varphi) \end{pmatrix} \quad (2.144)$$

associés aux valeurs propres positives  $E$ .

### Cas du potentiel hydrogéoïde

Là encore, si nous considérons le cas d'un potentiel hydrogéoïde, nous pouvons chercher les composantes radiales sous forme de développements en série :

$$P(r) = r^s \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu}^P r^{\nu} \quad (2.145)$$

$$Q(r) = r^s \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu}^Q r^{\nu} \quad (2.146)$$



Nous obtenons alors :

$$P'(r) = r^{s-1} \sum_{\nu=0}^{\infty} (s + \nu) c_{\nu}^P r^{\nu} \quad (2.147)$$

$$Q'(r) = r^{s-1} \sum_{\nu=0}^{\infty} (s + \nu) c_{\nu}^Q r^{\nu} \quad (2.148)$$

Le système de Dirac devient alors :

$$r^{s-1} \left( \sum_{\nu=0}^{\infty} (s + \nu) c_{\nu}^P r^{\nu} + \kappa \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu}^P r^{\nu} + \frac{E + 2mc^2}{\hbar c} \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu}^Q r^{\nu+1} + \frac{Ze^2}{\hbar c} \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu}^Q r^{\nu} \right) = 0 \quad (2.149)$$

$$r^{s-1} \left( \sum_{\nu=0}^{\infty} (s + \nu) c_{\nu}^Q r^{\nu} - \kappa \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu}^Q r^{\nu} - \frac{E}{\hbar c} \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu}^P r^{\nu+1} - \frac{Ze^2}{\hbar c} \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu}^P r^{\nu} \right) = 0 \quad (2.150)$$

d'où :

$$\begin{cases} (s + \kappa) c_0^P + \frac{Ze^2}{\hbar c} c_0^Q \\ (s - \kappa) c_0^Q - \frac{Ze^2}{\hbar c} c_0^P \end{cases} \Rightarrow s^2 = \kappa^2 - \left( \frac{Ze^2}{\hbar c} \right)^2 \quad (2.151)$$

$$\begin{cases} (s + \nu + \kappa) c_{\nu}^P + \frac{E + 2mc^2}{\hbar c} c_{\nu-1}^Q + \frac{Ze^2}{\hbar c} c_{\nu}^Q \\ (s + \nu - \kappa) c_{\nu}^Q - \frac{E}{\hbar c} c_{\nu-1}^P - \frac{Ze^2}{\hbar c} c_{\nu}^P \end{cases} \quad (2.152)$$

Finalement, nous obtenons les relations de récurrence :

$$c_0^Q = \frac{Ze^2}{\hbar c} \frac{c_0^P}{(s - \kappa)} \quad (2.153)$$

$$c_{\nu}^P = \frac{\frac{E+2mc^2}{\hbar c} c_{\nu-1}^Q}{(s + \nu + \kappa)} + \frac{Ze^2}{\hbar c} \frac{\frac{E}{\hbar c} c_{\nu-1}^P + \frac{Ze^2}{\hbar c} c_{\nu}^P}{(s + \nu)^2 - \kappa^2} \quad (2.154)$$

$$c_{\nu}^Q = \frac{\frac{E}{\hbar c} c_{\nu-1}^P + \frac{Ze^2}{\hbar c} c_{\nu}^P}{(s + \nu - \kappa)} \quad (2.155)$$

Ces formules de récurrence seront utiles plus tard (cf. 6.1.2) afin d'écrire une condition à la limite en zéro pour les composantes radiales. Nous ne traiterons pas plus avant le cas du potentiel hydrogénoïde et renvoyons le lecteur aux Refs. [31, 32] pour plus de précision.

### Cas du potentiel nul

Dans le cas du potentiel nul, le système de Dirac radial devient :

$$P'(r) + \frac{\kappa}{r} P(r) + \eta_P^0 Q(r) = 0 \quad (2.156)$$

$$Q'(r) - \frac{\kappa}{r} Q(r) - \eta_Q^0 P(r) = 0 \quad (2.157)$$

où nous avons défini :

$$\eta_P^0 \equiv \frac{E + 2mc^2}{\hbar c} ; \eta_Q^0 \equiv \frac{E}{\hbar c} \quad (2.158)$$

Pour la composante  $P$ , le système revient à l'équation :

$$P''(r) + \frac{\kappa}{r}P(r) + \left( \frac{E^2 + 2Emc^2}{\hbar^2 c^2} - \frac{\kappa(\kappa + 1)}{r^2} \right) P(r) = 0 \quad (2.159)$$

$$(2.160)$$

Nous définissons  $\ell_\kappa$  tel que :

$$\ell_\kappa = \kappa \text{ si } \kappa > 0 \quad (2.161)$$

$$\ell_\kappa = -\kappa - 1 \text{ si } \kappa < 0 \quad (2.162)$$

ainsi nous avons :  $\kappa(\kappa + 1) = \ell_\kappa(\ell_\kappa + 1)$  avec  $\ell_\kappa \geq 0$ . Dans le cas où  $E^2 + 2Emc^2 > 0$ , nous définissons :

$$p_E = \sqrt{\frac{E^2 + 2Emc^2}{\hbar^2 c^2}} \quad (2.163)$$

L'équation peut alors être réécrite :

$$\frac{1}{(p_E r)} \frac{d^2}{d(p_E r)^2} \left( (p_E r) \frac{P(r)}{(p_E r)} \right) + \left( 1 - \frac{\ell_\kappa(\ell_\kappa + 1)}{(p_E r)^2} \right) \frac{P(r)}{(p_E r)} = 0 \quad (2.164)$$

Il s'agit d'une équation de Bessel sphérique pour la fonction  $P(r)/(p_E r)$ , dont la solution générale peut s'écrire :

$$\frac{P(r)}{(p_E r)} = A (\cos \Delta J_{\ell_\kappa}(p_E r) - \sin \Delta Y_{\ell_\kappa}(p_E r)) \quad (2.165)$$

Dans le cas d'une composante du continuum  $P_{E,\kappa}(r)$ , dans la région où le potentiel est nul, la composante prend la forme :

$$P_{E,\kappa}(r) = A_E p_E r (\cos \Delta_{E,\kappa} J_{\ell_\kappa}(p_E r) - \sin \Delta_{E,\kappa} Y_{\ell_\kappa}(p_E r)) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A_E \sin \left( p_E r - \frac{\ell_\kappa \pi}{2} + \Delta_{E,\kappa} \right) \quad (2.166)$$

où  $\Delta_{E,\kappa}$  est le déphasage.

On convient de  $\Delta = 0$  pour les onde planes :

$$P_{E,\kappa}^{free}(r) = A_E p_E r J_{\ell_\kappa}(p_E r) \quad (2.167)$$

Nous définissons alors  $\tilde{\ell}_\kappa \equiv \ell_{-\kappa}$  :

$$\tilde{\ell}_\kappa = \kappa - 1 = \ell_\kappa - 1 \text{ si } \kappa > 0 \quad (2.168)$$

$$\tilde{\ell}_\kappa = -\kappa = \ell_\kappa + 1 \text{ si } \kappa < 0 \quad (2.169)$$

En tenant compte des propriétés des dérivées des fonctions de Bessel, la composante radiale  $Q$  peut être écrite :

$$Q_{E,\kappa}(r) = -sgn(\kappa) \frac{p_E}{\eta_P^0} A_E p_E r (\cos \Delta_{E,\kappa} J_{\tilde{\ell}_\kappa}(p_E r) - \sin \Delta_{E,\kappa} Y_{\tilde{\ell}_\kappa}(p_E r)) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -sgn(\kappa) \frac{p_E}{\eta_P^0} A_E \sin \left( p_E r - \frac{\tilde{\ell}_\kappa \pi}{2} + \Delta_{E,\kappa} \right) \quad (2.170)$$

$$Q_{E,\kappa}^{free}(r) = -sgn(\kappa) \frac{p_E}{\eta_P^0} A_E p_{Er} J_{\tilde{\ell}_\kappa}(p_{Er}) \quad (2.171)$$

Dans le cas où  $E^2 + 2Emc^2 < 0$ , nous définissons :

$$p_E = \sqrt{-\frac{E^2 + 2Emc^2}{\hbar^2 c^2}} \quad (2.172)$$

L'équation peut alors être réécrite :

$$\frac{1}{(p_{Er})} \frac{d^2}{d(p_{Er})^2} \left( (p_{Er}) \frac{P(r)}{(p_{Er})} \right) + \left( -1 - \frac{\ell_\kappa(\ell_\kappa + 1)}{(p_{Er})^2} \right) \frac{P(r)}{(p_{Er})} = 0 \quad (2.173)$$

Et nous aboutissons, pour les états liés, à :

$$P_{n_r,\kappa}(r) = C p_{E_{n_r,\kappa}} r K_{\ell_\kappa}(p_{E_{n_r,\kappa}} r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} C e^{-p_{E_{n_r,\kappa}} r} \quad (2.174)$$

$$Q_{n_r,\kappa}(r) = -\frac{p_{E_{n_r,\kappa}}}{\eta_P^0} C p_{E_{n_r,\kappa}} r K_{\tilde{\ell}_\kappa}(p_{E_{n_r,\kappa}} r) \rightarrow -\frac{p_{E_{n_r,\kappa}}}{\eta_P^0} C e^{-p_{n_r,\kappa} r} \quad (2.175)$$

### Approximation WKB

Bien qu'il existe une théorie WKB proprement dédiée à l'équation de Dirac (cf. Ref. [33]), nous désignerons plutôt ici l'approche WKB de l'équation de Dirac sous sa forme "Schrödinger". Ainsi, l'approximation WKB de la représentation phase-amplitude du système de Dirac radial est :

$$\Phi'_{E,\kappa}(r) = k(r) ; A_{E,\kappa}(r) = \sqrt{\frac{-\theta \eta_P(r)}{k(r)}} \quad (2.176)$$

où nous avons défini  $k^2(r) \equiv \omega(r)$

## 2.4 Théorie des fonctionnelles de la densité

La théorie des fonctionnelles de la densité (Density Functional Theory, DFT) est l'un des formalismes qui permettent de s'attaquer à la résolution des problèmes à N-corps quantiques. Les premiers articles posant les bases de ce formalisme sont les Refs [34, 35].

À l'instar des méthodes du type Hartree-Fock, ce formalisme consiste à ramener le problème à N-corps à un ensemble de problèmes à 1-corps. Dans ces problèmes à 1-corps, la particule est soumise à un potentiel effectif, basé entre autres sur un champ moyen. Théories Hartree-Fock et DFT aboutissent à la résolution d'un système autocohérent et dérivent d'un principe variationnel.

Plus précisément, les méthodes du type Hartree-Fock consistent à approximer l'état N-corps par un produit tensoriel d'états à 1-corps, négligeant ainsi les corrélations statistiques entre ces états. En elles-mêmes, les méthodes du type Hartree-Fock permettent de traiter le terme d'échange de manière exacte.

En ce qui concerne la DFT, celle-ci ne consiste pas en la recherche d'un accès direct à l'état N-corps. Elle procède plutôt d'une recherche d'un système d'états à 1-corps dont la densité est identique à celle de l'état N-corps. L'obtention des valeurs des Observables réside alors dans le fait que l'on peut exprimer chacune de ces valeurs comme une fonctionnelle unique de la densité. Dans le cadre de la DFT, les corrélations ne font pas l'objet d'un abandon

systématique. En revanche, il faut généralement faire une approximation qui porte à la fois sur l'échange et sur les corrélations pour pouvoir résoudre le système autocohérent.

Nous visons à rappeler ici les principaux résultats de la DFT, dans les contextes qui nous seront utiles pour la suite. Nous ne développerons pas les démonstrations, qui constitueraient une redite de la littérature, abondante sur le sujet.

### 2.4.1 Théorie des fonctionnelles de la densité “originale”

Originellement, la DFT fut formalisée par Hohenberg, Kohn et Sham (cf. Refs [34, 35]).

Le principe variationnel qui sert de base à la DFT, dans sa formulation première, est le principe d'énergie minimale pour l'état fondamental :

$$\forall |\Psi\rangle \neq |\Psi_0\rangle, E\{|\Psi\rangle\} > E\{|\Psi_0\rangle\} \quad (2.177)$$

où  $|\Psi\rangle, |\Psi_0\rangle \in \mathcal{F}^{(-)}\{\mathcal{E}\}$ ,  $|\Psi_0\rangle$  étant l'état fondamental ; et où  $E\{|\Psi\rangle\} \equiv \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$ .

Construit sur ce principe variationnel, deux théorèmes permettent d'établir que la valeur moyenne au fondamental de chaque Observable peut être vue comme une fonctionnelle unique de la densité  $n(\mathbf{r})$ . Pour cela, on considère le hamiltonien  $\hat{H}\{v_{ext}(\mathbf{r})\}$  qui correspond au hamiltonien du système à N-corps dans un potentiel extérieur  $v_{ext}(\mathbf{r})$ . On note  $|\Psi_0\{v_{ext}(\mathbf{r})\}\rangle$  le fondamental associé à ce hamiltonien et  $n\{v_{ext}(\mathbf{r})\}(\mathbf{r}')$ , la densité du fondamental<sup>3</sup>. De manière évidente,  $n\{v_{ext}(\mathbf{r})\}(\mathbf{r}')$  est une fonctionnelle du potentiel  $v_{ext}(\mathbf{r})$ , ce qui constitue le premier théorème. Le second théorème est la réciproque du premier. Il est généralement démontré par l'absurde, et statue que :

$$v_{ext} \neq v'_{ext} \Rightarrow n\{v_{ext}(\mathbf{r})\} \neq n\{v'_{ext}(\mathbf{r})\} \quad (2.178)$$

où nous entendons par  $v_{ext} \neq v'_{ext}$  que la fonction  $v_{ext}(\mathbf{r})$  diffère de la fonction  $v'_{ext}(\mathbf{r})$  par plus qu'une constante. Ainsi le potentiel  $v_{ext}\{n(\mathbf{r})\}(\mathbf{r}')$  qui résulte en une densité  $n(\mathbf{r})$  (choisie parmi une classe de fonctions “acceptables” pour la densité) peut être vu comme une fonctionnelle unique de  $n(\mathbf{r})$ . Alors, le hamiltonien, l'état fondamental et toutes les valeurs moyennes d'Observables sur le fondamental peuvent être vus comme des fonctionnelles uniques de la densité  $n(\mathbf{r})$ .

Il est alors possible de définir la fonctionnelle  $E_{xc}\{n(\mathbf{r})\}$  telle que :

$$E\{n(\mathbf{r})\} = T_s\{n(\mathbf{r})\} - \int d^3r \{n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})\} + \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \left\{ \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right\} + E_{xc}\{n(\mathbf{r})\} \quad (2.179)$$

où  $T_s\{n(\mathbf{r})\}$  désigne l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes, de densité  $n(\mathbf{r})$ . Le second terme correspond à l'interaction avec le potentiel extérieur et le troisième correspond au terme de Hartree. Nous en déduisons que  $E_{xc}\{n(\mathbf{r})\}$  comprend les contributions de l'échange et des corrélations.

Considérons donc un système de N particules indépendantes, régies par le principe d'exclusion de Pauli<sup>4</sup>, et soumises au potentiel d'essai  $v_{trial}(\mathbf{r})$  tel que la densité du système soit  $n(\mathbf{r})$ . Ce système se construit en résolvant l'équation de Schrödinger à 1-corps :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - v_{trial}(\mathbf{r}) \right) \varphi_j(\mathbf{r}) = E_j \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (2.180)$$

<sup>3</sup>Dans tout ce travail, nous noterons les dépendances fonctionnelles comme cela est fait ici. Nous écrirons entre accolades les fonctions dont dépendent la fonctionnelle, assorties de leurs propres dépendances, sous forme de variables muettes.

<sup>4</sup>Nous avons évité de parler ici de fermions car nous allons utiliser une équation de particules sans spin.

Pour obtenir la densité, nous peuplons les  $N$  états stationnaires de plus basses énergies :

$$n(\mathbf{r}) = g_{spin} \sum_j \theta(E_j - \mu) \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (2.181)$$

où  $g_{spin}$  désigne la dégénérescence de spin et où nous avons défini  $\mu$  tel que :

$$N = g_{spin} \sum_j \theta(E_j - \mu) \quad (2.182)$$

Nous pouvons alors écrire l'énergie cinétique  $T_s \{n(\mathbf{r})\}$  de ce système :

$$T_s \{n(\mathbf{r})\} = g_{spin} \sum_j \left\{ \theta(E_j - \mu) \int d^3r \left\{ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \right) \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \right\} \right\} \quad (2.183a)$$

$$= g_{spin} \sum_j \left\{ \theta(E_j - \mu) \int d^3r \left\{ (E_j + v_{trial}(\mathbf{r})) \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \right\} \right\} \quad (2.183b)$$

$$= g_{spin} \sum_j \left\{ \theta(E_j - \mu) E_j \right\} + \int d^3r \{ v_{trial}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \} \quad (2.183c)$$

d'où nous déduisons la dérivée fonctionnelle :

$$\frac{\delta T_s \{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})} = v_{trial}(\mathbf{r}) \quad (2.184)$$

Nous pouvons alors exprimer la condition de minimisation de l'énergie  $E \{n(\mathbf{r})\}$  du système à  $N$ -corps :

$$\frac{\delta E \{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})} = v_{trial}(\mathbf{r}) - v_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3r' \left\{ \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right\} + \frac{\delta E_{xc} \{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})} = 0 \quad (2.185)$$

Le terme d'échange-corrélation nécessite une approximation. Les deux plus courantes sont l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA) et l'approximation du gradient généralisée (Generalized Gradient Approximation, GGA). La LDA consiste à considérer que l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc} \{n(\mathbf{r})\}$  est une fonctionnelle locale (c'est-à-dire une fonction) de la densité  $n(\mathbf{r})$ . Nous définissons alors le potentiel d'échange-corrélation  $v_{xc}(n)$  comme suit :

$$\frac{\delta E_{xc} \{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})} = \left. \frac{\partial E_{xc}(n)}{\partial n} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \equiv v_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (2.186)$$

Nous aboutissons alors au système autocohérent :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - v_{trial}(\mathbf{r}) \right) \varphi_j(\mathbf{r}) = E_j \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (2.187)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j \theta(E_j - \mu) \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (2.188)$$

$$N = \sum_j \theta(E_j - \mu) \quad (2.189)$$

$$v_{trial}(\mathbf{r}) = v_{el}(\mathbf{r}) - v_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (2.190)$$

où nous avons défini :

$$v_{el}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) - e^2 \int d^3r' \left\{ \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right\} \quad (2.191)$$

Enfin, nous remarquerons qu'au lieu de paramétrer les valeurs moyennes d'Observables par la densité  $n(\mathbf{r})$ , il est possible de les paramétrer par le potentiel d'essai  $v_{trial}(\mathbf{r})$ .

## 2.4.2 Théorie des fonctionnelles de la densité dans l'ensemble grand-canonique

Le formalisme de la DFT dans l'ensemble grand-canonique a été proposé pour la première fois par Mermin dans la Ref. [36]. Pour plus de précisions sur le sujet on pourra aussi se reporter aux Refs [37, 38].

Le principe variationnel qui sert de base à la DFT dans l'ensemble grand-canonique est issu des inégalités de Jensen et de Gibbs (cf. en particulier la Ref. [38], assez pédagogique sur ce point). Si nous définissons un grand-potentiel :

$$\hat{\Omega} = \hat{H} - \mu\hat{N} - T\hat{S} \quad (2.192)$$

alors la matrice densité  $\hat{\rho}_{eq.}$  qui correspond à l'état d'équilibre thermodynamique sera telle que :

$$\forall \hat{\rho} \neq \hat{\rho}_{eq.}, \Omega\{\hat{\rho}\} > \Omega\{\hat{\rho}_{eq.}\} \quad (2.193)$$

où  $\Omega\{\hat{\rho}\} \equiv \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{\Omega})$ . Il est alors possible d'obtenir des théorèmes équivalents à ceux de Hohenberg et Kohn, par une méthode tout à fait similaire. Ensuite, le même type de formalisme que dans la section précédente peut être développé, en peuplant cette fois les états de particules indépendantes à l'aide de la distribution de Fermi-Dirac à température finie. Finalement, il nous faut résoudre le système :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}}^2 - v_{trial}(\mathbf{r})\right)\varphi_j(\mathbf{r}) = E_j\varphi_j(\mathbf{r}) \quad (2.194)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j f_{\mu}^F(E_j)\varphi_j^*(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}) \quad (2.195)$$

$$N = \sum_j f_{\mu}^F(E_j) \quad (2.196)$$

$$v_{trial}(\mathbf{r}) = v_{el}(\mathbf{r}) - v_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (2.197)$$

où  $f_{\mu}^F(E)$  est la distribution de Fermi-Dirac, définie comme suit :

$$f_{\mu}^F(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} ; \beta \equiv \frac{1}{k_B T} \quad (2.198)$$

## 2.4.3 Théorie des fonctionnelles de la densité pour les systèmes relativistes

L'application de la DFT aux systèmes quantiques relativistes est abordée dans les Refs [39, 40]. Dans ces références, les auteurs partent du hamiltonien de l'électrodynamique quantique (Quantum ElectroDynamics, QED) en jauge de Coulomb. Pour plus de précision sur QED, le lecteur pourra se reporter à la Ref. [41]. Pour un ouvrage sur le contexte, plus général, de la théorie quantique des champs (Quantum Field Theory, QFT), il pourra se reporter à la Ref. [42]. Les auteurs se placent dans le contexte de l'électrostatique, éliminent de manière arbitraire les états de positons et construisent deux théorèmes équivalents à ceux de Hohenberg et Kohn. L'élimination des états de positons se justifie tout à fait dans le contexte qui nous occupe puisque nous ne considérons que les effets relativistes dans une optique de description des états liés et non des électrons libres. Nous ne nous intéressons donc pas au phénomène

de production de paires. Par ailleurs, les effets relativistes liés au retard des photons (termes de Breit, de Gaunt...) sont formellement inclus dans le terme d'échange-corrélation.

Finalement, le système d'équations à résoudre devient :

$$(-i\hbar c\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla_{\mathbf{r}} + (\beta - \mathbb{I})mc^2 - v(\mathbf{r})) \varphi_j(\mathbf{r}) = E_j\varphi_j(\mathbf{r}) \quad (2.199)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j f_{\mu}^F(E_j)\varphi_j^{\dagger}(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}) \quad (2.200)$$

$$N = \sum_j f_{\mu}^F(E_j) \quad (2.201)$$

$$v(\mathbf{r}) = v_{el}(\mathbf{r}) - v_{xc}(n(\mathbf{r})) - v_{ext.}(\mathbf{r}) \quad (2.202)$$

## 2.5 Développement en grappes dans le jellium

Avant d'aller plus loin, il convient de préciser qu'à l'instar du développement en grappe d'Ursell-Mayer (cf. Ref. [43]), le développement en grappe défini dans cette section ne constitue pas un développement au sens mathématique du terme. Sa convergence est subordonnée aux conditions physiques dans lesquelles il est utilisé. Pour plus de précisions sur le formalisme utilisé dans cette section, nous renvoyons le lecteur à la Ref. [44].

On considère un système de  $N$  ions ponctuels, classiques, statiques, dans un volume  $V$ . Soit  $W(1 : \mathbf{R}_1 \dots N : \mathbf{R}_N) d^3 R_1 \dots d^3 R_N$  la probabilité de trouver l'ion 1 dans un volume  $d^3 R_1$  autour de  $\mathbf{R}_1$ , ..., l'ion  $N$  dans un volume  $d^3 R_N$  autour de  $\mathbf{R}_N$ . La normalisation s'exprime alors ainsi :

$$\int d^3 R_1 \dots d^3 R_N W(1 : \mathbf{R}_1 \dots N : \mathbf{R}_N) = 1 \quad (2.203)$$

Les ions sont indiscernables, on a donc invariance de  $W(1 : \mathbf{R}_1 \dots N : \mathbf{R}_N)$  par permutation des ions.

Soit  $W\{\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N\} d^3 R_1 \dots d^3 R_N$  la probabilité de trouver un des ions dans un volume  $d^3 R_1$  autour de  $\mathbf{R}_1$  (...) un des ions dans un volume  $d^3 R_N$  autour de  $\mathbf{R}_N$ .

$$W\{\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N\} \equiv \sum_{\pi \in \Pi} W(1 : \mathbf{R}_{\pi(1)} \dots N : \mathbf{R}_{\pi(N)}) = N! \cdot W(1 : \mathbf{R}_1 \dots N : \mathbf{R}_N) \quad (2.204)$$

où  $\Pi$  est l'ensemble des  $N!$  permutations distinctes.

Soit  $w_N^s(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_s) d^3 R_1 \dots d^3 R_s$  la probabilité de trouver un des ions dans un volume  $d^3 R_1$  autour de  $\mathbf{R}_1$  (...) un des ions dans un volume  $d^3 R_s$  autour de  $\mathbf{R}_s$  avec une configuration quelconque pour les  $(N - s)$  autres ions.

$$\begin{aligned} w_N^s(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_s) &= \frac{1}{(N - s)!} \int d^3 R_{s+1} \dots d^3 R_N W(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_s, \mathbf{R}_{s+1} \dots \mathbf{R}_N) \\ &= \frac{N!}{(N - s)!} \int d^3 R_{s+1} \dots d^3 R_N W(1 : \mathbf{R}_1 \dots s : \mathbf{R}_s, s + 1 : \mathbf{R}_{s+1} \dots N : \mathbf{R}_N) \end{aligned} \quad (2.205)$$

On remarquera que la normalisation implique :  $w_N^0 = 1$  et qu'en milieu homogène  $w_N^1(\mathbf{R}_1) = N/V \equiv n_i$ . De manière évidente :  $w_N^N(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) = W(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N)$ .

Soit un système d'ions de charge (apparente)  $Z^*$  placés en  $\mathbf{R}_{s+1} \dots \mathbf{R}_N$ . La distribution ionique associée à ce système est alors :

$$n_i^{s, Z^*}(\mathbf{R}_{s+1} \dots \mathbf{R}_N; \mathbf{r}) = \sum_{j=s+1}^N Z^* \delta_3(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2.206)$$

Dans le cadre du développement en grappe dans le jellium, on considère à l'ordre  $s$  le système à  $s$  ions centraux en moyennant la densité engendrée par les  $(N - s)$  autres ions sur toutes les configurations partielles qu'ils peuvent prendre. Cette densité "lissée" par l'opération de moyenne forme un jellium dans lequel les  $s$  ions centraux sont submergés. Soit  $n_{jel}^{s,Z^*}(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_s; \mathbf{r}) \equiv \langle n_i^{s,Z^*}(\mathbf{R}_{s+1} \dots \mathbf{R}_N; \mathbf{r}) \rangle_{s+1 \dots N}$  la moyenne de  $n_i^{s,Z^*}(\mathbf{R}_{s+1} \dots \mathbf{R}_N; \mathbf{r})$  sur toutes les configurations impliquant  $s$  ions aux positions  $\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_s$  :

$$n_{jel}^{s,Z^*}(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_s; \mathbf{r}) = \frac{1}{(N-s)!} \int d^3 R_{s+1} \dots d^3 R_N W(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_s, \mathbf{R}_{s+1} \dots \mathbf{R}_N) n_i^{s,Z^*}(\mathbf{R}_{s+1} \dots \mathbf{R}_N; \mathbf{r}) \quad (2.207a)$$

$$= \frac{N!}{(N-s)!} \int d^3 R_{s+1} \dots d^3 R_N W(1 : \mathbf{R}_1 \dots s : \mathbf{R}_s, s+1 : \mathbf{R}_{s+1} \dots N : \mathbf{R}_N) \cdot \sum_{j=s+1}^N Z^* \delta_3(\mathbf{R}_j - \mathbf{r}) \quad (2.207b)$$

$$= Z^* \frac{N!}{(N-s)!} \sum_{j=s+1}^N \int d^3 R_{s+1} \dots d^3 R_{j-1} d^3 R_{j+1} \dots d^3 R_N W(1 : \mathbf{R}_1 \dots s : \mathbf{R}_s, s+1 : \mathbf{R}_{s+1} \dots j-1 : \mathbf{R}_{j-1}, j : \mathbf{r}, j+1 : \mathbf{R}_{j+1} \dots N : \mathbf{R}_N) \quad (2.207c)$$

$$= Z^* \frac{N!}{(N-s)!} (N-s) \int d^3 R_{s+2} \dots d^3 R_N W(1 : \mathbf{R}_1 \dots s : \mathbf{R}_s, s+1 : \mathbf{r}, s+2 : \mathbf{R}_{s+2} \dots N : \mathbf{R}_N) \quad (2.207d)$$

$$= Z^* \frac{N!}{(N-s-1)!} \int d^3 R_{s+2} \dots d^3 R_N W(1 : \mathbf{R}_1 \dots s : \mathbf{R}_s, s+1 : \mathbf{r}, s+2 : \mathbf{R}_{s+2} \dots N : \mathbf{R}_N) \quad (2.207e)$$

$$n_{jel}^{s,Z^*}(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_s; \mathbf{r}) = Z^* w_N^{s+1}(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_s, \mathbf{r}) \quad (2.207f)$$

Ainsi, pour le système d'ions de charge apparente  $Z^*$ , la densité du jellium pour l'ordre  $s$  du développement a donc systématiquement la forme de la fonction de corrélation ionique à  $s+1$  corps.

Soit une quantité  $F$ , dépendante de la distribution ionique.  $F(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N, Z)$  est la valeur de  $F$  calculée pour une configuration de  $N$ -ions ponctuels de charge  $Z$ , situés en  $\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N$ . Considérons la valeur de  $F$  calculée pour un système de  $s$  ions ponctuels de charge  $Z$ , situés en  $\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_s$  et submergés dans un jellium de charge apparente  $Z^*$ . Tenant compte de l'Eq. 2.207f, nous pouvons noter cette valeur :  $F_{jel}^s(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_s, Z, Z^*)$ . De manière évidente :  $F_{jel}^N(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N, Z, Z^*) = F(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N, Z)$ .

On définit l'opérateur  $\mathcal{L}$  de la manière suivante :

$$F_{jel}^0 \equiv \mathcal{L}[\emptyset] \quad (2.208a)$$

$$F_{jel}^1(\mathbf{R}_1) \equiv \mathcal{L}[1] + \mathcal{L}[\emptyset] \quad (2.208b)$$

$$F_{jel}^2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \equiv \mathcal{L}[1, 2] + \mathcal{L}[1] + \mathcal{L}[2] + \mathcal{L}[\emptyset] \quad (2.208c)$$

⋮

$$F(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) = F_{jel}^N(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) \equiv \mathcal{L}[1, \dots, N] + \dots + \mathcal{L}[1] + \mathcal{L}[2] + \dots + \mathcal{L}[N] + \mathcal{L}[\emptyset] \quad (2.208d)$$



De manière générale :

$$F_{jel}^s(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_s) = \sum_{j=0}^s \sum_{\{\nu_1 \dots \nu_j\}} \mathcal{L}[\nu_1 \dots \nu_j] \quad (2.209)$$

où  $\{\nu_1 \dots \nu_j\}$  est un jeu de  $j$  indices de position pris dans  $\{1 \dots s\}$ . La règle inverse peut être écrite :

$$\mathcal{L}[\nu_1 \dots \nu_s] = \sum_{j=0}^s \sum_{\{\mu_1 \dots \mu_j\}} (-)^{s-j} F_{jel}^s(\mathbf{R}_{\mu_1}, \dots, \mathbf{R}_{\mu_j}) \quad (2.210)$$

où  $\{\mu_1 \dots \mu_j\}$  est un jeu de  $j$  indices de position pris dans  $\{\nu_1 \dots \nu_s\}$ .

Écrire le développement en grappes de la moyenne de  $F$  sur les configurations ioniques consiste à écrire l'égalité suivante :

$$F = \langle F(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) \rangle_{1 \dots N} = \int d^3 R_1 \dots d^3 R_N W(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) F(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) \quad (2.211a)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{w_N^0}{0!} F_{jel}^0 \\ &+ \frac{1}{1!} \int d^3 R_1 \{w_N^1(R_1) (F_{jel}^1(\mathbf{R}_1) - F_{jel}^0)\} \\ &+ \frac{1}{2!} \int d^3 R_1 d^3 R_2 \{w_N^2(R_1, R_2) (F_{jel}^2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) - F_{jel}^1(\mathbf{R}_1) - F_{jel}^1(\mathbf{R}_2) + F_{jel}^0)\} \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (2.211b)$$

$$F \equiv F_0 + \langle F \rangle_1 + \langle F \rangle_2 + \dots + \langle F \rangle_N \quad (2.211c)$$

Il faut noter qu'il ne s'agit pas d'un développement au sens mathématique du terme mais plutôt d'une égalité, ici écrite pour un système fini de  $N$ -ions. La principale hypothèse que l'on joint en général à ce formalisme est que dans cette égalité, les contributions  $\langle F \rangle_1 \dots \langle F \rangle_N$  s'échelonnent en petitesse. Pris à l'ordre 1, ce développement définit un concept d'atome dans le jellium. Cet atome, au contraire de l'atome isolé ne correspond pas à un élément constitutif de la matière mais possède une signification statistique et représente l'ensemble du plasma.

# Chapitre 3

## État de l'art et modèles d'atome moyen

Nous visons ici à donner un bref aperçu de l'état de l'art, en ce qui concerne la modélisation des électrons du plasma à la limite thermodynamique, par le biais d'une notion d'atome moyen. Il ne convient pas d'y voir une revue exhaustive de tous les travaux qui ont été mené sur la modélisation des plasmas denses. Notamment, il ne sera ici question ni des travaux concernant la simulation des plasmas par dynamique moléculaire ou méthode de Monte-Carlo, ni des études qui portent sur la modélisation des aspects ioniques.

### 3.1 Modèle Thomas-Fermi de la sphère ionique (TF ion-in-cell)

Historiquement, le premier modèle non-classique de physique des plasmas est le modèle Thomas-Fermi de la sphère ionique. Comme le modèle de Debye-Hückel, il reprend la structure de modèle classique, mais introduit la statistique quantique de Fermi-Dirac. A l'instar de certains autres modèles utilisés en physique des plasmas, le modèle de Thomas-Fermi trouve son origine dans la physique de la matière condensée (cf. par exemple la Ref. [45]). La première adaptation de ce modèle à la physique des plasmas, tenant compte des effets de température finie, fut proposée par Feynman, Metropolis et Teller en 1949 dans la Ref. [17].

L'approximation Thomas-Fermi consiste, dans sa généralité (cf. Ref. [36]), à considérer le gaz d'électrons comme localement idéal, c'est-à-dire régi par la distribution de Fermi-Dirac. Il s'agit alors de résoudre localement le problème d'un gaz d'électron idéal subissant l'effet d'un potentiel extérieur  $v(\mathbf{r})$ . La densité électronique en  $\mathbf{r}$  s'écrit alors, dans le cas non relativiste :

$$n(\mathbf{r}) = 2 \int \frac{d^3p}{h^3} \left\{ \frac{1}{e^{\beta(\frac{p^2}{2m} - v(\mathbf{r}) - \mu)} + 1} \right\} \quad (3.1)$$

La charge du noyau ainsi que la distribution des charges électroniques engendrent le potentiel électrostatique  $v_{el}(\mathbf{r})$  :

$$v_{el}(\mathbf{r}) = \frac{Ze^2}{r} - e^2 \int d^3r' \left\{ \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right\} \quad (3.2)$$

et le potentiel extérieur  $v(\mathbf{r})$  agissant sur la distribution de charges est alors le potentiel autocohérent :

$$v(\mathbf{r}) = v_{el}(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

Nous définissons, comme au chapitre 2 :

$$v_{el}(\mathbf{r}) \equiv \frac{Z\chi_{el}(\mathbf{r})}{r} \quad (3.4)$$

Afin d'inclure des effets d'échange-corrélation dans l'approximation de la densité locale, il est possible d'ajouter au potentiel autocohérent une contribution d'échange-corrélation :

$$v(\mathbf{r}) = v_{el}(\mathbf{r}) - v_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (3.5)$$

Notons que si on opte alors pour le terme d'échange de Kohn-Sham (cf. Ref. [35]), aussi appelé terme d'échange de Dirac (cf. Ref. [46]), nous avons affaire au modèle dit Thomas-Fermi-Dirac (TFD).

Dans son interprétation originale, le modèle de Thomas-Fermi est un modèle de la cellule ionique, on y considère une sphère atomique isolée. Le plasma est alors vu comme constitué d'une juxtaposition de sphères électriquement neutres, de rayon  $R_{WS}^{n_i}$  :

$$R_{WS}^{n_i} = \left( \frac{3}{4\pi n_i} \right)^{1/3} \quad (3.6)$$

Convenant d'une absence de charge à l'infini, nous obtenons alors les conditions aux limites suivantes :

$$\chi_{el}(0) = 1 \quad (3.7)$$

$$\chi_{el}(R_{WS}^{n_i}) = 0 \quad (3.8)$$

$$\chi'_{el}(R_{WS}^{n_i}) = 0 \quad (3.9)$$

Ces conditions aux limites traduisent entre autres la neutralité de la sphère atomique qui constitue la définition implicite du potentiel chimique  $\mu$  des électrons.

Le modèle de Thomas-Fermi présente la propriété utile d'être cohérent du point de vue de la thermodynamique. Ce modèle peut être interprété comme dérivant d'un principe variationnel (cf. par exemple la Ref. [37]) et respecte le théorème du viriel (cf. Ref. [17]). Dans la suite, nous dénommerons ce jeu de propriétés sous le terme générique de "cohérence thermodynamique".

Dans le cadre du modèle variationnel d'atome dans le jellium, abordé au chapitre suivant et qui constitue l'objet principal de ce travail de thèse, le modèle Thomas-Fermi trouve une interprétation nouvelle. Dans cette interprétation le modèle apparaît encore comme dérivant d'un principe variationnel et la vérification du théorème du viriel est montrée dans ce nouveau cadre.

Le code Quotidian Equation Of State (QEOS) de More *et al.* (cf. Ref. [19]) est basé sur le modèle TF avec corrections de Barnes, présenté dans la Ref. [47], pour la partie électronique. Une partie des tables SESAME (cf. Ref. [48]) est obtenue au moyen de cette équation d'état.

Précisons enfin qu'un premier traitement du modèle de Thomas-Fermi tenant compte des effets relativistes a été donné par Vallarta et Rosen en 1932. Pour plus de précision sur le modèle de Thomas-Fermi relativiste, nous renvoyons le lecteur aux Refs. [49–51].

## 3.2 Modèle d'atome moyen de Rozsnyai

Le modèle d'atome moyen de Rozsnyai, proposé en 1972 dans la Ref. [52], est décrit ici en vertu de son importance historique et pratique dans le domaine. Ce modèle peut en

effet être considéré à juste titre comme le premier des modèles quantiques d'atome moyen. Il présente par ailleurs une rapidité et une robustesse qui en font l'un des plus utilisés en physique atomique des plasmas denses. Cependant, il présente aussi certaines inconsistances théoriques très limitantes pour la détermination d'équations d'état.

L'idée de ce modèle est de réaliser une première extension partiellement quantique du modèle quasiclassique de Thomas-Fermi. Dans le modèle de Rozsnyai, les idées de la physique du solide subsistent encore fortement. En particulier, il s'agit d'un modèle de la cellule ionique et une forme d'invariance par translation est avancée pour conduire à un modèle de bandes en ce qui concerne la partie liée du spectre. La cellule ionique est considérée à symétrie sphérique et on résout alors l'équation d'onde radiale avec chacune des deux conditions suivantes à la limite en  $R_{WS}^{ni}$  :

$$R_{n_r, \ell}(R_{WS}^{ni}) = 0 \quad (3.10)$$

$$\left. \frac{dR_{n_r, \ell}(r)}{dr} \right|_{R_{WS}^{ni}} = 0 \quad (3.11)$$

les valeurs propres  $E_{n_r, \ell}^+$  et  $E_{n_r, \ell}^-$  issues de chacune de ces deux résolutions constituent les bornes de la bande  $n_r, \ell$  qui est peuplée avec une densité d'états approximée par celle des électrons libres, c'est-à-dire de forme  $\sqrt{E}$ . En ce qui concerne le continuum : il reste traité dans l'approximation Thomas-Fermi. La densité électronique s'écrit alors :

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) = & 2 \sum_{n_r, \ell, m} \int_{E_{n_r, \ell}^-}^{E_{n_r, \ell}^+} dE \left\{ f^F(E) \frac{3\sqrt{E}}{2(E_{n_r, \ell}^+ - E_{n_r, \ell}^-)^{3/2}} |\psi_{E, \ell, m}(\mathbf{r})|^2 \right\} \\ & + \frac{8\pi}{h^3} \int_{p_0(\mathbf{r})}^{\infty} dp \left\{ \frac{p^2}{e^{\beta(\frac{p^2}{2m} - v(\mathbf{r}) - \mu)} + 1} \right\} \end{aligned} \quad (3.12)$$

où les fonctions d'ondes  $\psi_{E, \ell, m}(\mathbf{r})$  vérifient l'équation d'onde avec une condition à la limite libre en  $R_{WS}^{ni}$  et sont normalisées au sein de la cellule ionique. En pratique, ces fonctions ne sont pas calculées par résolution de l'équation d'onde mais approximées à partir des fonctions  $\psi_{E_{n_r, \ell}^{\pm}, \ell, m}(\mathbf{r})$ .  $p_0(\mathbf{r})$  délimite la région classiquement permise :

$$\frac{p_0(\mathbf{r})^2}{2m} = v(\mathbf{r}) \quad (3.13)$$

Munie de ce calcul de la densité électronique, l'autocohérence du potentiel est réclamée au même titre que dans le modèle Thomas-Fermi.

Remarquons que le cas du spectre à états liés discrets apparaît comme la limite de ce modèle aux faibles densités, lorsque le rayon de la sphère ionique devient infiniment grand et la largeur de bande infiniment petite.

L'idée d'une cellule de Wigner-Seitz à symétrie sphérique est assez incompatible avec l'hypothèse d'un réseau ionique périodique (aucun réseau de Bravais ne possède une symétrie d'ordre infini). On a souvent l'habitude d'avancer la symétrie sphérique comme approximation acceptable d'une cellule polyédrique possédant un ordre de symétrie suffisant. Il nous semble plus approprié de considérer la symétrie sphérique en physique des plasmas en regard de l'isotropie moyenne de structure des états fluides. Une telle conception nous incite à l'humilité quant aux capacités des modèles de physique des plasmas à rendre compte de la physique des solides.

Outre son problème de cohérence avec la symétrie, l'hypothèse de périodicité se justifie difficilement dans le cadre de la physique des plasmas. Cette dernière traite en effet d'un état désorganisé de la matière, ne présentant pas de structure ionique cohérente.

Enfin, ce modèle procède par l'utilisation de formalismes différents pour traiter les états liés et ceux du continuum. En termes plus formels, dans un tel modèle, la valeur d'une Observable va dépendre de la base d'états liés utilisée. De manière pratique, cela se traduit par des discontinuités aux seuils d'ionisation dans les valeurs moyennes des Observables, dont les grandeurs thermodynamiques.

Précisons enfin que dans la publication originale, Rozsnyai fait usage d'un formalisme relativiste que nous avons choisi de ne pas reproduire ici, afin d'alléger les notations. De plus, malgré le titre de l'article, où il est question de théorie Hartree-Fock-Slater, le formalisme qui y est développé correspond plutôt à un traitement qui serait désigné aujourd'hui comme DFT-LDA.

### 3.3 Modèle Inferno

Le modèle INFERNO fut proposé par Liberman en 1979 dans la Ref. [18]. Dans la publication originale, deux versions de ce modèle, désignées par les lettres T et A, sont abordées. Par la suite, une version désignée par la lettre B a également vu le jour mais n'a fait l'objet d'aucune publication à notre connaissance.

Dans le modèle INFERNO, l'idée de périodicité de la cellule ionique est complètement abandonnée. A la place, Liberman considère une cellule ionique entourée<sup>1</sup> par un jellium homogène. Cette idée d'un jellium entourant la cellule ionique justifie l'abandon du modèle de bandes et préfigure en un certain sens l'abandon du concept de cellule ionique. Cependant, cette vue théorique ne joue pas un véritable rôle dans son modèle car la sphère atomique de Liberman reste isolée du jellium : elle n'interagit pas avec ce dernier.

L'abandon de l'hypothèse de périodicité implique l'abandon du modèle de bandes. On a à présent affaire à un spectre lié discret où les fonctions d'onde sont normalisées dans tout l'espace et non plus au sein de la seule sphère ionique. La condition limite sur les fonctions radiales devient :

$$R_{n_r, \ell}(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (3.14)$$

Dans le cadre de son modèle Liberman met également en place le calcul quantique des états du continuum. De cette manière, tous les états propres sont traités par le même formalisme. Ainsi, dans ce modèle, les valeurs moyennes des Observables varient continûment au travers des seuils d'ionisation. En pratique, lorsqu'un état lié disparaît, l'absence de sa contribution à la valeur moyenne est exactement compensée par l'apparition d'une contribution équivalente, issue d'une résonance dans le continuum. Cette dernière doit faire l'objet d'un traitement numérique approprié. Dans ce cadre, la densité électronique s'écrit :

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n_r, \ell, m} f^F(E_{n_r, \ell}) |\psi_{n_r, \ell, m}(\mathbf{r})|^2 + 2 \sum_{\ell, m} \int dE \{ f^F(E) |\psi_{E, \ell, m}(\mathbf{r})|^2 \} \quad (3.15)$$

où les fonctions d'ondes  $\psi_{E, \ell, m}(\mathbf{r})$  sont normalisées comme les ondes planes :

$$\int d^3r \{ \psi_{E, \ell, m}^*(\mathbf{r}) \psi_{E', \ell', m'}(\mathbf{r}) \} = \delta(E - E') \delta_{\ell, \ell'} \delta_{m, m'} \quad (3.16)$$

---

<sup>1</sup>Nous insisterons ici sur l'utilisation du terme "entourée" et non "immergée". Ici l'atome n'est pas plongé dans un jellium avec lequel il interagit : il y a une limite claire avant laquelle il n'y a que la cellule ionique et au-delà de laquelle il n'y a que le jellium

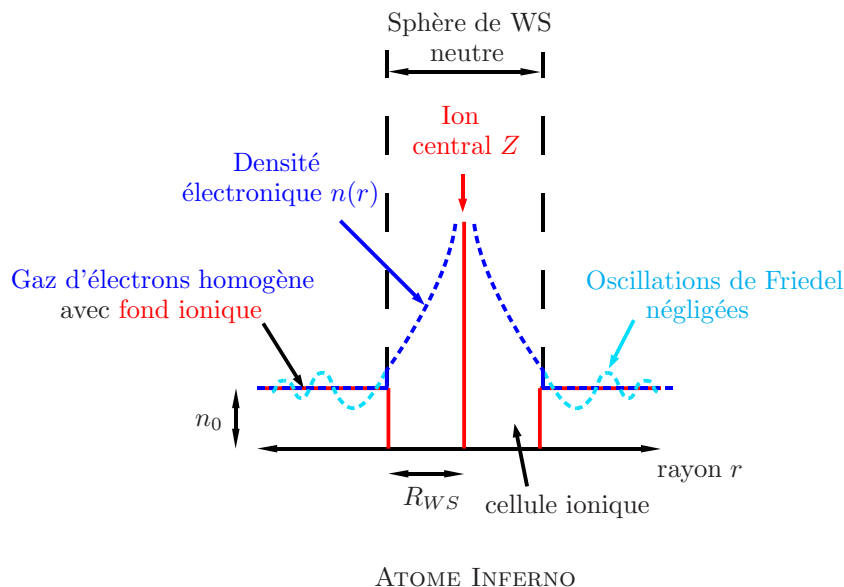


FIG. 3.1 – Vue schématique de l’atome d’INFERNO

L’hypothèse forte du modèle INFERNO est l’approximation dite du “moule à muffin” (“muffin-tin”) qui consiste à considérer qu’au-delà de la cellule ionique la densité électronique se réduit à une densité constante : celle du jellium. Cette hypothèse, issue de la physique de la matière condensée, a des conséquences importantes sur le modèle. D’une part, la neutralité globale du système revient à la neutralité de la cellule ionique. En convenant d’une absence de charges à l’infini, on retrouve les mêmes conditions aux limites sur le potentiel que dans le cas du modèle de Thomas-Fermi : les Eqs. 3.7,3.8 et 3.9. D’autre part, le potentiel est identiquement nul partout à l’extérieur de la cellule ionique. De ce fait, la sphère atomique est isolée du jellium qui l’environne, tous les calculs se ramènent à la cellule ionique, exactement comme si rien n’existait au-delà.

Les versions T et A du modèle se distinguent par le mode de calcul des grandeurs thermodynamiques. Dans le modèle T, les quantités liées au jellium sont systématiquement sous-traitées des grandeurs, que l’on calcule dans tout l’espace. Dans le modèle A, la séparation entre la cellule ionique et le jellium est de nature spatiale : les grandeurs thermodynamiques sont calculées au seul sein de la cellule ionique. Le modèle T se rapproche beaucoup du modèle d’atome dans le jellium à sphère de Wigner-Seitz neutre, qui sera considéré plus tard. Dans la suite, on considèrera toujours INFERNO dans sa version A, qui fut reprise par Wilson, Sonnad, Sterne et Isaacs dans le code PURGATORIO, objet de la Ref. [53].

La Fig. 3.1 est une vue schématique de l’atome tel qu’il est conçu dans le modèle INFERNO.

## 3.4 Modèle d’atome dans le jellium et modèle Atome dans le Jellium de Charge Imposée

### 3.4.1 Développement en grappes dans le jellium

Tous les modèles présentés ci-avant reposent d’une manière ou d’une autre sur l’hypothèse de l’existence d’une sphère atomique isolée, c’est-à-dire d’une cellule ionique électriquement

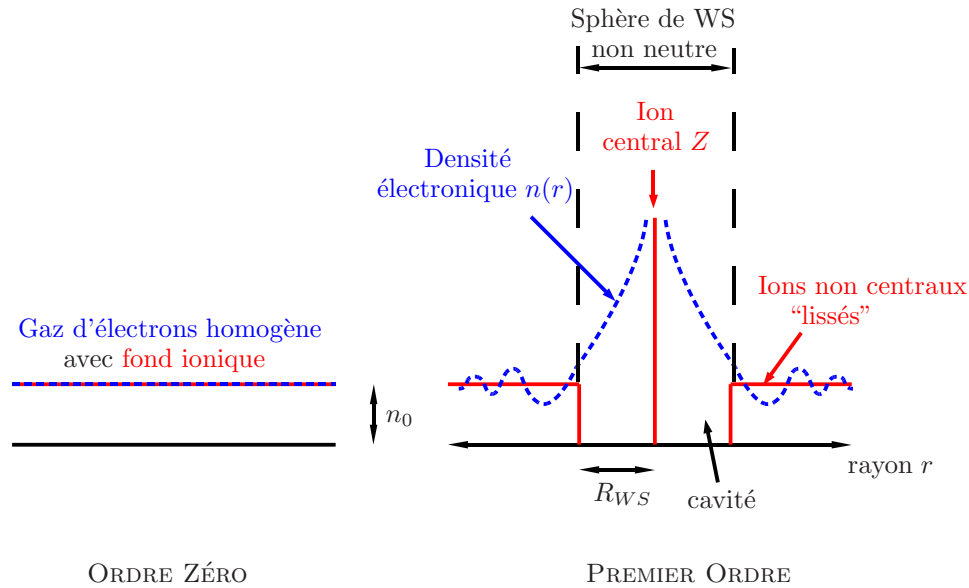


FIG. 3.2 – Vue schématique de l'atome dans le jellium

neutre de forme sphérique (la sphère de Wigner-Seitz). La matière est alors vue comme un empilement de ces sphères, éléments constitutifs moyens du plasma.

Le modèle d'Atome dans le Jellium de Charge Imposée (AJCI) décrit ci-après, ainsi que le modèle variationnel sur lequel porte ce travail de thèse, reposent sur une autre conception de l'atome. Ces modèles définissent le concept d'atome, non plus dans le cadre d'une description élémentaire du plasma mais dans le cadre d'une description proprement statistique. Comme nous le montrons avec le modèle variationnel, le formalisme qui permet cette description est celui du développement en grappes dans le jellium (Cluster-in-jellium expansion), cf. 2.5 page 38.

Dans ce développement, l'ordre zéro correspond à une description des électrons du plasma en tant que gaz d'électrons homogène neutralisé par un fond ionique. L'ordre 1 décrit les contributions propres au système à un centre ionique. Les ordres supérieurs décrivent, quant à eux, les contributions à plus d'un centre, tels que les aspects moléculaires. Dans le cadre de la physique des plasmas, on fait en général l'hypothèse que la contribution à un centre est suffisante, ce qui résulte en un modèle d'atome dans le jellium. L'atome dans le jellium n'est alors pas un modèle de l'atome au sens usuel, élémentaire du terme mais bel et bien un modèle de l'ensemble du plasma, dont la description se limite aux aspects atomiques et d'interaction atome-jellium.

Il est intéressant de voir qu'encore une fois, c'est un concept issu de la physique de la matière condensée qui est repris dans le cadre de la physique des plasmas. En effet, la notion d'atome dans le jellium peut être rapprochée de la notion d'impureté dans un métal, telle qu'abordée par exemple dans les Refs [54–56], puis transposée dans les Refs [57, 58] aux impuretés dans les plasmas.

La Fig. 3.2 est une vue schématique de l'atome tel qu'il est conçu dans les modèles d'atome dans le jellium.

### 3.4.2 Modèle AJCI

Dans le modèle AJCI (cf. Ref. [59]) qu'il propose dans les années 1990, Perrot abandonne le concept de la cellule ionique neutre au profit de la notion d'atome dans le jellium. L'hypothèse de neutralité de la sphère de Wigner-Seitz se voit alors remplacée par l'hypothèse de neutralité globale du système d'atome dans le jellium. Cette condition de neutralité, appliquée au premier ordre du développement en grappes dans le jellium devait constituer en quelque sorte une fermeture du modèle.

Dans un tel modèle, le potentiel chimique  $\mu_{n_0}$  des électrons, au lieu d'être implicitement déterminé par la condition de neutralité de la cellule ionique, est fixé par la densité du jellium  $n_0$ .

$$n_0 \equiv 2 \int \frac{d^3p}{h^3} \left\{ \frac{1}{e^{\beta\left(\frac{p^2}{2m} - \mu_{n_0}\right)} + 1} \right\} \quad (3.17)$$

L'existence d'une solution globalement neutre est permise pour toute valeur de  $\mu_{n_0}$ , comme nous le verrons au chapitre suivant. L'hypothèse de neutralité globale est en fait plus faible que l'hypothèse de neutralité de la sphère de Wigner-Seitz. En ce sens, le modèle AJCI n'est pas un modèle complet : il nécessite l'introduction de  $n_0$ , c'est-à-dire d'une ionisation moyenne à partir de l'extérieur du modèle. Ceci est lié au fait que le modèle AJCI ne tient pas compte du terme d'ordre zéro dans l'expression de l'énergie libre par ion. Dans ses travaux, François Perrot fait généralement le choix de fixer cette ionisation soit à la valeur obtenue avec le modèle Thomas-Fermi, soit à une valeur fixée de manière à retrouver la courbe de compression froide du matériau.

Nous ne détaillerons pas ici le formalisme lié à ce modèle pour la simple raison qu'il est constitué du premier ordre du développement en grappes utilisé dans le modèle variationnel. Comme on le verra dans la suite, bien que ce modèle n'ait pas été dérivé par une méthode variationnelle, il offre un cadre particulier qui n'interdit pas une telle dérivation. Le modèle AJCI constitue pour nous une étape décisive dans le chemin vers un modèle thermodynamiquement cohérent de l'atome moyen.

En conclusion de ce chapitre, la Fig. 3.3 propose un tableau récapitulatif des principales caractéristiques des différents modèles cités dans ce bref et non-exhaustif état de l'art.



Modèle	Année, Ref.	Liés	Continuum	Conception de l'atome	Cohérence thermo.
Thomas-Fermi	1949, Ref. [17]	aucun	quasiclassique	SAI <sup>1</sup> , AJ <sup>2,3</sup>	oui
Rozsnyai	1972, Ref. [52]	bandes	quasiclassique	SAI	non
INFERNO	1979, Ref. [18]	quantique	quantique	SAI	non
AJCI	années 90, Ref. [59]	quantique	quantique	AJ	non

<sup>1</sup> :Sphère Atomique Isolée (SAI)

<sup>2</sup> :Atome dans le Jellium (AJ)

<sup>3</sup> :*via* la réinterprétation donnée au chapitre 4

FIG. 3.3 – Tableau récapitulatif sur les modèles d'atome moyen

# Chapitre 4

## Modèle quantique variationnel de l'atome moyen dans le jellium

Des modèles quantiques tels que ceux abordés dans le chapitre précédent sont indispensables aux calculs des propriétés de transport et des propriétés radiatives des plasmas denses. Cependant, aucun des modèles quantiques présentés ci-avant ne propose une description du plasma qui soit cohérente du point de vue de la thermodynamique.

Premièrement, aucun de ces modèles ne décrit l'équilibre thermodynamique du système étudié. De cette manière, tout calcul de la pression selon la définition thermodynamique usuelle, c'est-à-dire la dérivée de l'énergie libre par rapport au volume à l'équilibre est impossible. Avec ces modèles, on se contente de dériver l'énergie libre donnée par le modèle, en considérant qu'elle est proche de l'énergie libre d'équilibre. En second lieu, aucun de ces modèles ne vérifie le théorème du viriel.

La cohérence thermodynamique des modèles quantiques est pourtant une condition *sine qua non* de leur application aux calculs d'équations d'état. En conséquence, on a souvent recours pour les calculs d'équations d'état à des modèles différents de ceux utilisés pour le calcul des propriétés de transport et des propriétés radiatives.

Un modèle quantique garantissant une cohérence thermodynamique des résultats ouvrirait la voie aux calculs de l'équation d'état, des propriétés radiatives et des propriétés de transports *via* un modèle unique de la matière. Il s'agit là d'une préoccupation récurrente : plusieurs travaux ont déjà abordé le sujet, notamment le travail de François Perrot (Ref. [59]) ou les travaux sur le code EOSTA, décrits dans les Refs. [60–63]. Nous pensons toutefois qu'aucun de ces travaux n'a amené une réponse satisfaisante au problème de la cohérence thermodynamique.

Dans les Refs [64, 65] les bases d'une réponse à cette préoccupation sont proposées par Blenski et Cichocki. Une partie importante du travail présenté dans ce manuscrit consiste en une démonstration de la faisabilité des calculs avec ce formalisme. On se penche en outre sur son extension au cas quantique relativiste ainsi que sur la démonstration du théorème du viriel dans le cadre de cette approche.

Ce chapitre est organisé comme suit. Nous allons d'abord considérer en détail le formalisme lié à ce modèle complètement variationnel. Les équations que nous aurons à résoudre découlent de la stricte minimisation d'une l'énergie libre. De cette manière, il s'agit par construction d'un modèle de l'équilibre thermodynamique. Dans le cadre de ce modèle, la dérivation par rapport au volume de l'énergie libre donne lieu à une formule analytique de la pression. Nous montrerons que ce modèle, dans l'approximation Thomas-Fermi, est équivalent au modèle décrit dans la Ref. [17] et offre un cadre de ré-interprétation pour ce dernier.

Dans un second temps, nous montrerons que ce modèle vérifie le théorème du viriel.

L'identité des conditions de minimisation de l'énergie libre avec les conditions de vérification du théorème du viriel lui donneront alors un éclairage légèrement différent.

À la lumière des considérations tenues sur ce modèle variationnel, les raisons de l'inconsistance thermodynamique des autres modèles quantiques apparaîtront clairement et nous tâcherons de les énoncer plus en détail en fin de ce chapitre.

Dans le souci d'améliorer la clarté de ce chapitre, les résultats intermédiaires importants ont été écrits en **bleu** et encadrés. Les résultats généraux importants sont, quant à eux, en **rouge**.

## 4.1 Hypothèses et cadre du modèle

Cette approche ainsi que ses premières mises en œuvre sont présentées pour la première fois dans les Refs. [64–67]. Ce modèle découle d'une recherche de l'équilibre thermodynamique du plasma approximé au moyen d'un développement en grappes dans le jellium tronqué à l'ordre 1. Le système de charges étudié est donc similaire à celui du modèle AJCI mais ici, la charge apparente des ions du jellium n'est pas imposée à partir de l'extérieur du modèle. Nous appliquons les méthodes du calcul variationnel afin de rechercher la charge apparente qui correspond à l'état d'équilibre thermodynamique du système

Considérons le développement en grappes dans le jellium de l'énergie libre électronique par unité de volume, pris à l'ordre 1 :

$$f = f_0 + \langle f \rangle_1 + \dots \quad (4.1)$$

L'ordre 0 correspond à l'énergie libre d'un gaz d'électrons homogène de densité inconnue  $n_0 = n_i Z^*$ , densité moyenne du jellium, et à la température  $T$  :

$$f_0 = f_0(n_0, T) \quad (4.2)$$

L'ordre 1 est donné par le développement en grappe dans le jellium (cf. 2.5 page 38) :

$$\langle f \rangle_1 = n_i \int d^3r \{ f_{jel}^1(n_0, X; n_i, Z, T; \mathbf{r}) - f_0(n_0; T) \} \quad (4.3)$$

Dans un premier temps, nous notons par  $X$  le jeu de variables internes au système électronique.

Les énergies libres par ion suivantes peuvent être définies comme suit :

$$F \{ n_0, X; n_i, Z, T \} \equiv F_0(n_0; n_i, T) + \Delta F_1 \{ n_0, X; n_i, Z, T \} \quad (4.4)$$

$$F_0(n_0; n_i, T) \equiv \frac{f_0(n_0; T)}{n_i} \quad (4.5)$$

$$\Delta F_1 \{ n_0, X; n_i, Z, T \} \equiv \int d^3r \{ f_{jel}^1(n_0, X; n_i, Z, T) - f_0(n_0; T) \} \quad (4.6)$$

Nous faisons alors le postulat d'une fonction de corrélation ionique à 2-corps en forme de cavité. C'est-à-dire qu'en-deçà d'une certaine distance d'un ion, la probabilité de trouver un autre ion est nulle, et qu'au-delà de cette distance, la probabilité est constante. Il convient cependant de remarquer que les considérations qui suivent peuvent être itérées pour des fonctions de corrélations plus compliquées. Pour se faire une idée plus précise des fonctions de corrélation ionique à 2-corps obtenues dans les simulations, le lecteur pourra se reporter par exemple à la Ref. [68], qui présente des résultats récents issus de simulations Monte Carlo

Yukawa et de dynamique moléculaire sans orbitales. La cavité constitue une approximation acceptable dans les cas de couplage ionique modéré à fort. C'est par ailleurs l'approximation qui est choisie dans les modèles INFERNO et AJCI. C'est cette cavité qui est illustrée dans l'ordre 1 sur la Fig. 3.2 page 46.

$$G_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = n_0\theta(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2| - R) ; G(\mathbf{r}) \equiv G_2(0, \mathbf{r}) = n_0\theta(r - R) \quad (4.7)$$

Nous effectuons le développement en grappe du nombre d'électrons par unité de volume, à l'ordre 1 :

$$Zn_i = n_0 + n_i \int d^3r \{n_{jel}^1(n_0, X; n_i, Z, T; \mathbf{r}) - n_0\} + \dots \quad (4.8)$$

où  $n_{jel}^1(n_0, X; n_i, Z, T; \mathbf{r})$  est la densité électronique calculée avec le système de charge de l'ordre 1. Dans la suite nous noterons cette densité par  $n(\mathbf{r})$ .

Nous faisons l'hypothèse que le système est globalement neutre dès l'ordre 1. Ceci constitue en quelque sorte la fermeture du modèle :

$$Z - \int d^3r \{n(r) - n_0\theta(r - R)\} = 0 \quad (4.9)$$

En utilisant l'Eq. 4.9 dans l'Eq. 4.8, il vient immédiatement que :

$$\frac{4\pi}{3}R^3 = \frac{1}{n_i} \Rightarrow R = R_{WS}^{n_i} \equiv \left(\frac{3}{4\pi n_i}\right)^{1/3} \quad (4.10)$$

Afin de trouver l'équilibre thermodynamique, Nous cherchons à minimiser  $F\{n_0, X; n_i, Z, T\}$  par rapport à  $X$  et  $n_0$ . Ainsi, utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange, nous devons minimiser la fonctionnelle  $\Omega$ , définie comme suit, par rapport à ses dépendances en  $X$  et  $n_0$  :

---


$$\Omega\{n_0, X; n_i, Z, T\} \equiv F\{n_0, X; n_i, Z, T\} - \gamma \left( Z - \int d^3r \{n(r) - n_0\theta(r - R_{WS}^{n_i})\} \right) \quad (4.11)$$


---

## 4.2 Calcul de l'énergie libre, minimisation

Nous faisons le choix de calculer l'énergie libre *via* une théorie de type DFT. Le jeu de variables interne au calcul électronique se résume alors à la densité électronique  $n(\mathbf{r})$  ou bien encore au potentiel d'essai  $v(\mathbf{r})$ . C'est cette dernière option que nous choisissons. La densité ainsi que toutes les valeurs moyennes d'Observables sont alors à considérer comme fonctionnelles de  $(v(\mathbf{r}), n_0)$ . L'expression précise de la densité sera donnée plus tard, en fonction du formalisme utilisé (Thomas-Fermi, quantique non-relativiste ou quantique relativiste). Afin d'alléger les notations, nous omettrons dans la suite d'explicitier les dépendances en  $(v(\mathbf{r}), n_0)$  de la densité  $n\{v(\mathbf{r}), n_0\}(\mathbf{r}')$ . Il est néanmoins important de les garder à l'esprit.

La fonctionnelle  $\Omega$  peut être réécrite comme suit :

$$\Omega\{n_0, v(\mathbf{r}); n_i, Z, T\} = F_0(n_0; n_i, T) + \Delta F_1\{n_0, v(\mathbf{r}); n_i, Z, T\} - \gamma \left( Z - \int d^3r' \{n(\mathbf{r}') - n_0\theta(r' - R_{WS}^{n_i})\} \right) \quad (4.12)$$

L'énergie libre  $\Delta F_1$  peut être, elle-même, décomposée à la façon du formalisme Kohn-Sham. Nous séparons un terme cinétique-entropique de particules indépendantes  $\Delta F_1^0$ , un terme direct d'interaction électrostatique  $\Delta F_1^{el}$  et un terme d'échange-corrélation  $\Delta F_1^{xc}$  :

$$\Delta F_1 \{n_0, v(\mathbf{r}); n_i, Z, T\} = \Delta F_1^0 \{n_0, v(\mathbf{r}); Z, T\} + \Delta F_1^{el} \{n_0, v(\mathbf{r}); n_i, Z, T\} + \Delta F_1^{xc} \{n_0, v(\mathbf{r}); Z, T\} \quad (4.13)$$

Notre but est de minimiser explicitement  $\Omega$  par rapport à  $n_0$  et  $v(\mathbf{r})$ , c'est-à-dire de chercher  $n_0$  et  $v(\mathbf{r})$  tels que :

$$\frac{\delta \Omega \{n_0, v(\mathbf{r}); n_i, Z, T\}}{\delta v(\mathbf{r})} = \frac{\delta \Delta F_1 \{n_0, v(\mathbf{r}); n_i, Z, T\}}{\delta v(\mathbf{r})} + \gamma \int d^3 r' \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} = 0 \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Omega \{n_0, v(\mathbf{r}); n_i, Z, T\}}{\delta n_0} &= \frac{\delta F_0(n_0; n_i, T)}{\delta n_0} + \frac{\delta \Delta F_1 \{n_0, v(\mathbf{r}); n_i, Z, T\}}{\delta n_0} \\ &\quad + \gamma \frac{\delta}{\delta n_0} \int d^3 r' \{n(\mathbf{r}') - n_0 \theta(r' - R_{WS}^{n_i})\} \end{aligned} \quad (4.15a)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\delta F_0(n_0; n_i, T)}{\delta n_0} + \frac{\delta \Delta F_1 \{n_0, v(\mathbf{r}); n_i, Z, T\}}{\delta n_0} \\ &\quad + \gamma \frac{\delta}{\delta n_0} \left( \int d^3 r' \{n(\mathbf{r}') - n_0\} + \int d^3 r' \{n_0 (1 - \theta(r' - R_{WS}^{n_i}))\} \right) \end{aligned} \quad (4.15b)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\delta F_0(n_0; n_i, T)}{\delta n_0} + \frac{\delta \Delta F_1 \{n_0, v(\mathbf{r}); n_i, Z, T\}}{\delta n_0} \\ &\quad + \gamma \frac{\delta}{\delta n_0} \left( \int d^3 r' \{n(\mathbf{r}') - n_0\} + \frac{n_0}{n_i} \right) \end{aligned} \quad (4.15c)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\delta F_0(n_0; n_i, T)}{\delta n_0} + \frac{\delta \Delta F_1 \{n_0, v(\mathbf{r}); n_i, Z, T\}}{\delta n_0} \\ &\quad + \gamma \int d^3 r' \left\{ \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n_0} - 1 \right\} + \frac{\gamma}{n_i} = 0 \end{aligned} \quad (4.15d)$$

Appliquons-nous à présent à donner l'expression de chacun des termes utiles à la résolution du système des Eqs 4.14 et 4.15d.

### 4.2.1 Terme d'ordre 0

Le système de charges correspondant à l'ordre 0 est un gaz d'électrons homogène neutralisé par un fond continu ionique. Nous faisons l'hypothèse que ce gaz est non-relativiste. L'utilisation ultérieure d'une équation d'onde relativiste ne visera qu'à traiter certains aspects relativistes propres aux états liés (notamment le couplage spin-orbite). Nous négligerons certains effets relativistes qui concernent proprement les électrons libres (notamment la production de paires ou les effets du retard des photons).

La densité du système à l'ordre 0 peut être écrite :

---


$$n_0 = 2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} f_{n_0}^F(E_k) = \frac{m^{3/2}}{2\pi^2} (2k_B T)^{3/2} I_{1/2} \left( \frac{\mu_{n_0}}{k_B T} \right) \quad (4.16)$$


---

où le facteur 2 correspond à la dégénérescence de spin.  $I_{1/2}$  est l'intégrale de Fermi d'ordre 1/2. Cette expression constitue en fait la définition implicite du potentiel chimique  $\mu_{n_0}$ .

La partie cinétique-entropique de l'énergie libre est donnée par l'Eq. 9.13 page 148 (énergie libre d'un gaz parfait d'électron). Nous choisissons de considérer le calcul de l'énergie libre dans le cadre de la LDA. La partie d'échange-corrélation est donnée par une fonction  $f_{xc}(n)$ .

$$\frac{\delta F_0(n_0; n_i, T)}{\delta n_0} = \frac{1}{n_i} \frac{\delta}{\delta n_0} (f_0^0(n_0, T) + f_0^{xc}(n_0)) \quad (4.17a)$$

$$= \frac{1}{n_i} \frac{\delta}{\delta n_0} \left( n_0 \mu_{n_0} - \frac{2}{3} \frac{m^{3/2}}{4\pi^2} (2k_B T)^{5/2} I_{3/2} \left( \frac{\mu_{n_0}}{k_B T} \right) + f_{xc}(n_0) \right) \quad (4.17b)$$

$$= \frac{1}{n_i} \left( \mu_{n_0} + n_0 \frac{\partial \mu_{n_0}}{\partial n_0} - \frac{2}{3} \frac{m^{3/2}}{4\pi^2} (2k_B T)^{5/2} \frac{3}{2k_B T} I_{1/2} \left( \frac{\mu_{n_0}}{k_B T} \right) \frac{\partial \mu_{n_0}}{\partial n_0} + \left. \frac{\partial f_{xc}(n)}{\partial n} \right|_{n_0} \right) \quad (4.17c)$$

$$= \frac{1}{n_i} \left( \mu_{n_0} + n_0 \frac{\partial \mu_{n_0}}{\partial n_0} - n_0 \frac{\partial \mu_{n_0}}{\partial n_0} + \left. \frac{\partial f_{xc}(n)}{\partial n} \right|_{n_0} \right) \quad (4.17d)$$

---


$$\frac{\delta F_0(n_0; n_i, T)}{\delta n_0} = \frac{1}{n_i} (\mu_{n_0} + v_{xc}(n_0)) \quad (4.17e)$$


---

où  $I_{3/2}$  désigne l'intégrale de Fermi d'ordre 3/2, et où nous avons défini :

$$v_{xc}(n) \equiv \frac{\partial f_{xc}(n)}{\partial n} \quad (4.18)$$

## 4.2.2 Terme d'ordre 1 électrostatique

Le terme d'interaction électrostatique peut être calculé comme fonctionnelle de la densité (dont on rappelle la dépendance explicite en  $n_0, v(\mathbf{r})$ ), indépendamment du choix du formalisme utilisé dans le calcul de cette dernière :

$$\Delta F_1^{el} \{n_0, v(\mathbf{r}); n_i, Z, T\} = \int d^3 r' \left\{ (n(\mathbf{r}') - n_0 \theta(r' - R_{WS}^{n_i})) \left( -\frac{Z}{r'} + \frac{1}{2} \int d^3 r'' \left\{ \frac{n(\mathbf{r}'') - n_0 \theta(r'' - R_{WS}^{n_i})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} \right\} \right) \right\} \quad (4.19)$$

Procédons alors au calcul des dérivées fonctionnelles utiles pour la minimisation :

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Delta F_1^{el}}{\delta v(\mathbf{r})} &= \int d^3 r' \left\{ \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r}')} \int d^3 r'' \left\{ -\frac{Z}{r''} (n(\mathbf{r}'') - n_0 \theta(r'' - R_{WS}^{n_i})) \right\} \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right\} \\ &+ \frac{1}{2} \int d^3 r' \left\{ \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r}')} \int d^3 r'' d^3 r''' \left\{ \frac{(n(\mathbf{r}'') - n_0 \theta(r'' - R_{WS}^{n_i})) (n(\mathbf{r}''') - n_0 \theta(r''' - R_{WS}^{n_i}))}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'''|} \right\} \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right\} \end{aligned} \quad (4.20a)$$

$$= - \int d^3 r' \left\{ \left( \frac{Z}{r'} - \int d^3 r'' \left\{ \frac{n(\mathbf{r}'') - n_0 \theta(r'' - R_{WS}^{n_i})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} \right\} \right) \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right\} \quad (4.20b)$$

$$\frac{\delta \Delta F_1^{el}}{\delta v(\mathbf{r})} = - \int d^3 r' \left\{ v_{el}(\mathbf{r}') \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right\} \quad (4.20c)$$

où nous avons défini :

$$v_{el}(\mathbf{r}) \equiv \frac{Z e^2}{r} - e^2 \int d^3 r' \left\{ \frac{n(\mathbf{r}') - n_0 \theta(r' - R_{WS}^{n_i})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right\} \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Delta F_1^{el}}{\delta n_0} &= \int d^3 r' \left\{ \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r}')} \int d^3 r'' \left\{ -\frac{Z}{r''} (n(\mathbf{r}'') - n_0 \theta(r'' - R_{WS}^{n_i})) \right\} \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n_0} \right\} \\ &+ \frac{1}{2} \int d^3 r' \left\{ \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r}')} \int d^3 r'' d^3 r''' \left\{ \frac{(n(\mathbf{r}'') - n_0 \theta(r'' - R_{WS}^{n_i})) (n(\mathbf{r}''') - n_0 \theta(r''' - R_{WS}^{n_i}))}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'''} \right\} \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n_0} \right\} \\ &+ \frac{\delta}{\delta n_0} \int d^3 r'' \left\{ -\frac{Z}{r''} (n(\mathbf{r}'') - n_0 \theta(r'' - R_{WS}^{n_i})) \right\} \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\delta}{\delta n_0} \int d^3 r'' d^3 r''' \left\{ \frac{(n(\mathbf{r}'') - n_0 \theta(r'' - R_{WS}^{n_i})) (n(\mathbf{r}''') - n_0 \theta(r''' - R_{WS}^{n_i}))}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'''} \right\} \end{aligned} \quad (4.22a)$$

$$\frac{\delta \Delta F_1^{el}}{\delta n_0} = - \int d^3 r' \left\{ v_{el}(\mathbf{r}') \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n_0} \right\} + \int d^3 r' \left\{ \theta(r' - R_{WS}^{n_i}) v_{el}(\mathbf{r}') \right\} \quad (4.22b)$$

### 4.2.3 Terme d'ordre 1 d'échange-corrélation

Dans le cadre de la LDA, le terme d'échange-corrélation d'ordre 1 s'exprime de manière très simple par :

$$\Delta F_1^{xc} \{n_0, v(\mathbf{r}); Z, T\} = \int d^3 r' \left\{ f_{xc}(n(\mathbf{r}')) - f_{xc}(n_0) \right\} \quad (4.23)$$

Les dérivées fonctionnelles qui interviennent dans la procédure de minimisation sont alors :

$$\frac{\delta \Delta F_1^{xc}}{\delta v(\mathbf{r})} = \int d^3 r' \left\{ \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r}')} \int d^3 r'' \left\{ f_{xc}(n(\mathbf{r}'')) - f_{xc}(n_0) \right\} \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right\} \quad (4.24a)$$

$$= \int d^3 r' \left\{ \frac{\partial f_{xc}(n)}{\partial n} \Big|_{n(\mathbf{r}')} \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right\} \quad (4.24b)$$

$$\frac{\delta \Delta F_1^{xc}}{\delta v(\mathbf{r})} = \int d^3 r' \left\{ v_{xc}(n(\mathbf{r}')) \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right\} \quad (4.24c)$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Delta F_1^{xc}}{\delta n_0} &= \int d^3 r' \left\{ \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r}')} \int d^3 r'' \{ f_{xc}(n(\mathbf{r}'')) - f_{xc}(n_0) \} \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n_0} \right\} \\ &\quad + \frac{\delta}{\delta n_0} \int d^3 r'' \{ f_{xc}(n(\mathbf{r}'')) - f_{xc}(n_0) \} \end{aligned} \quad (4.25a)$$

$$= \int d^3 r' \left\{ \frac{\partial f_{xc}(n)}{\partial n} \Big|_{n(\mathbf{r}')} \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n_0} - \frac{\partial f_{xc}(n)}{\partial n} \Big|_{n_0} \right\} \quad (4.25b)$$

---


$$\frac{\delta \Delta F_1^{xc}}{\delta n_0} = \int d^3 r' \left\{ v_{xc}(n(\mathbf{r}')) \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n_0} - v_{xc}(n_0) \right\} \quad (4.25c)$$


---

Il s'agit à présent de calculer le terme cinétique-entropique et ses dérivées fonctionnelles.

#### 4.2.4 Terme d'ordre 1 cinétique-entropique : cas TF

Dans le cadre général de l'approximation Thomas-Fermi (cf. Ref. [36]), on considère un gaz localement parfait. La densité devient alors une fonctionnelle locale (c'est-à-dire une fonction) du potentiel d'essai  $v(\mathbf{r})$  :

$$\begin{aligned} n \{v(\mathbf{r}), n_0\}(\mathbf{r}') &= n(v(\mathbf{r}'), n_0) = 2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} f_{n_0}^F(E_k - v(\mathbf{r}')) \\ &= \frac{m^{3/2}}{2\pi^2} (2k_B T)^{3/2} I_{1/2} \left( \frac{\mu_{n_0} + v(\mathbf{r}')}{k_B T} \right) \end{aligned} \quad (4.26)$$

Le terme cinétique-entropique peut être écrit comme suit :

$$\begin{aligned} \Delta F_1^0 \{n_0, v(\mathbf{r}); Z, T\} &= \int d^3 r 2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \left\{ f_{n_0}^F(E_k - v(\mathbf{r})) E_k - T S_{n_0}(E_k - v(\mathbf{r})) \right. \\ &\quad \left. - f_{n_0}^F(E_k) E_k + T S_{n_0}(E_k) \right\} \end{aligned} \quad (4.27)$$

où  $S_{n_0}(E)$  désigne la contribution à l'entropie pour l'énergie  $E$  (cf. Eq. 9.11 page 148). Dans la suite, nous omettrons d'expliciter les dépendances de  $\Delta F_1^0$  afin de raccourcir les notations.

$$\frac{\delta \Delta F_1^0}{\delta v(\mathbf{r})} = \frac{\delta}{\delta v(\mathbf{r})} \int d^3 r 2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \left\{ f_{n_0}^F(E_k - v(\mathbf{r}')) E_k - T S_{n_0}(E_k - v(\mathbf{r}')) - f_{n_0}^F(E_k) E_k + T S_{n_0}(E_k) \right\} \quad (4.28a)$$

Le fait que la dépendance soit locale dans la théorie Thomas-Fermi ramène la dérivée fonctionnelle à une simple dérivée de fonction (cf. Eq. 9.9 page 148)

$$= 2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \left\{ \frac{\partial f_{n_0}^F(E_k - v)}{\partial v} \Big|_{v(\mathbf{r})} E_k - T \frac{\partial S_{n_0}(E_k - v)}{\partial v} \Big|_{v(\mathbf{r})} \right\} \quad (4.28b)$$



Nous faisons usage de la forme de la dérivée de l'entropie par rapport à l'énergie (Eq. 9.15 page 148) et obtenons :

$$=2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ (E_k - E_k + \mu_{n_0} + v(\mathbf{r})) \frac{\partial f_{n_0}^F(E_k - v)}{\partial v} \Big|_{v(\mathbf{r})} \right\} \quad (4.28c)$$

En utilisant la forme de la dérivée de la distribution de Fermi-Dirac par rapport à l'énergie (Eq. 9.14 page 148), nous arrivons à :

$$=(\mu_{n_0} + v(\mathbf{r}))2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ \frac{\partial f_{n_0}^F(E_k - v)}{\partial v} \Big|_{v(\mathbf{r})} \right\} \quad (4.28d)$$

$$=(\mu_{n_0} + v(\mathbf{r})) \frac{\partial n(v, n_0)}{\partial v} \Big|_{v(\mathbf{r})} \quad (4.28e)$$

Malgré le fait que la dépendance soit locale dans la théorie Thomas-Fermi, nous revenons aux notations fonctionnelles :

---


$$\frac{\delta \Delta F_1^0}{\delta v(\mathbf{r})} = \int d^3r' \left\{ (\mu_{n_0} + v(\mathbf{r}')) \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right\} \quad (4.28f)$$


---

$$\frac{\delta \Delta F_1^0}{\delta n_0} = \frac{\delta}{\delta n_0} \int d^3r' 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ f_{n_0}^F(E_k - v(\mathbf{r}')) E_k - T S_{n_0}(E_k - v(\mathbf{r}')) - f_{n_0}^F(E_k) E_k + T S_{n_0}(E_k) \right\} \quad (4.29a)$$

$$= \int d^3r' 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ \frac{\partial f_{n_0}^F(E_k - v(\mathbf{r}'))}{\partial \mu_{n_0}} E_k - T \frac{\partial S_{n_0}(E_k - v(\mathbf{r}'))}{\partial \mu_{n_0}} - \frac{\partial f_{n_0}^F(E_k)}{\partial \mu_{n_0}} E_k + T \frac{\partial S_{n_0}(E_k)}{\partial \mu_{n_0}} \right\} \frac{\delta \mu_{n_0}}{\delta n_0} \quad (4.29b)$$

$$= \int d^3r' 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ (E_k - E_k + \mu_{n_0} + v(\mathbf{r}')) \frac{\partial f_{n_0}^F(E_k - v(\mathbf{r}'))}{\partial \mu_{n_0}} - (E_k - E_k + \mu_{n_0}) \frac{\partial f_{n_0}^F(E_k)}{\partial \mu_{n_0}} \right\} \frac{\delta \mu_{n_0}}{\delta n_0} \quad (4.29c)$$

$$= \int d^3r' \left\{ v(\mathbf{r}') 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ \frac{\delta f_{n_0}^F(E_k - v(\mathbf{r}'))}{\delta n_0} \right\} \right\} + \mu_{n_0} \int d^3r' 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ \frac{\delta f_{n_0}^F(E_k - v(\mathbf{r}'))}{\delta n_0} - \frac{\delta f_{n_0}^F(E_k)}{\delta n_0} \right\} \quad (4.29d)$$

---


$$\frac{\delta \Delta F_1^0}{\delta n_0} = \int d^3r' \left\{ v(\mathbf{r}') \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n_0} \right\} + \mu_{n_0} \int d^3r' \left\{ \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n_0} - 1 \right\} \quad (4.29e)$$


---

où nous avons utilisé des transformations similaires à celles du calcul précédent.

### 4.2.5 Terme d'ordre 1 cinétique-entropique : cas quantiques

Considérons le hamiltonien effectif à 1-corps  $\tilde{H} \{v(\mathbf{r})\}$  des électrons indépendants soumis au potentiel d'essai  $v(\mathbf{r})$ . Dans le cas quantique non-relativiste, ce hamiltonien est celui de Schrödinger :  $\tilde{H} \{v(\mathbf{r})\} = \tilde{H}_S \{v(\mathbf{r})\}$  tel que défini par l'Eq. 2.14 page 19 . Dans le cas quantique relativiste, il s'agit de celui de Dirac :  $\tilde{H} \{v(\mathbf{r})\} = \tilde{H}_D \{v(\mathbf{r})\}$  tel que défini par l'Eq. 2.74 page 25. Quant aux hamiltoniens en potentiel nul, à 1-corps :  $\tilde{H}_S^0$  (cf. Eq. 2.16 page 19) et  $\tilde{H}_D^0$  (cf. Eq. 2.79 page 26), nous les regrouperons sous la notation  $\tilde{H}^0$ . Nous avons toujours la relation évidente :

$$\tilde{H} = \tilde{H}_0 - \tilde{V} \quad (4.30)$$

Soit la base  $\{ \{ |\varphi_s \{v(\mathbf{r})\} \rangle \}, \{ |\varphi_{\mathbf{k}} \{v(\mathbf{r})\} \rangle \} \}$  des vecteurs propres de  $\tilde{H} \{v(\mathbf{r})\}$ . Les états  $\{ |\varphi_s \{v(\mathbf{r})\} \rangle \}$  sont associés aux valeurs propres  $E_s$  et constituent la partie discrète de la base. Les états  $\{ |\varphi_{\mathbf{k}} \{v(\mathbf{r})\} \rangle \}$  sont associés aux valeurs propres  $E_{\mathbf{k}}$  et en constituent la partie continue. Les états d'ondes planes correspondant sont notés  $\{ |\varphi_{\mathbf{k}}^{free} \rangle \}$ . Dans le cas quantique non-relativiste, la représentation  $|\mathbf{r}\rangle : \varphi(\mathbf{r})$  est une fonction d'onde et  $\varphi^c(\mathbf{r}) = \varphi^*(\mathbf{r})$  est sa conjuguée complexe. Dans le cas quantique relativiste  $\varphi(\mathbf{r})$  est un bispineur et  $\varphi^c(\mathbf{r}) = \varphi^\dagger(\mathbf{r})$  est son conjugué hermitique.

Afin de ne pas trop allourdir les notations dans le cas quantique relativiste, l'indicage en spin des états du continuum  $\varphi_{\mathbf{k}}$  est caché et les intégrales sur le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  sous-entendent la somme sur le spin.  $g_{spin}$  désigne l'éventuelle dégénérescence de spin. Dans le cas non-relativiste nous avons :  $g_{spin} = 2$ , dans le cas relativiste :  $g_{spin} = 1$ .

La densité du système de particules indépendantes s'écrit :

$$n \{v(\mathbf{r}), n_0\}(\mathbf{r}') = g_{spin} \sum_s f_{n_0}^F(E_s \{v(\mathbf{r}), n_0\}) |\varphi_s \{v(\mathbf{r})\}(\mathbf{r}')|^2 + g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} f_{n_0}^F(E_{\mathbf{k}}) |\varphi_{\mathbf{k}} \{v(\mathbf{r})\}(\mathbf{r}')|^2 \quad (4.31)$$

$$n_0 = g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} f_{n_0}^F(E_{\mathbf{k}}) |\varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r})|^2 = g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} f_{n_0}^F(E_{\mathbf{k}}) \quad (4.32)$$

Le terme cinétique-entropique du système de particules indépendantes est, quant à lui :

$$\begin{aligned} \Delta F_1^0 \{n_0, v(\mathbf{r}); Z, T\} &= g_{spin} \sum_s f_{n_0}^F(E_s) \int d^3r \{ \varphi_s^c(\mathbf{r}) H^0 \varphi_s(\mathbf{r}) - T S_{n_0}(E_s) |\varphi_s(\mathbf{r})|^2 \} \\ &\quad + g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \int d^3r \{ f_{n_0}^F(E_{\mathbf{k}}) \varphi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) H^0 \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - T S_{n_0}(E_{\mathbf{k}}) |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \\ &\quad - f_{n_0}^F(E_{\mathbf{k}}) \varphi_{\mathbf{k}}^{free c}(\mathbf{r}) H^0 \varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r}) + T S_{n_0}(E_{\mathbf{k}}) |\varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r})|^2 \} \end{aligned} \quad (4.33a)$$

$$\begin{aligned} &= g_{spin} \sum_s f_{n_0}^F(E_s) \int d^3r \{ \varphi_s^c(\mathbf{r}) H \varphi_s(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) |\varphi_s(\mathbf{r})|^2 - T S_{n_0}(E_s) |\varphi_s(\mathbf{r})|^2 \} \\ &\quad + g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \int d^3r \{ f_{n_0}^F(E_{\mathbf{k}}) \varphi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) H \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \\ &\quad - T S_{n_0}(E_{\mathbf{k}}) |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 - f_{n_0}^F(E_{\mathbf{k}}) \varphi_{\mathbf{k}}^{free c}(\mathbf{r}) H^0 \varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r}) + T S_{n_0}(E_{\mathbf{k}}) |\varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r})|^2 \} \end{aligned} \quad (4.33b)$$

$$\begin{aligned} &= g_{spin} \sum_s (f_{n_0}^F(E_s) E_s - T S_{n_0}(E_s)) + \int d^3r \{ n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \} \\ &\quad + g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \int d^3r \{ (f_{n_0}^F(E_{\mathbf{k}}) E_{\mathbf{k}} - T S_{n_0}(E_{\mathbf{k}})) (|\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 - |\varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r})|^2) \} \end{aligned} \quad (4.33c)$$

Nous définissons  $C_{\mathbf{k}} \equiv \int d^3r \left\{ |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 - |\varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r})|^2 \right\}$

$$\begin{aligned} \Delta F_1^0 \{n_0, v(\mathbf{r}); Z, T\} = & g_{spin} \sum_s (f_{n_0}^F(E_s) E_s - T S_{n_0}(E_s)) \\ & + g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ (f_{n_0}^F(E_k) E_k - T S_{n_0}(E_k)) C_{\mathbf{k}} \right\} + \int d^3r \{n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})\} \end{aligned} \quad (4.33d)$$

Dans la suite, nous omettrons d'expliciter les dépendances de  $\Delta F_1^0$  afin de raccourcir les notations.

Calculons à présent les dérivées fonctionnelles utiles à la procédure de minimisation :

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Delta F_1^0}{\delta v(\mathbf{r})} = & \frac{\delta}{\delta v(\mathbf{r})} \left( g_{spin} \sum_s (f_{n_0}^F(E_s) E_s - T S_{n_0}(E_s)) + g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ (f_{n_0}^F(E_k) E_k - T S_{n_0}(E_k)) C_{\mathbf{k}} \right\} \right. \\ & \left. + \int d^3r' \{n(\mathbf{r}')v(\mathbf{r}')\} \right) \end{aligned} \quad (4.34a)$$

$$\begin{aligned} = & \frac{\delta}{\delta v(\mathbf{r})} \left( g_{spin} \sum_s (f_{n_0}^F(E_s) E_s - T S_{n_0}(E_s)) + g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ (f_{n_0}^F(E_k) E_k - T S_{n_0}(E_k)) C_{\mathbf{k}} \right\} \right) \\ & + n(\mathbf{r}) + \int d^3r' \left\{ \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} v(\mathbf{r}') \right\} \end{aligned} \quad (4.34b)$$

En utilisant l'Eq. 9.71 page 155 on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Delta F_1^0}{\delta v(\mathbf{r})} = & n(\mathbf{r}) + \int d^3r' \left\{ \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} v(\mathbf{r}') \right\} + g_{spin} \sum_s \frac{\partial}{\partial E} (f_{n_0}^F(E) E - T S_{n_0}(E)) \Big|_{E_s} \frac{\delta E_s}{\delta v(\mathbf{r})} \\ & - g_{spin} \int_0^\infty \frac{dk}{(2\pi)^3} \left\{ k^2 \frac{\partial}{\partial E} (f_{n_0}^F(E) E - T S_{n_0}(E)) \Big|_{E_k} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta_{\mathbf{k}} d\phi_{\mathbf{k}} \sin \theta_{\mathbf{k}} |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \right\} \end{aligned} \quad (4.34c)$$

En utilisant l'Eq. 9.15 page 148 :

$$\begin{aligned} = & n(\mathbf{r}) + \int d^3r' \left\{ \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} v(\mathbf{r}') \right\} + g_{spin} \sum_s \left( f_{n_0}^F(E_s) + (E_s - E_s + \mu_{n_0}) \frac{\partial f_{n_0}^F(E)}{\partial E} \Big|_{E_s} \right) \frac{\delta E_s}{\delta v(\mathbf{r})} \\ & - g_{spin} \int_0^\infty \frac{dk}{(2\pi)^3} \left\{ k^2 \left( f_{n_0}^F(E_k) + (E_k - E_k + \mu_{n_0}) \frac{\partial f_{n_0}^F(E)}{\partial E} \Big|_{E_k} \right) \right. \\ & \left. \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta_{\mathbf{k}} d\phi_{\mathbf{k}} \sin \theta_{\mathbf{k}} |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \right\} \end{aligned} \quad (4.34d)$$

$$\begin{aligned} = & n(\mathbf{r}) + \int d^3r' \left\{ \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} v(\mathbf{r}') \right\} + g_{spin} \sum_s f_{n_0}^F(E_s) \frac{\delta E_s}{\delta v(\mathbf{r})} - g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} f_{n_0}^F(E_k) |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \\ & + \mu_{n_0} g_{spin} \sum_s \frac{\partial f_{n_0}^F(E)}{\partial E} \Big|_{E_s} \frac{\delta E_s}{\delta v(\mathbf{r})} - \mu_{n_0} g_{spin} \int_0^\infty \frac{dk}{(2\pi)^3} \left\{ k^2 \frac{\partial f_{n_0}^F(E)}{\partial E} \Big|_{E_k} \right. \\ & \left. \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta_{\mathbf{k}} d\phi_{\mathbf{k}} \sin \theta_{\mathbf{k}} |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \right\} \end{aligned} \quad (4.34e)$$

Enfin, nous utilisons l'Eq. 9.71 page 155 à nouveau, ainsi que l'Eq. 9.65 page 154, pour obtenir :

$$\begin{aligned}
&= n(\mathbf{r}) + \int d^3r' \left\{ \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} v(\mathbf{r}') \right\} - g_{spin} \sum_s f_{n_0}^F(E_s) |\varphi_s(\mathbf{r})|^2 - g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} f_{n_0}^F(E_k) |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \\
&\quad + \mu_{n_0} \frac{\delta}{\delta v(\mathbf{r})} g_{spin} \sum_s f_{n_0}^F(E_s) - \mu_{n_0} \frac{\delta}{\delta v(\mathbf{r})} g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ f_{n_0}^F(E_k) C_{\mathbf{k}} \right\} \quad (4.34f)
\end{aligned}$$

$$= n(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r}) + \int d^3r' \left\{ \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} v(\mathbf{r}') \right\} + \mu_{n_0} \frac{\delta}{\delta v(\mathbf{r})} \int d^3r \{ n(\mathbf{r}) - n_0 \} \quad (4.34g)$$

---


$$\frac{\delta \Delta F_1^0}{\delta v(\mathbf{r})} = \int d^3r' \left\{ (\mu_{n_0} + v(\mathbf{r}')) \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right\} \quad (4.34h)$$


---

Il nous faut ici insister sur l'identité formelle de l'Eq. 4.34h avec son équivalent dans le cas Thomas-Fermi : l'Eq. 4.28f page 56.

$$\begin{aligned}
\frac{\delta \Delta F_1^0}{\delta n_0} &= \frac{\delta}{\delta n_0} \left( g_{spin} \sum_s (f_{n_0}^F(E_s) E_s - T S_{n_0}(E_s)) + g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ (f_{n_0}^F(E_k) E_k - T S_{n_0}(E_k)) C_{\mathbf{k}} \right\} \right. \\
&\quad \left. + \int d^3r' \{ n(\mathbf{r}') v(\mathbf{r}') \} \right) \quad (4.35a)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\delta}{\delta n_0} \left( g_{spin} \sum_s \frac{\partial}{\partial \mu_{n_0}} (f_{n_0}^F(E_s) E_s - T S_{n_0}(E_s)) \frac{\delta \mu_{n_0}}{\delta n_0} \right. \\
&\quad \left. + g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ \frac{\partial}{\partial \mu_{n_0}} (f_{n_0}^F(E_k) E_k - T S_{n_0}(E_k)) \frac{\delta \mu_{n_0}}{\delta n_0} C_{\mathbf{k}} \right\} + \int d^3r' \{ n(\mathbf{r}') v(\mathbf{r}') \} \right) \quad (4.35b)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int d^3r' \left\{ \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n_0} v(\mathbf{r}') \right\} + g_{spin} \sum_s (E_s - E_s + \mu_{n_0}) \frac{\partial f_{n_0}^F(E)}{\partial \mu_{n_0}} \Big|_{E_s} \frac{\delta \mu_{n_0}}{\delta n_0} \\
&\quad - g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ (E_k - E_k + \mu_{n_0}) \frac{\partial f_{n_0}^F(E)}{\partial \mu_{n_0}} \Big|_{E_k} \frac{\delta \mu_{n_0}}{\delta n_0} C_{\mathbf{k}} \right\} \quad (4.35c)
\end{aligned}$$

$$= \int d^3r' \left\{ v(\mathbf{r}') \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n_0} \right\} + \mu_{n_0} \frac{\delta}{\delta n_0} \int d^3r' \{ n(\mathbf{r}') - n_0 \} \quad (4.35d)$$

---


$$\frac{\delta \Delta F_1^0}{\delta n_0} = \int d^3r' \left\{ v(\mathbf{r}') \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n_0} \right\} + \mu_{n_0} \int d^3r' \left\{ \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n_0} - 1 \right\} \quad (4.35e)$$


---

Encore une fois, il faut remarquer l'identité formelle de l'Eq. 4.35e avec son équivalent dans le cas Thomas-Fermi : l'Eq. 4.29e page 56.

## 4.2.6 État d'équilibre

En utilisant les relations concernant les dérivées fonctionnelles des différentes contributions à l'énergie libre (Eqs. 4.17 à 4.35), nous pouvons réécrire le système des Eqs. 4.14, 4.15 :

$$\frac{\delta\Omega}{\delta v(\mathbf{r})} = 0 = \frac{\delta\Delta F_1^0}{\delta v(\mathbf{r})} + \int d^3r' \left\{ (-v_{el}(\mathbf{r}') + v_{xc}(n(\mathbf{r}')) + \gamma) \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right\} \quad (4.36a)$$

$$= \int d^3r' \left\{ (\mu_{n_0} + v(\mathbf{r}') - v_{el}(\mathbf{r}') + v_{xc}(n(\mathbf{r}')) + \gamma) \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right\} \quad (4.36b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta\Omega}{\delta n_0} = 0 &= \frac{\delta\Delta F_1^0}{\delta n_0} + \frac{\mu_{n_0} + v_{xc}(n_0) + \gamma}{n_i} \\ &+ \int d^3r' \left\{ (-v_{el}(\mathbf{r}') + v_{xc}(n(\mathbf{r}')) \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n_0} + \gamma \left( \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n_0} - 1 \right) \right. \\ &\left. + v_{el}(\mathbf{r}')\theta(r' - R_{WS}^{n_i}) - v_{xc}(n_0) \right\} \end{aligned} \quad (4.37a)$$

$$\begin{aligned} &= \int d^3r' \left\{ (\mu_{n_0} + v(\mathbf{r}') - v_{el}(\mathbf{r}') + v_{xc}(n(\mathbf{r}')) \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n_0} - \mu_{n_0} - v_{xc}(n_0) - \gamma \right\} \\ &+ \int d^3r' \{ v_{el}(\mathbf{r}')\theta(r' - R_{WS}^{n_i}) \} \end{aligned} \quad (4.37b)$$

L'Eq. 4.36b conduit à :

$$\mu_{n_0} + v(\mathbf{r}) - v_{el}(\mathbf{r}) + v_{xc}(n(\mathbf{r})) + \gamma = 0 \quad (4.38)$$

De plus, en convenant de l'absence de charge à l'infini, la condition de neutralité implique les limites suivantes :

$$\begin{aligned} r \rightarrow \infty &\Rightarrow v(\mathbf{r}) \rightarrow 0 \\ &\Rightarrow n(\mathbf{r}) \rightarrow n_0 \\ &\Rightarrow v_{el}(\mathbf{r}) \rightarrow 0 \\ &\Rightarrow v_{xc}(n(\mathbf{r})) \rightarrow v_{xc}(n_0) \end{aligned}$$

Ceci permet de fixer le multiplicateur  $\gamma$ . De fait, l'Eq. 4.38, prise dans la limite  $r \rightarrow \infty$  devient :

$$\gamma = -\mu_{n_0} - v_{xc}(n_0) \quad (4.39)$$

et nous avons alors nécessairement :

---


$$v(\mathbf{r}) = v_{el}(\mathbf{r}) - (v_{xc}(n(\mathbf{r})) - v_{xc}(n_0)) \quad (4.40)$$


---

où nous rappelons les dépendances fonctionnelles en  $v(\mathbf{r}), n_0$  de  $v_{el}(\mathbf{r})$  et  $n(\mathbf{r})$ . La seule minimisation explicite de  $\Omega$  par rapport à  $v(\mathbf{r})$  conduit donc au système d'équations du champ autocohérent.

D'autre part, en considérant l'Eq. 4.38 satisfaite, l'Eq. 4.37b conduit à la condition suivante, que nous désignerons de manière un peu simplifiée sous le nom de "condition variationnelle" :

---


$$\int d^3r' \{ v_{el}(\mathbf{r}')\theta(r' - R_{WS}^{n_i}) \} = 0 \quad (4.41)$$


---

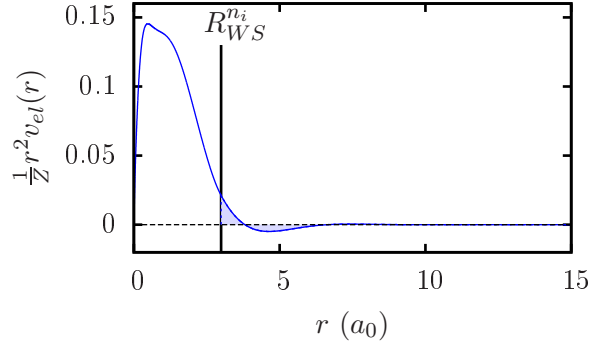


FIG. 4.1 – Vue de l'intégrand du membre de gauche de l'Eq. 4.41 page 60 dans le cas de la solution variationnelle, pour un calcul de l'aluminium à 2 eV, densité du solide ( $\rho_0 = 2.7 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

Cette dernière condition contraint de manière très forte le comportement du potentiel électrostatique en dehors de la sphère de Wigner-Seitz. Tout en admettant l'existence d'un potentiel électrostatique en dehors de cette sphère, la condition variationnelle requière que l'interaction du potentiel avec les ions non-centraux s'annule.

La Fig. 4.1 présente le comportement de l'intégrand du membre de gauche de l'Eq. 4.41 dans le cas de la solution variationnelle, pour un calcul de l'aluminium à 2 eV, à la densité du solide. L'aire colorée en bleu représente l'intégrale et on peut aisément constater la compensation entre les parties situées au-dessus de l'axe horizontal et celles situées en-dessous.

### 4.2.7 Symétrie sphérique du problème

Comme nous ne considérons que l'ordre 1, le problème possède une symétrie sphérique de nature à simplifier largement les calculs. Concernant le calcul de la densité et des différentes grandeurs thermodynamiques, il se ramène au calcul des fonctions d'ondes (ou des composantes) qui sont solutions du problème à potentiel central  $v(r)$ .

#### Densité : cas quantique non-relativiste

Nous avons à résoudre l'équation de Schrödinger radiale :

$$R''_{n_r, \ell}(r) + \left( \frac{2m}{\hbar^2} (E_{n_r, \ell} + v(r)) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) R_{n_r, \ell}(r) = 0 ; E_{n_r, \ell} < 0 \quad (4.42)$$

$$R''_{E, \ell}(r) + \left( \frac{2m}{\hbar^2} (E + v(r)) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) R_{E, \ell}(r) = 0 ; E > 0 \quad (4.43)$$

La densité s'écrit alors :

$$4\pi r^2 (n(r) - n_0) = \sum_{n_r, \ell} 2(2\ell+1) f^F(E_{n_r, \ell}) R_{n_r, \ell}^2(r) + \sum_{\ell} 2(2\ell+1) \int_0^{\infty} dE \left\{ f^F(E) \left( R_{E, \ell}^2(r) - R_{E, \ell}^{free 2}(r) \right) \right\} \quad (4.44)$$

Avec les notations définies dans 2.2 page 19.

### Densité : cas quantique relativiste

Nous avons à résoudre le système de Dirac radial :

$$P'_{n_r, \kappa}(r) + \frac{\kappa}{r} P_{n_r, \kappa}(r) + \frac{1}{\hbar c} (E_{n_r, \kappa} + 2mc^2 + v(r)) Q_{n_r, \kappa}(r) = 0 \quad (4.45)$$

$$Q'_{n_r, \kappa}(r) - \frac{\kappa}{r} Q_{n_r, \kappa}(r) - \frac{1}{\hbar c} (E_{n_r, \kappa} + v(r)) P_{n_r, \kappa}(r) = 0 \quad ; \quad E_{n_r, \ell} < 0 \quad (4.46)$$

$$P'_{E, \kappa}(r) + \frac{\kappa}{r} P_{E, \kappa}(r) + \frac{1}{\hbar c} (E + 2mc^2 + v(r)) Q_{E, \kappa}(r) = 0 \quad (4.47)$$

$$Q'_{E, \kappa}(r) - \frac{\kappa}{r} Q_{E, \kappa}(r) - \frac{1}{\hbar c} (E + v(r)) P_{E, \kappa}(r) = 0 \quad ; \quad E > 0 \quad (4.48)$$

La densité s'écrit alors :

$$\begin{aligned} 4\pi r^2 (n(r) - n_0) &= \sum_{n_r, \kappa} 2|\kappa| f^F(E_{n_r, \kappa}) (P_{n_r, \kappa}^2(r) + Q_{n_r, \kappa}^2(r)) \\ &+ \sum_{\kappa} 2|\kappa| \int_0^\infty dE \left\{ f^F(E) \left( P_{E, \kappa}^2(r) + Q_{E, \kappa}^2(r) - P_{E, \kappa}^{free2}(r) - Q_{E, \kappa}^{free2}(r) \right) \right\} \end{aligned} \quad (4.49)$$

Avec les notations définies dans 2.3 page 25.

### Équation de Poisson

L'équation de Poisson vérifiée par  $v_{el}(r)$  peut être réécrite :

$$\nabla^2 v_{el}(r) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial v_{el}(r)}{\partial r} \right) = \frac{1}{4\pi} (n(r) - n_0 \theta(r - R_{WS}^{n_i})) \quad (4.50)$$

Nous définissons alors le potentiel réduit  $\chi_{el}(r)$  tel que :

$$v_{el}(r) \equiv \frac{Ze^2 \chi_{el}(r)}{r} \quad (4.51)$$

En termes de potentiel réduit, l'équation de Poisson devient :

$$\chi_{el}''(r) = \frac{4\pi}{Z} r (n(r) - n_0 \theta(r - R_{WS}^{n_i})) \quad (4.52)$$

Les conditions limites sont alors :

$$\chi_{el}(0) = 1 \quad (4.53)$$

$$\chi_{el}(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (4.54)$$

$$\chi_{el}'(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (4.55)$$

et les différentes forme de la solution sont :

$$\chi_{el}'(r) = - \int_r^\infty dr' \left\{ \frac{4\pi}{Z} r' (n(r') - n_0 \theta(r' - R_{WS}^{n_i})) \right\} \quad (4.56)$$

$$\begin{aligned} \chi_{el}(r) &= 1 - \int_0^r dr' \left\{ \frac{4\pi}{Z} r'^2 (n(r') - n_0 \theta(r' - R_{WS}^{n_i})) \right\} - r \int_r^\infty dr' \left\{ \frac{4\pi}{Z} r' (n(r') - n_0 \theta(r' - R_{WS}^{n_i})) \right\} \\ & \quad (4.57) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= 1 + r \chi_{el}'(0) + \int_0^r dr' \left\{ \frac{4\pi}{Z} r' (n(r') - n_0 \theta(r' - R_{WS}^{n_i})) \right\} \\ & \quad - \int_0^r dr' \left\{ \frac{4\pi}{Z} r'^2 (n(r') - n_0 \theta(r' - R_{WS}^{n_i})) \right\} \end{aligned} \quad (4.58)$$

### Expression des énergies libre et interne

L'énergie libre a été définie précédemment :

$$\Delta F_1 = \Delta F_1^0 + \Delta F_1^{el} + \Delta F_1^{xc} \quad (4.59)$$

Toujours dans le cadre du développement en grappe dans le jellium, à l'ordre 1, nous pouvons calculer l'énergie interne :

$$\Delta U_1 = \Delta U_1^0 + \Delta U_1^{el} + \Delta U_1^{xc} \quad (4.60)$$

Les contributions électrostatique et d'échange-corrélation s'écrivent comme suit, quel que soit le formalisme du calcul de la densité :

$$\begin{aligned} \Delta F_1^{el} = \Delta U_1^{el} = & \frac{e^2}{2} Z^2 \chi'_{el}(0) - \frac{e^2}{2} \int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r^2 (n(r) - n_0) \frac{Z \chi_{el}(r)}{r} \right\} \\ & - \frac{e^2}{2} \int_0^{R_{WS}^{n_i}} dr \left\{ 4\pi r^2 n_0 \frac{Z \chi_{el}(r)}{r} \right\} \end{aligned} \quad (4.61)$$

$$\Delta F_1^{xc} = \Delta U_1^{xc} = \int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r^2 (f_{xc}(n(r)) - f_{xc}(n_0)) \right\} \quad (4.62)$$

Dans le cas Thomas-Fermi, la contribution cinétique peut être écrite :

$$\Delta F_1^0 = -\frac{2}{3} \Delta U_1^0 + \mu_{n_0} (Z - Z^*) + \int_0^{R_{WS}^{n_i}} dr \left\{ 4\pi r^2 n(r) v(r) \right\} \quad (4.63)$$

$$\Delta U_1^0 = \int_0^{R_{WS}^{n_i}} dr \left\{ 4\pi r^2 \frac{m^{3/2}}{4\pi^2} (2k_B T)^{5/2} \left( I_{3/2} \left( \frac{\mu_{n_0} + v(r)}{k_B T} \right) - I_{3/2} \left( \frac{\mu_{n_0}}{k_B T} \right) \right) \right\} \quad (4.64)$$

Dans les cas quantiques, nous avons fait usage de la règle de somme de Friedel (cf. Eqs 9.90 page 157 et 9.117 page 160) et d'une intégration par partie pour traiter la contribution du continuum au terme cinétique. Ainsi, le terme cinétique peut être écrit, dans le cas quantique non-relativiste :

$$\begin{aligned} \Delta F_1^0 = & \sum_{n_r, \ell} 2(2\ell + 1) (f_{n_0}^F(E_{n_r, \ell}) E_{n_r, \ell} - TS(E_{n_r, \ell})) \\ & + \sum_{\ell} 2(2\ell + 1) \int_0^\infty dp_E \left\{ -f_{n_0}^F(E) (\Delta_{E, \ell} - \Delta_{0, \ell}) \frac{p_E}{\pi} \right\} + \mu_{n_0} (Z - Z^* - N_{bound}) \\ & + \int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r^2 n(r) v(r) \right\} \end{aligned} \quad (4.65)$$

où  $\Delta_{E, \ell}$  désigne le déphasage de la fonction d'onde d'énergie  $E$  et de moment angulaire  $\ell$  et où  $p_E \equiv \sqrt{2mE/\hbar^2}$

$$\begin{aligned} \Delta U_1^0 = & \sum_{n_r, \ell} 2(2\ell + 1) f_{n_0}^F(E_{n_r, \ell}) E_{n_r, \ell} \\ & + \sum_{\ell} 2(2\ell + 1) \int_0^\infty dp_E \left\{ - \left( 1 + \frac{E}{k_B T} (f_{n_0}^F(E) - 1) \right) f_{n_0}^F(E) (\Delta_{E, \ell} - \Delta_{0, \ell}) \frac{p_E}{\pi} \right\} \\ & + \int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r^2 n(r) v(r) \right\} \end{aligned} \quad (4.66)$$



Dans le cas quantique relativiste, nous avons :

$$\begin{aligned} \Delta F_1^0 &= \sum_{n_r, \kappa} 2|\kappa| (f_{n_0}^F(E_{n_r, \kappa}) E_{n_r, \kappa} - TS(E_{n_r, \kappa})) \\ &+ \sum_{\kappa} 2|\kappa| \int_0^\infty dp_E \left\{ -f_{n_0}^F(E) (\Delta_{E, \kappa} - \Delta_{0, \kappa}) \frac{p_E}{\pi} \frac{\hbar^2 c^2}{E + mc^2} \right\} + \mu_{n_0} (Z - Z^* - N_{bound}) \\ &+ \int_0^\infty dr \{ 4\pi r^2 n(r) v(r) \} \end{aligned} \quad (4.67)$$

où  $\Delta_{E, \kappa}$  désigne le déphasage de la fonction d'onde d'énergie  $E$  et de nombre quantique  $\kappa$  et où  $p_E \equiv \sqrt{(E^2 + 2Emc^2)/(\hbar c)^2}$

$$\begin{aligned} \Delta U_1^0 &= \sum_{n_r, \kappa} 2|\kappa| f_{n_0}^F(E_{n_r, \kappa}) E_{n_r, \kappa} \\ &+ \sum_{\kappa} 2|\kappa| \int_0^\infty dp_E \left\{ - \left( 1 + \frac{E}{k_B T} (f_{n_0}^F(E) - 1) \right) f_{n_0}^F(E) (\Delta_{E, \kappa} - \Delta_{0, \kappa}) \frac{p_E}{\pi} \frac{\hbar^2 c^2}{E + mc^2} \right\} \\ &+ \int_0^\infty dr \{ 4\pi r^2 n(r) v(r) \} \end{aligned} \quad (4.68)$$

## 4.2.8 Formule de la pression

La pression est définie, en thermodynamique, comme la grandeur intensive conjuguée au volume. Afin de la calculer, nous devons donc dériver l'énergie libre par rapport à la densité ionique, à l'équilibre, toujours en respectant la neutralité. Ceci revient à dériver la fonctionnelle  $\Omega$  par rapport à sa dépendance explicite de la densité ionique, à l'équilibre (comme montré dans la Ref. [65]) :

$$P = n_i^2 \left. \frac{\delta \Omega}{\delta n_i} \right|_{eq.} \quad (4.69a)$$

$$= n_i^2 \left. \frac{\delta}{\delta n_i} \left( \frac{f_0(n_0, T)}{n_i} + \Delta F_1^{el} - \gamma \left( Z - \int d^3 r' \{ n(\mathbf{r}') - n_0 \theta(r' - R_{WS}^{n_i}) \} \right) \right) \right|_{eq.} \quad (4.69b)$$

$$= n_i^2 \left. \left( -\frac{f_0(n_0, T)}{n_i^2} + \frac{\delta \Delta F_1^{el}}{\delta n_i} - \gamma \int d^3 r' \left\{ n_0 \frac{\delta}{\delta n_i} \theta(r' - R_{WS}^{n_i}) \right\} \right) \right|_{eq.} \quad (4.69c)$$

$$= \left. \left( -f_0(n_0, T) + n_i^2 \frac{\delta \Delta F_1^{el}}{\delta n_i} - \gamma \right) \right|_{eq.} \quad (4.69d)$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Delta F_1^{el}}{\delta n_i} &= - \int d^3 r' \left\{ n_0 \frac{\delta}{\delta n_i} \theta(r' - R_{WS}^{n_i}) \left( -\frac{Z}{r'} + \frac{1}{2} \int d^3 r'' \left\{ \frac{n(\mathbf{r}'') - n_0 \theta(r'' - R_{WS}^{n_i})}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|} \right\} \right) \right\} \\ &- \frac{1}{2} \int d^3 r'' \left\{ n_0 \frac{\delta}{\delta n_i} \theta(r'' - R_{WS}^{n_i}) \int d^3 r' \left\{ \frac{n(\mathbf{r}') - n_0 \theta(r' - R_{WS}^{n_i})}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|} \right\} \right\} \end{aligned} \quad (4.70a)$$

$$= \int d^3 r' \left\{ v_{el}(\mathbf{r}') n_0 \frac{\delta}{\delta n_i} \theta(r' - R_{WS}^{n_i}) \right\} = \frac{n_0}{n_i^2} v_{el}(R_{WS}^{n_i}) \quad (4.70b)$$

En effet :

$$\frac{\delta}{\delta n_i} \int d^3r \{f(r)\theta(r - R_{WS}^{n_i})\} = \frac{\delta R_{WS}^{n_i}}{\delta n_i} \frac{\partial}{\partial R_{WS}^{n_i}} \int_0^{R_{WS}^{n_i}} dr \{4\pi r^2 f(r)\} \quad (4.71a)$$

$$= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \left(-\frac{1}{3}\right) n_i^{-4/3} \cdot 4\pi R_{WS}^{n_i 2} f(R_{WS}^{n_i}) \quad (4.71b)$$

$$= -\frac{1}{4\pi n_i^2 R_{WS}^{n_i 2}} \cdot 4\pi R_{WS}^{n_i 2} f(R_{WS}^{n_i}) = -\frac{f(R_{WS}^{n_i})}{n_i^2} \quad (4.71c)$$

Finalement, nous obtenons la formule suivante :

---


$$P = -f_0(n_0; T) + n_0 (\mu_{n_0} + v_{xc}(n_0) + v_{el}(R_{WS}^{n_i})) \quad (4.72)$$


---

### 4.3 Réinterprétation du modèle de Thomas-Fermi

Considérons à présent le modèle variationnel, dans l'approximation Thomas-Fermi et sans échange-corrélation. Dans la limite  $r \rightarrow \infty$ , le potentiel  $v(r)$  tend vers zéro. Nous pouvons donc développer la densité  $n(r)$  par rapport à  $v(r)/k_B T$ . Au premier ordre, ce développement donne :

$$n(r) = \frac{m^{3/2}}{2\pi^2} (2k_B T)^{3/2} \left( I_{1/2} \left( \frac{\mu_{n_0}}{k_B T} \right) + \frac{v_{el}(r)}{2k_B T} I_{-1/2} \left( \frac{\mu_{n_0}}{k_B T} \right) \right) \quad (4.73a)$$

$$= n_0 + \frac{m^{3/2}}{2\pi^2} \sqrt{2k_B T} I_{-1/2} \left( \frac{\mu_{n_0}}{k_B T} \right) v_{el}(r) \quad (4.73b)$$

L'équation de Poisson est ainsi, dans la limite  $r \rightarrow \infty$  :

$$\chi_{el}''(r) = \frac{4\pi}{Z} r(n(r) - n_0) = \frac{2}{\pi} m^{3/2} \sqrt{2k_B T} I_{-1/2} \left( \frac{\mu_{n_0}}{k_B T} \right) \chi_{el}(r) = k_{TF}^2 \chi_{el}(r) \quad (4.74)$$

où nous avons défini le nombre d'onde de Thomas-Fermi  $k_{TF}$  :

$$k_{TF} \equiv \sqrt{\frac{2}{\pi} m^{3/2} \sqrt{2k_B T} I_{-1/2} \left( \frac{\mu_{n_0}}{k_B T} \right)} \quad (4.75)$$

La solution asymptotique ne divergeant pas à l'infini est alors l'exponentielle décroissante :

$$\chi_{el}(r) = A e^{-k_{TF} r} \quad (4.76)$$

On considère  $r_\infty$  tel que :

$$\chi_{el}(r > r_\infty) = A e^{-k_{TF} r} \quad (4.77)$$

Montrons à présent que  $\chi_{el}(r)$  est monotone et de signe constant dans l'intervalle  $]R_{WS}^{n_i}, r_\infty[$ .

$$(n(r) - n_0) = \frac{m^{3/2}}{2\pi^2} (2k_B T)^{3/2} \left( I_{1/2} \left( \frac{v_{el}(r) + \mu_{n_0}}{k_B T} \right) - I_{1/2} \left( \frac{\mu_{n_0}}{k_B T} \right) \right) \quad (4.78)$$

La fonction  $I_{1/2}$  est strictement croissante, ainsi  $(n(r) - n_0)$  et donc  $\chi_{el}''(r > R_{WS}^{n_i})$  sont du signe de  $v_{el}(r)$ , ou encore de  $\chi_{el}(r)$ . Si  $v_{el}(r) = 0$ , nous avons  $(n(r) - n_0) = \chi_{el}''(r > R_{WS}^{n_i}) = 0$ .

Pour une fonction  $\chi_{el}(r)$  de classe  $C_\infty$  dans l'intervalle  $]R_{WS}^{n_i}, r_\infty]$ , nous pouvons toujours trouver un  $\epsilon > 0$  tel que, pour  $\chi'_{el}(r) \neq 0$ ,  $\chi''_{el}(r) \neq 0$ , on ait :

$$|\chi'_{el}(r)| > \epsilon \left| \frac{1}{2}\chi''_{el}(r) - \frac{\epsilon}{6}\chi'''_{el}(r) + \dots \right| \quad (4.79)$$

$$|\chi''_{el}(r)| > \epsilon \left| \frac{1}{2}\chi'''_{el}(r) - \frac{\epsilon}{6}\chi^{(4)}_{el}(r) + \dots \right| \quad (4.80)$$

Considérant le cas où  $\chi_{el}(r) < 0$  et  $\chi'_{el}(r) > 0$ , nous avons  $\chi''_{el}(r > R_{WS}^{n_i}) < 0$ . En  $r - \epsilon$  nous aurons donc :

$$\chi_{el}(r - \epsilon) = \chi_{el}(r) - \epsilon\chi'_{el}(r) + \frac{\epsilon^2}{2}\chi''_{el}(r) + \dots < \chi_{el}(r) < 0 \quad (4.81)$$

$$\chi'_{el}(r - \epsilon) = \chi'_{el}(r) - \epsilon\chi''_{el}(r) + \frac{\epsilon^2}{2}\chi'''_{el}(r) + \dots > \chi'_{el}(r) > 0 \quad (4.82)$$

or pour  $A < 0$ , nous avons

$$\chi_{el}(r_\infty) = Ae^{-k_{TF}r_\infty} < 0 \quad (4.83)$$

$$\chi'_{el}(r_\infty) = -k_{TF}Ae^{-k_{TF}r_\infty} > 0 \quad (4.84)$$

Un raisonnement par récurrence nous donne donc, après un nombre fini de pas de largeur  $\epsilon$  :

$$A < 0 \Rightarrow \chi_{el}(r > R_{WS}^{n_i}) < 0 ; \chi'_{el}(r > R_{WS}^{n_i}) > 0 \quad (4.85)$$

De manière similaire, un raisonnement sur le cas :  $\chi_{el}(r) > 0$  et  $\chi'_{el}(r) < 0$  permet d'établir :

$$A < 0 \Rightarrow \chi_{el}(r > R_{WS}^{n_i}) > 0 ; \chi'_{el}(r > R_{WS}^{n_i}) < 0 \quad (4.86)$$

Pour  $A = 0$ , nous considérons  $\chi_{el}(r) = 0$  et  $\chi'_{el}(r) = 0$ . Alors  $\chi''_{el}(r) = 0$  et nous obtenons :

$$A = 0 \Rightarrow \chi_{el}(r > R_{WS}^{n_i}) = 0 ; \chi'_{el}(r > R_{WS}^{n_i}) = 0 \quad (4.87)$$

Ainsi, pour les cas à  $A \neq 0$ , l'intégrale intervenant dans la condition variationnelle (Eq. 4.41) est différente de zéro puisque son intégrand est de signe constant :

$$A \neq 0 \Rightarrow \int_{R_{WS}^{n_i}} dr \{4\pi Zr\chi_{el}(r)\} \neq 0 \quad (4.88)$$

La condition variationnelle revient donc à la condition  $A = 0$ , ou encore :

$$\chi_{el}(r > R_{WS}) = 0, \chi'_{el}(r > R_{WS}) = 0 \quad (4.89)$$

Nous retrouvons alors les équations du modèle de Thomas-Fermi en sphère atomique isolée.

Comme nous venons de le montrer, dans l'approximation Thomas-Fermi, le modèle variationnel revient rigoureusement au modèle de Thomas-Fermi tel que décrit par Feynman, Metropolis et Teller dans la Ref. [17]. Une preuve différente est donnée dans la Ref. [64]. Quant à la formule de la pression (Eq. 4.90 page 67) elle devient identique à la formule de la pression du modèle de Thomas-Fermi en sphère atomique isolée :

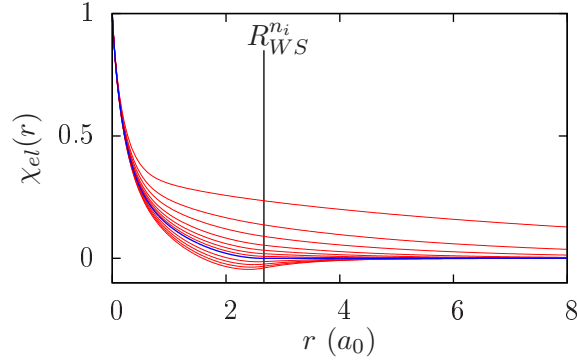


FIG. 4.2 – Illustration du modèle d’atome dans le jellium, dans l’approximation Thomas-Fermi sur le cas du fer à  $40 \text{ eV}$ , densité du solide ( $\rho_0 = 7.874 \text{ g.cm}^{-3}$ ). En rouge sont représentées les solutions d’atome dans le jellium correspondant à différentes valeurs de l’ionisation moyenne  $Z^*$ , en bleu figure la solution variationnelle, qui est identique à la solution du modèle Thomas-Fermi de la cellule ionique.

---


$$P = -f_0^0(n_0; T) + n_0 \mu_{n_0} = \frac{2}{3} u_0^0(n_0; T) \quad (4.90)$$


---

De fait, l’approximation Thomas-Fermi constitue une jonction entre les modèles d’atome isolé et d’atome dans le jellium. Dans l’approximation Thomas-Fermi, modèle INFERNO et modèle variationnel sont tous deux équivalents au modèle de la Ref. [17]. Cependant, seule l’interprétation d’atome dans le jellium permet de conserver l’aspect variationnel et l’accord avec le théorème du viriel lorsque l’on sort du formalisme quasiclassique de Thomas-Fermi.

La Fig. 4.2 présente les potentiels obtenus pour différentes ionisations moyennes  $Z^*$ , lors de calculs Thomas-Fermi d’atome dans le jellium. Parmi ces solutions figure la solution variationnelle (en bleu), qui correspond à la solution du modèle Thomas-Fermi de la sphère ionique.

## 4.4 Cas de l’atome quasi-neutre

Dans la version quantique du modèle variationnel que nous considérons, un cas particulier doit retenir notre attention : celui de l’atome quasi-neutre. Généralement, à basse température, il peut exister une solution de l’équation du champ autocohérent (Eq. 4.40 page 60) telle que la contribution du continuum à la densité soit négligeable. Pour cela, il suffit que le potentiel chimique  $\mu$  garantissant la neutralité soit suffisamment négatif pour que les valeurs de la distribution de Fermi-Dirac pour  $E > 0$  ne suffisent pas à donner une pondération significative au continuum. Un tel cas est représenté schématiquement sur la Fig. 4.3a. Les états liés, seuls, contribuent à la densité. Il existe alors toujours un rayon  $R_{min}$  tel que :

$$\int_{R_{min}}^{\infty} dr \{r \chi_{el}(r)\} \approx 0 \quad (4.91)$$

Alors, pour toutes les densités ioniques telles que  $R_{WS}^{n_i} > R_{min}$ , la solution d’atome neutre de l’équation du champ autocohérent vérifie presque la condition variationnelle et constitue une

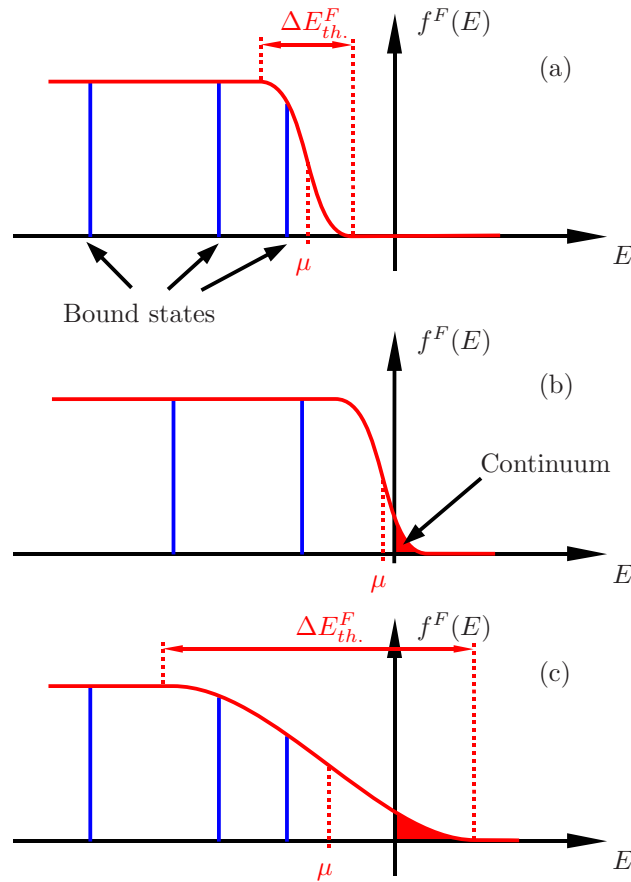


FIG. 4.3 – Vues schématiques de différents cas. Cas de l’atome quasi-neutre (a), cas d’ionisation “plutôt chimique” (b), cas d’ionisation “plutôt thermique” (c)

approximation acceptable de la solution du modèle variationnel. On parlera alors d’atome quasi-neutre.

Dans un tel cas, si nous admettons que la séparation en énergie des deux derniers états liés reste grande devant l’étalement en énergie de la distribution de Fermi-Dirac, la température, tant qu’elle permet l’existence de l’atome neutre, n’a aucune incidence sur la population des états. Celle-ci est fixée par la neutralité. La température n’a donc pas d’incidence non plus sur la densité ou sur le potentiel. Lorsque l’on modifie la température, le potentiel chimique s’adapte alors simplement de manière à retrouver la population du dernier état lié qui garantit la neutralité.

À partir de l’atome quasi-neutre, le processus d’ionisation, c’est-à-dire l’apparition d’une contribution du continuum, peut se faire *via* deux mécanismes. Il peut s’agir, d’une part, de la disparition d’un état lié et du décalage du potentiel chimique vers zéro ou au-delà (processus d’ionisation “plutôt chimique” ou “plutôt par pression”, représenté schématiquement par la Fig. 4.3b). D’autre part, il peut s’agir de l’étalement de la distribution de Fermi-Dirac sur la région des énergies positives (processus d’ionisation “plutôt thermique”, représenté schématiquement par la Fig. 4.3c). Bien évidemment, à température finie, l’ionisation résulte toujours d’un mélange de ces deux mécanismes.

Dans notre modèle à un centre, l’apparition de l’atome quasi-neutre comme solution variationnelle traduit tout simplement le passage de l’état plasma à l’état de gaz monoatomique dans la limite des basses densités et basses températures. Il s’agit donc d’un comportement

sain et qui possède, dans une certaine mesure, une pertinence physique.

Ceci peut être interprété de la manière suivante. Lorsque, d'une part, la température est trop faible pour imposer un étalement de la distribution de Fermi-Dirac sur la région des énergies positives et que, d'autre part, les ions sont suffisamment éloignés pour que leurs cortèges électroniques n'interagissent pas, il y a alors passage à un gaz neutre.

Cependant, notre modèle à un seul centre ionique n'inclut par définition aucun des effets à plusieurs centres qui dominent dans les gaz moléculaires, les liquides ou les solides. Hors des conditions de validité des modèles d'atomes moyen, là où seuls des effets à plusieurs centres ioniques continuent à engendrer une ionisation, le modèle présente un passage au gaz neutre. Ce comportement, parfois sans pertinence physique mais théoriquement sain et compréhensible permet de poser clairement des limites de validité du modèle aux basses densités et températures.

Au-delà du fait que le modèle puisse révéler un comportement non-physique dans ces régions, nous souhaitons ici insister sur le fait qu'en présentant clairement des limites de validité et un comportement théoriquement appréhendé quant à ces dernières, ce modèle représente une valeur ajoutée par rapport aux modèles à sphère de Wigner-Seitz neutre. En effet, ces derniers maintiennent une ionisation non nulle qui est un artefact de l'hypothèse de neutralité de la sphère de Wigner-Seitz. En tant que telle, il est difficile de connaître la pertinence d'une telle ionisation dans les régimes de basses densités et basses températures. Le maintien de l'inconsistance thermodynamique de ces modèles dans les régions de basses densités et basses températures est là pour nous rappeler qu'on ne peut pallier les lacunes du modèle à un centre par une lacune quant à la description de l'équilibre.

## 4.5 Théorème du viriel et condition variationnelle

Le théorème du viriel est vérifié pour les problèmes à N-corps exacts classique et quantique. Dès lors qu'une approximation est faite sur le problème à N-corps, la vérification du théorème du viriel n'est plus une chose acquise et il faut la démontrer dans le cas du système approximé que l'on étudie.

En premier lieu, nous allons rappeler ici quelques généralités sur le théorème du viriel. Dans le cas de notre modèle, la preuve formelle de ce théorème donnée par Feynman, Metropolis et Teller dans la Ref. [17] est encore applicable. Nous allons donner dans cette section une autre preuve, directe et exploitable dans les calculs. Nous nous appliquerons enfin à détailler les raisons de l'inconsistance thermodynamique des autres modèles quantiques d'atome moyen.

### 4.5.1 Généralités

Dans un premier temps, rappelons brièvement l'établissement du théorème du viriel pour un système à N-corps classique, en trois dimensions. Soit un système de particules classiques de masses  $m_j$ , de positions  $\mathbf{r}_j$ . Son moment d'inertie  $I$  s'écrit :

$$I = \sum_j m_j r_j^2 \quad (4.92)$$

Les dérivées temporelles première et seconde du moment d'inertie sont alors :

$$\frac{dI}{dt} = \sum_j 2m_j \mathbf{r}_j \cdot \frac{d\mathbf{r}_j}{dt} \quad (4.93)$$

$$\frac{d^2I}{dt^2} = \sum_j 2m_j \left( \left( \frac{d\mathbf{r}_j}{dt} \right)^2 + \mathbf{r}_j \cdot \frac{d^2\mathbf{r}_j}{dt^2} \right) = 4E_{kin} + 2 \sum_j \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{F}_j \quad (4.94)$$

où  $E_{kin}$  est l'énergie cinétique du système et  $\mathbf{F}_j$  la résultante des forces qui s'appliquent à la particule  $j$ . Nous noterons alors qu'ici est intervenu le degré d'homogénéité<sup>1</sup> en impulsion de l'énergie cinétique  $d_{kin} = 2$ . Considérant qu'à l'équilibre, le moment d'inertie est constant, nous avons  $d^2I/dt^2 = 0$  et ainsi :

$$2E_{kin} = - \sum_j \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{F}_j \quad (4.95)$$

On a pour habitude de qualifier le membre de droite de "terme du viriel". Ce dernier peut être séparé en une contribution volumique, issue de forces qui dérivent généralement d'un potentiel, et une contribution surfacique provenant de forces de pression qui s'exercent sur le système. L'expression devient alors (le détail est présenté par exemple dans la Ref. [69]) :

$$3PV = 2E_{kin} - \sum_j \mathbf{r}_j \cdot \nabla_{\mathbf{r}} v(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}_j} \quad (4.96)$$

Nous noterons que le facteur 3 provient de la dimensionalité spatiale  $d_{space} = 3$  du problème. Si nous considérons que le potentiel d'interaction est une fonction homogène de  $r$  de degré  $d_{int}$ , nous obtenons alors par le théorème d'Euler sur les fonctions homogènes :

$$3PV = 2E_{kin} - d_{int} \sum_j v(\mathbf{r}_j) = 2E_{kin} - d_{int} E_{int} \quad (4.97)$$

où  $E_{int}$  est l'énergie d'interaction du système. Par exemple, pour un système coulombien,  $d_{int} = -1$  et alors :

$$3PV = 2E_{kin} + E_{int} \quad (4.98)$$

Dans le système exact,  $P$  correspond à la pression telle que définie par la thermodynamique. Dans le cas des systèmes approximatés, une relation telle que celle-ci établit une définition de la pression dite "du viriel", qui ne revient pas nécessairement à la définition thermodynamique de la pression. Lorsque le modèle approximaté vérifie le théorème du viriel, la pression thermodynamique est identique à la pression du viriel.

Afin de montrer le théorème du viriel dans le cadre de notre modèle, nous allons d'abord faire apparaître le terme du viriel dans l'énergie cinétique, pour chacun des trois formalismes dans lequel nous avons écrit le modèle. Ensuite, après un calcul préliminaire sur les termes d'interaction, nous montrerons que la condition pour que la pression du viriel soit identique à la pression thermodynamique revient au système que nous avons obtenu par le calcul variationnel.

---

<sup>1</sup> $f$  est une fonction homogène de degré  $d$  en  $x$  si et seulement si  $f(ax) = a^d f(x)$

## 4.5.2 Énergie cinétique et viriel

### Cas Thomas-Fermi

Dans le cas Thomas-Fermi, le degré d'homogénéité de l'énergie cinétique en impulsion se manifeste *via* les propriétés de différentiation des intégrales de Fermi  $I_n$  :

$$\Delta U_1^0 = \frac{m^{3/2}}{4\pi^2} (2k_B T)^{5/2} \int d^3 r \left\{ I_{3/2} \left( \frac{v(\mathbf{r}) + \mu_{n_0}}{k_B T} \right) - I_{3/2} \left( \frac{\mu_{n_0}}{k_B T} \right) \right\} \quad (4.99a)$$

$$= \frac{m^{3/2}}{4\pi^2} (2k_B T)^{5/2} \int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r^2 \left( I_{3/2} \left( \frac{v(r) + \mu_{n_0}}{k_B T} \right) - I_{3/2} \left( \frac{\mu_{n_0}}{k_B T} \right) \right) \right\} \quad (4.99b)$$

$$= \frac{m^{3/2}}{4\pi^2} (2k_B T)^{5/2} \left[ \frac{4\pi}{3} r^3 \left( I_{3/2} \left( \frac{v(r) + \mu_{n_0}}{k_B T} \right) - I_{3/2} \left( \frac{\mu_{n_0}}{k_B T} \right) \right) \right]_0^\infty \\ - \frac{3}{2} \frac{m^{3/2}}{2\pi^2} (2k_B T)^{3/2} \int_0^\infty dr \left\{ \frac{4\pi}{3} r^3 I_{1/2} \left( \frac{v(r) + \mu_{n_0}}{k_B T} \right) \frac{dv(r)}{dr} \right\} \quad (4.99c)$$

---


$$\Delta U_1^0 = -\frac{1}{2} \int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r^2 n(r) r \frac{d}{dr} v(r) \right\} \quad (4.99d)$$


---

### Cas quantique non-relativiste

Nous considérons le cas quantique non-relativiste et intégrons l'Eq. 9.41 page 152 pour les fonctions d'ondes liées :

$$\int d^3 r (\mathbf{r} \cdot \nabla v(\mathbf{r})) \varphi_s^*(\mathbf{r}) \varphi_s(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3 r \left\{ \nabla \cdot (\varphi_s^*(\mathbf{r}) \nabla (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_s(\mathbf{r})) - (\nabla \varphi_s^*(\mathbf{r})) (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_s(\mathbf{r}))) \right. \\ \left. - 2\varphi_s^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_s(\mathbf{r}) \right\} \quad (4.100a)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{S} \cdot \left\{ (\varphi_s^*(\mathbf{r}) \nabla (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_s(\mathbf{r})) - (\nabla \varphi_s^*(\mathbf{r})) (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_s(\mathbf{r}))) \right\} \\ - 2 \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \int d^3 r \left\{ \varphi_s^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_s(\mathbf{r}) \right\} \quad (4.100b)$$

Or les fonctions d'ondes de base  $\{\varphi_s\}$  sont telles que pour  $r \rightarrow \infty$ , on a  $\varphi_s^*(\mathbf{r}) = 0$  et  $\nabla \varphi_s^*(\mathbf{r}) = 0$ , l'intégrale de surface s'annule donc et nous pouvons écrire :

$$\int d^3 r \left\{ \varphi_s^*(\mathbf{r}) \varphi_s(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v(\mathbf{r}) \right\} = -2 \int d^3 r \left\{ \varphi_s^*(\mathbf{r}) \left( \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \varphi_s(\mathbf{r}) \right\} \quad (4.101)$$

Pour les fonctions d'ondes du continuum, nous intégrons la différence des Eqs. 9.41 et 9.42 prises pour des fonctions de mêmes valeurs propres  $E, \ell, m$ . Nous obtenons alors la relation



du viriel associée à l'équation de Schrödinger, avec son terme de surface :

$$\begin{aligned} & \int d^3r \{(\mathbf{r} \cdot \nabla v(\mathbf{r})) \varphi_{E,\ell,m}^*(\mathbf{r}) \varphi_{E,\ell,m}(\mathbf{r})\} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r \left\{ \nabla \cdot (\varphi_{E,\ell,m}^*(\mathbf{r}) \nabla (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\ell,m}(\mathbf{r})) - (\nabla \varphi_{E,\ell,m}^*(\mathbf{r})) (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\ell,m}(\mathbf{r}))) \right. \\ & \quad - \nabla \cdot (\varphi_{E,\ell,m}^{free*}(\mathbf{r}) \nabla (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\ell,m}^{free}(\mathbf{r})) - (\nabla \varphi_{E,\ell,m}^{free*}(\mathbf{r})) (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\ell,m}^{free}(\mathbf{r}))) \\ & \quad \left. - 2\varphi_{E,\ell,m}^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_{E,\ell,m}(\mathbf{r}) + 2\varphi_{E,\ell,m}^{free*}(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_{E,\ell,m}^{free}(\mathbf{r}) \right\} \end{aligned} \quad (4.102a)$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma_\infty} d\mathbf{S} \cdot \left\{ \varphi_{E,\ell,m}^*(\mathbf{r}) \nabla (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\ell,m}(\mathbf{r})) - (\nabla \varphi_{E,\ell,m}^*(\mathbf{r})) (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\ell,m}(\mathbf{r})) \right. \\ & \quad - \varphi_{E,\ell,m}^{free*}(\mathbf{r}) \nabla (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\ell,m}^{free}(\mathbf{r})) + (\nabla \varphi_{E,\ell,m}^{free*}(\mathbf{r})) (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\ell,m}^{free}(\mathbf{r})) \left. \right\} \\ & \quad - 2 \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \int d^3r \left\{ \varphi_{E,\ell,m}^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_{E,\ell,m}(\mathbf{r}) - \varphi_{E,\ell,m}^{free*}(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_{E,\ell,m}^{free}(\mathbf{r}) \right\} \end{aligned} \quad (4.102b)$$

$$\equiv I_S - 2 \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \int d^3r \left\{ \varphi_{E,\ell,m}^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_{E,\ell,m}(\mathbf{r}) - \varphi_{E,\ell,m}^{free*}(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_{E,\ell,m}^{free}(\mathbf{r}) \right\} \quad (4.102c)$$

Montrons à présent que les fonctions d'ondes de base  $\{\varphi_{E,\ell,m}\}$  sont telles que l'intégrale de surface  $I_S$  s'annule :

$$\begin{aligned} I_S &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma_\infty} d\mathbf{S} \cdot \left\{ \varphi_{E,\ell,m}^*(\mathbf{r}) \nabla (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\ell,m}(\mathbf{r})) - (\nabla \varphi_{E,\ell,m}^*(\mathbf{r})) (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\ell,m}(\mathbf{r})) \right. \\ & \quad \left. - \varphi_{E,\ell,m}^{free*}(\mathbf{r}) \nabla (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\ell,m}^{free}(\mathbf{r})) + (\nabla \varphi_{E,\ell,m}^{free*}(\mathbf{r})) (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\ell,m}^{free}(\mathbf{r})) \right\} \end{aligned} \quad (4.103a)$$

Nous considérons une sphère de rayon tendant vers l'infini. L'élément de surface est alors  $d\mathbf{S} = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi \mathbf{e}_r = r \sin \theta d\theta d\varphi \mathbf{r}$

$$\begin{aligned} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \lim_{r \rightarrow \infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta d\varphi r \sin \theta \left\{ \varphi_{E,\ell,m}^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\ell,m}(\mathbf{r})) - (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\ell,m}^*(\mathbf{r})) (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\ell,m}(\mathbf{r})) \right. \\ & \quad \left. - \varphi_{E,\ell,m}^{free*}(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\ell,m}^{free}(\mathbf{r})) + (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\ell,m}^{free*}(\mathbf{r})) (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\ell,m}^{free}(\mathbf{r})) \right\} \end{aligned} \quad (4.103b)$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta d\varphi \sin \theta \left\{ |Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)|^2 \right\} \cdot \lim_{r \rightarrow \infty} r \left\{ \frac{R_{E,\ell}(r)}{r} r \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{R_{E,\ell}(r)}{r} \right) \right) \right. \\ & \quad \left. - \left( r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{R_{E,\ell}(r)}{r} \right) \right)^2 - \frac{R_{E,\ell}^{free}(r)}{r} r \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{R_{E,\ell}^{free}(r)}{r} \right) \right) + \left( r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{R_{E,\ell}^{free}(r)}{r} \right) \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (4.103c)$$

Considérant que  $R_{E,\ell}(r \rightarrow \infty) = A_E \sin(p_E r - \ell\pi/2 + \Delta_{E,\ell})$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta d\varphi \sin \theta \left\{ |Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)|^2 \right\} \lim_{r \rightarrow \infty} A_E^2 p_E (\sin(2p_E r - \ell\pi + 2\Delta_{E,\ell}) - \sin(2p_E r - \ell\pi)) \quad (4.103d)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta d\varphi \sin \theta \left\{ |Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)|^2 \right\} \lim_{r \rightarrow \infty} 2A_E^2 p_E \sin \Delta_{E,\ell} \cos(2p_E r - \ell\pi + \Delta_{E,\ell}) \quad (4.103e)$$

Ainsi, nous retrouvons dans le terme surfacique de la relation du viriel un terme rapidement oscillant de même nature que dans le terme surfacique de la règle de somme de Friedel (cf. Eq. 9.90 page 157). Dès lors qu'on intègre en énergie, ce terme donne une contribution nulle et nous pouvons écrire :

$$\int d^3r \left\{ \varphi_{E,\ell,m}^*(\mathbf{r}) \varphi_{E,\ell,m}(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v(\mathbf{r}) \right\} = -2 \int d^3r \left\{ \varphi_{E,\ell,m}^*(\mathbf{r}) \left( \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \varphi_{E,\ell,m}(\mathbf{r}) - \varphi_{E,\ell,m}^{free*}(\mathbf{r}) \left( \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \varphi_{E,\ell,m}^{free}(\mathbf{r}) \right\} \quad (4.104)$$

$$\Delta U_1^0 = \sum_s f_{n_0}^F(E_s) \langle \varphi_s | H_S^0 | \varphi_s \rangle + \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ f_{n_0}^F(E_k) \left( \langle \varphi_{\mathbf{k}} | H_S^0 | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle - \langle \varphi_{\mathbf{k}}^{free} | H_S^0 | \varphi_{\mathbf{k}}^{free} \rangle \right) \right\} \quad (4.105a)$$

---


$$\Delta U_1^0 = -\frac{1}{2} \int d^3r \{ n(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v(\mathbf{r}) \} \quad (4.105b)$$


---

### Cas quantique relativiste

Comme dans 4.2.5 page 57, pour alléger les notations, on omet l'indication en spin des états du continuum  $\varphi_{\mathbf{k}}$  et on sous entend la sommation sur le spin dans les intégrales sur  $\mathbf{k}$ .

Nous intégrons l'Eq. 9.52 page 153 pour les fonctions d'ondes liées :

$$\begin{aligned} \int d^3r (\mathbf{r} \cdot \nabla v(\mathbf{r})) \varphi_s^\dagger(\mathbf{r}) \varphi_s(\mathbf{r}) &= -i\hbar c \int d^3r \left\{ \nabla \cdot (\varphi_s^\dagger(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}) \nabla \varphi_s(\mathbf{r})) - \varphi_s^\dagger(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla \varphi_s(\mathbf{r}) \right\} \\ &= -i\hbar c \int d\mathbf{S} \cdot \{ (\varphi_s^\dagger(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}) \nabla \varphi_s(\mathbf{r})) \} + i\hbar c \int d^3r \{ \varphi_s^\dagger(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla \varphi_s(\mathbf{r}) \} \end{aligned} \quad (4.106)$$

or les bispineurs de base  $\{\varphi_s\}$  sont tels que pour  $r \rightarrow \infty$ , on a  $\varphi_s^\dagger(\mathbf{r}) = 0$ , l'intégrale de surface s'annule donc et nous avons :

$$\int d^3r \{ \varphi_s^\dagger(\mathbf{r}) \varphi_s(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v(\mathbf{r}) \} = - \int d^3r \{ \varphi_s^\dagger(\mathbf{r}) (-i\hbar c \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla) \varphi_s(\mathbf{r}) \} \quad (4.107)$$

Pour les fonctions d'ondes du continuum, nous intégrons la différence des Eqs. 9.52 et 9.53 prises pour des bispineurs de mêmes valeurs propres  $E, \kappa, m$ , et obtenons ainsi la relation du

viriel associée à l'équation de Dirac, avec son terme de surface :

$$\begin{aligned}
& \int d^3r (\mathbf{r} \cdot \nabla v(\mathbf{r})) \varphi_{E,\kappa,m}^\dagger(\mathbf{r}) \varphi_{E,\kappa,m}(\mathbf{r}) \\
&= -i\hbar c \int d^3r \left\{ \nabla \cdot \left( \varphi_{E,\kappa,m}^\dagger(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\kappa,m}(\mathbf{r})) \right) \right. \\
&\quad - \nabla \cdot \left( \varphi_{E,\kappa,m}^{free\dagger}(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\kappa,m}^{free}(\mathbf{r})) \right) \\
&\quad \left. - \varphi_{E,\kappa,m}^\dagger(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla \varphi_{E,\kappa,m}(\mathbf{r}) + \varphi_{E,\kappa,m}^{free\dagger}(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla \varphi_{E,\kappa,m}^{free}(\mathbf{r}) \right\} \quad (4.108a)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -i\hbar c \int_{\Sigma_\infty} d\mathbf{S} \cdot \left\{ \varphi_{E,\kappa,m}^\dagger(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\kappa,m}(\mathbf{r})) - \varphi_{E,\kappa,m}^{free\dagger}(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\kappa,m}^{free}(\mathbf{r})) \right\} \\
&\quad - (-i\hbar c) \int d^3r \left\{ \varphi_{E,\kappa,m}^\dagger(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla \varphi_{E,\kappa,m}(\mathbf{r}) - \varphi_{E,\kappa,m}^{free\dagger}(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla \varphi_{E,\kappa,m}^{free}(\mathbf{r}) \right\} \quad (4.108b)
\end{aligned}$$

$$\equiv I_S - (-i\hbar c) \int d^3r \left\{ \varphi_{E,\kappa,m}^\dagger(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla \varphi_{E,\kappa,m}(\mathbf{r}) - \varphi_{E,\kappa,m}^{free\dagger}(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla \varphi_{E,\kappa,m}^{free}(\mathbf{r}) \right\} \quad (4.108c)$$

$$I_S = -i\hbar c \int_{\Sigma_\infty} d\mathbf{S} \cdot \left\{ \varphi_{E,\kappa,m}^\dagger(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\kappa,m}(\mathbf{r})) - \varphi_{E,\kappa,m}^{free\dagger}(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\kappa,m}^{free}(\mathbf{r})) \right\} \quad (4.109a)$$

Ici encore, nous considérons une sphère de rayon  $r \rightarrow \infty$ ,  $d\mathbf{S} = r^2 \sin\theta d\theta d\varphi \mathbf{e}_r$

$$= -i\hbar c \lim_{r \rightarrow \infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta d\varphi r^2 \sin\theta \left\{ \varphi_{E,\kappa,m}^\dagger(\mathbf{r}) \mathbf{e}_r \cdot \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\kappa,m}(\mathbf{r})) - \varphi_{E,\kappa,m}^{free\dagger}(\mathbf{r}) \mathbf{e}_r \cdot \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi_{E,\kappa,m}^{free}(\mathbf{r})) \right\} \quad (4.109b)$$

$$\begin{aligned}
&= -i\hbar c \lim_{r \rightarrow \infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta d\varphi r^2 \sin\theta \\
&\quad \left\{ \left( \begin{array}{cc} -i \frac{P_{E,\kappa}(r)}{r} \Omega_{\kappa,m}^\dagger & \frac{Q_{E,\kappa}(r)}{r} \Omega_{-\kappa,m}^\dagger \end{array} \right) \left( \begin{array}{cc} 0 & \mathbf{e}_r \cdot \boldsymbol{\sigma} \\ \mathbf{e}_r \cdot \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} i \Omega_{\kappa,m} r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{P_{E,\kappa}(r)}{r} \right) \\ \Omega_{-\kappa,m} r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{Q_{E,\kappa}(r)}{r} \right) \end{array} \right) \right. \\
&\quad \left. - \left( \begin{array}{cc} -i \frac{P_{E,\kappa}^{free}(r)}{r} \Omega_{\kappa,m}^\dagger & \frac{Q_{E,\kappa}^{free}(r)}{r} \Omega_{-\kappa,m}^\dagger \end{array} \right) \left( \begin{array}{cc} 0 & \mathbf{e}_r \cdot \boldsymbol{\sigma} \\ \mathbf{e}_r \cdot \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} i \Omega_{\kappa,m} r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{P_{E,\kappa}^{free}(r)}{r} \right) \\ \Omega_{-\kappa,m} r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{Q_{E,\kappa}^{free}(r)}{r} \right) \end{array} \right) \right\} \quad (4.109c)
\end{aligned}$$

Rappelons que  $(\mathbf{e}_r \cdot \boldsymbol{\sigma}) \Omega_{\kappa, m}(\theta, \varphi) = -\Omega_{-\kappa, m}(\theta, \varphi)$

$$\begin{aligned}
&= \hbar c \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta d\varphi \sin \theta \{ |\Omega_{\kappa, m}(\theta, \varphi)|^2 \} \\
&\quad \lim_{r \rightarrow \infty} r^2 \left( P_{E, \kappa}(r) \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{Q_{E, \kappa}(r)}{r} \right) - P_{E, \kappa}^{free}(r) \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{Q_{E, \kappa}^{free}(r)}{r} \right) \right) \\
&- \hbar c \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta d\varphi \sin \theta \{ |\Omega_{-\kappa, m}(\theta, \varphi)|^2 \} \\
&\quad \lim_{r \rightarrow \infty} r^2 \left( Q_{E, \kappa}(r) \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{P_{E, \kappa}(r)}{r} \right) - Q_{E, \kappa}^{free}(r) \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{P_{E, \kappa}^{free}(r)}{r} \right) \right)
\end{aligned} \tag{4.109d}$$

Considérant que  $P_{E, \kappa}(r \rightarrow \infty) = A_E \sin(p_E r - \ell_\kappa \pi / 2 + \Delta_{E, \kappa})$  et que  $Q_{E, \kappa}(r \rightarrow \infty) = -\text{sgn}(\kappa) A_E \frac{p_E}{E + 2mc^2} \sin(p_E r - \tilde{\ell}_\kappa \pi / 2 + \Delta_{E, \kappa})$ , nous obtenons :

$$\begin{aligned}
&= \hbar c \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta d\varphi \sin \theta \{ |\Omega_{\kappa, m}(\theta, \varphi)|^2 \} \\
&\quad \lim_{r \rightarrow \infty} \kappa A_E^2 \frac{p_E}{E + 2mc^2} (\sin(2p_E - \ell_\kappa \pi + 2\Delta_{E, \kappa}) - \sin(2p_E - \ell_\kappa \pi))
\end{aligned} \tag{4.109e}$$

$$= \hbar c \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta d\varphi \sin \theta \{ |\Omega_{\kappa, m}(\theta, \varphi)|^2 \} \lim_{r \rightarrow \infty} 2\kappa A_E^2 \frac{p_E}{E + 2mc^2} \sin \Delta_{E, \kappa} \cos(2p_E - \ell_\kappa \pi + \Delta_{E, \kappa}) \tag{4.109f}$$

Là encore, nous retrouvons dans le terme surfacique de la relation du viriel le terme rapidement oscillant de la règle de somme de Friedel (cf. Eq. 9.117 page 160), donnant une contribution nulle. Nous pouvons donc écrire :

$$\begin{aligned}
\int d^3 r \left\{ \varphi_{E, \kappa, m}^\dagger(\mathbf{r}) \varphi_{E, \kappa, m}(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v(\mathbf{r}) \right\} &= - \int d^3 r \left\{ \varphi_{E, \kappa, m}^\dagger(\mathbf{r}) (-i\hbar c \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla) \varphi_{E, \kappa, m}(\mathbf{r}) \right. \\
&\quad \left. - \varphi_{E, \kappa, m}^{free \dagger}(\mathbf{r}) (-i\hbar c \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla) \varphi_{E, \kappa, m}^{free}(\mathbf{r}) \right\}
\end{aligned} \tag{4.110}$$

$$\Delta T_1 = \sum_s f_{n_0}^F(E_s) \langle \varphi_s | T | \varphi_s \rangle + \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \left\{ f_{n_0}^F(E_k) \left( \langle \varphi_{\mathbf{k}} | T | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle - \langle \varphi_{\mathbf{k}}^{free} | T | \varphi_{\mathbf{k}}^{free} \rangle \right) \right\} \tag{4.111a}$$

où  $T = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{P} c$

---


$$\Delta T_1 = - \int d^3 r \{ n(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v(\mathbf{r}) \} \tag{4.111b}$$


---

Dans chacun des trois cas étudiés, le facteur multiplicatif devant le terme d'énergie cinétique correspond au degré d'homogénéité en impulsion de l'énergie cinétique  $d_{kin}$ . Définissons :

$$\Delta U_{kin 1}^{NR} \equiv \Delta U_1^0 ; \quad \Delta U_{kin 1}^R \equiv \Delta T_1 \tag{4.112}$$

$$d_{kin}^{NR} \equiv 2 ; d_{kin}^R \equiv 1 \quad (4.113)$$

$$I_{virial} \equiv - \int d^3r \{n(\mathbf{r})\mathbf{r} \cdot \nabla v(\mathbf{r})\} \quad (4.114)$$

Avec ces notations, dans le cadre de notre modèle, nous avons l'égalité :

$$\Delta U_{kin1} = \frac{1}{d_{kin}} I_{virial} \quad (4.115)$$

### 4.5.3 Calculs préliminaires sur les interactions

Considérons alors les grandeurs  $I_{el}$  et  $I_{xc}$  définies comme suit :

$$I_{el} \equiv - \int d^3r \{n(r)\mathbf{r} \cdot \nabla v_{el}(r)\} \quad (4.116)$$

$$I_{xc} \equiv \int d^3r \{n(r)\mathbf{r} \cdot \nabla (v_{xc}(n(r)) - v_{xc}(n_0))\} \quad (4.117)$$

$$I_{el} = - \int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r^3 n(r) \frac{d}{dr} \left( \frac{Z\chi_{el}(r)}{r} \right) \right\} \quad (4.118a)$$

$$= \int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r^2 (n(r) - n_0\theta(r - R_{WS})) \frac{Z\chi_{el}(r)}{r} \right\} - \int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r^2 (n(r) - n_0\theta(r - R_{WS})) Z\chi'_{el}(r) \right\} \\ - \int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r^3 n_0\theta(r - R_{WS}) \frac{d}{dr} \left( \frac{Z\chi_{el}(r)}{r} \right) \right\} \quad (4.118b)$$

Le second terme du membre de droite de l'Eq. 4.118b peut être ré-exprimé comme suit (détail de la transformation dans 9.15 page 172) :

$$\int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r^2 (n(r) - n_0\theta(r - R_{WS})) Z\chi'_{el}(r) \right\} \\ = \frac{Z^2\chi'_{el}(0)}{2} + \frac{1}{2} \int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r^2 (n(r) - n_0\theta(r - R_{WS})) \frac{Z\chi_{el}(r)}{r} \right\} \quad (4.119)$$

Quant au troisième terme de l'Eq. 4.118b, il peut être réécrit de la manière suivante :

$$\int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r^3 n_0\theta(r - R_{WS}) \frac{d}{dr} \left( \frac{Z\chi_{el}(r)}{r} \right) \right\} \\ = \left[ 4\pi r^3 n_0\theta(r - R_{WS}) \frac{Z\chi_{el}(r)}{r} \right]_{R_{WS}}^\infty - \int_{R_{WS}}^\infty dr \left\{ 12\pi r^2 n_0 \frac{Z\chi_{el}(r)}{r} \right\} \quad (4.120a)$$

$$= -3 \frac{n_0}{n_i} v_{el}(R_{WS}) - 3n_0 \int_{R_{WS}}^\infty dr \left\{ 4\pi r^2 v_{el}(r) \right\} \quad (4.120b)$$

Ainsi :

$$I_{el} = - \frac{Z^2\chi'_{el}(0)}{2} + \left( 1 - \frac{1}{2} \right) \int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r^2 (n(r) - n_0\theta(r - R_{WS})) \frac{Z\chi_{el}(r)}{r} \right\} \\ + 3 \frac{n_0}{n_i} v_{el}(R_{WS}) + 3 \int_{R_{WS}}^\infty dr \left\{ 4\pi r^2 v_{el}(r) \right\} \quad (4.121a)$$

$$I_{el} = -\Delta U_1^{el} + 3 \frac{n_0}{n_i} v_{el}(R_{WS}) + 3 \int_{R_{WS}}^{\infty} dr \{4\pi r^2 v_{el}(r)\} \quad (4.121b)$$

Voyons à présent le calcul de  $I_{xc}$  :

$$I_{xc} = \int_0^{\infty} dr \left\{ 4\pi r^3 n(r) \frac{d}{dr} v_{xc}(n(r)) \right\} = \int_0^{\infty} dr \left\{ 4\pi r^3 n(r) \frac{\partial v_{xc}(n)}{\partial n} \Big|_{n(r)} n'(r) \right\} \quad (4.122a)$$

Supposons que  $f_{xc}(n)$  est une fonction homogène de degré  $d_{xc}$ . Le théorème d'Euler implique alors :

$$n \frac{\partial f_{xc}(n)}{\partial n} = n v_{xc}(n) = d_{xc} f_{xc}(n) \quad (4.123)$$

$$\frac{\partial}{\partial n} \left( n \frac{\partial f_{xc}(n)}{\partial n} \right) = \frac{\partial f_{xc}(n)}{\partial n} + n \frac{\partial^2 f_{xc}(n)}{\partial n^2} = d_{xc} \frac{\partial f_{xc}(n)}{\partial n} \quad (4.124)$$

$$n \frac{\partial^2 f_{xc}(n)}{\partial n^2} = n \frac{\partial v_{xc}(n)}{\partial n} = (d_{xc} - 1) \frac{\partial f_{xc}(n)}{\partial n} \quad (4.125)$$

Ainsi :

$$I_{xc} = \int_0^{\infty} dr \left\{ 4\pi r^3 (d_{xc} - 1) \frac{\partial f_{xc}(n)}{\partial n} \Big|_{n(r)} n'(r) \right\} = (d_{xc} - 1) \int_0^{\infty} dr \left\{ 4\pi r^3 \frac{d}{dr} f_{xc}(n(r)) \right\} \quad (4.126a)$$

$$= (d_{xc} - 1) \int_0^{\infty} dr \left\{ 4\pi r^3 \frac{d}{dr} (f_{xc}(n(r)) - f_{xc}(n_0)) \right\} \quad (4.126b)$$

$$= (d_{xc} - 1) \left( [4\pi r^3 (f_{xc}(n(r)) - f_{xc}(n_0))]_0^{\infty} - 3 \int_0^{\infty} dr \{4\pi r^2 (f_{xc}(n(r)) - f_{xc}(n_0))\} \right) \quad (4.126c)$$

$$I_{xc} = -3(d_{xc} - 1)\Delta U_1^{xc} \quad (4.126d)$$

Remarquons ici que l'hypothèse sur l'homogénéité de l'énergie d'échange-corrélation nous renvoie à la relation profonde entre le théorème du viriel et les lois d'échelle du terme d'interaction. Si cette hypothèse est naturellement vérifiée par le terme d'échange de Kohn-Sham (cf. Ref. [35]), l'utilisation d'un terme de corrélation supplémentaire pose le problème de la validité de ce dernier vis-à-vis du théorème du viriel. Il s'agit là d'un sujet toujours actif et nous renvoyons le lecteur aux Refs [70–72] qui concernent ce problème.

#### 4.5.4 Forme générale et condition de validité

Le théorème du viriel pour un système coulombien possède toujours la forme générale :

$$d_{space} P_{virial} \mathcal{V}_i = \frac{d_{space}}{n_i} P_{virial} = d_{kin} U_{kin} + U_{int} \quad (4.127)$$

où  $d_{space}$  désigne la dimensionalité spatiale du problème,  $U_{kin}$  le terme cinétique de l'énergie,  $U_{int}$  le terme d'interaction de l'énergie et  $d_{kin}$  le degré d'homogénéité en impulsion de  $U_{kin}$ . Dans le cadre de notre modèle, nous séparons les contributions des ordres 0 et 1 :

$$d_{space}P_{virial}\mathcal{V}_i = \frac{d_{space}}{n_i}P_{virial} = d_{kin}\frac{u_0^0}{n_i} + d_{kin}\Delta U_{kin1} + \frac{f_{xc}(n_0)}{n_i} + \Delta U_1^{el} + \Delta U_1^{xc} \quad (4.128)$$

Plus particulièrement, le théorème du viriel s'écrit dans le cas non-relativiste :

$$3P_{virial}^{NR}\mathcal{V}_i = \frac{3}{n_i}P_{virial}^{NR} = d_{kin}^{NR}\frac{u_0^{0NR}}{n_i} + d_{kin}^{NR}\Delta U_{kin1}^{NR} + U_{int} = 2\left(\frac{u_0^{0NR}}{n_i} + \Delta U_1^0\right) + \frac{f_{xc}(n_0)}{n_i} + \Delta U_1^{el} + \Delta U_1^{xc} \quad (4.129)$$

Dans le cas relativiste, il s'écrit :

$$3P_{virial}^R\mathcal{V}_i = \frac{3}{n_i}P_{virial}^R = d_{kin}^R\frac{u_0^{0R}}{n_i} + d_{kin}^R\Delta U_{kin1}^R + U_{int} = \left(\frac{u_0^{0R}}{n_i} + \Delta T_1\right) + \frac{f_{xc}(n_0)}{n_i} + \Delta U_1^{el} + \Delta U_1^{xc} \quad (4.130)$$

Cependant, nous avons choisi de considérer l'ordre zéro dans l'approximation non-relativiste, nous écrivons donc plutôt :

$$3P_{virial}^R\mathcal{V}_i = \frac{3}{n_i}P_{virial}^R = d_{kin}^{NR}\frac{u_0^{0NR}}{n_i} + d_{kin}^R\Delta U_{kin1}^R + U_{int} = 2\frac{u_0^{0NR}}{n_i} + \Delta T_1 + \frac{f_{xc}(n_0)}{n_i} + \Delta U_1^{el} + \Delta U_1^{xc} \quad (4.131)$$

Le théorème du viriel est vérifié si :

$$P_{virial} = P_{thermo.} = n_i^2 \frac{\partial F_{eq.}(n_i, Z, T)}{\partial n_i} \quad (4.132)$$

Or, dans le cadre de notre modèle, nous avons montré que la pression thermodynamique est :

$$P_{thermo.} = P = -f_0 + n_0\mu_{n_0} + n_0v_{el}(R_{WS}) + n_0v_{xc}(n_0) \quad (4.133a)$$

$$= \frac{2}{3}u_0^0 - f_{xc}(n_0) + n_0v_{el}(R_{WS}) + n_0v_{xc}(n_0) \quad (4.133b)$$

en introduisant l'homogénéité de  $f_{xc}$  (Eq. 4.123)

$$= \frac{2}{3}u_0^0 + n_0v_{el}(R_{WS}) + (d_{xc} - 1)f_{xc}(n_0) \quad (4.133c)$$

Le théorème du viriel est alors vérifié si :

$$\frac{3}{n_i}P_{virial} = \frac{3}{n_i}P \quad (4.134a)$$

$$2\frac{u_0^{0NR}}{n_i} + d_{kin}\Delta U_{kin1} + \frac{f_{xc}(n_0)}{n_i} + \Delta U_1^{el} + \Delta U_1^{xc} = 2\frac{u_0^{0NR}}{n_i} + 3\frac{n_0}{n_i}v_{el}(R_{WS}) + 3(d_{xc} - 1)\frac{f_{xc}(n_0)}{n_i} \quad (4.134b)$$

en utilisant les Eqs. 4.121b et 4.126d

$$I_{virial} + \frac{f_{xc}(n_0)}{n_i} - I_{el} + 3\int d^3r \{v_{el}(r)\theta(r - R_{WS})\} - \frac{1}{3(d_{xc} - 1)}I_{xc} = 3(d_{xc} - 1)\frac{f_{xc}(n_0)}{n_i} \quad (4.134c)$$

Une condition suffisante pour la vérification du théorème du viriel est donc :

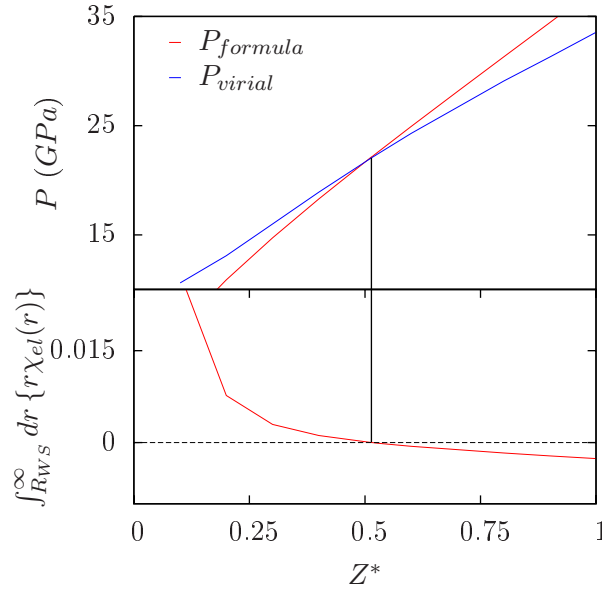


FIG. 4.4 – Illustration de la cohérence thermodynamique obtenue avec le modèle variationnel sur le cas du fer à  $7.874 \text{ g.cm}^{-3}$ , à la température de  $2 \text{ eV}$ . On voit que la pression thermodynamique obtenue par la formule est identique à la pression du viriel lorsque la condition variationnelle est vérifiée.

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{virial} = I_{el} + I_{xc} \\ \Leftrightarrow v(\mathbf{r}) = v_{el}(\mathbf{r}) - v_{xc}(n(\mathbf{r})) + v_{xc}(n_0) \quad (4.135) \\ \int d^3r \{v_{el}(r)\theta(r - R_{WS})\} = 0 \quad (4.136) \\ d_{xc} = \frac{4}{3} \quad (4.137) \end{array} \right.$$

En fait la condition des Eqs. 4.135, 4.136, 4.137 est la seule condition physiquement acceptable. Pour s'en convaincre, le lecteur pourra considérer par exemple le degré d'homogénéité de l'échange-corrélation, qui est profondément lié à la nature de l'interaction électrostatique.

La condition d'équilibre du système est identique à la condition de vérification du théorème du viriel. En illustration, la Fig. 7.1 montre sur le cas du fer à la température de  $2 \text{ eV}$  et à la densité du solide que la condition variationnelle est vérifiée pour l'ionisation moyenne qui garantit l'égalité des pressions thermodynamique et du viriel.

## 4.6 Inconsistance thermodynamique des modèles quantiques existants

Les modèles partiellement ou totalement quantiques décrits dans l'état de l'art présentent des inconsistances thermodynamiques. Ils ne permettent pas un calcul rigoureux de l'équilibre thermodynamique et ne vérifient pas le théorème du viriel. Nous allons ici discuter des différentes origines de cette lacune.



### 4.6.1 Modèle d'atome moyen de Rozsnyai

Dans le cas du modèle d'atome moyen de Rozsnyai, une cause tout à fait évidente d'inconsistance thermodynamique est l'utilisation de deux formalismes distincts pour traiter les électrons liés et les électrons du continuum. Il n'est en effet pas possible d'écrire une fonctionnelle telle qu'une fois minimisée, on retrouve des équations du mouvement quantique pour les états liés et une approximation Thomas-Fermi pour le continuum. Par essence, ce type de modèle couplant des formalismes incompatibles ne saurait être variationnel.

De plus, lorsqu'un état lié disparaît, sa contribution aux valeurs des Observables n'est pas remplacée par la contribution d'une résonance apparue dans le continuum. En particulier, ce type de modèle ne garantit pas la continuité de l'équation d'état au travers des seuils d'ionisation.

### 4.6.2 Modèle Inferno et sphère de Wigner-Seitz neutre

Dans le cas du modèle INFERNO, l'origine de l'inconsistance thermodynamique du modèle est liée à la nature d'atome isolé de ce modèle. L'hypothèse principale de ce modèle consiste à négliger le comportement de la densité en dehors de la sphère de Wigner-Seitz. Cette hypothèse possède en fait deux aspects. D'une part, on considère le potentiel et la densité comme constants en dehors de la sphère. Dès lors, la neutralité globale du système revient à la neutralité de la sphère de Wigner-Seitz, qui constitue le second aspect de l'hypothèse. Comme nous le verrons un peu plus loin, il est possible de postuler uniquement la neutralité de la sphère de Wigner-Seitz.

Dans le cas du modèle INFERNO de type A, repris par le code PURGATORIO, toutes les grandeurs sont calculés au sein de la sphère de Wigner-Seitz. Il faut alors considérer que :

- rien n'impose que les fonctions d'onde liées soient nulles au-delà de la sphère de Wigner-Seitz
- la normalisation des fonctions d'onde du continuum est faite dans tout l'espace, de la même manière que nous le faisons dans notre modèle (dans le cas d'INFERNO le champ est simplement nul à l'extérieur de la sphère de Wigner-Seitz).

Au vu de ces deux points, les termes de surfaces obtenus dans la relation du viriel ne sont généralement pas nuls.

Dans le cas du modèle INFERNO de type T, on calcule les grandeurs dans tout l'espace et non plus dans la seule sphère de Wigner Seitz, les termes de surface peuvent alors devenir nul. Toutefois, il faut considérer que l'équation de Poisson autocohérente n'est pas vérifiée au delà de la sphère de Wigner-Seitz. L'égalité :  $I_{virial} = I_{el} + I_{xc}$  n'est alors pas valide partout.

Afin de clarifier la nature de l'inconsistance thermodynamique d'INFERNO, nous nous sommes aussi penchés sur un modèle d'atome dans le jellium à sphère de Wigner-Seitz neutre. Il s'agit d'un modèle où la neutralité de la sphère de Wigner-Seitz est imposée sans négliger le comportement de la densité à l'extérieur de la sphère de Wigner-Seitz. Ceci revient à résoudre les Eqs. 4.39, 4.40 page 60 de notre modèle en remplaçant l'Eq. 4.41 par la condition de neutralité de la sphère de Wigner-Seitz :

$$Z - \int_0^{R_{WS}^{n_i}} dr \{4\pi r^2 n(r)\} = 0 \quad (4.138)$$

De même qu'INFERNO, ce modèle a été implémenté sous la forme d'une option dans le code VAAQP. Les résultats obtenus avec ce modèle (désignés par "NWS option" sur les figures) sont la plupart du temps très proches de ceux obtenus avec INFERNO.

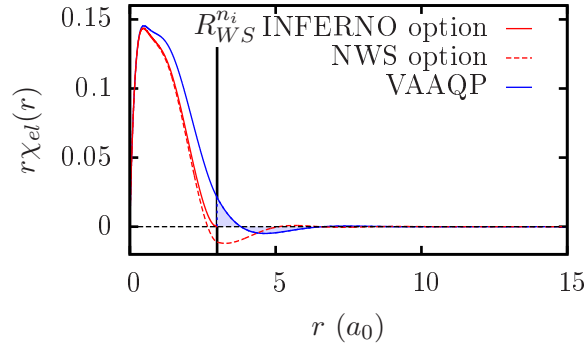


FIG. 4.5 – Comparaison entre les résultats issus du modèle variationnel (VAAQP), ceux issus du modèle INFERNO (INFERNO option) et ceux issus du modèle d’atome dans le jellium à sphère de Wigner-Seitz neutre (NWS option). Comparaison de l’intégrand de la condition variationnelle  $r\chi_{el}(r)$  pour le cas de l’aluminium à la température de  $2 \text{ eV}$  et à la densité du solide ( $\rho_0 = 2.7 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

La Fig. 4.5 illustre la proximité des résultats obtenus avec les deux modèles dans le cas de l’aluminium à la température de  $2 \text{ eV}$  et à la densité du solide. Comme on peut le voir sur la figure, la structure électronique en couches obtenue avec le modèle d’atome dans le jellium à sphère de Wigner-Seitz neutre est très proche de celle obtenue avec INFERNO. Seule la partie proche du rayon de Wigner-Seitz<sup>2</sup> diffère légèrement d’un modèle à l’autre, en raison de la condition à la limite d’INFERNO. Les résultats issus du modèle variationnel sont, quant à eux, très différents dans ce cas.

Nous pouvons déduire que, dans ce régime, la particularité des résultats d’INFERNO provient surtout d’un des aspects de l’hypothèse principale : la neutralité de la sphère de Wigner-Seitz. Le fait de négliger le comportement de la densité au-delà de la sphère de Wigner-Seitz semble ici moins important.

Il est intéressant de remarquer que, dès lors qu’un formalisme pleinement quantique est utilisé, l’inconsistance thermodynamique vient très profondément de l’utilisation d’une sphère atomique isolée dans le modèle. C’est bel est bien la conception de l’atome en tant que sphère neutre constitutive du plasma qui est ici mise en cause.

Nous noterons tout de même les travaux de Bar-Shalom, Oreg et Klapisch sur le code EOSTA (voir les Refs. [60–63]) qui jouent sur l’approximation du terme d’échange-corrélation afin de réconcilier les définitions de la pression dans le cadre d’un modèle de type INFERNO. Un tel procédé peut être interprété à la lumière des Eqs. 4.135, 4.136, 4.137 page 79. *In fine*, il s’agit de compenser une violation de ces différentes équations par une autre, afin d’obtenir un accord entre les pressions malgré la présence d’un terme de surface. La Ref. [62] suggère que ce procédé donne des résultats en accord avec l’expérience. Toutefois, outre le fait qu’un tel procédé ne garantit pas la construction de l’équilibre thermodynamique, il n’y a pas de justification théorique rigoureuse permettant la violation des Eqs. 4.135, 4.136, 4.137.

### 4.6.3 Modèle AJCI

Le modèle AJCI préfigure en de nombreux points le modèle variationnel décrit ci-avant. L’un des buts du travail de Perrot sur ce modèle (voir la Ref. [59]) était d’ailleurs d’effectuer

<sup>2</sup>et évidemment la partie au-delà du rayon de Wigner-Seitz, identiquement nulle dans le cas d’INFERNO

une avancée dans la recherche de la cohérence thermodynamique pour les modèles de plasmas denses.

La résolution du modèle AJCI, revient à résoudre les Eqs. 4.39, 4.40 page 60 à  $n_0$  imposé, sans satisfaire l'Eq. 4.41, qui n'apparaît pas dans ce modèle. Ce modèle ne donne donc généralement pas accès à l'équilibre thermodynamique et ne vérifie pas le théorème du viriel. Cependant, il ne connaît aucune des inconsistances profonde mentionnée ci-avant pour les autres modèles. Dans le cadre du modèle AJCI, la règle de somme de Friedel (cf. Eqs. 9.90 page 157 et 9.117 page 160) est vérifiée et les termes de surface de la relation du viriel s'annulent.

# Chapitre 5

## Théorie de la réponse linéaire et RPA

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, notre modèle repose sur un système de charges constitué d'un ion plongé dans un jellium. Nous sommes ainsi amenés à étudier, entre autres, la réponse statique du jellium à la présence de l'ion. Dans ce cadre, nous calculerons numériquement la réponse dans un certain voisinage de l'ion. Cependant, nous aurons également besoin d'une théorie approximative et analytique afin de fournir la forme asymptotique de cette réponse. Dans cette optique, il s'est révélé nécessaire de revisiter la théorie de la réponse linéaire et de l'approximation de la phase aléatoire, dans le cadre des plasmas denses, afin d'en tirer les formes asymptotiques et de mieux en appréhender les limitations. Ces dernières seront abordées en fin de ce chapitre.

### 5.1 Réponse linéaire

Afin d'obtenir une expression analytique de la susceptibilité, nous allons suivre ici le développement de la Ref. [73].

#### 5.1.1 Expression de la susceptibilité dans l'espace de Fourier

La fonction de Lindhard (cf. Eq. 9.144 page 163) exprime la réponse linéaire de la densité à un potentiel perturbatif en milieu homogène, dans l'espace de Fourier.

$$\Pi_{\mathbf{q},\omega}^0 = -2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ f^F(E_k) \left( \frac{1}{\hbar\omega + i\eta - (E_k - E_{|\mathbf{k}-\mathbf{q}|})} - \frac{1}{\hbar\omega + i\eta - (E_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|} - E_k)} \right) \right\} \quad (5.1)$$

Nous allons partiellement effectuer l'intégrale sur le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ . Dans ce qui suit, nous considérons le cas non-relativiste et utilisons le jeu de variables adimensionnées suivant :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\kappa} &\equiv \frac{\mathbf{k}}{k_F} ; \quad \hbar k_F \equiv \sqrt{2mE_F} \\ \mathbf{Q} &\equiv \frac{\mathbf{q}}{k_F} ; \quad \nu \equiv \frac{\hbar\omega}{E_F} \\ \theta &\equiv \frac{k_B T}{E_F} ; \quad i\delta \equiv \frac{i\eta}{E_F} \end{aligned} \quad (5.2)$$

où  $E_F$  est l'énergie de Fermi. Dans ce chapitre nous convenons de la notation suivante pour la distribution de Fermi-Dirac :

$$f_\kappa^F \equiv f_\mu^F \left( \frac{\hbar^2 k_F^2 \kappa^2}{2m} \right) = \frac{1}{e^{\beta \left( \frac{\hbar^2 k_F^2 \kappa^2}{2m} - \mu \right)}} \quad (5.3)$$

$$\Pi_{\mathbf{Q}, \nu}^0 = - \frac{2k_F^3}{(2\pi)^3 E_F} \int d^3 \kappa \left\{ f_\kappa^F \left( \frac{1}{\nu + i\delta - (\kappa^2 - (\boldsymbol{\kappa} - \mathbf{Q})^2)} - \frac{1}{\nu + i\delta - ((\boldsymbol{\kappa} + \mathbf{Q})^2 - \kappa^2)} \right) \right\} \quad (5.4a)$$

$$= - \frac{2k_F^3}{(2\pi)^2 E_F} \int_0^\infty d\kappa \left\{ \kappa^2 f_\kappa^F \int_{-1}^{+1} dt \left\{ \frac{1}{\nu + i\delta - 2\kappa Q t + Q^2} - \frac{1}{\nu + i\delta - 2\kappa Q t - Q^2} \right\} \right\} \quad (5.4b)$$

$$= - \frac{2k_F^3}{(2\pi)^2 E_F} \int_0^\infty d\kappa \left\{ \frac{\kappa^2}{2Q} f_\kappa^F \int_{-1}^{+1} dt \left\{ \frac{1}{p_+ - \kappa t} - \frac{1}{p_- - \kappa t} \right\} \right\} \quad (5.4c)$$

où on a défini  $p_\pm \equiv \frac{\nu + i\delta}{2Q} \pm \frac{Q}{2}$

$$\equiv - \frac{2k_F^3}{(2\pi)^2 E_F 2Q} (g(p_+) - g(p_-)) = - \frac{2k_F^3}{(2\pi)^2 E_F 2Q} \int_{p_-}^{p_+} dp \left\{ \frac{dg(p)}{dp} \right\} \quad (5.4d)$$

Nous considérons alors la fonction  $g(p)$ , définie comme suit :

$$g(p) \equiv \int_0^\infty d\kappa \left\{ \kappa^2 f_\kappa^F \int_{-1}^{+1} dt \left\{ \frac{1}{p - \kappa t} \right\} \right\} \quad (5.5a)$$

$$= \int_0^\infty d\kappa \left\{ \kappa f_\kappa^F \int_{p-\kappa}^{p+\kappa} \frac{dX}{X} \right\} = \int_0^\infty d\kappa \left\{ \kappa f_\kappa^F \ln \left( \frac{p + \kappa}{p - \kappa} \right) \right\} \quad (5.5b)$$

Calculons la dérivée de  $g(p)$  :

$$\frac{dg(p)}{dp} = \int_0^\infty d\kappa \left\{ \kappa f_\kappa^F \left( \frac{1}{p + \kappa} - \frac{1}{p - \kappa} \right) \right\} \quad (5.6a)$$

$$= \int_0^\infty d\kappa \left\{ f_\kappa^F (-2) \left( -1 + \frac{p^2}{p^2 - \kappa^2} \right) \right\} \quad (5.6b)$$

$$= 2 \int_0^\infty d\kappa \{ f_\kappa^F \} - 2p^2 \int_0^\infty d\kappa \left\{ \frac{f_\kappa^F}{p^2 - \kappa^2} \right\} \quad (5.6c)$$

$$= 2 \int_0^\infty d\kappa \{ f_\kappa^F \} - p^2 \int_0^\infty d\kappa \left\{ \frac{f_\kappa^F}{p^2 - \kappa^2} \right\} - p^2 \int_{-\infty}^0 d\kappa \left\{ \frac{f_\kappa^F}{p^2 - \kappa^2} \right\} \quad (5.6d)$$

$$= 2 \int_0^\infty d\kappa \{ f_\kappa^F \} - p^2 \int_{-\infty}^\infty d\kappa \left\{ \frac{f_\kappa^F}{p^2 - \kappa^2} \right\} \quad (5.6e)$$

Le premier terme peut être traité de manière immédiate :

$$\int_{p_-}^{p_+} dp \left\{ 2 \int_0^\infty d\kappa \{ f_\kappa^F \} \right\} = 2 \int_0^\infty d\kappa \{ f_\kappa^F \} (p_+ - p_-) = 2Q \int_0^\infty d\kappa \{ f_\kappa^F \} \quad (5.7)$$

Afin de traiter le second terme de l'Eq. 5.6e, la fraction peut être décomposée en éléments simples :

$$\int_{-\infty}^\infty d\kappa \left\{ \frac{f_\kappa^F}{p^2 - \kappa^2} \right\} = \int_{-\infty}^\infty d\kappa \left\{ \frac{f_\kappa^F}{(p - \kappa)(p + \kappa)} \right\} = \frac{1}{2p} \int_{-\infty}^\infty d\kappa \left\{ f_\kappa^F \left( \frac{1}{p + \kappa} + \frac{1}{p - \kappa} \right) \right\} \quad (5.8)$$

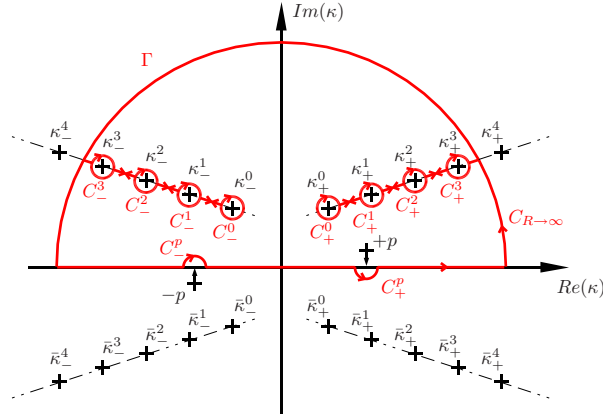


FIG. 5.1 – Contour d'intégration  $\Gamma$  de la fonction  $f_{\kappa}^F \left( \frac{1}{p+\kappa} + \frac{1}{p-\kappa} \right)$

L'intégrand est holomorphe partout sauf aux pôles de la distribution de Fermi-Dirac (cf. Eqs. 9.153, 9.154 page 164) et aux deux pôles simples  $\kappa = \pm p$ . Il s'agit d'une fonction analytique que nous pouvons intégrer par la méthode des résidus à l'aide du contour  $\Gamma$  défini comme sur la Fig. 5.1 page 85. Ce contour se place nécessairement dans le demi-plan à valeurs imaginaires positives (causalité, cf. Ref. [26]).

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\kappa \left\{ f_{\kappa}^F \left( \frac{1}{p+\kappa} + \frac{1}{p-\kappa} \right) \right\} = \left( \int_{\Gamma} - \int_{C_{R \rightarrow \infty}} - \sum_{j, \pm} \int_{C_{\pm}^j} \right) d\kappa \left\{ f_{\kappa}^F \left( \frac{1}{p+\kappa} + \frac{1}{p-\kappa} \right) \right\} \quad (5.9)$$

Calculons alors les différentes contributions à l'intégrale. Le théorème des résidus appliqué au contour fermé  $\Gamma$ , entourant un pôle simple en  $+p$  implique :

$$\int_{\Gamma} d\kappa \left\{ f_{\kappa}^F \left( \frac{1}{p+\kappa} + \frac{1}{p-\kappa} \right) \right\} = -2i\pi f_p^F \quad (5.10)$$

La décroissance rapide ( $\kappa \rightarrow \infty \Rightarrow f(E_k) \sim e^{-\kappa^2}$ ) de la distribution de Fermi-Dirac assure l'annulation de l'intégrale sur  $C_{R \rightarrow \infty}$  par le lemme de Jordan.

$$\int_{C_{R \rightarrow \infty}} d\kappa \left\{ f_{\kappa}^F \left( \frac{1}{p+\kappa} + \frac{1}{p-\kappa} \right) \right\} = 0 \quad (5.11)$$

Le contournement de chaque pôle de Fermi direct  $\kappa_{\pm}^j$  se calcule à l'aide du théorème des résidus, en exprimant le comportement de la distribution de Fermi-Dirac au voisinage du pôle (cf. Eq. 9.156 page 165) :

$$\int_{C_{\pm}^j} d\kappa \left\{ f_{\kappa}^F \left( \frac{1}{p+\kappa} + \frac{1}{p-\kappa} \right) \right\} = \int_{C_{\pm}^j} d\kappa \left\{ \frac{-\theta}{2\kappa_{\pm}^j} \frac{1}{\kappa - \kappa_{\pm}^j} \left( \frac{1}{p+\kappa} + \frac{1}{p-\kappa} \right) \right\} \quad (5.12a)$$

$$= (-2i\pi) \frac{-\theta}{2\kappa_{\pm}^j} \left( \frac{1}{p+\kappa_{\pm}^j} + \frac{1}{p-\kappa_{\pm}^j} \right) \quad (5.12b)$$

Nous obtenons alors :

$$p^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\kappa \left\{ \frac{f_{\kappa}^F}{p^2 - \kappa^2} \right\} = \frac{p}{2} \left( -2i\pi f_p^F - i\pi\theta \sum_{j,\pm} \frac{1}{\kappa_{\pm}^j} \left( \frac{1}{p + \kappa_{\pm}^j} + \frac{1}{p - \kappa_{\pm}^j} \right) \right) \quad (5.13a)$$

$$= -i\pi p f_p^F - i\pi p^2 \theta \sum_{j,\pm} \frac{1}{\kappa_{\pm}^j} \frac{1}{p^2 - \kappa_{\pm}^{j2}} \quad (5.13b)$$

Moyennant quelques manipulations formelles, nous arrivons à :

$$\sum_{\pm} \frac{1}{\kappa_{\pm}^j} \frac{1}{p^2 - \kappa_{\pm}^{j2}} = i \frac{2\kappa_i^j}{p^2} \left( -\frac{1}{|\kappa^j|^2} + \frac{p^2 + |\kappa^j|^2}{(p^2 - |\kappa^j|^2)^2 + 4p^2 \kappa_i^{j2}} \right) \quad (5.14)$$

et ainsi :

$$p^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\kappa \left\{ \frac{f_{\kappa}^F}{p^2 - \kappa^2} \right\} = -i\pi p f_p^F + 2\pi\theta \sum_j \kappa_i^j \left( -\frac{1}{|\kappa^j|^2} + \frac{p^2 + |\kappa^j|^2}{(p^2 - |\kappa^j|^2)^2 + 4p^2 \kappa_i^{j2}} \right) \quad (5.15)$$

Il s'agit à présent de réaliser l'intégrale sur  $p$  :

$$\begin{aligned} \int_{p_-}^{p_+} dp \left\{ p^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\kappa \left\{ \frac{f_{\kappa}^F}{p^2 - \kappa^2} \right\} \right\} &= -i\pi \int_{p_-}^{p_+} dp \{ p f_p^F \} \\ &+ 2\pi\theta \sum_j \kappa_i^j \left( -\frac{p_+ - p_-}{|\kappa^j|^2} + \int_{p_-}^{p_+} dp \left\{ \frac{p^2 + |\kappa^j|^2}{(p^2 - |\kappa^j|^2)^2 + 4p^2 \kappa_i^{j2}} \right\} \right) \end{aligned} \quad (5.16)$$

Pour le premier terme de l'intégrale, nous obtenons :

$$\int_{p_-}^{p_+} dp \{ p f_p^F \} = \int_{p_-}^{p_+} dp \left\{ \frac{p}{e^{\frac{p^2}{\theta} - A_T} + 1} \right\} \quad (5.17a)$$

$$= \frac{-\theta}{2} \int_{p_-^2/\theta}^{p_+^2/\theta} dX \left\{ \frac{e^{-(X-A_T)}}{1 + e^{-(X-A_T)}} \right\} \quad (5.17b)$$

$$= \frac{-\theta}{2} \ln \left( \frac{1 + e^{A_T - \frac{p_+^2}{\theta}}}{1 + e^{A_T - \frac{p_-^2}{\theta}}} \right) \quad (5.17c)$$

et pour le second terme sous la somme :

$$\int_{p_-}^{p_+} dp \left\{ \frac{p^2 + |\kappa^j|^2}{(p^2 - |\kappa^j|^2)^2 + 4p^2 \kappa_i^{j2}} \right\} = -\frac{1}{2} \int_{p_-}^{p_+} dp \left\{ \frac{1}{1 + \left( \frac{2p\kappa_i^j}{p^2 - |\kappa^j|^2} \right)^2} \frac{d}{dp} \left( \frac{2p\kappa_i^j}{p^2 - |\kappa^j|^2} \right) \right\} \quad (5.18a)$$

$$= -\frac{1}{2} \left( \arctan \left( \frac{2p_+ \kappa_i^j}{p_+^2 - |\kappa^j|^2} \right) - \arctan \left( \frac{2p_- \kappa_i^j}{p_-^2 - |\kappa^j|^2} \right) \right) \quad (5.18b)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \left( \arctan \left( \frac{p_+ + \kappa_r^j}{\kappa_i^j} \right) + \arctan \left( \frac{p_+ - \kappa_r^j}{\kappa_i^j} \right) \right. \\ &\quad \left. - \arctan \left( \frac{p_- + \kappa_r^j}{\kappa_i^j} \right) - \arctan \left( \frac{p_- - \kappa_r^j}{\kappa_i^j} \right) \right) \end{aligned} \quad (5.18c)$$

Finalement, nous obtenons l'expression exacte de la fonction de réponse linéaire dynamique du gaz parfait d'électrons :

$$\begin{aligned} \Pi_{\mathbf{Q},\nu}^0 = & -\frac{2k_F^3}{(2\pi)^2 E_F} \left( \int_0^\infty d\kappa \{f_\kappa^F\} - \frac{i\pi\theta}{4Q} \ln \left( \frac{1 + e^{A_T - \frac{p_+^2}{\theta}}}{1 + e^{A_T - \frac{p_-^2}{\theta}}} \right) \right. \\ & + \pi\theta \sum_j \left( \frac{\kappa_i^j}{|\kappa^j|^2} - \frac{1}{2Q} \left( \arctan \left( \frac{p_+ + \kappa_r^j}{\kappa_i^j} \right) + \arctan \left( \frac{p_+ - \kappa_r^j}{\kappa_i^j} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. - \arctan \left( \frac{p_- + \kappa_r^j}{\kappa_i^j} \right) - \arctan \left( \frac{p_- - \kappa_r^j}{\kappa_i^j} \right) \right) \right) \right) \equiv -\frac{2k_F^3}{(2\pi)^2 E_F} g(Q, \nu) \end{aligned} \quad (5.19)$$

Remarquons que cette approche, dans l'espace réciproque, est réputée pour la faible convergence de la somme sur les pôles de Fermi. Afin de remédier à ce problème et d'effectuer des calculs numériques plus efficaces, il peut être préférable de mener une approche de la fonction de réponse dans l'espace direct. Une telle technique est abordée par exemple dans les Refs. [74, 75].

### 5.1.2 Limite statique

La limite statique correspond au cas  $\nu \rightarrow 0$ . Dans ces conditions :

$$p_\pm = \frac{\nu + i\eta}{2Q} \pm \frac{Q}{2} = \pm \frac{Q}{2} + i\delta ; p \equiv \frac{Q}{2} \quad (5.20)$$

$$\begin{aligned} \Pi_{\mathbf{Q},0}^0 = & -\frac{2k_F^3}{(2\pi)^2 E_F} \left( \int_0^\infty d\kappa \{f_\kappa^F\} \right. \\ & \left. - \pi\theta \sum_j \left( \frac{\kappa_i^j}{|\kappa^j|^2} - \frac{1}{2p} \left( \arctan \left( \frac{p + \kappa_r^j}{\kappa_i^j} \right) + \arctan \left( \frac{p - \kappa_r^j}{\kappa_i^j} \right) \right) \right) \right) \end{aligned} \quad (5.21a)$$

$$\equiv -\frac{2k_F^3}{(2\pi)^2 E_F} g(Q) \quad (5.21b)$$

## 5.2 Densité asymptotique dans l'approximation RPA

Munis de l'expression de  $\Pi_{\mathbf{q},\omega}^0$ , nous pouvons à présent nous pencher sur la réponse linéaire autocohérente. Plus précisément, nous allons chercher à obtenir la forme asymptotique de la perturbation statique de densité  $\lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{r \rightarrow \infty} n_\omega^1(\mathbf{r})$ , dans le cadre des plasmas denses, et dans la limite des basses températures. Dans cette partie, nous suivons le développement de la Ref. [76].

### 5.2.1 Self-énergie, autocohérence et RPA

La perturbation de densité  $n_{\mathbf{q},\omega}^1$  créée par un potentiel  $v_{\mathbf{q},\omega}^1$ , dans l'approximation de la réponse linéaire s'écrit :

$$n_{\mathbf{q},\omega}^1 = \Pi_{\mathbf{q},\omega}^0 v_{\mathbf{q},\omega}^1 \quad (5.22)$$



En chaque point, cette perturbation de densité induit elle-même un potentiel, de nature coulombienne. Ce potentiel auto-induit s'écrit dans l'espace direct comme la convolution de la perturbation de densité  $n^1(\mathbf{r})$  par le noyau coulombien  $1/r$ . Dans l'espace de Fourier, on écrira donc le potentiel auto-induit comme le produit :

$$v_{\mathbf{q}}^{1\,self} = v_{\mathbf{q}}^C n_{\mathbf{q}}^1 \quad (5.23)$$

Le potentiel  $v_{\mathbf{q}}^1$  qui perturbe la densité est la somme d'un potentiel extérieur et du potentiel auto-induit :

$$v_{\mathbf{q}}^1 = v_{\mathbf{q}}^{1\,ext} + v_{\mathbf{q}}^{1\,self} = v_{\mathbf{q}}^{1\,ext} + v_{\mathbf{q}}^C n_{\mathbf{q}}^1 \quad (5.24)$$

Nous avons donc affaire à l'équation autocohérente :

$$n_{\mathbf{q}}^1 = \Pi_{\mathbf{q}}^0 v_{\mathbf{q}}^{1\,ext} + \Pi_{\mathbf{q}}^0 v_{\mathbf{q}}^C n_{\mathbf{q}}^1 \quad (5.25)$$

dont la solution peut être formellement écrite :

$$n_{\mathbf{q}}^1 = \frac{\Pi_{\mathbf{q}}^0 v_{\mathbf{q}}^{1\,ext}}{1 - \Pi_{\mathbf{q}}^0 v_{\mathbf{q}}^C} \quad (5.26)$$

La fonction de Lindhard, dans l'espace de Fourier, constitue ce qu'on appelle dans la littérature le diagramme en anneau (cf. Ref. [26]). En considérant l'autocohérence de la réponse, nous avons écrit l'équation de Dyson dans l'approximation dite de l'anneau (Ring Approximation), aussi connue sous le nom d'approximation de la phase aléatoire (Random Phase Approximation, RPA<sup>1</sup>).

Si le potentiel extérieur est le potentiel électrostatique du noyau  $Zv_{\mathbf{q}}^C$ , de nature coulombienne, la solution s'écrit alors :

$$n_{\mathbf{q}}^1 = Z \frac{\Pi_{\mathbf{q}}^0 v_{\mathbf{q}}^C}{1 - \Pi_{\mathbf{q}}^0 v_{\mathbf{q}}^C} \quad (5.27)$$

Rappelons que  $v_{\mathbf{q}}^C = 4\pi e^2/q^2$  (Eq. 9.164 page 165). Ainsi :

$$\Pi_{\mathbf{q}}^0 v_{\mathbf{q}}^C = \Pi_{\mathbf{Q}}^0 v_{\mathbf{Q}}^C = -\frac{2k_F^3}{(2\pi)^2 E_F} g(\mathbf{Q}) \frac{4\pi e^2}{Q^2 k_F^2} = -\frac{2}{\pi} e^2 \frac{k_F}{E_F} \frac{g(\mathbf{Q})}{Q^2} \quad (5.28)$$

Il est alors intéressant de remarquer que le facteur  $e^2 k_F/E_F$  est un nombre sans dimension directement lié à la densité du plasma :

$$e^2 \frac{k_F}{E_F} = \frac{2}{k_F} \frac{me^2}{\hbar^2} = \frac{2}{k_F} \frac{mc^2}{\hbar c} \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{2}{k_F a_0} \quad (5.29)$$

Rappelons les définitions de du nombre d'onde de Fermi  $k_F$  et du rayon interélectronique adimensionné  $r_s$  :

$$\begin{cases} \frac{k_F^3}{3\pi^2} = n_0 \\ \frac{4\pi}{3} (r_s a_0)^3 = \frac{1}{n_0} \end{cases} \Rightarrow \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} r_s = \frac{1}{k_F a_0} \quad (5.30)$$

Ainsi la réponse au potentiel coulombien  $\Pi_{\mathbf{Q}}^0 v_{\mathbf{Q}}^C$  est linéaire du nombre d'aspect  $r_s$  du problème qui reflète le régime de densité du plasma.

$$\Pi_{\mathbf{Q}}^0 v_{\mathbf{Q}}^C = -\frac{4}{\pi} \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} r_s \frac{g(Q)}{Q^2} \quad (5.31)$$

<sup>1</sup>en bons Français, on pourrait d'ailleurs interpréter RPA comme "Réponse Première Autocohérente".

Cette propriété est utile à l'obtention d'une forme asymptotique dans la limite des plasmas denses. Elle permet de remplacer l'application du théorème de Lighthill sur la forme asymptotique des transformées de Fourier (Ref. [77]) par l'utilisation d'un développement en  $r_s$ . Pour une discussion précise sur ce point, le lecteur pourra se reporter à la Ref. [78].

Exprimons à présent la forme de la perturbation de densité dans l'espace direct :

$$n^1(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \{n_{\mathbf{q}}^1 e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\} \quad (5.32a)$$

$$= -Z \frac{k_F^3}{(2\pi)^3} \int d^3Q \left\{ \frac{\frac{4}{\pi} \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} r_s g(Q)}{Q^2 + \frac{4}{\pi} \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} r_s g(Q)} e^{ik_F \mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \right\} \quad (5.32b)$$

$$= -Z \frac{k_F^3}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dQ \left\{ Q^2 \frac{\frac{4}{\pi} \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} r_s g(Q)}{Q^2 + \frac{4}{\pi} \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} r_s g(Q)} 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \{e^{ik_F Q r \cos\theta}\} \right\} \quad (5.32c)$$

$$= -Z \frac{k_F^3}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dQ \left\{ Q^2 \frac{\frac{4}{\pi} \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} r_s g(Q)}{Q^2 + \frac{4}{\pi} \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} r_s g(Q)} \int_{-1}^{+1} dt \{e^{ik_F Q r t}\} \right\} \quad (5.32d)$$

$$= -Z \frac{k_F^2}{2\pi^2 r} \int_0^\infty dQ \left\{ Q \sin(k_F Q r) \frac{\frac{4}{\pi} \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} r_s g(Q)}{Q^2 + \frac{4}{\pi} \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} r_s g(Q)} \right\} \quad (5.32e)$$

Rappelons que  $p \equiv Q/2$  et que  $g(-Q) = g(Q)$

$$= -Z \frac{k_F^2}{\pi^2 r} \left( \int_0^\infty + \int_{-\infty}^0 \right) dp \left\{ p \sin(2k_F p r) \frac{\frac{1}{\pi} \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} r_s g(2p)}{p^2 + \frac{1}{\pi} \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} r_s g(2p)} \right\} \quad (5.32f)$$

$$= -Z \frac{k_F^2}{\pi^2 r} \int_{-\infty}^\infty dp \left\{ p \sin(2k_F p r) \frac{\frac{1}{\pi} \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} r_s g(2p)}{p^2 + \frac{1}{\pi} \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} r_s g(2p)} \right\} \quad (5.32g)$$

Dans l'expression qui précède, l'aspect fractionnaire – directement issu de l'autocohérence – de l'intégrand engendre un ensemble de pôles compliqué à traiter. Cependant, il est possible d'écrire ce terme sous la forme d'un développement en  $r_s$  que nous pouvons tronquer dans la limite des plasmas denses. On note :

$$g(Q) \equiv g_0 + g_1(Q) \equiv g_0 + g_0 \xi(Q), \quad p_D^2 \equiv \frac{r_s}{\pi} \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} g_0 \quad (5.33)$$

La fraction se réécrit alors :

$$\frac{1}{p^2 + p_D^2 + p_D^2 \xi(2p)} = \frac{1}{p^2 + p_D^2} \frac{1}{1 + \frac{p_D^2}{p^2 + p_D^2} \xi(2p)} = \frac{1}{p^2 + p_D^2} \left( 1 - \frac{p_D^2}{p^2 + p_D^2} \xi(2p) + \dots \right) \quad (5.34)$$

et la perturbation de densité dans l'espace direct devient :

$$n^1(\mathbf{r}) = -Z \frac{k_F^2}{\pi^2 r} \int_{-\infty}^\infty dp \left\{ p \sin(2k_F p r) \frac{p_D^2 (1 + \xi(2p))}{(p + ip_D)(p - ip_D)} \left( 1 - \frac{p_D^2}{p^2 + p_D^2} \xi(2p) + \dots \right) \right\} \quad (5.35a)$$

après décomposition en éléments simples, nous obtenons :

$$= -Z \frac{k_F^2}{\pi^2 r} \int_{-\infty}^{\infty} dp \left\{ p \sin(2k_F p r) \frac{p_D^2 (1 + \xi(2p))}{2ip_D} \left( \frac{1}{p - ip_D} - \frac{1}{p + ip_D} \right) \cdot \left( 1 - \frac{p_D^2}{p^2 + p_D^2} \xi(2p) + \dots \right) \right\} \quad (5.35b)$$

$$\equiv -Z \frac{k_F^2}{2\pi^2 r} (I_0 + I_1 + \dots) \quad (5.35c)$$

Nous allons nous limiter à traiter le terme  $I_0$ , associé à l'ordre 0 en  $r_s$  de la fraction. Ce dernier ne fait apparaître que deux pôles simples en  $p = \pm ip_D$ .

$$I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} dp \left\{ p \sin(2k_F p r) \frac{\frac{1}{\pi} \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} r_s g(2p)}{2ip_D} \left( \frac{1}{p - ip_D} - \frac{1}{p + ip_D} \right) \right\} \quad (5.36a)$$

$$= -\frac{r_s}{4\pi} \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} \left( \int_{-\infty}^{\infty} dp \left\{ \frac{pe^{2ik_F p r}}{p_D} \frac{g(2p)}{p - ip_D} \right\} - \int_{-\infty}^{\infty} dp \left\{ \frac{pe^{2ik_F p r}}{p_D} \frac{g(2p)}{p + ip_D} \right\} \right. \\ \left. - \int_{-\infty}^{\infty} dp \left\{ \frac{pe^{-2ik_F p r}}{p_D} \frac{g(2p)}{p - ip_D} \right\} + \int_{-\infty}^{\infty} dp \left\{ \frac{pe^{-2ik_F p r}}{p_D} \frac{g(2p)}{p + ip_D} \right\} \right) \quad (5.36b)$$

$$\equiv -\frac{r_s}{4\pi} \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} (I_0^+ - I_0^- - \bar{I}_0^+ + \bar{I}_0^-) \quad (5.36c)$$

Il s'agit alors de traiter chacune de ces quatre intégrales. Remarquons tout d'abord que chacun des intégrands comporte la fonction  $g(2p)$ , directement liée à l'aspect de réponse linéaire au champ. Il convient donc de se pencher rapidement sur les propriétés d'analyticité de cette dernière.

$$\arctan\left(\frac{p \pm \kappa_r^j}{\kappa_i^j}\right) = \frac{1}{2i} (\ln(\mp \kappa_r^j + i\kappa_i^j - p) - \ln(\pm \kappa_r^j + i\kappa_i^j + p)) \quad (5.37)$$

$$g(2p) = \int_0^{\infty} d\kappa \{f_{\kappa}^F\} - \pi\theta \sum_j \left( \frac{\kappa_i^j}{|\kappa^j|^2} - \frac{1}{2p} \left( \arctan\left(\frac{p + \kappa_r^j}{\kappa_i^j}\right) + \arctan\left(\frac{p - \kappa_r^j}{\kappa_i^j}\right) \right) \right) \quad (5.38a)$$

$$= \int_0^{\infty} d\kappa \{f_{\kappa}^F\} - \pi\theta \sum_j \left( \frac{\kappa_i^j}{|\kappa^j|^2} - \frac{1}{4ip} (\ln(\kappa_-^j - p) - \ln(\kappa_+^j + p)) \right. \\ \left. + \ln(\kappa_+^j - p) - \ln(\kappa_-^j + p) \right) \quad (5.38b)$$

On a donc des singularit s de la fonction  $\ln$  pour  $p = \kappa_-^j$ ,  $p = -\kappa_+^j = \bar{\kappa}_-^j$ ,  $p = \kappa_+^j$  et  $p = -\kappa_-^j = \bar{\kappa}_+^j$ .  $g(2p)$  possède donc un pôle simple en 0 ainsi que des singularités avec branches de coupures en chacun des pôles de Fermi. Chacun des intégrands possède en plus un pôle simple soit en  $p = ip_D$ , soit en  $p = -ip_D$ , qui est lié   l'aspect autocohérent du champ auquel se fait la réponse. Enfin chacun des intégrands possède une fonction exponentielle  $e^{2ik_F p r}$ , ou  $e^{-2ik_F p r}$ , qui va permettre d'appliquer le lemme de Jordan. Afin faire converger les intégrales pour des rayons positifs, on va intégrer les deux premiers termes de l'Eq. 5.36c page 90 sur des contours situés au dessus de l'axe réel ( $Im(p) > 0$ ) et les deux seconds sur

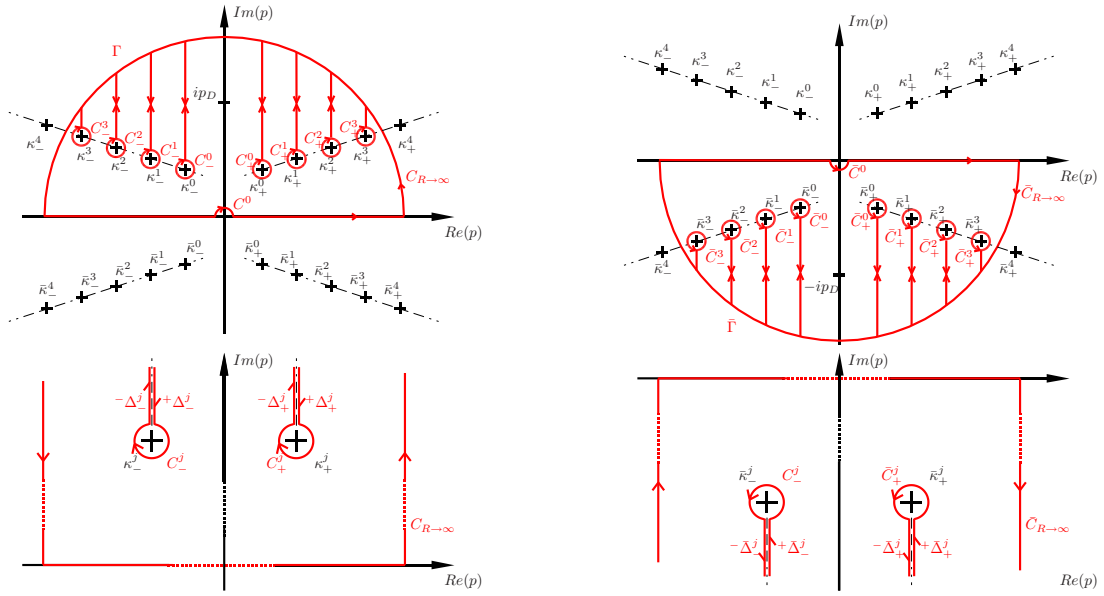


FIG. 5.2 – Contours d'intégration  $\Gamma$  et  $\bar{\Gamma}$  et détails du contournement des branches de coupures pour deux paires de pôles  $\kappa_{\pm}^j$  et  $\bar{\kappa}_{\pm}^j$

des contours situés au dessous de l'axe réel ( $Im(p) < 0$ ). Plus précisément, nous utiliserons les contours  $\Gamma$  et  $\bar{\Gamma}$  définis comme indiqué sur la Fig. 5.2.

$$I_0^+ = \left( \int_{\Gamma} - \int_{C_{R \rightarrow \infty}} - \sum_{j, \pm} \left( \int_{C_{\pm}^j} + \int_{+\Delta_{\pm}^j} + \int_{-\Delta_{\pm}^j} \right) \right) dp \left\{ \frac{pe^{2ik_F pr}}{p_D} \frac{g(2p)}{p - ip_D} \right\} \quad (5.39a)$$

$$= -2\pi e^{-2k_F p_D r} g(2ip_D) - \sum_{j, \pm} \left( \int_{+\Delta_{\pm}^j} + \int_{-\Delta_{\pm}^j} \right) \left\{ \frac{pe^{2ik_F pr}}{p_D} \frac{g(2p)}{p - ip_D} \right\} \quad (5.39b)$$

$$I_0^- = \left( \int_{\Gamma} - \int_{C_{R \rightarrow \infty}} - \sum_{j, \pm} \left( \int_{C_{\pm}^j} + \int_{+\Delta_{\pm}^j} + \int_{-\Delta_{\pm}^j} \right) \right) dp \left\{ \frac{pe^{2ik_F pr}}{p_D} \frac{g(2p)}{p + ip_D} \right\} \quad (5.40a)$$

$$= - \sum_{j, \pm} \left( \int_{+\Delta_{\pm}^j} + \int_{-\Delta_{\pm}^j} \right) \left\{ \frac{pe^{2ik_F pr}}{p_D} \frac{g(2p)}{p + ip_D} \right\} \quad (5.40b)$$

$$\bar{I}_0^+ = \left( \int_{\bar{\Gamma}} - \int_{\bar{C}_{R \rightarrow \infty}} - \sum_{j, \pm} \left( \int_{\bar{C}_{\pm}^j} + \int_{+\bar{\Delta}_{\pm}^j} + \int_{-\bar{\Delta}_{\pm}^j} \right) \right) dp \left\{ \frac{pe^{-2ik_F pr}}{p_D} \frac{g(2p)}{p - ip_D} \right\} \quad (5.41a)$$

$$= - \sum_{j, \pm} \left( \int_{+\bar{\Delta}_{\pm}^j} + \int_{-\bar{\Delta}_{\pm}^j} \right) dp \left\{ \frac{pe^{-2ik_F pr}}{p_D} \frac{g(2p)}{p - ip_D} \right\} \quad (5.41b)$$

$$\bar{I}_0^- = \left( \int_{\bar{\Gamma}} - \int_{\bar{C}_{R \rightarrow \infty}} - \sum_{j, \pm} \left( \int_{\bar{C}_{\pm}^j} + \int_{+\bar{\Delta}_{\pm}^j} + \int_{-\bar{\Delta}_{\pm}^j} \right) \right) dp \left\{ \frac{pe^{-2ik_F pr}}{p_D} \frac{g(2p)}{p + ip_D} \right\} \quad (5.42a)$$

$$= -2\pi e^{-2k_F p_D r} g(2ip_D) - \sum_{j, \pm} \left( \int_{+\bar{\Delta}_{\pm}^j} + \int_{-\bar{\Delta}_{\pm}^j} \right) dp \left\{ \frac{pe^{-2ik_F pr}}{p_D} \frac{g(2p)}{p + ip_D} \right\} \quad (5.42b)$$

En choisissant une coupure  $[-3\pi/2, \pi/2[$ , calculons les contributions des branches de coupure partant des  $\kappa_+^j$ .

$$\begin{aligned} & \left( \int_{+\Delta_+^j} + \int_{-\Delta_+^j} \right) dp \left\{ \frac{pe^{2ik_F pr}}{p_D} \frac{g(2p)}{p \pm ip_D} \right\} \\ &= \lim_{\rho \rightarrow \infty} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left( \int_{\kappa_+^j + \epsilon e^{i\pi/2}}^{\kappa_+^j + \rho e^{i\pi/2}} + \int_{\kappa_+^j + \rho e^{-3i\pi/2}}^{\kappa_+^j + \epsilon e^{-3i\pi/2}} \right) dp \left\{ \frac{e^{2ik_F pr}}{p_D(p \pm ip_D)} \frac{\pi\theta}{4i} \ln(\kappa_+^j - p) \right\} \end{aligned} \quad (5.43a)$$

Le seul terme de  $g(2p)$  pour lequel les deux intégrales ne se compensent pas est évidemment celui en  $\ln(\kappa_+^j - p)$ , dont la branche de coupure est située entre les deux segments  $+\Delta_+^j$  et  $-\Delta_+^j$ . En effectuant le changement de variable  $p = ye^{i\pi/2} + \kappa_+^j$  dans la première intégrale et  $p = ye^{-3i\pi/2} + \kappa_+^j$  dans la seconde, nous obtenons :

$$\begin{aligned} &= \int_{\infty}^0 idy \left\{ \frac{\pi\theta}{4i} \frac{e^{2ik_F r(iy + \kappa_+^j)}}{p_D(iy + \kappa_+^j \pm ip_D)} \ln(-ye^{\frac{i\pi}{2}}) \right\} \\ &\quad - \int_{\infty}^0 idy \left\{ \frac{\pi\theta}{4i} \frac{e^{2ik_F r(iy + \kappa_+^j)}}{p_D(iy + \kappa_+^j \pm ip_D)} \ln(-ye^{-\frac{3i\pi}{2}}) \right\} \end{aligned} \quad (5.43b)$$

Tenant compte que  $\ln(ye^{i\varphi}) = \ln(y) + i\varphi$ , nous arrivons à :

$$= i \frac{\pi^2 \theta}{2} e^{2ik_F r \kappa_+^j} \int_{\infty}^0 dy \left\{ \frac{e^{-2k_F r y}}{p_D(iy + \kappa_+^j \pm ip_D)} \right\} \quad (5.43c)$$

Le cas des branches de coupure partant des  $\kappa_-^j$  est rigoureusement identique. Pour le calcul des contributions des branches de coupure partant des  $\bar{\kappa}_+^j$ , nous choisissons une coupure  $[-\pi/2, 3\pi/2[$ .

$$\begin{aligned} & \left( \int_{+\bar{\Delta}_+^j} + \int_{-\bar{\Delta}_+^j} \right) dp \left\{ \frac{pe^{-2ik_F pr}}{p_D} \frac{g(2p)}{p \pm ip_D} \right\} \\ &= \lim_{\rho \rightarrow \infty} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left( \int_{\bar{\kappa}_+^j + \epsilon e^{-i\pi/2}}^{\bar{\kappa}_+^j + \rho e^{-i\pi/2}} + \int_{\bar{\kappa}_+^j + \rho e^{3i\pi/2}}^{\bar{\kappa}_+^j + \epsilon e^{3i\pi/2}} \right) dp \left\{ \frac{e^{-2ik_F pr}}{p_D(p \pm ip_D)} \frac{\pi\theta}{4i} (-\ln(p - \bar{\kappa}_+^j)) \right\} \end{aligned} \quad (5.44a)$$

Changement de variable  $p = ye^{-i\pi/2} + \bar{\kappa}_+^j$  dans la première intégrale et  $p = ye^{3i\pi/2} + \bar{\kappa}_+^j$  dans la seconde :

$$= \int_{\infty}^0 (-i)dy \left\{ -\frac{\pi\theta}{4i} \frac{e^{-2ik_F r(-iy + \bar{\kappa}_+^j)}}{p_D(-iy + \bar{\kappa}_+^j \pm ip_D)} \ln(ye^{-\frac{i\pi}{2}}) \right\} \\ - \int_{\infty}^0 (-i)dy \left\{ -\frac{\pi\theta}{4i} \frac{e^{-2ik_F r(-iy + \bar{\kappa}_+^j)}}{p_D(-iy + \bar{\kappa}_+^j \pm ip_D)} \ln(ye^{\frac{3i\pi}{2}}) \right\} \quad (5.44b)$$

$$= -i \frac{\pi^2\theta}{2} e^{-2ik_F r \bar{\kappa}_+^j} \int_{\infty}^0 dy \left\{ \frac{e^{-2k_F r y}}{p_D(-iy + \bar{\kappa}_+^j \pm ip_D)} \right\} \quad (5.44c)$$

Idem pour les branches de coupure partant des  $\bar{\kappa}_-^j$ . Nous pouvons à présent écrire  $I_0$  :

$$I_0 = -\frac{r_s}{4\pi} \left( \frac{4}{9\pi} \right)^{1/3} \left( -4\pi e^{-2k_F p_D r} g(2ip_D) \right. \\ \left. + \pi^2\theta \sum_{j,\pm} \left( e^{2ik_F r \bar{\kappa}_{\pm}^j} \int_{\infty}^0 dy \left\{ \frac{e^{-2k_F r y}}{(iy + \kappa_{\pm}^j)^2 + p_D^2} \right\} - e^{-2ik_F r \bar{\kappa}_{\pm}^j} \int_{\infty}^0 dy \left\{ \frac{e^{-2k_F r y}}{(-iy + \bar{\kappa}_{\pm}^j)^2 + p_D^2} \right\} \right) \right) \quad (5.45a)$$

$$= \frac{r_s}{4\pi} \left( \frac{4}{9\pi} \right)^{1/3} \left( 4\pi e^{-2k_F p_D r} g(2ip_D) - 2\pi^2\theta \sum_{j,\pm} e^{2ik_F r \bar{\kappa}_{\pm}^j} \int_0^{\infty} dy \left\{ \frac{e^{-2k_F r y}}{(iy + \kappa_{\pm}^j)^2 + p_D^2} \right\} \right) \quad (5.45b)$$

Cette expression peut être reformulée en terme de fonctions  $E_1$  :

$$= \frac{r_s}{4\pi} \left( \frac{4}{9\pi} \right)^{1/3} \left( 4\pi e^{-2k_F p_D r} g(2ip_D) \right. \\ \left. + \frac{\pi^2\theta}{p_D} \sum_{j,\pm} e^{2ik_F r \bar{\kappa}_{\pm}^j} \left( \int_0^{\infty} dy \left\{ \frac{e^{-2k_F r y}}{y - i\kappa_{\pm}^j - p_D} \right\} - \int_0^{\infty} dy \left\{ \frac{e^{-2k_F r y}}{y - i\kappa_{\pm}^j + p_D} \right\} \right) \right) \quad (5.45c)$$

$$= \frac{r_s}{4\pi} \left( \frac{4}{9\pi} \right)^{1/3} \left( 4\pi e^{-2k_F p_D r} g(2ip_D) \right. \\ \left. + \frac{\pi^2\theta}{p_D} \sum_{j,\pm} \left( e^{-2k_F r p_D} E_1(-2k_F r(i\kappa_{\pm}^j + p_D)) - e^{2k_F r p_D} E_1(-2k_F r(i\kappa_{\pm}^j - p_D)) \right) \right) \quad (5.45d)$$

En exprimant le comportement asymptotique des fonctions  $E_1$ , nous arrivons à :

$r \rightarrow \infty \Rightarrow$

$$I_0 = \frac{r_s}{4\pi} \left( \frac{4}{9\pi} \right)^{1/3} \left( 4\pi e^{-2k_F p_D r} g(2ip_D) - \frac{\pi^2 \theta}{2k_F r p_D} \sum_{j,\pm} e^{2k_F r i \kappa_{\pm}^j} \left( \frac{1}{i\kappa_{\pm}^j + p_D} - \frac{1}{i\kappa_{\pm}^j - p_D} \right) \right) \quad (5.46a)$$

$$= \frac{p_D^2}{4g_0} \left( 4\pi e^{-2k_F p_D r} g(2ip_D) - \frac{\pi^2 \theta}{k_F r} \sum_{j,\pm} \frac{e^{2k_F r i \kappa_{\pm}^j}}{\kappa_{\pm}^{j2} + p_D^2} \right) \quad (5.46b)$$

$$= \frac{p_D^2}{4g_0} \left( 4\pi e^{-2k_F p_D r} g(2ip_D) - \frac{\pi^2 \theta}{k_F r} \sum_j \frac{2e^{-2\kappa_i^j k_F r}}{(\kappa_r^{j2} - \kappa_i^{j2} + p_D^2)^2 + (2\kappa_r^j \kappa_i^j)^2} \left( (\kappa_r^{j2} - \kappa_i^{j2} + p_D^2) \cos(2\kappa_r^j k_F r) + 2\kappa_r^j \kappa_i^j \sin(2\kappa_r^j k_F r) \right) \right) \quad (5.46c)$$

Nous rappelons alors que :  $\kappa_r^{j2} - \kappa_i^{j2} = -\theta A_T = -\mu/E_F$  et  $2\kappa_r^j \kappa_i^j = \pi\theta(2j+1)$

$$= \frac{p_D^2}{4g_0} \left( 4\pi e^{-2k_F p_D r} g(2ip_D) - \frac{\pi^2 \theta}{k_F r} \sum_j \frac{2e^{-2\kappa_i^j k_F r}}{(p_D^2 - \theta A_T)^2 + (\pi\theta(2j+1))^2} \left( (p_D^2 - \theta A_T) \cos(2\kappa_r^j k_F r) + \pi\theta(2j+1) \sin(2\kappa_r^j k_F r) \right) \right) \quad (5.46d)$$

Dans la limite des basses température, tous les pôles de Fermi se rassemblent sur ceux d'ordre 0. Nous avons de plus  $\pi\theta(2j+1) \rightarrow 0$  et  $\mu \rightarrow E_F$ , c'est à dire  $\theta A_T \rightarrow 1$

$$I_0 = \frac{p_D^2}{4g_0} \left( 4\pi e^{-2k_F p_D r} g(2ip_D) - \frac{2\pi^2 \theta}{k_F r} \frac{e^{-2\kappa_i^0 k_F r}}{p_D^2 - 1} \cos(2\kappa_r^0 k_F r) \right) \quad (5.47)$$

$$n(r \rightarrow \infty) = -Z \frac{k_F^2}{2\pi^2 r} I_0 \quad (5.48)$$

Finalement, dans la limite des basses températures et hautes densités, nous obtenons le comportement asymptotique suivant :

$$n^1(r) = \frac{p_D^2}{g_0} g(2ip_D) \frac{e^{-2p_D r}}{r} + \frac{p_D^2}{4g_0(1+p_D^2)} \frac{e^{-2b_0^F r} \cos(2a_0^F r)}{r^3} \quad (5.49)$$

Cette forme présente l'intérêt de rassembler les deux comportements caractéristiques des plasmas denses : l'écrantage et les oscillations de Friedel. D'une part l'aspect de réponse linéaire comprend une partie de la physique des corrélations électronique qui résulte en un comportement oscillant amorti. D'autre part, l'autocohérence résulte en un comportement d'écrantage qui correspond au comportement asymptotique dans l'approximation Thomas-Fermi.

Toutefois, il nous faut ici faire la remarque que ce calcul, effectué en perturbant un gaz d'électrons homogène, ne privilégie aucune origine spatiale. Pour la mise en pratique du résultat dans le cadre d'un calcul où le gaz d'électron est assimilable au gaz d'électron homogène dans une partie restreinte de l'espace il convient de considérer en plus un certain déphasage des oscillations de Friedel. Un calcul plus direct, basé sur le déphasage des fonctions d'onde autour d'une impureté, est abordé dans les Refs. [79–81] et mène à un résultat très similaire, en introduisant en plus un déphasage dans les oscillations de Friedel. Le traitement formel que nous avons choisi de présenter ci-dessus présente l'avantage de mieux afficher la nature des comportements d'écrantage et d'oscillations de Friedel.

Enfin, il faut également faire la remarque suivante : bien que le calcul de la fonction de Lindhard (Eq. 9.144 page 163) *via* la perturbation des ondes planes ne fait pas apparaître formellement d'état lié, la réponse linéaire obtenue s'applique bel et bien à la densité totale et non à la seule contribution des états du continuum.

En pratique, ceci s'illustre lorsqu'il existe un état lié de très faible énergie, c'est-à-dire un état lié connaissant une décroissance exponentielle sur une échelle relativement longue. On constate alors que les oscillations de Friedel qui apparaissent dans la contribution des états du continuum à la densité sont décalées de manière à compenser cette lente décroissance.

### 5.3 Limites de la réponse linéaire asymptotique dans la limite dense, à température quasi-nulle

Afin de montrer les limites de la forme analytique présentée dans l'Eq. 5.49 page 94, nous avons effectué un calcul de l'aluminium à quatre fois la densité du solide, pour une température de 1 eV, avec une zone numérique s'étendant jusqu'à  $r_{num} = 45 a_0$ . Ce calcul fut effectué aux moyens du code VAAQP qui, comme on le verra plus loin, utilise la forme de l'Eq. 5.49 page 94 dans sa condition à la limite. On s'est donc bien assuré de la robustesse du résultat quant à cette condition en effectuant un calcul similaire avec une zone numérique ne s'étendant que jusqu'à  $r_{num} = 15 a_0$ . Dans ce second calcul, la condition à la limite a une influence largement supérieure et la variation sur l'ionisation d'équilibre reste inférieure à 0.04%.

La Fig. 5.3a présente la densité électronique obtenue pour le premier calcul ainsi qu'un ajustement effectué en  $r = 15 a_0$  sur l'expression suivante :

$$n^1(r) - n_0 = A \frac{e^{-k_{TF}r}}{r} + B \frac{e^{-2b_0^F r}}{r^3} \sin(2a_0^F r + \delta) \quad (5.50)$$

où l'ajustement porte sur les variables  $A$ ,  $B$  et  $\delta$

Remarquons d'abord l'écart entre la densité telle qu'elle est calculée par le code et le résultat de l'ajustement. Cette différence montre que la forme présentée dans l'Eq. 5.49 page 94 n'est pas complètement apte à représenter la densité dans cette région de l'espace.

Afin d'avoir une appréciation quantitative de cet écart, on a procédé à des ajustements sur des intervalles successifs, en prenant cette fois la forme plus générale :

$$n^1(r) - n_0 = A \frac{e^{-k_{TF}r}}{r} + B \frac{e^{-2b_0^{fit} r}}{r^3} \sin(2a_0^{fit} r + \delta) \quad (5.51)$$

où l'ajustement porte sur les variables  $A$ ,  $B$ ,  $\delta$ ,  $a_0^{fit}$  et  $b_0^{fit}$ .

Les résultats de ces ajustements sont présentés sur les Fig. 5.3 b et c. Comme on peut le voir, les valeurs "effectives" de  $a_0^{fit}$  et  $b_0^{fit}$  obtenues par ajustement semblent bel et bien



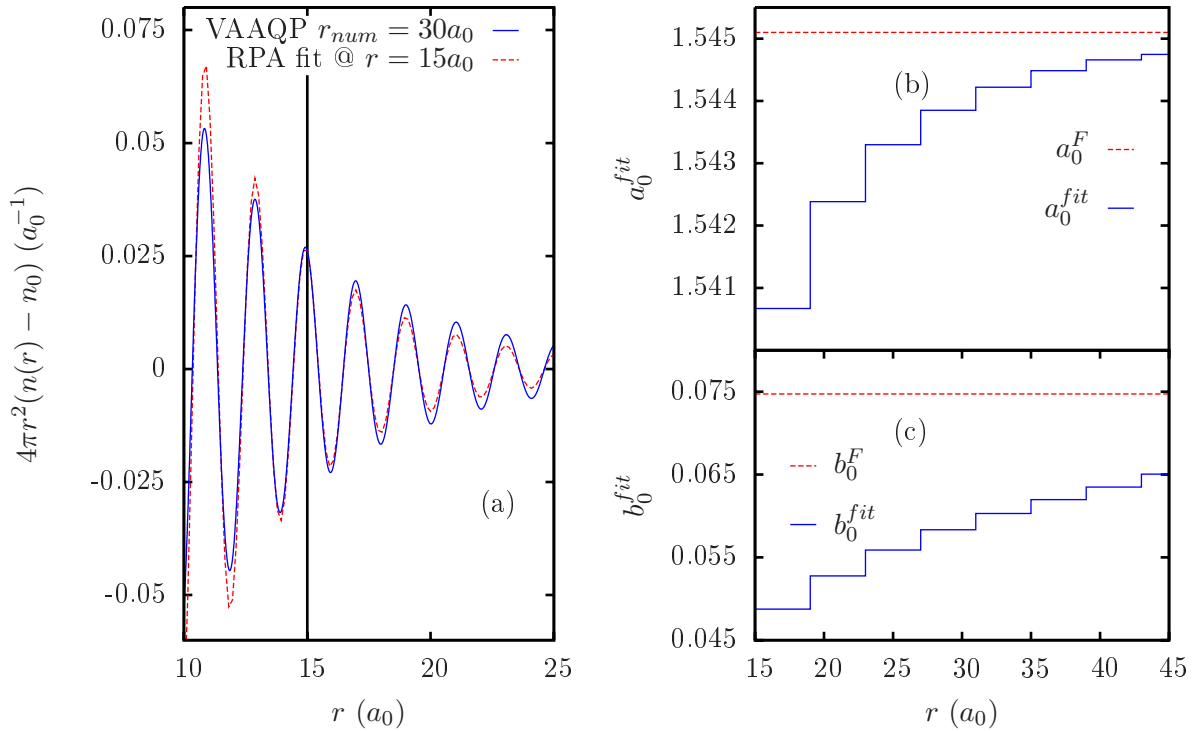


FIG. 5.3 – Illustration de l’inexactitude de la réponse linéaire sur le cas de l’aluminium à  $10.8 \text{ g.cm}^{-3}$ , à la température de  $1 \text{ eV}$ . On présente la densité issue d’un calcul VAAQP avec un ajustement sur la forme issue de la RPA en  $r = 15 a_0$  (a). On présente d’autre part les résultats d’ajustements sur une forme plus générale (Eq. 5.51), effectués pour des intervalles successifs de 15 à 45  $a_0$  (b et c).

tendre vers  $a_0^F$ ,  $b_0^F$ . Cependant, la dérive sur les valeurs de ces coefficients peut nous faire suspecter la présence d’effets thermiques (c’est-à-dire la contribution significative de pôles de Fermi d’indices supérieurs à zéro) ou alors d’effets non-linéaires.

# Chapitre 6

## Méthodes numériques

### 6.1 Méthodes pour le calcul de la densité quantique

#### 6.1.1 Intégration de l'équation d'onde

Dans le cadre des modèles d'atome dans le jellium nous mettons en place un concept d'atome étendu dans l'espace. Les calculs numériques qui mettent en œuvre ces modèles font appel à la densité et donc aux fonctions d'onde à des rayons largement supérieurs au rayon de Wigner-Seitz. Il est alors crucial de disposer d'une méthode permettant d'intégrer l'équation d'onde (Schrödinger ou Dirac) rapidement, et éventuellement sur des maillages relativement grossiers, c'est-à-dire avec un nombre limité de nœuds par oscillation de la fonction d'onde.

Dans le cadre du développement du code VAAQP, deux méthodes ont été testées : la méthode de Numerov (cf. 9.8 page 160), dédiée aux équations de type Schrödinger radiale et la méthode prédicteur-correcteur d'Addams-Bashforth-Moulton (ABM, voir par exemple la Ref. [82]), plus générale.

En ce qui concerne le système de Dirac radial, l'utilisation de la méthode de Numerov suppose l'utilisation de la forme "Schrödinger" (cf. Eq. 2.121 page 30), ce qui nécessite d'effectuer des transformations sur les composantes radiales. Ces dernières ont évidemment un coût en termes de temps de calcul. Toutefois, il faut souligner que la méthode de Numerov est en elle-même économe puisqu'elle ne met en jeu que 3 nœuds de maillage.

La méthode Addams-Bashforth-Moulton, quant à elle, est directement utilisable avec la forme classique du système de Dirac radial (cf. Eqs 2.115 et 2.116 page 29). En revanche, cette méthode met généralement en jeu un nombre de nœuds de maillages plus important que la méthode de Numerov (5 nœuds dans notre utilisation la plus courante).

Pour le code VAAQP, nous avons opté, après étude, pour la méthode de Numerov (cf. 9.8 page 160), qui présente l'intérêt d'être précise et rapide, mais surtout de posséder une meilleure stabilité sur des maillages grossiers. En illustration, la Fig. 6.1 présente l'exemple du calcul d'une fonction de Bessel sphérique. Le calcul est effectué sur un maillage mixte grossier au bord de la région numérique (environ 10 nœuds de maillage par période). Sur cette figure, le lecteur pourra constater nettement l'instabilité numérique relative de la méthode ABM 5 points par rapport à la méthode de Numerov.

D'autre part, comme nous le verrons plus loin (cf. 6.1.3 page 103), le passage à la forme "Schrödinger" de l'équation de Dirac radiale peut se révéler utile dans l'utilisation de la méthode des phases pour la recherche des valeurs propres des états liés.

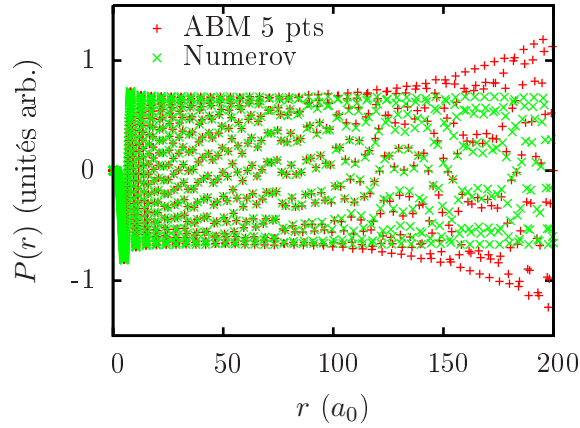


FIG. 6.1 – Illustration de la différence de stabilité entre la méthode ABM - 5 points et la méthode de Numerov. Est présenté ici le cas d’une fonction de Bessel (grande composante en champ nul  $P_{\varepsilon,\kappa}^{free}(r)$  avec  $\varepsilon = 1 \text{ Hartree}$ ,  $\kappa = 5$ ) calculée sur un maillage mixte avec environ 10 nœuds par période en bout de grille.

### 6.1.2 Conditions aux limites

Que l’on utilise l’équation de Schrödinger ou celle de Dirac le calcul des fonctions d’ondes ou des composantes radiales peut être ramené à la recherche des solutions d’une équation différentielle d’ordre 2 de type Sturm-Liouville. Le théorème d’existence et d’unicité (cf. par exemple la Ref. [83]) garantit alors que la solution est définie par deux conditions aux limites.

#### Condition à la limite $r \rightarrow 0$

Dans la limite  $r \rightarrow 0$ , nous retrouvons le potentiel coulombien du noyau nu. Les fonctions d’onde ou les composantes sont donc tout simplement celles de l’atome hydrogéoïde, dont le développement en série est connu (voir Eqs 2.49 et 2.50 page 23 pour le cas non relativiste, Eqs 2.153, 2.154 et 2.155 page 32 pour le cas relativiste).

En pratique, la condition à cette limite sert aussi au démarrage de l’intégration de l’équation d’onde vers l’extérieur. Nous obtenons les premiers points de la fonction d’onde en considérant qu’au voisinage du noyau, l’écrantage reste suffisamment faible pour que cette dernière puisse être approximée par la fonction d’onde de l’atome hydrogéoïde.

#### Condition à la limite $r \rightarrow \infty$

Tous les potentiels que nous étudions tendent vers zéro à l’infini. Dans la limite  $r \rightarrow \infty$ , nous retrouvons donc le cas du potentiel nul. Dans le cas de l’équation de Schrödinger, la forme en potentiel nul pour les états liés est donnée par l’Eq. 2.67 page 24; pour les états du continuum, elle est donnée par l’Eq. 2.62 page 24. Dans le cas de l’équation de Dirac, la solution en potentiel nul pour les états liés est donnée par les Eqs. 2.174,2.175 page 34; pour les états du continuum, elle est donnée par les Eqs. 2.166,2.170 page 33.

Dans les calculs numériques, une première approche consiste à considérer le champ comme nul au bord de la région numérique (nous notons  $r_\infty$  le rayon de la région numérique). Cette approximation n’est justifiée que si les énergies considérées sont grandes en valeur absolue

devant les valeurs du potentiel au-delà de  $r_\infty$  :

$$|E| \gg v(r > r_\infty) \quad (6.1)$$

Cette approche est en pratique toujours appliquée pour les états liés.

Pour les états du continuum, une autre approche possible de la condition à la limite consiste à considérer l'approximation WKB valide au bord de la région numérique. Dans ce cas, le raccordement en  $r_\infty$  est effectué sur les solutions WKB qui retrouvent les solutions en potentiel nul à l'infini. Une telle approximation autorise la prise en compte d'une forme asymptotique pour le potentiel. Cependant, il faut préciser que l'approximation WKB implique une approximation du terme centrifuge de l'équation d'onde.

Dans tous les cas, la taille de la région numérique  $r_\infty$  impose une restriction sur les énergies que l'on peut considérer. Il existe alors un certain voisinage de l'origine  $E = 0$  qui reste inaccessible. De ceci ne résulte aucune gêne si la partie négative de ce domaine d'énergie ne comprend aucun état lié et si sa partie positive ne comprend pas de forte variation du déphasage (*ie.* pas de résonance). Autrement dit : la taille de la région numérique définit la capacité à s'approcher des seuils d'ionisation.

Dans le cas d'un calcul de l'atome hydrogénoïde, le potentiel décroît moins vite que le terme centrifuge. La condition à la limite de type WKB est alors à préférer. En revanche, dans le cas des modèles de type atome dans le jellium, nous étudions des potentiels à décroissance forte car résultant d'un phénomène d'écrantage. En général, la région numérique est telle que le potentiel est plus faible que le terme centrifuge pour  $r \geq r_\infty$ . Nous devons donc privilégier la condition de potentiel nul. Quant au modèle INFERNO, on suppose dans celui-ci que le potentiel est nul à partir du rayon de Wigner-Seitz. Le raccordement peut donc s'effectuer sur les solutions en potentiel nul, directement au rayon de Wigner-Seitz.

Concernant les états liés, nous verrons qu'il est utile d'effectuer une intégration de l'équation d'onde vers l'intérieur, en partant de la condition à la limite externe. Dans ce cas, nous utiliserons la condition de champ nul afin de démarrer cette intégration.

Dans le cas des états du continuum, il est à noter que les amplitudes de la solution en potentiel nul et *in extenso* de la solution WKB sont fixées par la normalisation (cf. 9.4.1 page 149 et 9.4.2 page 150).

En pratique, concernant les états du continuum, la condition à la limite  $r = r_\infty$  peut être utilisée de deux manières. Elle peut servir à démarrer une intégration de l'équation d'onde vers l'intérieur (c'est le cas dans la méthode phase-amplitude abordée dans 6.1.5 page 110) ou alors, après une intégration vers l'extérieur qui porte sur toute la région numérique, uniquement à normaliser la partie interne et à déterminer le déphasage.

### 6.1.3 États liés, recherche des valeurs propres

#### Généralités

Les états propres de l'équation d'onde qui possède une énergie négative sont liés. C'est-à-dire qu'au-delà d'un certain rayon, leurs fonctions d'onde (ou leurs composantes) ont une nature évanescence. À l'instar d'une condition de nœud dans un problème de corde vibrante, une telle condition est de nature à discrétiser les modes. À nombre quantique  $\ell$  ou  $\kappa$  donné, il s'agit alors de résoudre un problème dit "aux valeurs propres" c'est-à-dire de trouver les valeurs propres discrètes pour lesquelles l'équation possède une solution qui satisfait les conditions aux limites en zéro et à l'infini. Chacune des solutions possède un nombre de nœuds différent, tous situés dans la région classiquement permise. Dans le cas de l'atome hydrogénoïde, tous les

nombres de nœuds peuvent être réalisés. En revanche, dans le cas d'un potentiel localisable, seuls les  $N_\ell \in \mathbb{N}$  premiers nombres de nœuds peuvent être réalisés<sup>1</sup>.

Il est d'usage de reformuler le problème de la manière suivante : pour une valeur propre d'essai  $E$  donnée, on considère deux solutions "partielles" du problème :

- $R_{E,\ell}^-(r)$  (respectivement  $(P_{E,\kappa}^-, Q_{E,\kappa}^-)$  dans le cas relativiste), qui satisfait l'équation d'onde ainsi que la condition à la limite en zéro.
- $R_{E,\ell}^+(r)$  (respectivement  $(P_{E,\kappa}^+, Q_{E,\kappa}^+)$  dans le cas relativiste), qui satisfait l'équation d'onde ainsi que la condition à la limite à l'infini.

Si en un quelconque point de raccordement  $r_m$ , nous avons :

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{E,\ell}^-(r_m) = R_{E,\ell}^+(r_m) \quad (6.2) \\ R_{E,\ell}'^-(r_m) = R_{E,\ell}'^+(r_m) \quad (6.3) \end{array} \right.$$

Alors le théorème d'existence et d'unicité assure que  $R_{E,\ell}^-(r) = R_{E,\ell}^+(r)$  partout. Nous avons donc affaire à la solution qui satisfait les deux conditions aux limites :  $R_{n_r,\ell}(r)$  où  $n_r$  est le nombre de nœuds de la solution.

Nous pouvons évidemment faire un raisonnement identique dans le cas relativiste, en effectuant le raccordement suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{E,\kappa}^-(r_m) = P_{E,\kappa}^+(r_m) \quad (6.4) \\ Q_{E,\kappa}^-(r_m) = Q_{E,\kappa}^+(r_m) \quad (6.5) \end{array} \right.$$

Généralement, le calcul des états liés s'effectue en intégrant l'équation d'onde, pour une valeur propre d'essai  $E$  :

- vers l'extérieur, en partant de la condition à la limite en zéro et jusqu'au point de raccordement  $r_m$ , obtenant ainsi dans la partie interne du maillage la fonction  $R_{E,\ell}^-(r)$  (ou les composantes  $(P_{E,\kappa}^-, Q_{E,\kappa}^-)$ )
- vers l'intérieur, en partant de la condition à la limite à l'infini et jusqu'au point de raccordement  $r_m$ , obtenant ainsi dans la partie externe du maillage la fonction  $R_{E,\ell}^+(r)$  (ou les composantes  $(P_{E,\kappa}^+, Q_{E,\kappa}^+)$ )

Il reste alors à converger vers la valeur  $E_{n_r,\ell}$  (respectivement  $E_{n_r,\kappa}$ ) pour laquelle on obtient le raccordement.

Remarquons qu'en général, nous effectuerons les calculs numériques interne et externe avec des normalisations différentes. Souvent, les méthodes de recherche de la valeur propre fixent la normalisation d'une partie par rapport à l'autre en imposant l'une des conditions de raccordement, par exemple l'Eq. 6.2 (respectivement l'Eq. 6.4). Lorsque la seconde condition de raccordement est satisfaite, on retrouve une normalisation identique pour les deux parties de la fonction d'onde (ou des composantes). Les méthodes de phase présentées plus loin sont quant à elles basées sur le raccordement d'une fonction indépendante de la normalisation.

Concernant le choix du point de raccordement, il est souvent judicieux d'opter pour un point proche du point tournant du problème, c'est-à-dire le point correspondant au rayon  $r_{turn}^E$  défini comme suit :

$$E = -v(r_{turn}^E) \quad (6.6)$$

---

<sup>1</sup>Ceci est abordé dans la Ref. [84] et peut être vu comme une conséquence du théorème de Levinson. Dans le cas du potentiel coulombien, le déphasage à l'origine  $E = 0$  est infini si l'on convient d'un déphasage nul dans la limite  $E \rightarrow \infty$ . Dans le cas d'un potentiel localisable, le déphasage à l'origine est borné et sa division par  $\pi$  donne le nombre de nœuds du dernier état lié. Pour une revue approfondie sur le théorème de Levinson, le lecteur est invité à consulter la Ref. [85].

Ce choix présente deux particularités intéressantes : d'une part, il permet de situer tous les nœuds de la fonction d'onde (ou des composantes radiales) dans la partie interne du maillage ; d'autre part, ce choix garantit une stabilité numérique maximale pour l'intégration de l'équation d'onde. En effet, le point tournant délimite les zones numériquement stables pour le schéma d'Euler explicite, qui constitue un cas de référence sévère en matière de stabilité.

Toutefois, nous utilisons en général des méthodes plus stables que le schéma d'Euler explicite et une certaine liberté dans le choix du point de raccordement est autorisée. Nous verrons d'ailleurs que le suivi du point de raccordement sur le maillage peut se montrer problématique pour le processus de convergence.

### Méthode de Cohen

Une méthode de recherche des valeurs propres de l'équation de Dirac radiale est celle présentée par Cohen dans la Ref. [86]. Nous ne nous attarderons pas sur cette méthode qui ne présente qu'un intérêt historique. Cette méthode très simple se révèle assez peu performante à l'usage. Elle consiste simplement à raccorder systématiquement la grande composante :

$$P_{E,\kappa}^-(r_m) = P_{E,\kappa}^+(r_m) \quad (6.7)$$

et à appliquer la correction en énergie :

$$\Delta E = \frac{cP_{E,\kappa}^-(r_m)\Delta Q_\kappa(r_m, E)}{\int_0^{r_m} dr \{P_{E,\kappa}^{-2}(r) + Q_{E,\kappa}^{-2}(r)\} + \int_{r_m}^\infty dr \{P_{E,\kappa}^{+2}(r) + Q_{E,\kappa}^{+2}(r)\}} \quad (6.8)$$

où nous avons défini le saut de la petite composante :  $\Delta Q_\kappa(r_m, E) \equiv Q_{E,\kappa}^-(r_m) - Q_{E,\kappa}^+(r_m)$ . Cette correction est obtenue en considérant que les solutions "partielles"  $(P_{E,\kappa}^-, Q_{E,\kappa}^-)$  et  $(P_{E,\kappa}^+, Q_{E,\kappa}^+)$  sont proches de la solution.  $(P_{n_r,\kappa}, Q_{n_r,\kappa})$ . En procédant ainsi, la méthode permet de converger vers un état propre mais ne permet pas de choisir ce dernier : la convergence se fait vers un état dont on ne maîtrise pas le nombre de nœuds.

Évidemment, une méthode similaire peut être imaginée dans le cas de l'équation de Schrödinger.

### Méthode de Grant, Desclaux, Mayers, O'Brien

Une autre méthode de recherche des valeurs propres est présentée par Grant dans la Ref. [87] ainsi que par Desclaux, Mayers et O'Brien dans la Ref. [88]. Dans cette méthode, il s'agit de raccorder systématiquement la grande composante  $P$  et d'appliquer une simple méthode de Newton-Raphson sur le saut de l'autre composante :  $\Delta Q(r_m, E)$ . Afin d'obtenir la dérivée en énergie de l'amplitude de ce saut, nous pouvons intégrer, en plus de l'équation d'onde, l'équation sur la dérivée en énergie des composantes, c'est-à-dire le jeu d'équations suivant, obtenu en dérivant les Eqs. 2.115 et 2.116 page 29 par rapport à l'énergie :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial P(r)}{\partial E} \right) + \frac{\kappa}{r} \left( \frac{\partial P(r)}{\partial E} \right) + \eta_P(r) \left( \frac{\partial Q(r)}{\partial E} \right) = -\frac{\partial \eta_P(r)}{\partial E} Q(r) \quad (6.9)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial Q(r)}{\partial E} \right) - \frac{\kappa}{r} \left( \frac{\partial Q(r)}{\partial E} \right) - \eta_P(r) \left( \frac{\partial P(r)}{\partial E} \right) = \frac{\partial \eta_Q(r)}{\partial E} P(r) \quad (6.10)$$

Cette méthode présente le désavantage de nécessiter l'intégration d'un couple d'équations supplémentaire. De plus, comme pour la méthode de Cohen, cette méthode ne permet pas de

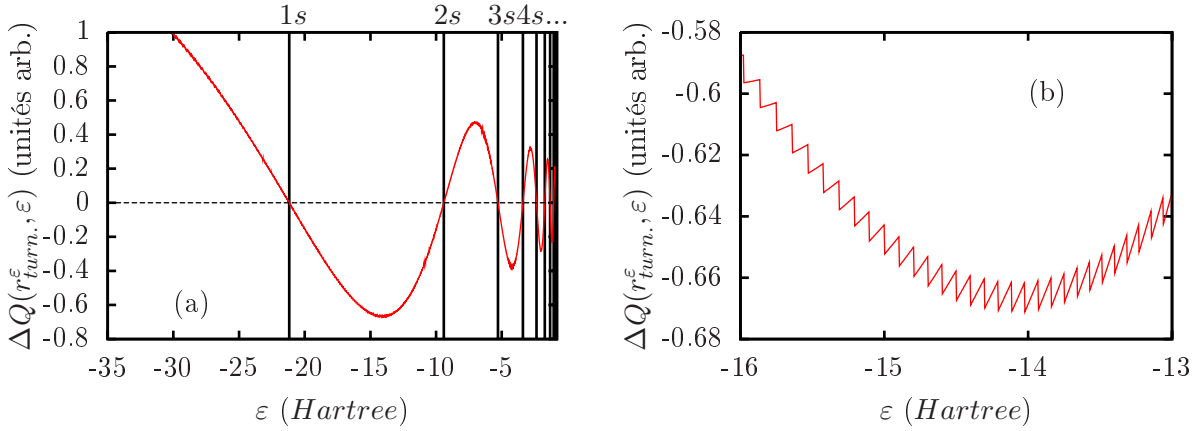


FIG. 6.2 – Illustration du comportement du saut de la petite composante au point tournant  $\Delta Q(r_{turn}^E, E)$ , en fonction de l'énergie. Le calcul est effectué dans le cas d'un potentiel d'atome hydrogènoïde. Remarquons le comportement non-monotone et fortement non-linéaire de la fonction ainsi que l'annulation de cette dernière pour chacune des valeurs propres (a). Le suivi du point tournant  $r_{turn}^E$  sur le maillage spatial discret amène des artefacts dans comportement de  $\Delta Q(r_{turn}^E, E)$ . La vue détaillée présentée en (b) illustre ceci.

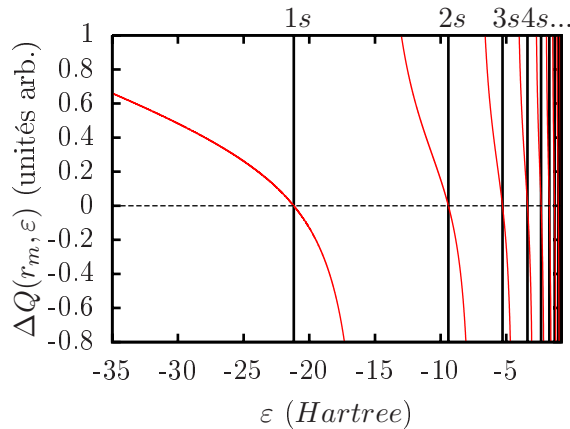


FIG. 6.3 – Illustration du comportement du saut de la petite composante  $\Delta Q(r_m, E)$  calculée en un point de raccordement fixé (ici le point tournant pour  $E = 20 \text{ Hartree}$ ), en fonction de l'énergie, dans le cas d'un potentiel d'atome d'hydrogènoïde. Remarquons le comportement fortement non-linéaire et discontinu de la fonction ainsi que l'annulation de cette dernière pour chacune des valeurs propres. En fixant un point de raccordement, nous nous s'affranchissons des artefacts présentés sur la Fig. 6.2.

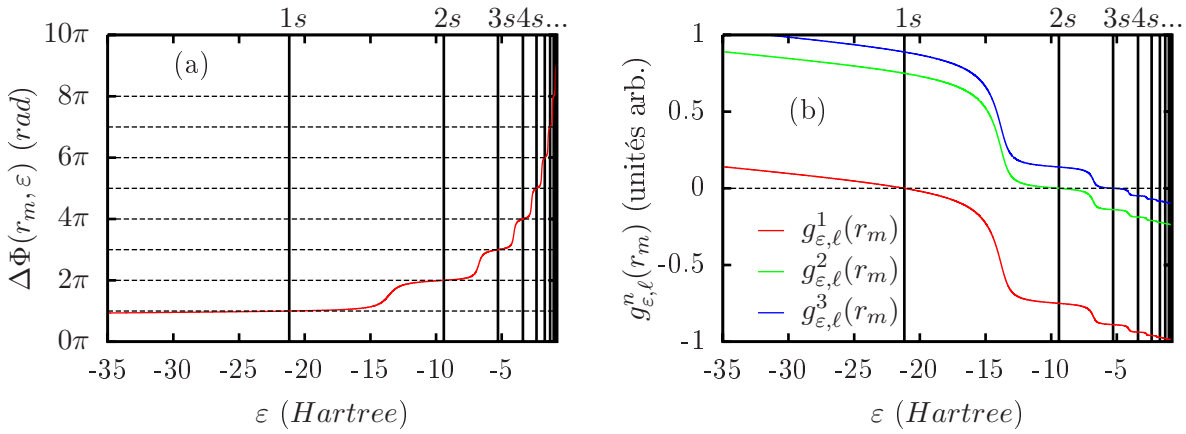


FIG. 6.4 – Illustration du comportement du saut de la fonction de phase  $\Delta\Phi$  calculée en un point de raccordement fixé  $r_m$  (ici le point tournant pour  $\varepsilon = 20\text{Hartree}$ ), en fonction de l'énergie, dans le cas d'un potentiel de d'atome hydrogéoïde. On remarquera le comportement monotone et fortement non-linéaire de la fonction ainsi que son passage aux multiples de  $\pi$  pour chacune des valeurs propres.

choisir le nombre de nœuds de l'état vers lequel on converge. Afin d'obtenir un état à nombre de nœuds choisi, il faut donc guider la méthode en éliminant les convergences vers les autres états. Enfin la fonction de saut  $\Delta Q_\kappa$  présente en général un comportement non-linéaire, voire non-monotone et discontinu peu approprié à une méthode du type Newton-Raphson.

Les Figs. 6.2 et 6.3 page 102 présentent l'allure de la fonction  $\Delta Q_\kappa(r_m, E)$  en fonction de l'énergie pour deux politiques de choix du point de raccordement. Sur la Fig. 6.2, le point de raccordement  $r_m$  est choisi au plus près du point tournant alors que sur la Fig. 6.3, le point de raccordement est fixé et indépendant de l'énergie.

Dans le cas où le point tournant est choisi pour le raccordement de la fonction d'onde, nous noterons le comportement de la fonction  $\Delta Q_\kappa(r_{turn}^E, E)$ , présenté en Fig. 6.2a. La fonction est ici non-monotone et non-linéaire, assez impropre à une recherche systématique des zéros. De plus, le suivi du point tournant sur le maillage spatial engendre les petits artefacts décrits sur la Fig. 6.2b, eux aussi propres à gêner le processus de convergence.

Dans le cas où le point de raccordement de la fonction d'onde est fixe, nous remarquerons le comportement de la fonction  $\Delta Q(r_m^E, E)$ , présenté en Fig. 6.3. Cette fois, la fonction est monotone par morceaux et possède un zéro sur chaque morceau. La difficulté réside alors dans le comportement non-linéaire de la fonction et dans la procédure numériquement coûteuse qui est nécessaire pour isoler chaque morceau.

### Méthode de phase simple

Une alternative intéressante aux deux méthodes de recherche des valeurs propres précédemment abordées réside dans l'utilisation plus ou moins astucieuse des propriétés de la phase des fonctions d'ondes (ou des composantes) radiales liées.

Une première approche, abordée dans la Ref. [89], consiste à définir une fonction de phase  $\Phi_{E,\ell}^\pm(r)$  telle que :

$$\tan \Phi_{E,\ell}^\pm(r) \equiv \frac{R_{E,\ell}^\pm(r)}{R_{E,\ell}^{\pm'}(r)} \quad (6.11)$$



De manière absolue, en convenant d'une coupure en  $[0, \pi[$  pour la tangente<sup>2</sup>, nous définissons :

$$\Phi_{E,\ell}^-(r) \equiv n_r^- \{[0, r]\} \pi + \arctan \left( \frac{R_{E,\ell}^-(r)}{R_{E,\ell}'^-(r)} \right) \quad (6.12)$$

$$\Phi_{E,\ell}^+(r) \equiv (n_r - n_r^+ \{[r, \infty]\}) \pi + \arctan \left( \frac{R_{E,\ell}^+(r)}{R_{E,\ell}'^+(r)} \right) \quad (6.13)$$

où  $n_r^\pm \{[a, b]\}$  est le nombre de zéros de  $R_{E,\ell}^\pm(r)$  dans l'intervalle  $[a, b]$ ,  $n_r = n_r^- \{[0, r]\} + n_r^+ \{[r, \infty]\}$ . De cette manière, nous assurons la continuité de la fonction  $\Phi_{E,\ell}^\pm(r)$  au travers des coupures de la tangente. Le saut de phase est alors défini comme suit :

$$\Delta\Phi_{E,\ell}(r) \equiv \Phi_{E,\ell}^-(r) - \Phi_{E,\ell}^+(r) \quad (6.14)$$

Ce dernier prend des valeurs multiples de  $\pi$  chaque fois que les solutions partielles  $R_{E,\ell}'^-(r)$  et  $R_{E,\ell}'^+(r)$  vérifient les conditions de raccordement.

Partant de l'Eq. 6.11, nous pouvons écrire :

$$R_{E,\ell}''(r) = \frac{R_{E,\ell}'^\pm(r)}{\tan \Phi_{E,\ell}^\pm(r)} - \frac{R_{E,\ell}^\pm(r) \Phi_{E,\ell}'^\pm(r)}{\tan^2 \Phi_{E,\ell}^\pm(r)} (1 + \tan^2 \Phi_{E,\ell}^\pm(r)) \quad (6.15a)$$

$$= R_{E,\ell}^\pm(r) \left( \frac{1}{\tan^2 \Phi_{E,\ell}^\pm(r)} - \Phi_{E,\ell}'^\pm(r) \left( \frac{1}{\tan^2 \Phi_{E,\ell}^\pm(r)} + 1 \right) \right) \quad (6.15b)$$

$$= R_{E,\ell}^\pm(r) \left( \frac{1}{\tan^2 \Phi_{E,\ell}^\pm(r)} - \Phi_{E,\ell}'^\pm(r) \frac{1}{\sin^2 \Phi_{E,\ell}^\pm(r)} \right) \quad (6.15c)$$

L'équation de Schrödinger (Eq. 2.31 page 21) devient alors :

$$\Phi_{E,\ell}'^\pm(r) = k^2(r) \sin^2 \Phi_{E,\ell}^\pm(r) + \cos^2 \Phi_{E,\ell}^\pm(r) \quad (6.16)$$

En premier lieu, nous remarquerons que dans le domaine classiquement permis ( $k^2(r) > 0$ ),  $\Phi_{E,\ell}^\pm(r)$  est une fonction croissante de  $r$  qui prend une valeur multiple de  $\pi$  en chacun des zéros de la fonction  $R_{E,\ell}^\pm(r)$ . C'est cet aspect qui motive la dénomination de fonction de phase pour  $\Phi_{E,\ell}^\pm(r)$ . D'ailleurs, si nous définissons la représentation phase/amplitude suivante :

$$R_{E,\ell}^\pm(r) = A_{E,\ell}(r) \sin \Phi_{E,\ell}^\pm(r) \quad (6.17)$$

$$R_{E,\ell}'^\pm(r) = A_{E,\ell}(r) \cos \Phi_{E,\ell}^\pm(r) \quad (6.18)$$

<sup>2</sup>Pour une coupure en  $[-\pi/2, \pi/2[$ , les définitions seront :

$$\Phi_{E,\ell}^-(r) \equiv n_r^- \{[0, r]\} \pi + \arctan \left( R_{E,\ell}^-(r)/R_{E,\ell}'^-(r) \right) \text{ si } R_{E,\ell}^-(r)/R_{E,\ell}'^-(r) > 0$$

$$\Phi_{E,\ell}^-(r) \equiv (n_r^- \{[0, r]\} + 1) \pi + \arctan \left( R_{E,\ell}^-(r)/R_{E,\ell}'^-(r) \right) \text{ si } R_{E,\ell}^-(r)/R_{E,\ell}'^-(r) \leq 0$$

$$\Phi_{E,\ell}^+(r) \equiv (n_r - n_r^+ \{[r, \infty]\}) \pi + \arctan \left( R_{E,\ell}^+(r)/R_{E,\ell}'^+(r) \right) \text{ si } R_{E,\ell}^+(r)/R_{E,\ell}'^+(r) > 0$$

$$\Phi_{E,\ell}^+(r) \equiv (n_r - n_r^+ \{[r, \infty]\} + 1) \pi + \arctan \left( R_{E,\ell}^+(r)/R_{E,\ell}'^+(r) \right) \text{ si } R_{E,\ell}^+(r)/R_{E,\ell}'^+(r) \leq 0$$

il est alors nécessaire que :

$$A_{E,\ell}^{\pm'}(r) \sin \Phi_{E,\ell}^{\pm}(r) + A_{E,\ell}^{\pm}(r) \Phi_{E,\ell}^{\pm'}(r) \cos \Phi_{E,\ell}^{\pm}(r) = A_{E,\ell}^{\pm}(r) \cos \Phi_{E,\ell}^{\pm}(r) \quad (6.19a)$$

$$\frac{A_{E,\ell}^{\pm'}(r)}{A_{E,\ell}^{\pm}(r)} \tan \Phi_{E,\ell}^{\pm}(r) = (1 - \Phi_{E,\ell}^{\pm'}(r)) \quad (6.19b)$$

$$\frac{A_{E,\ell}^{\pm'}(r)}{A_{E,\ell}^{\pm}(r)} = (1 - k^2(r)) \sin \Phi_{E,\ell}^{\pm}(r) \cos \Phi_{E,\ell}^{\pm}(r) \quad (6.19c)$$

Il apparaît alors que dans le domaine classiquement permis, pour  $r \neq 0$  la fonction  $A_{E,\ell}(r)$  ne possède pas de zéro et a ainsi le caractère d'une fonction d'amplitude.

Dans un second temps, nous pouvons montrer que le saut de phase en un point donné  $\Delta\Phi_{E,\ell}(r)$  est une fonction strictement croissante de la valeur propre d'essai  $E$ . Soit  $E_1, E_2$  deux valeurs propres d'essai distinctes<sup>3</sup>, auxquelles on associe respectivement les termes  $k_1^2(r), k_2^2(r)$  dans l'équation de Schrödinger. Étudions la différence :

$$\delta\Phi_{E_1,E_2,\ell}^{\pm}(r) \equiv \Phi_{E_2,\ell}^{\pm}(r) - \Phi_{E_1,\ell}^{\pm}(r) \quad (6.20)$$

$$\delta\Phi_{E_1,E_2,\ell}^{\pm'}(r) = \Phi_{E_2,\ell}^{\pm'}(r) - \Phi_{E_1,\ell}^{\pm'}(r) \quad (6.21a)$$

$$= k_2^2(r) \sin^2 \Phi_{E_2,\ell}^{\pm}(r) + \cos^2 \Phi_{E_2,\ell}^{\pm}(r) - k_1^2(r) \sin^2 \Phi_{E_1,\ell}^{\pm}(r) - \cos^2 \Phi_{E_1,\ell}^{\pm}(r) \quad (6.21b)$$

$$= (k_2^2(r) - k_1^2(r)) \sin^2 \Phi_{E_2,\ell}^{\pm}(r) + k_1^2(r) (\sin^2 \Phi_{E_2,\ell}^{\pm}(r) - \sin^2 \Phi_{E_1,\ell}^{\pm}(r)) \\ + (1 - \sin^2 \Phi_{E_2,\ell}^{\pm}(r)) - (1 - \sin^2 \Phi_{E_1,\ell}^{\pm}(r)) \quad (6.21c)$$

$$= (E_2 - E_1) \sin^2 \Phi_{E_2,\ell}^{\pm}(r)$$

$$+ (k_1^2(r) - 1) (\sin \Phi_{E_2,\ell}^{\pm}(r) + \sin \Phi_{E_1,\ell}^{\pm}(r)) \frac{\sin \Phi_{E_2,\ell}^{\pm}(r) - \sin \Phi_{E_1,\ell}^{\pm}(r)}{\Phi_{E_2,\ell}^{\pm}(r) - \Phi_{E_1,\ell}^{\pm}(r)} \delta\Phi_{E_1,E_2,\ell}^{\pm}(r) \quad (6.21d)$$

Afin d'alléger les notations, définissons la fonction  $f_{E_1,E_2,\ell}^{\pm}(r)$  :

$$f_{E_1,E_2,\ell}^{\pm}(r) \equiv - (k_1^2(r) - 1) (\sin \Phi_{E_2,\ell}^{\pm}(r) + \sin \Phi_{E_1,\ell}^{\pm}(r)) \frac{\sin \Phi_{E_2,\ell}^{\pm}(r) - \sin \Phi_{E_1,\ell}^{\pm}(r)}{\Phi_{E_2,\ell}^{\pm}(r) - \Phi_{E_1,\ell}^{\pm}(r)} \quad (6.22)$$

Il s'agit d'une fonction bornée de  $r$ . Nous avons ainsi :

$$\delta\Phi_{E_1,E_2,\ell}^{\pm'}(r) + f_{E_1,E_2,\ell}^{\pm}(r) \delta\Phi_{E_1,E_2,\ell}^{\pm}(r) = (E_2 - E_1) \sin^2 \Phi_{E_2,\ell}^{\pm}(r) \quad (6.23a)$$

$$e^{\int^r dr' \{f_{E_1,E_2,\ell}^{\pm}(r')\}} (\delta\Phi_{E_1,E_2,\ell}^{\pm'}(r) + f_{E_1,E_2,\ell}^{\pm}(r) \delta\Phi_{E_1,E_2,\ell}^{\pm}(r)) = (E_2 - E_1) \sin^2 \Phi_{E_2,\ell}^{\pm}(r) e^{\int^r dr' \{f_{E_1,E_2,\ell}^{\pm}(r')\}} \quad (6.23b)$$

$$\frac{d}{dr} \left( e^{\int^r dr' \{f_{E_1,E_2,\ell}^{\pm}(r')\}} \delta\Phi_{E_1,E_2,\ell}^{\pm}(r) \right) = (E_2 - E_1) \sin^2 \Phi_{E_2,\ell}^{\pm}(r) e^{\int^r dr' \{f_{E_1,E_2,\ell}^{\pm}(r')\}} \quad (6.23c)$$

qui est du signe de  $E_2 - E_1$ .

---

<sup>3</sup> Dans tout ce qui suit, nous considérons que les énergies  $E_1, E_2$ , sont telles que  $\Phi_{E_1,\ell}(r), \Phi_{E_2,\ell}(r)$  ne sont pas situés de part et d'autre d'une branche de coupure. Bien entendu, ceci ne restreint en rien la portée de la démonstration. Si  $\Phi_{E_1,\ell}(r) - \Phi_{E_2,\ell}(r) < \pi$  il ne s'agit que d'un choix de coupure et sinon, il suffit de procéder à un découpage de l'intervalle.

Concernant  $\delta\Phi_{E_1, E_2, \ell}^-(r)$ , nous pouvons écrire :

$$e^{\int_0^r dr' \{f_{E_1, E_2, \ell}^-(r')\}} \delta\Phi_{E_1, E_2, \ell}^-(r) - \delta\Phi_{E_1, E_2, \ell}^-(0) = \int_0^r dr' \frac{d}{dr'} \left( e^{\int_0^{r'} dr'' \{f_{E_1, E_2, \ell}^-(r'')\}} \delta\Phi_{E_1, E_2, \ell}^-(r') \right) \quad (6.24a)$$

$$= (E_2 - E_1) \int_0^r dr' \left\{ \sin^2 \Phi_{E_2, \ell}^-(r') e^{\int_0^{r'} dr'' \{f_{E_1, E_2, \ell}^-(r'')\}} \right\} \quad (6.24b)$$

$$\delta\Phi_{E_1, E_2, \ell}^-(r) = e^{-\int_0^r dr' \{f_{E_1, E_2, \ell}^-(r')\}} \left( (E_2 - E_1) \int_0^r dr' \left\{ \sin^2 \Phi_{E_2, \ell}^-(r') e^{\int_0^{r'} dr'' \{f_{E_1, E_2, \ell}^-(r'')\}} \right\} + \delta\Phi_{E_1, E_2, \ell}^-(0) \right) \quad (6.25)$$

où l'intégrale dans le membre de droite est évidemment positive, ainsi que le facteur multiplicatif. Considérant alors la condition limite en 0 :

$$\Phi_{E, \ell}^-(r \rightarrow 0) = \frac{R_{E, \ell}^-(r \rightarrow 0)}{R_{E, \ell}'^-(r \rightarrow 0)} = 0 \quad (6.26)$$

Nous avons donc  $\delta\Phi_{E_1, E_2, \ell}^-(0) = 0$  et ainsi,  $\delta\Phi_{E_1, E_2, \ell}^-(r)$  est du signe de  $(E_2 - E_1)$ .  $\Phi_{E, \ell}^-(r)$  est donc une fonction croissante de la valeur propre d'essai  $E$ .

Considérons à présent  $\delta\Phi_{E_1, E_2, \ell}^+(r)$  :

$$e^{\int_\infty^r dr' \{f_{E_1, E_2, \ell}^+(r')\}} \delta\Phi_{E_1, E_2, \ell}^+(r) - \delta\Phi_{E_1, E_2, \ell}^+(r \rightarrow \infty) = \int_\infty^r dr' \frac{d}{dr'} \left( e^{\int_\infty^{r'} dr'' \{f_{E_1, E_2, \ell}^+(r'')\}} \delta\Phi_{E_1, E_2, \ell}^+(r') \right) \quad (6.27a)$$

$$= - (E_2 - E_1) \int_r^\infty dr' \left\{ \sin^2 \Phi_{E_2, \ell}^+(r') e^{-\int_{r'}^\infty dr'' \{f_{E_1, E_2, \ell}^+(r'')\}} \right\} \quad (6.27b)$$

$$\delta\Phi_{E_1, E_2, \ell}^+(r) = e^{-\int_r^\infty dr' \{f_{E_1, E_2, \ell}^+(r')\}} \left( - (E_2 - E_1) \int_r^\infty dr' \left\{ \sin^2 \Phi_{E_2, \ell}^+(r') e^{-\int_{r'}^\infty dr'' \{f_{E_1, E_2, \ell}^+(r'')\}} \right\} + \delta\Phi_{E_1, E_2, \ell}^+(r \rightarrow \infty) \right) \quad (6.28)$$

où l'intégrale dans le membre de droite est encore positive, ainsi que le facteur multiplicatif. Considérant alors la condition limite à l'infini :

$$\tan \Phi_{E, \ell}^+(r \rightarrow \infty) = \frac{R_{E, \ell}^+(r \rightarrow \infty)}{R_{E, \ell}'^+(r \rightarrow \infty)} = -\frac{1}{p_E} \quad (6.29)$$

où  $p_E \equiv \sqrt{-2mE}/\hbar$  est une fonction strictement décroissante de  $E$ . Ainsi  $\tan \Phi_{E, \ell}^+(r \rightarrow \infty)$  est une fonction croissante de  $\Phi_{E, \ell}^+(r \rightarrow \infty)$  et décroissante de  $E$ .  $\Phi_{E, \ell}^+(r)$  est donc une fonction décroissante de la valeur propre d'essai  $E$ .  $\delta\Phi_{E_1, E_2, \ell}^+(r)$  est alors du signe de  $-(E_2 - E_1)$ .

Finalement, le saut de la fonction de phase en un point donné  $\Delta\Phi(r, E) \equiv \Phi_{E, \ell}^+(r) - \Phi_{E, \ell}^-(r)$  est une fonction croissante de la valeur propre d'essai  $E$  et prend des valeurs multiples de  $\pi$  en chaque valeur propre  $E_{n_r, \ell}$ .

Dans les calculs numériques, nous pouvons nous appuyer sur cette fonction pour converger vers un état propre à nombre de nœuds choisi, par une méthode de dichotomie ou encore de Newton-Raphson. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de disposer de la dérivée de la fonction de phase par rapport à l'énergie. Il convient alors d'effectuer le calcul suivant :

$$\frac{\partial}{\partial E} \tan \Phi_{E,\ell}^{\pm}(r) = \frac{1}{\cos^2 \Phi_{E,\ell}^{\pm}(r)} \frac{\partial \Phi_{E,\ell}^{\pm}(r)}{\partial E} = \frac{1}{R_{E,\ell}^{\pm'}(r)^2} \left( R_{E,\ell}^{\pm'}(r) \frac{\partial R_{E,\ell}^{\pm}(r)}{\partial E} - R_{E,\ell}^{\pm}(r) \frac{\partial R_{E,\ell}^{\pm'}(r)}{\partial E} \right) \quad (6.30a)$$

$$= \frac{2}{R_{E,\ell}^{\pm'}(r)^2} \int_a^r dr' \{ R_{E,\ell}^{\pm}(r')^2 \} ; a = \begin{cases} \infty & \text{dans le cas +} \\ 0 & \text{dans le cas -} \end{cases} \quad (6.30b)$$

En effet, considérant l'équation de Schrödinger radiale et sa dérivée en énergie :

$$R_{E,\ell}^{\pm''}(r) + k^2(r)R_{E,\ell}^{\pm}(r) = 0 \quad (6.31)$$

$$\frac{\partial R_{E,\ell}^{\pm''}(r)}{\partial E} + \frac{\partial k^2(r)}{\partial E} R_{E,\ell}^{\pm}(r) + k^2(r) \frac{\partial R_{E,\ell}^{\pm}(r)}{\partial E} = 0 \quad (6.32)$$

Nous pouvons écrire :

$$R_{E,\ell}^{\pm}(r) \frac{\partial R_{E,\ell}^{\pm''}(r)}{\partial E} + k^2(r) R_{E,\ell}^{\pm}(r) \frac{\partial R_{E,\ell}^{\pm}(r)}{\partial E} = - \frac{\partial k^2(r)}{\partial E} R_{E,\ell}^{\pm}(r)^2 \quad (6.33a)$$

$$R_{E,\ell}^{\pm}(r) \frac{\partial R_{E,\ell}^{\pm''}(r)}{\partial E} - R_{E,\ell}^{\pm''}(r) \frac{\partial R_{E,\ell}^{\pm}(r)}{\partial E} = - 2R_{E,\ell}^{\pm}(r)^2 \quad (6.33b)$$

$$\frac{d}{dr} \left( R_{E,\ell}^{\pm'}(r) \frac{\partial R_{E,\ell}^{\pm}(r)}{\partial E} - R_{E,\ell}^{\pm}(r) \frac{\partial R_{E,\ell}^{\pm'}(r)}{\partial E} \right) = 2R_{E,\ell}^{\pm}(r)^2 \quad (6.33c)$$

ce qui permet d'obtenir l'Eq. 6.30b.

La Fig. 6.4a présente le comportement typique du saut de phase dans le cas d'un potentiel d'atome hydrogénoïde. Pour une telle fonction, l'efficacité d'une méthode de Newton-Raphson risque d'être fortement limitée par son comportement très non-linéaire en énergie.

Remarquons que, dans le cas d'un potentiel localisé, il est aisé de trouver le nombre de nœuds du dernier état lié accessible en calculant le saut de phase à l'énergie négative la plus haute que l'on peut considérer (limite définie par la taille  $r_{\infty}$  de la région numérique). De la division entière de ce saut de phase par  $\pi$  résulte naturellement le nombre de nœuds de l'état lié de plus haute énergie calculable.

Pour obtenir une efficacité maximale de la méthode de Newton-Raphson, il serait opportun de disposer de grandeurs variant linéairement l'une par rapport à l'autre. La Ref. [90] propose un changement de fonction astucieux qui permet d'appliquer cette méthode dans de bonnes conditions. Lorsque nous recherchons un état à nombre de nœuds  $n_r$  donné, nous cherchons une valeur propre  $E$  telle que :

$$\Delta \Phi_{E,\ell}(r_m) = n_r \pi \equiv (n - \ell - 1) \pi \quad (6.34)$$

or, dans le cas de l'atome hydrogénoïde, nous avons la relation :

$$-2E_{n_r,\ell} = \frac{Z^2}{n^2} \quad (6.35)$$

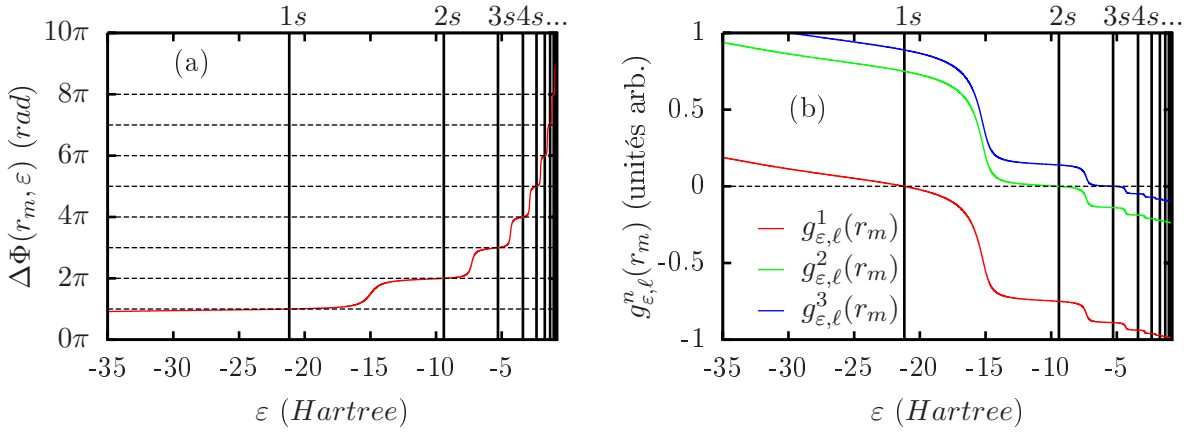


FIG. 6.5 – Illustration du comportement du saut de la fonction de phase  $\Delta\Phi$  calculée en un point de raccordement fixé  $r_m$  (ici le point tournant pour  $\varepsilon = 20\text{Hartree}$ ), en fonction de l'énergie, dans le cas d'un potentiel de d'atome hydrogénoïde. On remarquera le comportement monotone et fortement non-linéaire de la fonction ainsi que son passage aux multiples de  $\pi$  pour chacune des valeurs propres.

Il semble donc préférable de chercher à satisfaire l'équation suivante, en supposant que la linéarité sera approximativement préservée :

$$g_{E, \ell}^n(r) \equiv \frac{\pi^2}{(\Delta\Phi_{E, \ell}(r) + \ell\pi)^2} - \frac{1}{n^2} = 0; \quad (6.36)$$

La Fig. 6.4b présente la fonction  $g_{E, \ell}^n$  dans un cas de potentiel d'atome hydrogénoïde. Nous noterons que le comportement de cette fonction est très adapté à l'utilisation de la méthode de Newton-Raphson.

Nous préciserons enfin que toutes les considérations qui précèdent peuvent être itérées pour le cas relativiste, au moyen de la forme "Schrödinger" du système de Dirac radial (cf. Eq. 2.121 page 30). Il faut alors définir une fonction de phase telle que :

$$\tan \Phi_{E, \kappa}^{\pm}(r) \equiv \frac{F_{E, \kappa}^{\pm}(r)}{F_{E, \kappa}^{\pm \prime}(r)} \quad (6.37)$$

où  $F_{E, \kappa}^{\pm}(r) \equiv P_{E, \kappa}^{\pm}(r)/\sqrt{\eta_P(r)}$  (Eq. 2.122 page 30).

La méthode de phase présentée ci-dessus permet une convergence extrêmement rapide vers les valeurs propres (très souvent en quelques itérations), ainsi qu'une grande robustesse. Par ailleurs, cette méthode ne réclame aucune procédure d'intégration autre que celle des fonctions d'onde (ou des composantes).

## Méthodes de phase améliorées

La représentation phase-amplitude des fonctions d'onde du continuum (cf. Eqs 2.38 et 2.39 page 21) suggère une manière légèrement différente de définir la fonction de phase. En effet, si nous considérons le comportement asymptotique des fonctions d'onde du continuum,

la représentation phase-amplitude est telle que :

$$R_{E,\ell}(r) = A_{E,\ell} \sin(p_E r - \frac{\ell\pi}{2} + \Delta_{E,\ell}) = A_{E,\ell} \sin \Phi_{E,\ell}(r) \quad (6.38)$$

$$R'_{E,\ell}(r) = A_{E,\ell} p_E \cos(p_E r - \frac{\ell\pi}{2} + \Delta_{E,\ell}) = A_{E,\ell} p_E \cos \Phi_{E,\ell}(r) \quad (6.39)$$

$$\tan \Phi_{E,\ell}(r) = p_E \frac{R_{E,\ell}(r)}{R'_{E,\ell}(r)} \quad (6.40)$$

Cette définition correspond aussi à la limite WKB (cf. Eq. 2.72 page 25). En effet, dans le cas de l'approximation WKB, nous avons :

$$R_{E,\ell}(r) = A_{E,\ell}(r) \sin \Phi_{E,\ell}(r) \quad (6.41)$$

$$R'_{E,\ell}(r) = A_{E,\ell}(r) k(r) \cos \Phi_{E,\ell}(r) \quad (6.42)$$

$$\tan \Phi_{E,\ell}(r) = k(r) \frac{R_{E,\ell}(r)}{R'_{E,\ell}(r)} \quad (6.43)$$

où on se souvient que  $k(r \rightarrow \infty) = p_E$ .

Partant de ce constat, une seconde approche de la méthode de phase, légèrement différente de la précédente, est présentée dans la Ref. [90]. De manière générale, nous pouvons définir une fonction  $F_{E,\ell}(r)$  telle que dans le cadre de la représentation phase-amplitude :

$$R'_{E,\ell}(r) \equiv A_{E,\ell}(r) F_{E,\ell}(r) \cos \Phi_{E,\ell}(r) \quad (6.44)$$

$F_{E,\ell}(r)$  peut alors s'exprimer, partout où  $\cos \Phi_{E,\ell}(r) \neq 0$ , par :

$$F_{E,\ell}(r) = A'_{E,\ell}(r) \tan \Phi_{E,\ell}(r) + A_{E,\ell}(r) \Phi'_{E,\ell}(r) \quad (6.45)$$

Lorsque l'approximation WKB est valable, nous avons alors simplement :

$$F_{E,\ell}(r) = A_{E,\ell}(r) \Phi'_{E,\ell}(r) = k(r) \quad (6.46)$$

Dans la Ref. [90], les auteurs proposent une fonction de phase inspirée de la forme WKB, et suggèrent un choix astucieux du point de raccordement afin que ce dernier vérifie les conditions de validité de l'approximation WKB. La fonction de phase  $\Phi_{E,\ell}^{\pm}(r)$  est alors définie telle que :

$$\tan \Phi_{E,\ell}^{\pm}(r) = k(r) \frac{R_{E,\ell}^{\pm}(r)}{R_{E,\ell}^{\pm\prime}(r)} \quad (6.47)$$

Plus précisément, la Ref. [90] fait usage d'une solution WKB qui diffère légèrement de celle utilisée ci-dessus car elle prend en compte la singularité du potentiel à l'origine. Dans cette forme, qui s'appuie sur une analyse mathématique plus fine, le terme  $k(r)$  se voit remplacé par un terme  $\bar{k}(r)$  défini comme suit :

$$\bar{k}^2(r) = 2E + 2v(r) - \frac{(\ell + \frac{1}{2})^2}{r^2} \quad (6.48)$$

La Fig. 6.5 présente le saut de phase ainsi que la fonction  $g_{E,\ell}^n$ , dans un cas de potentiel d'atome hydrogénoïde, pour cette dernière méthode. Nous noterons que le comportement des fonctions reste très similaire à celui de leurs équivalents dans le cadre de la méthode de phase simple.

Nos tests ont montré que la méthode de phase simple (où  $F_{E,\ell}(r) \equiv 1$ ), une méthode de phase améliorée avec  $F_{E,\ell}(r) \equiv k(r)$  et la méthode de phase améliorée avec  $F_{E,\ell}(r) \equiv \bar{k}(r)$ , présentent des rapidités de convergence tout à fait comparables et sont d'une manière générale bien plus performantes que les autres méthodes.

### 6.1.4 Etats du continuum, résonances et maillage à raffinement adaptatif

Les contributions des états du continuum aux valeurs des différentes Observables font généralement intervenir la somme sur l'énergie des modules au carré des fonctions d'onde. Comme montré par exemple dans la Ref. [30], au voisinage de la disparition d'un état lié, une variation rapide du déphasage en fonction de l'énergie (résonance) apparaît dans le continuum. Ceci correspond à un changement brutal de la phase de la fonction d'onde, c'est-à-dire, pour une valeur donnée du rayon, à une oscillation rapide de la fonction d'onde. Afin d'intégrer correctement la contribution de cette région du spectre, il faut disposer d'un nombre suffisant de nœuds de maillage en énergie pour représenter cette oscillation. Il s'agit simplement de la traduction du fait que la densité d'état est liée à la dérivée du déphasage par rapport à l'énergie. Un point de vue encore plus évident sur la chose est offert par le traitement des intégrales au moyen de la règle de somme de Friedel (voir par exemple l'Eq. 4.65 page 63). Dans ce cas, l'intégrale fait directement intervenir le déphasage et le maillage doit être adapté aux évolutions de celui-ci.

Le calcul du déphasage peut être effectué de manière absolue en comptant les nombres de nœuds de la fonction d'onde ainsi que de la fonction de Bessel qui correspond à la fonction d'onde en champ nul<sup>4</sup>. La valeur du déphasage à l'origine  $E = 0$  ne peut pas être obtenue *via* le calcul numérique d'une fonction d'onde. En revanche, nous pouvons utiliser le théorème de Levinson (cf. la Ref. [85] pour une revue récente sur ce théorème) afin de déterminer cette valeur à partir du nombre de nœuds de l'état lié de plus haute énergie, à moment angulaire donné.

Pour garantir une finesse de grille suffisante, nous utilisons dans le code VAAQP un maillage à raffinement adaptatif (Adaptative Mesh Refinement, AMR) avec un critère de raffinement sur le déphasage<sup>5</sup>. La Fig. 6.6 page 111 présente la mise en œuvre de l'AMR sur la résonance  $3p$  du Fer à  $41 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $6 \text{ eV}$  (cf. Fig. 6.6a). Comme nous pouvons le voir sur la Fig. 6.6b, le pas en énergie est graduellement adapté à la pente du déphasage le long de la résonance. Ainsi, la contribution des états du continuum aux valeurs des Observables – par exemple la densité – est correctement intégrée et le passage du seuil d'ionisation de la couche  $3p$  se fait de manière continue (cf. Fig. 6.7 page 112).

### 6.1.5 Etats du continuum : méthode phase/amplitude

Nous tenons ici à nous arrêter également sur la méthode dite phase-amplitude qui consiste à intégrer les équations pour la représentation en phase-amplitude des fonctions d'onde (c'est-à-dire les Eqs. 2.38, 2.39 page 21 correspondant à l'équation de Schrödinger ou les Eqs. 2.137, 2.138, 2.139 page 31 correspondant à l'équation de Dirac). L'intérêt de cette méthode réside dans le fait que les fonctions de phase et d'amplitude sont des fonctions non-oscillantes et lentement variables. En travaillant sur ces dernières, nous pouvons nous affranchir de la contrainte d'avoir un nombre significatif de nœuds de maillage par période de la fonction d'onde. Il est alors possible de s'accommoder de maillages qui comptent un nombre de nœuds moins important. Ce type de méthode a déjà été utilisé pour le calcul de composantes radiales de l'équation de Dirac (cf. Ref. [91]) ou encore pour le calcul de fonctions de Bessel aux grands arguments (cf. Ref. [92]).

Toutefois, il s'agit de résoudre un système raide d'équations non-linéaires couplées (non linear stiff set of equations), c'est-à-dire un système d'équations non-linéaires possédant plu-

<sup>4</sup>Pour accélérer la procédure, il est également possible faire usage de la représentation en phase-amplitude.

<sup>5</sup>En fait, le critère porte aussi sur la distribution de Fermi-Dirac.

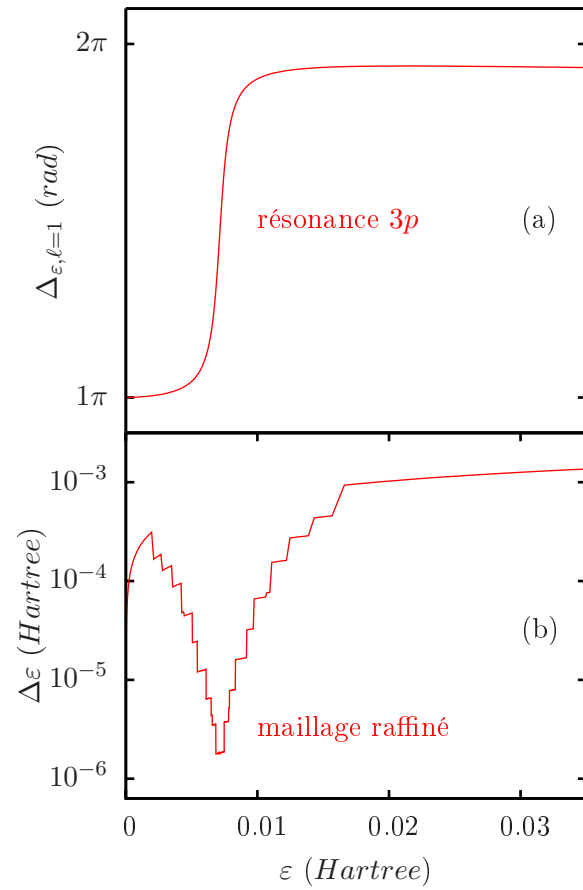


FIG. 6.6 – Raffinement du maillage en énergie de VAAQP sur la résonance  $3p$  du Fer à  $41 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $6 \text{ eV}$ . Déphasage le long de la résonance (a) et taille du pas en énergie (b).



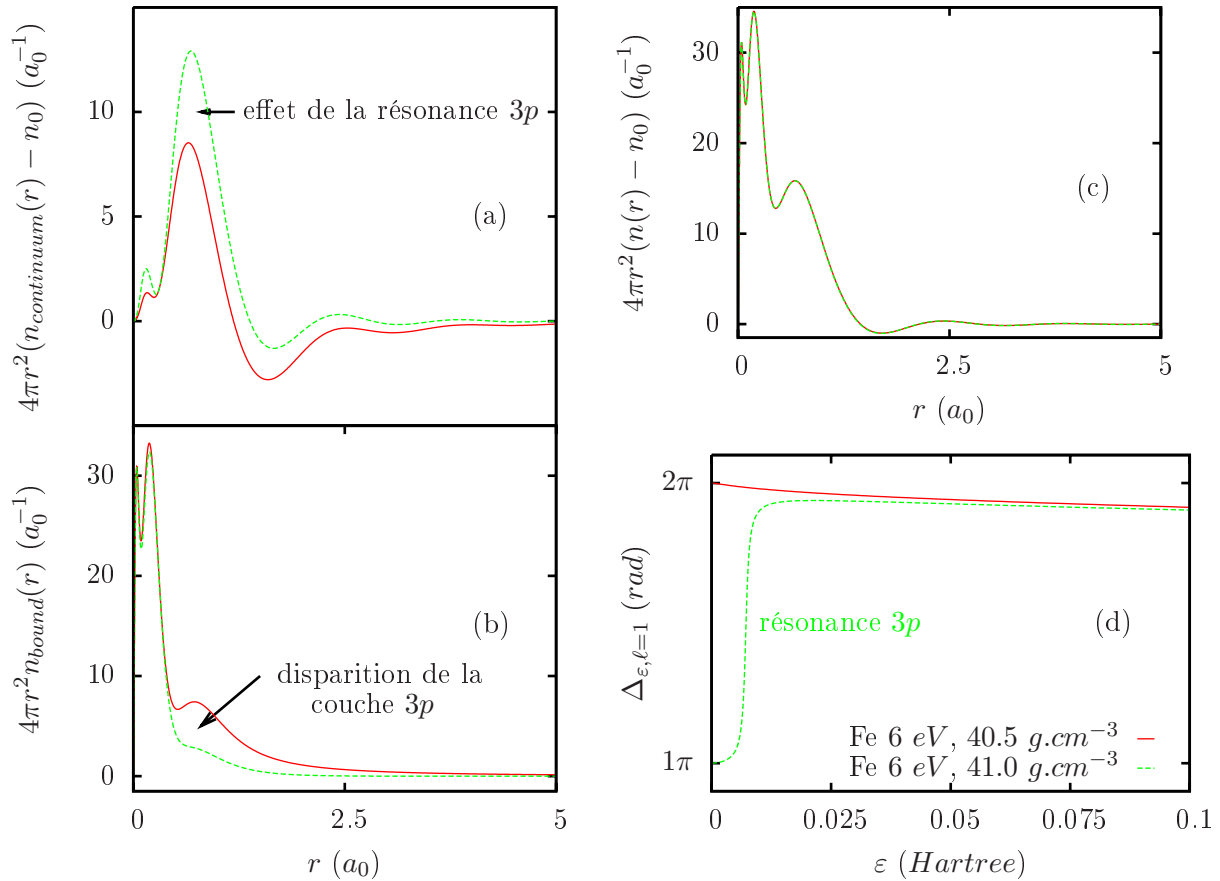


FIG. 6.7 – Délocalisation de la couche 3p et apparition de la résonance dans un calcul VAAQP du Fer à 41  $g.cm^{-3}$ , 6 eV. Effet de la résonance 3p dans la contribution des états du continuum (a), effet de la disparition de la couche 3p dans la contribution des états liés (b), compensation des effets dans la densité totale (c) et mise en évidence de la résonance 3p dans le déphasage (d). Les courbes correspondant à la densité de 40.5  $g.cm^{-3}$  sont tracées en rouges, celles correspondant à la densité de 41  $g.cm^{-3}$  en vert.

sieurs solutions évoluant sur des échelles caractéristiques très différentes. Ce type de système donne en général lieu à un calcul numérique délicat. En effet, toute erreur numérique sur les conditions aux limites correspond à une combinaison linéaire des différentes solutions qui peut constituer une source d'instabilité, puisque le système est non-linéaire.

Lorsque nous mettons en œuvre cette méthode, le calcul s'effectue généralement en deux parties : près du centre ionique, nous intégrons l'équation d'onde dans sa représentation usuelle, vers l'extérieur. Dans la zone la plus éloignée, nous intégrons la représentation phase-amplitude de l'équation d'onde, vers l'intérieur, en partant de la condition à la limite externe. Il suffit ensuite de raccorder les solutions en répercutant la normalisation usuelle des états libres sur la partie interne.

Bar-Shalom, Klapisch et Oreg présentent dans la Ref. [93] une méthode de type prédicteur-correcteur modifiée permettant d'intégrer les équations phase-amplitude associées à l'équation de Dirac, dans l'approximation de la petite composante.

D'autre part, dans les Refs. [53,94] qui concernent le code PURGATORIO, il est fait mention de l'utilisation de la méthode de Rosenbrock (ou de Kaps-Rentrop), basée sur un système d'AMR pour la résolution des équations phase-amplitude correspondant à l'équation de Dirac.

De manière prospective, nous avons testé la méthode de Rosenbrock afin de vérifier la faisabilité et éventuellement d'utiliser cette méthode dans le code VAAQP. La Fig. 6.8 présente l'exemple d'un résultat obtenu pour un calcul de fonction de Bessel, pour lequel la maîtrise de la condition à la limite est maximale.

La méthode phase-amplitude n'a, dans un premier temps, pas été retenue car nos tests ont mis en évidence que :

- La sensibilité aux conditions aux limites est très grande, et pouvait nuire à la robustesse du calcul. En effet, la moindre erreur sur la condition à la limite extérieure se traduit de manière catastrophique dans le calcul. La solution devient vite complètement erronée et le maillage se voit alors raffiné à l'extrême. La Fig. 6.9 illustre l'effet d'une erreur sur la condition à la limite. Dans le cas présenté, l'erreur de 1% introduite se repercuté par un comportement oscillant sur toute la fonction calculée et dès lors, le calcul initialement possible sur 3326 nœuds de maillage, doit s'effectuer sur 16316 nœuds.
- De plus, même avec une condition à la limite de grande précision, le choix du point de raccordement influe de manière importante à la fois sur l'erreur numérique et sur le temps de calcul. En effet, dès lors que l'amplitude varie de manière significative, l'erreur numérique sur cette dernière croît et conséquemment, le calcul doit s'effectuer sur un maillage très fin. Il s'agit donc de faire un choix optimal pour la position de ce point de raccordement.

Ce type de méthode est donc à utiliser de manière très contrôlée. Une utilisation éventuellement avantageuse de cette méthode consisterait à l'appliquer uniquement au calcul des fonctions d'ondes du continuum loin du centre ionique, à haute énergie (c'est-à-dire lorsque le maillage spatial ne permet plus de représenter correctement la fonction d'onde) et à haut moment angulaire (c'est-à-dire lorsque la fonction d'onde reste très proche de la fonction de Bessel).

Cependant, dans le cadre de ce travail, nous nous sommes concentrés sur le régime de la matière dense et tiède (typiquement  $T \lesssim 100 \text{ eV}$ ). Dans ces conditions, les calculs ne font pas intervenir les régions où la méthode phase-amplitude se révélerait avantageuse.

Par ailleurs, toujours de manière prospective, nous avons testé une méthode originale basée sur les équations phase-amplitude pour effectuer des calculs rapides de fonction de Bessel au moyen d'une interpolation des fonctions de phase et d'amplitude sur une table pré-calculée. Il s'avère que là encore, l'intérêt d'une telle méthode se trouve pour des fonctions

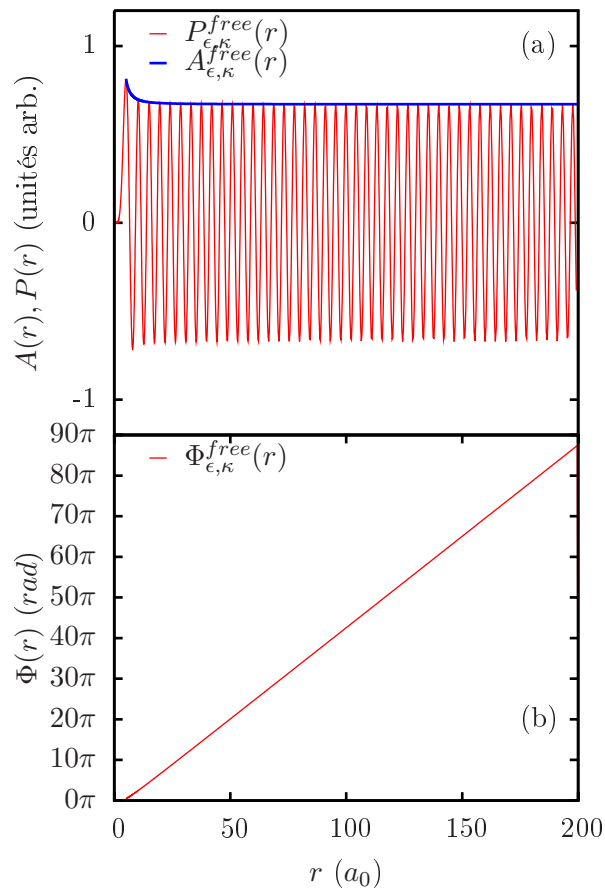


FIG. 6.8 – Calcul avec la méthode phase/amplitude. Sur (a) sont représentées la fonction d'amplitude et la fonction d'onde reconstruite à partir de cette dernière. Sur (b) est représentée la fonction de phase. On présente ici le cas d'une fonction de Bessel (grande composante en champ nul  $P_{E, \kappa}^{free}(r)$  avec  $E = 1 \text{ Hartree}$ ,  $\kappa = 5$ ) calculée sur un maillage mixte avec environ 10 nœuds par période en bout de grille

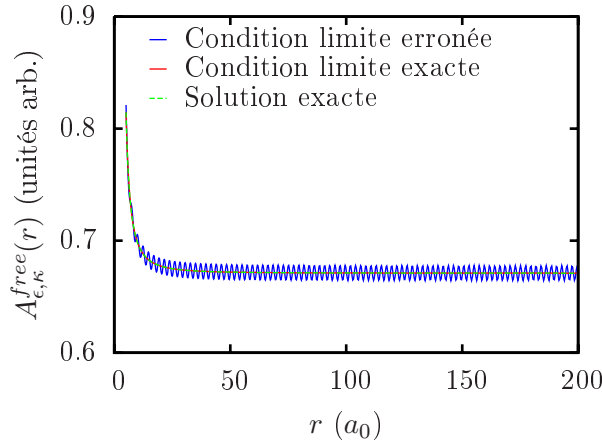


FIG. 6.9 – Effet d’une erreur de condition à la limite sur le calcul phase/amplitude présenté en Fig. 6.8 page 114. L’erreur introduite sur la condition à la limite est de l’ordre de 1%. On remarquera le comportement oscillant dû à la présence de la deuxième solution du système d’équations phase/amplitude. Le nombre de pas d’intégration effectué par la méthode Kaps-Rentrop doit s’adapter à ce comportement rapidement oscillant.

de Bessel de hauts moments angulaires, typiquement supérieurs à la dizaine.

## 6.2 Résolution des équations du modèle Inferno

À titre d’exemple préliminaire de résolution des équations d’un modèle d’atome moyen, commençons par décrire rapidement la résolution classique du modèle INFERNO, qui est plus simple que celle d’un modèle d’atome dans le jellium.

À partir d’un potentiel de départ, nous effectuons le calcul des fonctions d’onde au moyen des méthodes présentées ci-avant. Le potentiel étant défini comme nul à l’extérieur de la sphère de Wigner-Seitz, le raccord de chaque fonction d’onde du continuum sur la fonction en champ nul se fait au rayon de Wigner-Seitz. Ainsi, la résolution de l’équation d’onde n’est nécessaire qu’à l’intérieur de la sphère de Wigner-Seitz.

Munis des fonctions d’onde  $R_{nr,\ell}$ ,  $R_{E,\ell}$  et des intégrales :

$$I_{nr,\ell}^{WS} = \int_0^{R_{WS}^{ni}} dr \{R_{nr,\ell}^2\} \quad (6.49)$$

$$I_{E,\ell}^{WS} = \int_0^{R_{WS}^{ni}} dr \{R_{E,\ell}^2 - R_{E,\ell}^{free2}\} \quad (6.50)$$

nous pouvons rechercher le potentiel chimique  $\mu$ , ou la densité de jellium  $n_0$ , qui garantit la neutralité de la sphère de Wigner-Seitz :

$$\begin{aligned} Z = \int_0^{R_{WS}^{ni}} dr \{4\pi r^2 n(r)\} &= \frac{4}{3}\pi n_0 R_{WS}^{ni3} + \sum_{nr,\ell} 2(2\ell + 1) f_{n_0}^F(E_{nr,\ell}) I_{nr,\ell}^{WS} \\ &+ \sum_{\ell} 2(2\ell + 1) \int_0^{\infty} dE \{f_{n_0}^F(E) I_{E,\ell}^{WS}\} \end{aligned} \quad (6.51)$$

Une telle recherche est très rapide en regard des autres calculs et peut être effectuée par une simple méthode de dichotomie. Ainsi, nous obtenons la densité et le potentiel chimique tel que définis implicitement par la condition de neutralité.

Cette procédure de calcul de la densité et du potentiel chimique peut être simplement incluse dans une méthode itérative de résolution de l'équation de Poisson. À chaque itération, nous résolvons l'équation de Poisson par une méthode de différences finies, avec les conditions aux limites :

$$\chi_{el}(R_{WS}^{n_i}) = 0 \quad (6.52)$$

$$\chi'_{el}(R_{WS}^{n_i}) = 0 \quad (6.53)$$

La troisième condition :  $\chi_{el}(0) = 1$ , est remplie par construction car la neutralité de la sphère de Wigner-Seitz est satisfaite par définition du potentiel chimique.

Nous obtenons le nouveau potentiel électrostatique et, à partir de la densité, il est possible de calculer un potentiel d'échange-corrélation dans le cadre de la LDA. C'est ainsi que nous pouvons calculer le nouveau potentiel total, qui va être utilisé dans l'itération suivante.

Ce simple schéma itératif, éventuellement assorti d'une sous-relaxation, permet en général une résolution rapide des équations du modèle INFERNO. Nous tenons à insister ici sur le fait que cette résolution très simple est possible parce qu'à chaque itération, nous procédons au calcul d'un nouveau potentiel électrostatique à partir d'un système électriquement neutre.

## 6.3 Résolution des équations du modèle VAAQP

### 6.3.1 Procédure de minimisation

Comme nous l'avons vu dans 4.2 page 51, la minimisation de la fonctionnelle  $\Omega$  par rapport au potentiel d'essai  $v(\mathbf{r})$  résulte, pour une densité de jellium  $n_0$  arbitraire, en l'obtention de l'équation du champ autocohérent (Eq. 4.40 page 60) et permet de fixer le multiplicateur  $\gamma$  en fonction de  $n_0$  (Eq. 4.39 page 60), tel que la neutralité globale (Eq. 4.9 page 51) soit respectée.

Ainsi, à  $n_0$  donné, il existe un potentiel d'essai  $v_{eq}(n_0, \mathbf{r})$  tel que :

$$v_{eq}(n_0, \mathbf{r}) = v_{el} \{v_{eq}(n_0, \mathbf{r}'), n_0\}(\mathbf{r}) - v_{xc} (n \{v_{eq}(n_0, \mathbf{r}'), n_0\}(\mathbf{r})) + v_{xc}(n_0) \quad (6.54)$$

On peut d'autre part trouver  $n_{0eq}$  tel que :

$$\int d^3r \{v_{el} \{v_{eq}(n_{0eq}, \mathbf{r}'), n_{0eq}\}(\mathbf{r})\theta(r - R_{WS}^{n_i})\} = 0 \quad (6.55)$$

L'équilibre thermodynamique est alors déterminé par  $n_{0eq}$ ,  $v_{eq}(\mathbf{r}) \equiv v_{eq}(n_{0eq}, \mathbf{r})$

Afin d'effectuer une résolution numérique de notre modèle, nous pouvons procéder selon le schéma général suivant, qui reprend les deux étapes ci-dessus :

- En premier lieu nous cherchons les solutions  $v_{eq}(n_0, \mathbf{r})$  de l'équation du champ autocohérent (Eq. 6.54) pour différentes valeurs de  $n_0$
- En second lieu, nous cherchons parmi ces solutions celle qui satisfait la condition variationnelle (Eq. 6.55)

Un autre schéma général a également été testé. Celui-ci consiste à rechercher une solution de l'équation du champ autocohérent parmi une classe de potentiels d'essai qui vérifie une condition particulière. Cette condition particulière est construite de manière à devenir équivalente à la condition variationnelle (Eq. 4.41 page 60) lorsque l'autocohérence est obtenue.

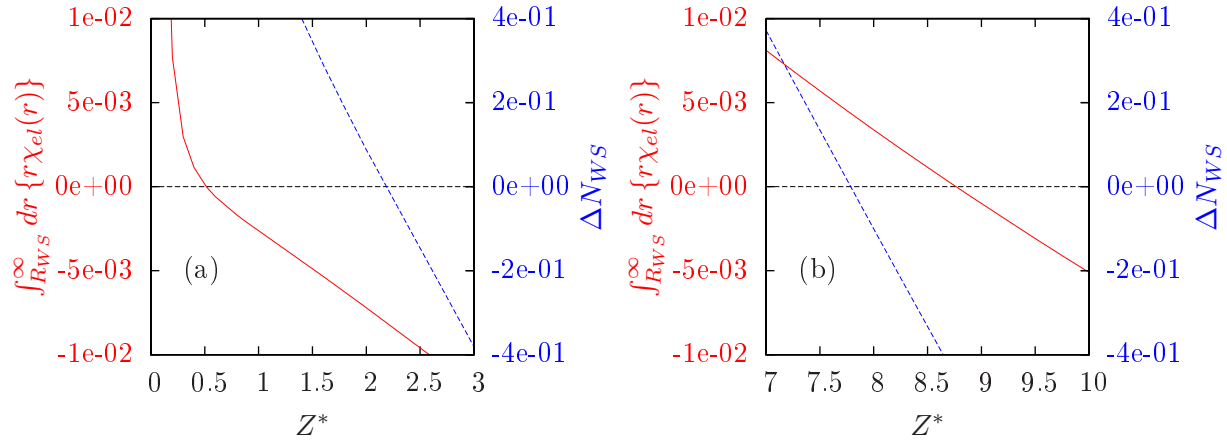


FIG. 6.10 – Recherche de la solution variationnelle ou de la solution à sphère de Wigner-Seitz neutre dans la classe de solutions de l'équation du champ autocohérent. Valeur de l'intégrale volumique du potentiel (trait plein en rouge) et écart à la neutralité de la sphère de Wigner-Seitz  $\Delta N_{WS}$  (trait tireté en bleu), en fonction de  $Z^*$ . Sont présentés les cas du Fer à  $7.874 \text{ g.cm}^{-3}$  ( $\rho_0$ )(a) et à  $78.74 \text{ g.cm}^{-3}$  ( $10\rho_0$ )(b), à la température de  $2 \text{ eV}$ .

Dans le cas où l'on remplace la condition variationnelle (Eq. 4.41 page 60) par la condition de neutralité de la sphère de Wigner Seitz (Eq. 4.138 page 80), les deux schémas généraux restent possibles. Nous pouvons d'une part rechercher  $n_{0NWS}$  tel que :

$$Z - \int d^3r \{n \{v_{eq}(n_{0NWS}, \mathbf{r}'), n_{0eq}\}(\mathbf{r})(1 - \theta(r - R_{WS}^{n_i}))\} = 0 \quad (6.56)$$

D'autre part, nous pouvons rechercher une solution de l'équation du champ autocohérent parmi la classe des potentiels d'essai qui résultent en une densité vérifiant la neutralité de la sphère de Wigner Seitz.

Dans le code VAAQP, des schémas basés sur les deux options ont été implémentées tant pour la réalisation du modèle variationnel que pour l'option NWS. En ce qui concerne le modèle variationnel, la première solution est la plus standard, en raison de sa relative robustesse et de sa rapidité. En revanche, en ce qui concerne l'option NWS, il semble généralement plus rapide de procéder selon la seconde méthode.

### 6.3.2 Résolution de l'équation du champ autocohérent

Occupons nous à présent de la résolution du problème de champ autocohérent, c'est-à-dire :

$$n(r) = n \{v(r'), n_0\} (r) \quad (6.57)$$

$$v_{el}(r) \equiv \frac{Z}{r} - \int d^3r' \left\{ \frac{n(r') - n_0 \theta(r' - R_{WS}^{n_i})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right\} \quad (6.58)$$

$$v(r) = v_{el}(r) - v_{xc}(n(r)) + v_{xc}(n_0) \quad (6.59)$$

Nous pouvons réécrire ce problème sous la forme d'une équation de Poisson autocohérente :

$$\chi_{el}''(r) = \frac{4\pi}{Z} r (n \{\chi_{el}(r'), n_0\} (r) - n_0 \theta(r - R_{WS}^{n_i})) \quad (6.60)$$

où nous avons défini la notation suivante :

$$n \{ \chi_{el}(r'), n_0 \} (r) \equiv n \left\{ v(r') = \frac{Z \chi_{el}(r')}{r'} - v_{xc}(n \{ \chi_{el}(r''), n_0 \} (r')) + v_{xc}(n_0), n_0 \right\} (r) \quad (6.61)$$

Pour traiter la densité comme une fonctionnelle de la seule contribution électrostatique au potentiel, nous devons exiger *a priori* l'autocohérence de la densité avec le potentiel d'échange-corrélation, dans le cadre de la LDA. En pratique, nous ne procédons pas exactement de la sorte et cette autocohérence est obtenue dans le même processus itératif que l'autocohérence du potentiel électrostatique.

### Le problème "mal posé"

Lors d'une itération, le potentiel électrostatique ne vérifie pas l'autocohérence, et il nous faudrait résoudre l'équation suivante :

$$\chi_{el}''(r \rightarrow \infty) = \frac{4\pi}{Z} r (n(r) - n_0 \theta(r - R_{WS}^n)) \quad (6.62)$$

avec les conditions aux limites :

$$\chi_{el}(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (6.63)$$

$$\chi_{el}'(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (6.64)$$

$$\chi_{el}'(0) = 1 \quad (6.65)$$

Comme on le sait, le théorème d'existence et d'unicité appliqué aux équations différentielles du second degré garantit l'existence et l'unicité d'une solution pour un jeu de deux conditions aux limites telles que les Eqs. 6.63, 6.64 (dans ce cas il s'agit d'une condition de type Dirichlet-Neumann). Ainsi, en ajoutant l'Eq. 6.65, le problème est sur-contraint. L'ajout de cette condition revient à exiger la neutralité globale, qui n'est vérifiée que dans le cas de la solution autocohérente, grâce à la règle de somme de Friedel.

Une autre manière de voir ce problème, plus pragmatique, est que pour toute densité du jellium  $n_0$  et pour tout potentiel d'essai  $v(r)$ , la densité  $n \{ n_0, v(r) \} (r')$  ne garantit pas nécessairement la neutralité globale du système. Dans le cadre d'un calcul itératif, une densité non-autocohérente va engendrer un comportement coulombien or, nous ne pouvons travailler qu'avec un potentiel à décroissance forte (localisé).

Plusieurs concepts de solutions à ce problème peuvent venir à l'esprit :

- on peut compléter le système de charges afin de le neutraliser. Il faut alors trouver un schéma permettant de converger vers le potentiel tel que cette charge supplémentaire soit nulle
- on peut exiger la neutralité globale du système à chaque itération, par un choix de  $n_0$ . Le processus itératif qui s'en suit convergera vers une solution autocohérente avec une valeur de  $n_0$  inconnue *a priori*. Le potentiel électrostatique initial de la méthode itérative paramétrise alors à la fois le potentiel autocohérent obtenu et la valeur de  $n_0$ . La complexité du problème qui se pose ensuite dans la recherche de la solution variationnelle est incommensurable.
- on peut relâcher la contrainte sur la condition limite en zéro (Eq. 6.65), ceci revient à ajuster la charge du noyau. Il s'agit alors de disposer d'un schéma permettant de converger vers la bonne condition en zéro.
- on peut relâcher la contrainte sur l'équation de Poisson, c'est-à-dire itérer la résolution d'une autre équation permettant de conserver toutes les conditions aux limites. Il s'agit alors de disposer d'un schéma permettant de converger vers l'équation de Poisson.

En fait, seules les deux dernières idées se révèlent applicables.

### Méthode de Tir

La méthode présentée ici se rapproche du troisième concept de solution présenté ci-dessus. Elle est abordée dans la Ref. [95].

Partant de l'équation de Poisson autocohérente (Eq. 6.60) et des seules conditions formulées dans les Eqs 6.63 et 6.64, nous pouvons écrire la forme intégrale :

$$\chi_{el}(r) = \int_{\infty}^r dr' \int_{\infty}^{r'} dr'' \{ \chi_{el}''(r'') \} \quad (6.66a)$$

$$= \int_r^{\infty} dr' \{ (r' - r) \chi_{el}''(r') \} \quad (6.66b)$$

$$= \int_r^{\infty} dr' \left\{ \frac{4\pi}{Z} r' (r' - r) (n \{ \chi_{el}(r''), n_0 \} (r') - n_0 \theta(r' - R_{WS}^{n_i})) \right\} \quad (6.66c)$$

$$\begin{aligned} &= \int_r^{r+2\epsilon} dr' \left\{ \frac{4\pi}{Z} r'^2 (n \{ \chi_{el}(r''), n_0 \} (r') - n_0 \theta(r' - R_{WS}^{n_i})) \right\} \\ &\quad - \int_r^{r+2\epsilon} dr' \left\{ \frac{4\pi}{Z} r' (n \{ \chi_{el}(r''), n_0 \} (r') - n_0 \theta(r' - R_{WS}^{n_i})) \right\} \\ &\quad + P(r + 2\epsilon) - Q(r + 2\epsilon) \end{aligned} \quad (6.66d)$$

nous avons défini ici les intégrales  $P(r)$ ,  $Q(r)$  comme suit :

$$P(r) \equiv \int_r^{\infty} dr' \left\{ \frac{4\pi}{Z} r'^2 (n \{ \chi_{el}(r''), n_0 \} (r') - n_0 \theta(r' - R_{WS}^{n_i})) \right\} \quad (6.67)$$

$$Q(r) \equiv \int_r^{\infty} dr' \left\{ \frac{4\pi}{Z} r' (n \{ \chi_{el}(r''), n_0 \} (r') - n_0 \theta(r' - R_{WS}^{n_i})) \right\} \quad (6.68)$$

En utilisant une règle de Simpson, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \chi_{el}(r) &= \frac{4\pi}{Z} (4(r + \epsilon)\epsilon (n \{ \chi_{el}(r'), n_0 \} (r + \epsilon) - n_0 \theta(r + \epsilon - R_{WS}^{n_i})) \\ &\quad + (r + 2\epsilon)2\epsilon (n \{ \chi_{el}(r'), n_0 \} (r + 2\epsilon) - n_0 \theta(r + 2\epsilon - R_{WS}^{n_i}))) \\ &\quad + P(r + 2\epsilon) - Q(r + 2\epsilon) \end{aligned} \quad (6.69)$$

Si  $n \{ \chi_{el}(r'), n_0 \} (r)$  est une fonctionnelle locale (c'est-à-dire une fonction) de  $\chi_{el}(r')$ , alors le calcul de  $\chi_{el}(r)$  peut être effectué de proche en proche, en partant de valeurs asymptotiques : on parle de tir. Ainsi, dans le cas du calcul de la densité dans l'approximation Thomas-Fermi, nous pouvons tout à fait appliquer cette méthode.

Afin de trouver les valeurs de départ du calcul, nous utilisons la forme asymptotique générale du potentiel Thomas-Fermi (cf. Eq. 4.76 page 65) :

$$\chi_{el}(r \rightarrow \infty) = A e^{-k_{TF} r} \quad (6.70)$$

Cette dernière est paramétrisée par la constante  $A$ . À chaque valeur de cette constante va correspondre une valeur de  $\chi_{el}(0)$ , obtenue par tir. Il suffit alors de trouver la valeur de  $A$  qui permet de satisfaire la condition formulée par l'Eq. 6.65, par exemple au moyen d'une méthode de dichotomie.

De cette manière, nous pouvons calculer une solution quelconque d'atome dans le jellium (*ie.* avec une ionisation moyenne  $Z^*$  arbitraire) dans l'approximation Thomas-Fermi. Comme il a été montré dans 4.3 page 65, la solution variationnelle correspondra au cas où la condition à la limite en 0 sera vérifiée pour  $A = 0$ .



## Méthode itérative Poisson-Helmholtz

Le calcul quantique d'atome dans le jellium est un problème non-local. En conséquence, la méthode de tir présentée ci-avant ne peut pas lui être appliquée.

La méthode décrite ici fut utilisée en premier lieu par un groupe de recherche de NORDITA travaillant sur les impuretés dans les métaux. Ses premières mises en œuvre, qui se firent dans le cadre de l'approximation TF, sont décrites dans les Refs. [54, 96, 97]. Concernant des utilisations de cette méthode pour les calculs quantiques, on peut citer les Refs. [55, 98].

La méthode consiste à remplacer la procédure itérative de résolution de l'équation de Poisson par une procédure itérative de résolution d'une équation de Helmholtz qui lui est équivalente après convergence. Ce faisant, à chaque itération, la solution est construite par convolution d'un terme source avec la fonction de Green de l'équation de Helmholtz (de type Yukawa, cf. Eq. 9.181b) et non plus avec la fonction de Green de l'équation de Poisson (de type coulombien). L'intérêt est d'introduire un écrantage numérique *via* la fonction de Green. Ainsi, les défauts ou excès de charge qui apparaissent en cours de processus itératif se voient écrantés et à chaque itération, c'est un potentiel à décroissance forte qui est construit.

En d'autres termes, cela revient à contourner le problème mal posé non plus en relâchant une des conditions aux limites (comme c'était le cas dans la méthode de tir) mais en violant l'équation de Poisson au cours du processus itératif.

À partir de l'équation de Poisson autocohérente (Eq. 6.60), nous construisons l'équation de Helmholtz autocohérente qui suit :

$$\chi_{el}''(r) - k_H^2 \chi_{el}(r) = \frac{4\pi}{Z} r (n \{ \chi_{el}(r'), n_0 \} (r) - n_0 \theta(r - R_{WS}^{ni})) - k_H^2 \chi_{el}(r) \equiv S_H(r) \quad (6.71)$$

Le schéma itératif consiste à résoudre :

$$\chi_{el\,n+1}''(r) - k_H^2 \chi_{el\,n+1}(r) = \frac{4\pi}{Z} r (n_n(r) - n_0 \theta(r - R_{WS}^{ni})) - k_H^2 \chi_{el\,n}(r) \equiv S_{Hn}(r) \quad (6.72)$$

avec les conditions aux limites données dans les Eqs. 6.63, 6.64 et 6.65 page 118.

Nous pouvons construire la solution par convolution du terme source par la fonction de Green de Helmholtz, en symétrie sphérique (cf. Eq. 9.183g page 168) :

$$\begin{aligned} \chi_{el\,n+1}(r) = & e^{-k_H r} - \frac{e^{-k_H r}}{k_H} \int_0^r dr' \left\{ \sinh(k_H r') \left( \frac{4\pi}{Z} r' (n_n(r') - n_0 \theta(r' - R_{WS}^{ni})) - k_H^2 \chi_{el\,n}(r') \right) \right\} \\ & - \frac{\sinh(k_H r)}{k_H} \int_r^\infty dr' \left\{ e^{-k_H r'} \left( \frac{4\pi}{Z} r' (n_n(r') - n_0 \theta(r' - R_{WS}^{ni})) - k_H^2 \chi_{el\,n}(r') \right) \right\} \end{aligned} \quad (6.73)$$

En utilisant cette forme, nous allons calculer le potentiel  $\chi_{el\,n+1}(r)$  dans toute la région numérique  $[0, r_\infty]$ . De manière pratique, nous distinguons dans le produit de convolution les contributions liées au noyau, au jellium, à la région numérique  $[0, r_\infty]$  et à la région asymptotique  $[r_\infty, \infty[$ , en notant :

$$\chi_{el\,n+1}(r) \equiv e^{-k_H r} + I_{num.}(r) + I_\infty(r) + I_{jel.}(r) \quad (6.74)$$

La contribution du jellium peut être calculée sans difficulté comme suit :

$$\begin{aligned} I_{jel.}(r) = & - \frac{4\pi}{Z} n_0 \frac{e^{-k_H r}}{k_H} \int_0^r dr' \{ \sinh(k_H r') r' (1 - \theta(r' - R_{WS}^{ni})) \} \\ & - \frac{4\pi}{Z} n_0 \frac{\sinh(k_H r)}{k_H} \int_r^\infty dr' \left\{ e^{-k_H r'} r' (1 - \theta(r' - R_{WS}^{ni})) \right\} \end{aligned} \quad (6.75)$$

$$I_{jel.}(r > R_{WS}^{n_i}) = -\frac{4\pi}{Z} n_0 \frac{e^{-k_H r}}{k_H} \int_0^{R_{WS}^{n_i}} dr' \{ \sinh(k_H r') r' \} \quad (6.76a)$$

$$= -\frac{4\pi}{Z} n_0 \frac{e^{-k_H r}}{k_H} \left( R_{WS}^{n_i} \frac{\cosh(k_H R_{WS}^{n_i})}{k_H} - \frac{\sinh(k_H R_{WS}^{n_i})}{k_H^2} \right) \quad (6.76b)$$

$$= -\frac{4\pi}{Z} n_0 \left( \frac{e^{-k_H(r-R_{WS}^{n_i})}}{2k_H^2} \left( R_{WS}^{n_i} - \frac{1}{k_H} \right) + \frac{e^{-k_H(r+R_{WS}^{n_i})}}{2k_H^2} \left( R_{WS}^{n_i} + \frac{1}{k_H} \right) \right) \quad (6.76c)$$

$$I_{jel.}(r < R_{WS}^{n_i}) = -\frac{4\pi}{Z} n_0 \left( \frac{e^{-k_H r}}{k_H} \int_0^r dr' \{ \sinh(k_H r') r' \} + \frac{\sinh(k_H r)}{k_H} \int_r^{R_{WS}^{n_i}} dr' \{ e^{-k_H r'} r' \} \right) \quad (6.77a)$$

$$= -\frac{4\pi}{Z} n_0 \left( \frac{r}{k_H^2} + \left( \frac{e^{-k_H(R_{WS}^{n_i}+r)}}{2k_H^2} - \frac{e^{-k_H(R_{WS}^{n_i}-r)}}{2k_H^2} \right) \left( R_{WS}^{n_i} + \frac{1}{k_H} \right) \right) \quad (6.77b)$$

Pour calculer la contribution de la zone numérique, nous devons effectuer numériquement, en chaque point, l'intégrale suivante :

$$I_{num.}(r) = -\frac{e^{-k_H r}}{k_H} \int_0^r dr' \left\{ \sinh(k_H r') \left( \frac{4\pi}{Z} r' (n_n(r') - n_0) - k_H^2 \chi_{el n}(r') \right) \right\} \\ - \frac{\sinh(k_H r)}{k_H} \int_r^{r_\infty} dr' \left\{ e^{-k_H r'} \left( \frac{4\pi}{Z} r' (n_n(r') - n_0) - k_H^2 \chi_{el n}(r') \right) \right\} \quad (6.78)$$

en pratique, afin de simplifier les calculs numériques, nous définissons les fonctions  $P(r)$  et  $Q(r)$  :

$$P(r) \equiv \int_0^r dr' \left\{ \sinh(k_H r') \left( \frac{4\pi}{Z} r' (n_n(r') - n_0) - k_H^2 \chi_{el n}(r') \right) \right\} \quad (6.79)$$

$$Q(r) \equiv \int_{r_\infty}^r dr' \left\{ e^{-k_H r'} \left( \frac{4\pi}{Z} r' (n_n(r') - n_0) - k_H^2 \chi_{el n}(r') \right) \right\} \quad (6.80)$$

Nous pouvons effectuer une procédure d'intégration numérique vers l'extérieur pour calculer  $P(r)$ , une procédure d'intégration numérique vers l'intérieur pour calculer  $Q(r)$  et le calcul de  $I_{num.}(r)$  se résume alors à :

$$I_{num.}(r) = -\frac{e^{-k_H r}}{k_H} P(r) + \frac{\sinh(k_H r)}{k_H} Q(r) \quad (6.81)$$

La contribution asymptotique s'exprime comme suit :

$$I_\infty(r) = -\frac{\sinh(k_H r)}{k_H} \int_{r_\infty}^\infty dr' \left\{ e^{-k_H r'} \left( \frac{4\pi}{Z} r' (n_n(r') - n_0) - k_H^2 \chi_{el n}(r') \right) \right\} \quad (6.82)$$

Nous allons faire appel aux formes asymptotiques  $n_n^\infty(r)$  et  $\chi_{el n}^\infty(r)$  de la densité et du potentiel électrostatique pour calculer ce terme.

Concernant la dérivée du potentiel  $\chi'_{el n+1}(r)$ , nous pouvons écrire :

$$\chi'_{el n+1}(r) \equiv -k_H e^{-k_H r} + I'_{num.}(r) + I'_\infty(r) + I'_{jel.}(r) \quad (6.83)$$

$$I'_{jel.}(r < R_{WS}^{n_i}) = -\frac{4\pi}{Z}n_0 \left( \frac{1}{k_H^2} - k_H \left( \frac{e^{-k_H(R_{WS}^{n_i}+r)}}{2k_H^2} + \frac{e^{-k_H(R_{WS}^{n_i}-r)}}{2k_H^2} \right) \left( R_{WS}^{n_i} + \frac{1}{k_H} \right) \right) \quad (6.84)$$

$$I'_{jel.}(r > R_{WS}^{n_i}) = -k_H I_{jel.}(r > R_{WS}^{n_i}) \quad (6.85)$$

$$I'_{num.}(r) = e^{-k_H r} P(r) + \cosh(k_H r) Q(r) - \frac{e^{-k_H r}}{k_H} P'(r) + \frac{\sinh(k_H r)}{k_H} Q'(r) \quad (6.86a)$$

$$= e^{-k_H r} P(r) + \cosh(k_H r) Q(r) \quad (6.86b)$$

$$I'_\infty(r) = k_H \frac{\cosh(k_H r)}{\sinh(k_H r)} I_\infty(r) \quad (6.87)$$

### Condition à la limite et forme asymptotique du potentiel

Comme nous l'avons vu ci-dessus, la construction d'une solution de l'équation de Poisson-Helmholtz en utilisant la fonction de Green nécessite le calcul du terme intégral asymptotique  $I_\infty$  qui met en jeu une forme asymptotique du potentiel électrostatique  $\chi_{el n}^\infty(r)$ . D'autre part, pour démarrer l'intégrale externe  $Q$ , il nous faut un moyen de calculer les points au voisinage de  $r_\infty$ . Enfin, pour réaliser la condition variationnelle, il est utile de calculer la contribution asymptotique à l'intégrale de l'Eq. 4.41 page 60.

En premier lieu, nous considérons qu'au-delà du rayon de la région numérique  $r_\infty$ , l'équation de Poisson est toujours vérifiée, avec une forme asymptotique de la densité  $n_n^\infty(r)$  que l'on précisera ultérieurement.

$$\chi_{el n}^{\infty''}(r) = \frac{4\pi}{Z} r (n_n^\infty(r) - n_0) \quad (6.88)$$

Après convergence du processus d'itération, l'équation de Poisson sera vérifiée partout et il y aura alors raccordement de  $\chi_{el n}(r) = \chi_{el n+1}(r)$  sur  $\chi_{el n}^\infty(r)$  en  $r_\infty$ . La contribution asymptotique peut être réécrite :

$$I_\infty(r) = -\frac{\sinh(k_H r)}{k_H} \int_{r_\infty}^{\infty} dr' \left\{ e^{-k_H r'} (\chi_{el n}^{\infty''}(r') - k_H^2 \chi_{el n}^\infty(r')) \right\} \quad (6.89a)$$

deux intégrations par parties sur le premier terme résultent en :

$$= -\frac{\sinh(k_H r)}{k_H} \left( \left[ e^{-k_H r'} \chi_{el n}^{\infty'}(r') \right]_{r_\infty}^{\infty} + k_H \left[ e^{-k_H r'} \chi_{el n}^\infty(r') \right]_{r_\infty}^{\infty} + k_H^2 \int_{r_\infty}^{\infty} dr' \left\{ e^{-k_H r'} \chi_{el n}^\infty(r') \right\} - k_H^2 \int_{r_\infty}^{\infty} dr' \left\{ e^{-k_H r'} \chi_{el n}^\infty(r') \right\} \right) \quad (6.89b)$$

$$= \frac{\sinh(k_H r)}{k_H} e^{-k_H r_\infty} (\chi_{el n}^{\infty'}(r_\infty) + k_H \chi_{el n}^\infty(r_\infty)) \quad (6.89c)$$

D'autre part, en  $r = r_\infty$ , nous pouvons écrire :

$$k_H \chi_{el n}(r_\infty) = k_H e^{-k_H r_\infty} + k_H I_{jel.}(r_\infty) - e^{-k_H r_\infty} P(r_\infty) + k_H I_\infty(r_\infty) \quad (6.90)$$

$$\chi'_{el n}(r_\infty) = -k_H e^{-k_H r_\infty} - k_H I_{jel.}(r_\infty) + e^{-k_H r_\infty} P(r_\infty) + k_H \frac{\cosh(k_H r_\infty)}{\sinh(k_H r_\infty)} I_\infty(r_\infty) \quad (6.91)$$

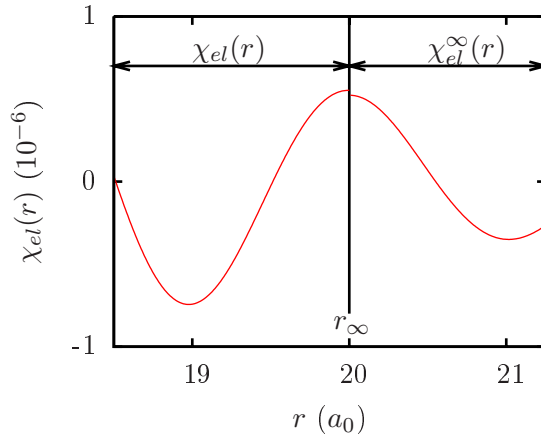


FIG. 6.11 – Une illustration du saut de potentiel en  $r_{\infty}$ . On présente ici le cas de l'aluminium à  $10.8 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $2 \text{ eV}$ , pour l'ionisation moyenne d'équilibre ( $Z^* = 3.4855$ ) avec un rayon de région numérique  $r_{\infty} = 20 a_0$ .

d'où l'égalité :

$$\chi'_{eln}(r_{\infty}) + k_H \chi_{eln}(r_{\infty}) = k_H \left( 1 + \frac{\cosh(k_H r_{\infty})}{\sinh(k_H r_{\infty})} \right) I_{\infty}(r_{\infty}) = \frac{k_H e^{k_H r_{\infty}}}{\sinh(k_H r_{\infty})} I_{\infty}(r_{\infty}) \quad (6.92)$$

$$= \chi_{eln}^{\infty}'(r_{\infty}) + k_H \chi_{eln}^{\infty}(r_{\infty}) \quad (6.93)$$

Ainsi, dans la méthode itérative présentée ici, la condition à la limite vérifiée par construction par le potentiel ne fixe ni la valeur de  $\chi_{eln}(r_{\infty})$ , ni la valeur de  $\chi'_{eln}(r_{\infty})$  mais bien la valeur de la combinaison :  $(\chi'_{eln}(r_{\infty}) + k_H \chi_{eln}(r_{\infty}))$ . Il n'y a raccordement de  $\chi_{eln}(r_{\infty})$  et  $\chi'_{eln}(r_{\infty})$  sur leurs valeurs asymptotiques que dans la mesure où l'équation de Poisson est vérifiée dans la région numérique. Ce raccordement n'est donc effectif qu'après convergence et est sujet à l'erreur numérique. En général, il subsiste un saut de potentiel en  $r_{\infty}$  entre la solution numérique après convergence et la forme asymptotique.

La Fig. 6.11 présente cet artefact dans le cas d'un calcul où les oscillations de Friedel sont assez présentes. Comme on peut le voir, le raccordement est effectué à une imprécision près.

Afin d'obtenir une expression  $\chi_{eln}^{\infty}(r)$ , nous utilisons la forme asymptotique de la densité issue de la théorie de la réponse linéaire  $n_{\infty}(r) = n^1(r)$ . En pratique, nous raccordons en  $r_{\infty}$  la forme suivante sur la densité calculée numériquement, en ajustant les coefficients  $A$ ,  $B$  et  $\delta$  :

$$r \approx r_{\infty} \Rightarrow n(r) - n_0 = n^1(r) - n_0 = A \frac{e^{-k_{TF} r}}{r} + B \frac{e^{-2b_0^F r}}{r^3} \sin(2a_0^F r + \delta) \quad (6.94)$$

Nous calculons ensuite le potentiel vérifiant l'équation de Poisson pour cette forme asymptotique (détail dans 9.14 page 168) :

$$\begin{aligned} \chi_{eln}^{\infty}(r) &= \frac{4\pi}{Z} A \frac{e^{-k_{TF} r}}{k_{TF}^2} - \frac{4\pi}{Z} B e^{-2b_0^F r} \sin(2a_0^F r + \delta) \\ &+ \frac{4\pi}{Z} B \left( (\alpha_0^F (1 + 2b_0^F r) + 2\beta_0^F a_0^F r) \sin \delta + (\beta_0^F (1 + 2b_0^F r) + 2\alpha_0^F a_0^F r) \cos \delta \right) \end{aligned} \quad (6.95)$$

Nous pouvons effectuer le même type de calcul pour la dérivée  $\chi'_{el\infty}(r)$  (détail dans 9.14 page

168) :

$$\begin{aligned} \chi_{el n}^{\infty'}(r) = & -\frac{4\pi}{Z}A \frac{e^{-k_{TF}r}}{k_{TF}} - \frac{4\pi}{Z}B \frac{e^{-2b_0^F r}}{r} \sin(2a_0^F r + \delta) \\ & - \frac{4\pi}{Z}B \left( (-2\alpha_0^F b_0^F - 2\beta_0^F a_0^F) \sin \delta + (-2\beta_0^F b_0^F + 2\alpha_0^F a_0^F) \cos \delta \right) \end{aligned} \quad (6.96)$$

Afin de réaliser la condition variationnelle, il est utile de calculer également l'intégrale du potentiel (détail et notations dans 9.14 page 168) :

$$\begin{aligned} \int_{r_\infty}^{\infty} dr \{r \chi_{el n}^{\infty}(r)\} = & \frac{4\pi}{Z}A \frac{e^{-k_{TF}r}}{k_{TF}^3} \left( r_\infty + \frac{1}{k_{TF}} \right) - \frac{4\pi}{Z}B \left( -\frac{r_\infty^2}{2} (\alpha_0^F \sin(\delta) + \beta_0^F \cos(\delta)) \right. \\ & \left. + \frac{2r_\infty^3}{3} (-\alpha_0^F b_0^F + \beta_0^F a_0^F) \sin(\delta) + (\alpha_0^F a_0^F - \beta_0^F b_0^F) \cos(\delta) \right) \\ & - \frac{1}{2}I_S^1 + \frac{2b_0^F}{3}I_S^2 - \frac{2a_0^F}{3}I_C^2 \end{aligned} \quad (6.97)$$

Une première remarque est que cette condition à la limite de raccordement sur une forme de type “réponse linéaire asymptotique” ne correspond pas à la condition limite de champ nul utilisée pour le calcul des fonctions d'ondes. En effet, pour être pleinement cohérent avec la condition de champ nul, il faudrait plutôt raccorder la densité sur une forme obtenue à partir de cette hypothèse. Cependant, lorsque l'on adopte cette méthode, le calcul des différents termes intégraux – notamment celui de la condition variationnelle – nécessite le calcul numérique d'intégrales de forme (les autres terme qui apparaissent peuvent se traiter analytiquement) :

$$\int_0^{\infty} dE \left\{ f_{n_0}^F(E) \int_{r_\infty}^{\infty} dr \{r F(r) G(r)\} \right\} \quad (6.98)$$

où  $F$  et  $G$  sont des fonctions de Bessel. Effectuer un tel traitement numérique de la condition asymptotique apparaît finalement aussi coûteux qu'étendre la région dans laquelle nous effectuons le calcul complètement numérique de la valeur des Observables. Nous préférons donc utiliser la condition de raccordement fondée sur la réponse linéaire, quitte à repousser la limite externe de notre région numérique pour en diminuer l'effet.

Comme nous l'avons vu dans 5 page 83, la réponse linéaire ne décrit en général pas parfaitement le comportement de la densité au-delà de la région numérique. Son utilisation malgré ses limites peut être considérée comme un pis-aller. Cependant, à défaut d'être parfait, ce traitement de la condition à la limite permet généralement d'assurer une dépendance très faible en maillage. Ceci même pour des calculs relativement sévères, impliquant des oscillations de Friedel faiblement amorties<sup>6</sup>.

La Fig. 6.12 présente les densités obtenues pour des calculs impliquant des régions numériques de  $10 a_0$  et de  $20 a_0$ . Cette figure se concentre sur les oscillations de Friedel, importantes dans le cas considéré (cuivre à dix fois la densité du solide,  $2 eV$ ). Les ionisations moyennes d'équilibre obtenues par les deux calculs présentés sur cette figure sont identiques.

### Convergence de la méthode

Partant d'un potentiel électrostatique initial, il s'agit d'itérer les calculs de la densité et les produits de convolution afin de converger vers le potentiel autocohérent. En général,

<sup>6</sup>“It's not just good. It's good enough!”

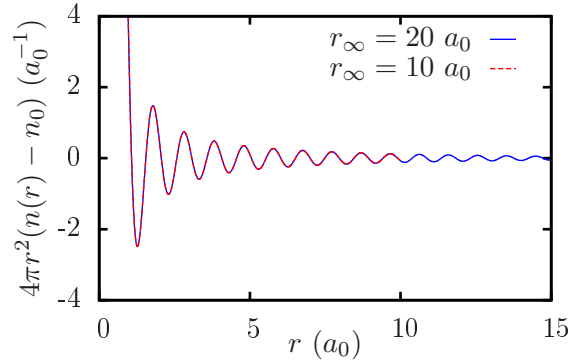


FIG. 6.12 – Une illustration de la faible dépendance en maillage pour le cuivre à  $89.2 \text{ g.cm}^{-3}$  ( $10\rho_0$ ), à la température de  $2 \text{ eV}$ . Sont présentées les densités (détail des oscillations de Friedel) obtenues avec les rayons de région numérique  $r_\infty = 10 a_0$  et  $r_\infty = 20 a_0$

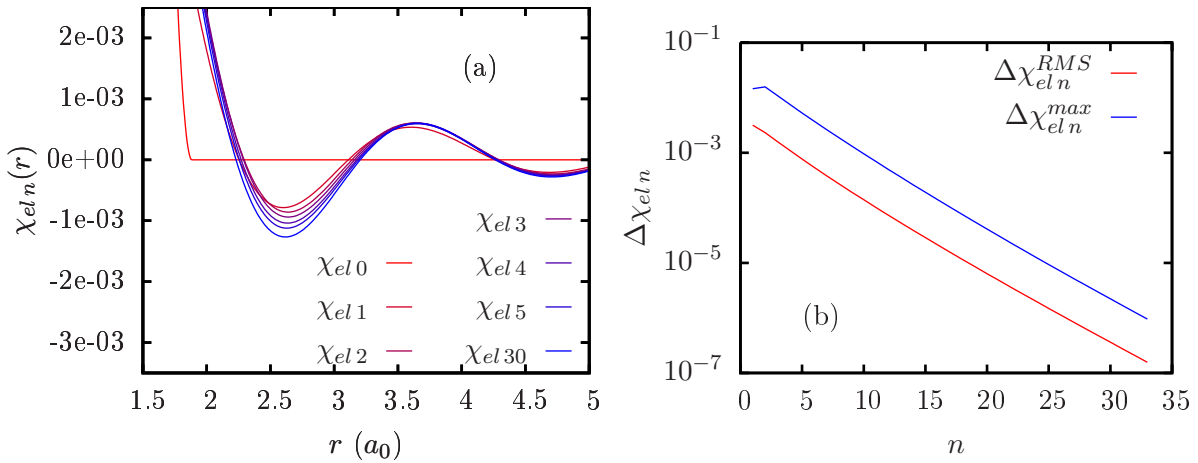


FIG. 6.13 – Illustration de la convergence d'un calcul d'atome dans le jellium avec la méthode itérative, ici le cas de l'aluminium à  $10.8 \text{ g.cm}^{-3}$ , à une température de  $2 \text{ eV}$ , pour l'ionisation moyenne d'équilibre ( $Z^* = 3.4855$ ). Le coefficient de relaxation choisi est  $0.3$ . On présente le potentiel électrostatique à différents stades du processus de convergence (a) ainsi que l'écart maximal  $\Delta\chi_{el n}^{max}$  et l'écart type  $\Delta\chi_{el n}^{RMS}$  du potentiel final  $\chi_{el n+1}$  au potentiel initial  $\chi_{el n}$  (b).

nous choisissons de partir du potentiel Thomas-Fermi. À partir du schéma itératif que nous venons de décrire, différentes méthodes peuvent être utilisées pour assurer ou accélérer la convergence.

La plus simple de mise en œuvre consiste à appliquer un simple coefficient de relaxation au potentiel électrostatique, d'une itération sur l'autre. Généralement, la méthode itérative converge sans problème lorsqu'elle est appliquée avec une sous-relaxation suffisante.

Une méthode à peine moins simple est celle proposée dans la Ref. [99]. Cette méthode consiste à considérer la réponse du processus itéré (calcul de la densité et produit de convolution) comme local et linéaire. Considérant alors deux potentiels initiaux et les potentiels finals qui leurs sont associés, nous pouvons chercher localement, en chaque nœud du maillage, la valeur du potentiel qui sera invariante. Après tests, il s'avère que cette méthode se révèle efficace dans le cas où la densité est calculée dans l'approximation Thomas-Fermi. Elle permet alors d'obtenir la convergence en un nombre d'itérations considérablement plus faible qu'avec une simple méthode de relaxation (réduction supérieure à un facteur 2 sur le nombre d'itérations dans certains cas). En revanche, dans le cas des calculs quantiques, cette méthode ne semble pas apporter d'amélioration. Ceci s'explique très probablement par le fait que dans le cas Thomas-Fermi, le problème est effectivement local alors qu'il ne l'est pas dans le cas quantique.

Une méthode plus fine pourrait passer par un calcul numérique de la fonction de réponse du processus itéré afin d'appliquer une méthode de gradient.

La Fig. 6.13 illustre la convergence vers le potentiel autocohérent dans un cas d'aluminium à  $10.8 \text{ g.cm}^{-3}$  ( $4\rho_0$ ), à la température de  $2 \text{ eV}$ , pour l'ionisation d'équilibre  $Z^* = 3.4855$ .

Après différents tests, notre choix s'est porté sur une simple méthode de sous-relaxation à coefficient fixe. Une telle méthode présente l'avantage crucial de la robustesse et un choix judicieux du coefficient de relaxation en fonction du régime étudié permet bien souvent d'atteindre des performances honorables quant à la rapidité de convergence.

La Fig. 6.14a présente les processus de convergence pour différents coefficients de relaxation dans le cas d'un calcul du fer à  $78.74 \text{ g.cm}^{-3}$  ( $10\rho_0$ ), à la température de  $2 \text{ eV}$ . Comme nous pouvons le constater, il existe un choix optimal du coefficient de relaxation, ici 0.8, qui permet d'atteindre une grande rapidité de convergence. Une sous-relaxation plus forte continue à garantir la convergence mais allonge la durée du calcul. Une sous-relaxation plus faible, voire une sur-relaxation, allonge la durée du calcul et peut même entraîner une divergence.

Dans la méthode itérative Poisson-Helmholtz, le choix du paramètre  $k_H$  est en théorie laissé libre. Cependant, certaines considérations pratiques restreignent le choix quant à cette grandeur. En effet, le paramètre  $k_H$  correspond au nombre d'onde dans la fonction de Green par laquelle nous convoluons le terme source à chaque itération. Il définit donc la longueur d'écran de l'information, c'est-à-dire la portée à laquelle une information peut se répercuter d'une itération à l'autre. Il apparaît donc évident que le choix de  $k_H$  possède une incidence sur la rapidité de convergence de la méthode. De manière intuitive, plus la longueur d'écran est courte (c'est-à-dire plus  $k_H$  est grand), plus le processus itératif est long. À l'inverse, une longueur d'écran plus grande (c'est-à-dire un  $k_H$  plus petit) correspond à un processus itératif plus court. Bien évidemment, il faut garder à l'esprit que le but de la méthode itérative Poisson-Helmholtz est précisément d'introduire une longueur d'écran afin de localiser le potentiel à chaque itération, malgré le défaut de neutralité. Plus la longueur d'écran est grande, plus la distance à laquelle le défaut de neutralité est écrané est grande, et plus la région numérique doit être étendue. Rappelons à ce sujet que dans le cas  $k_H = 0$ , la méthode revient à une résolution itérative de l'équation de Poisson (équation et fonction de Green deviennent celles de Poisson). Ainsi donc, le choix de  $k_H$  est une affaire de compromis entre

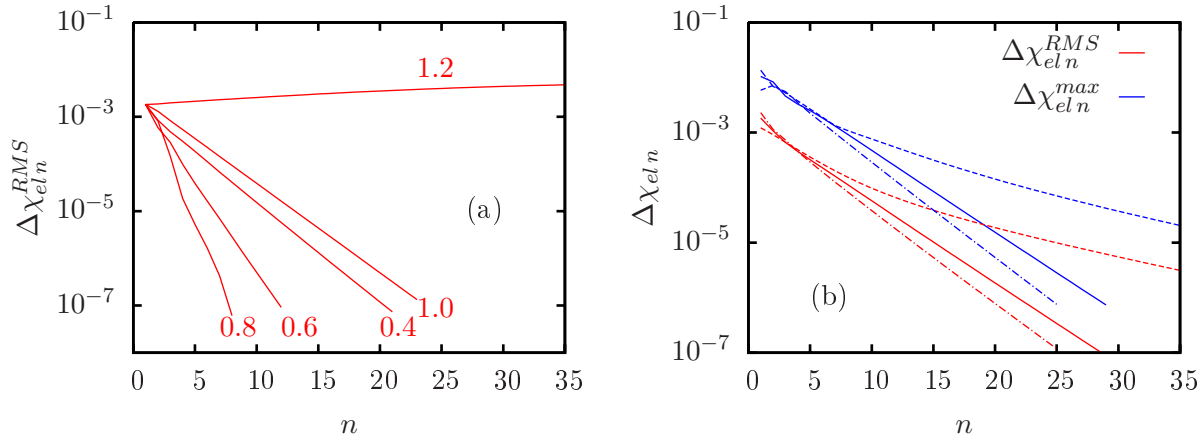


FIG. 6.14 – Fer à  $78.74 \text{ g.cm}^{-3}$  ( $10\rho_0$ ), à la température de  $2 \text{ eV}$ , pour l’ionisation moyenne d’équilibre  $Z^* = 8.76$ . Illustration de l’effet du choix du coefficient de relaxation sur la convergence de la méthode pour un paramètre  $k_H = k_{TF}^{Z^*}$  (a). Figurent à côté des courbes les coefficients de relaxation correspondants. Illustration de l’effet du choix de  $k_H$  sur la convergence de la méthode avec un coefficient de relaxation de  $0.3$  (b). En trait plein est représentée la convergence pour  $k_H = k_{TF}^{Z^*}$ , en tireté la convergence pour  $k_H = 2k_{TF}^{Z^*}$  et en point-tireté la convergence pour  $k_H = 1/2 k_{TF}^{Z^*}$ .

rapidité de la méthode itérative et taille de la région numérique. Une politique de choix peut donc être de dimensionner la région numérique en fonction des besoins de la physique, c’est-à-dire en fonction des longueurs de décroissance que l’on s’attend à trouver ( $k_{TF}^{Z^*}$  – nombre d’onde Thomas-Fermi qui correspond à l’ionisation moyenne – pour l’écrantage et  $b_0^F$  – partie imaginaire du pôle de Fermi d’ordre zéro – pour les oscillations de Friedel) puis à dimensionner  $k_H$  afin d’écranter le défaut de neutralité dans cette région. Dans les faits, il peut parfois s’avérer plus judicieux d’étendre un peu la région numérique pour réduire le nombre d’itérations. Enfin, on notera qu’il est également possible de jouer sur le choix de  $k_H$  en cours de processus itératif, au fur et à mesure que le défaut de neutralité à écranter se réduit.

Après différents tests, toujours dans un souci de robustesse, nous avons opté pour un choix de paramètre  $k_H$  statique, souvent fixé au nombre d’onde Thomas-Fermi  $k_{TF}^{Z^*}$  qui correspond à l’ionisation moyenne  $Z^*$  pour laquelle le calcul est effectué.

La Fig. 6.14b présente les processus de convergence pour différents paramètres  $k_H$ . Le rayon de la région numérique a été ici choisi pour permettre un calcul à  $k_H = k_{TF}^{Z^*}/2$ . Comme nous pouvons le constater sur la figure, la rapidité de convergence décroît avec la longueur d’écran de la fonction de Green.

Il faut encore remarquer qu’après convergence, dans le cadre de l’erreur numérique résiduelle, il subsiste une trace de l’écrantage numérique sur la solution. Cet aspect déroutant de la méthode présentée ici n’a de conséquence que lorsque cet artefact devient du même ordre de grandeur que les comportements physiques à calculer. Un tel cas peut se présenter dans les calculs qui mettent en jeu des ionisations moyennes très faibles. Les variations de densités en dehors de la sphère de Wigner-Seitz ont alors une amplitude très faible et peuvent être altérés par la trace de l’écrantage numérique. De manière raisonnable, il ne convient d’appliquer cette méthode itérative que lorsque l’ionisation moyenne est significative.





# Chapitre 7

## Code VAAQP et exploitation pour le calcul d'équations d'état

### 7.1 Code VAAQP

Le code VAAQP a été conçu afin d'effectuer des calculs numériques sur la base du modèle variationnel décrit dans le chapitre 4. Il implémente les méthodes numériques décrites au chapitre 6 dans une structure orientée objet, codée en C++. De cette manière, une grande souplesse est obtenue dans l'utilisation et dans l'adaptation du code à différents types de calcul.

À l'heure actuelle trois options sont disponibles en ce qui concerne le calcul de la densité. Il peut s'effectuer dans le formalisme quantique non-relativiste – par résolution de l'équation de Schrödinger –, dans le formalisme quantique relativiste – par résolution de l'équation de Dirac – ou encore dans le formalisme quasiclassique de Thomas-Fermi. Dans chacun de ces trois cas, c'est la théorie des fonctionnelles de la densité qui est appliquée avec l'approximation de la densité locale pour le terme d'échange corrélation (DFT-LDA).

Plusieurs termes d'échange-corrélations sont disponibles ; notamment le terme d'échange de Kohn-Sham (cf. Ref. [35]) seul ou avec un terme de corrélation Hedin-Lundqvist (cf. Ref. [100]), le terme avec corrections de gradient de Perrot (cf. Ref. [101]) ou encore le terme d'échange-corrélation d'Iyetomi-Ichimarū (cf. Ref. [102]). N'importe quel autre terme LDA peut très simplement être utilisé dans le code.

Dans un souci de validation et de comparaison avec d'autres modèles, le code VAAQP possède différentes options permettant de réaliser, outre le modèle variationnel, des calculs avec un modèle d'atome dans le jellium à sphère de Wigner-Seitz neutre ainsi qu'avec un modèle de type INFERNO.

Chacune de ces deux options a été développée dans un but précis. L'option de mise en œuvre d'un modèle de type INFERNO est apparue naturellement nécessaire pour deux raisons. La première était de pouvoir appliquer ce modèle avec des procédures de calcul rigoureusement identiques à celles utilisées pour notre modèle variationnel. La seconde était la validation de nos méthodes de calculs de la densité. Nous avons ainsi pu confronter nos résultats à d'autres, issus du code PURGATORIO qui met en œuvre le modèle INFERNO de type T. L'intérêt de la mise en œuvre d'un modèle d'atome dans le jellium à sphère de Wigner-Seitz neutre est surtout théorique. Nous noterons qu'un tel modèle n'est abordé nulle part dans la littérature et ne possède pas un grand intérêt en tant que tel. Cependant, se pencher sur ce modèle s'est révélé largement utile d'un point de vue théorique, comme étape intermédiaire de comparaison entre le modèle variationnel et le modèle INFERNO. Il permet notamment de

distinguer les effets respectifs des deux grandes hypothèses du modèle INFERNO : neutralité de la sphère de Wigner-Seitz et nullité du potentiel en dehors de cette même sphère.

En execution purement séquentielle, le calcul d'un point de l'équation d'état (défini par le couple densité-température) peut être effectué à l'aide d'un microprocesseur récent en quelques minutes. Afin de réduire encore les temps d'exécution, le code VAAQP s'est vu doté d'un mode d'exécution parallèle à mémoire partagée, réalisé au moyen des directives OpenMP. Les temps de calculs mis en jeu permettent la construction de tables d'équation d'état dans des temps humainement acceptables, de l'ordre de quelques heures pour les cas présentés dans ce manuscrit.

Dans toute la conception de ce code, un soin particulier a été apporté à la précision des calculs. En effet, le calcul de la pression via le théorème du viriel consiste en une différence de deux énergies, de l'ordre de la dizaine d'Hartree par  $a_0^3$  pour obtenir une pression de l'ordre du centième de Hartree par  $a_0^3$  avec, dans les pires cas, 3 chiffres significatifs. Typiquement, un tel calcul nécessite d'avoir une précision correcte sur le 6<sup>ème</sup> chiffre significatif des énergies.

## 7.2 Cohérence thermodynamique

Les premiers résultats issus du code VAAQP ont permis la vérification directe de la cohérence thermodynamique des valeurs obtenues avec notre modèle variationnel. Dans le cadre de ce modèle, la pression peut être calculée de trois manières. En premier lieu, nous pouvons calculer la pression par application de la formule présentée dans l'Eq. 4.90 page 67 (résultats dénotés par "Formula"). En second lieu, il est possible de calculer la pression par dérivation de l'énergie libre le long d'une isotherme (résultats dénotés par "Thermo"). Dans la mise en œuvre numérique, nous procédons alors à une simple différence finie. Enfin, nous pouvons calculer la pression en appliquant le théorème du viriel (résultats dénotés par "Virial"). Dans le cas du modèle INFERNO, seuls les calculs par dérivation de l'énergie libre ("Thermo") et application du théorème du viriel ("Virial") sont pertinents. En effet, ce modèle ne conduit pas à une formule analytique pour la pression.

La Fig. 7.1 présente une illustration comparative de la cohérence thermodynamique obtenue avec VAAQP sur l'isotherme à 2 eV de l'aluminium. Sont présentées les valeurs obtenues par les trois calculs de la pression pour le modèle variationnel ainsi que par les deux calculs de la pression appropriés dans le cas de l'option INFERNO du code. L'isotherme obtenue avec le modèle de Thomas-Fermi-Dirac (*via* l'option Thomas-Fermi du code) est également représentée sur la figure.

Il convient de remarquer que selon la définition choisie pour la pression, la correction par rapport au modèle Thomas-Fermi qu'apporte le modèle INFERNO sur cette isotherme peut être positive ou négative. L'écart relatif entre les résultats issus des deux définitions possible pour le modèle INFERNO atteint plusieurs dizaines de pourcents (45% vers 4  $g.cm^{-3}$ , supérieur à 20% sur tout le domaine représenté).

Dans le cas du modèle variationnel, nous insisterons sur l'accord précis entre les résultats issus des différentes définitions. Nous noterons aussi, sur cette isotherme, la proximité des valeurs de la pression électronique avec celles issues du modèle de Thomas-Fermi. Bien entendu, la cohérence thermodynamique du modèle variationnel a été vérifiée avec d'autres transformations thermodynamiques. D'ailleurs, elle fait l'objet d'une vérification systématique dans nos calculs d'équations d'état et constitue un critère qui permet la détection d'éventuelles erreurs numériques.

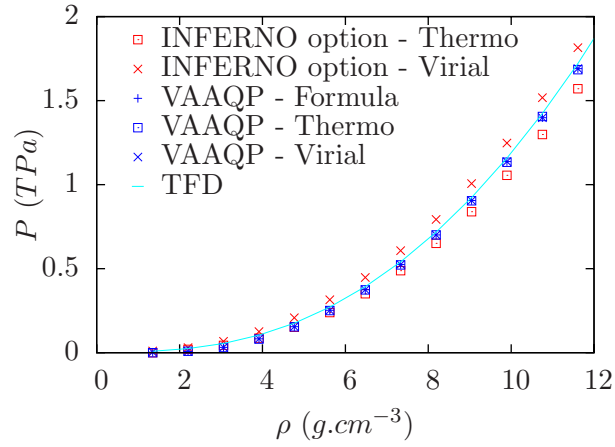


FIG. 7.1 – Illustration de la cohérence thermodynamique obtenue avec le modèle variationnel sur le cas de l’isotherme à 2 eV de l’aluminium

### 7.3 Équations d’état

Dans le cas de notre modèle variationnel, la pression électronique est presque exclusivement liée à l’ionisation moyenne  $Z^*$  issue du calcul. Donner  $Z^*$  en fonction de la densité  $\rho$  et de la température  $T$  est donc pratiquement équivalent donner la pression. D’autre part, dans la littérature, l’ionisation moyenne est très souvent utilisée comme représentation de l’équation d’état pour son aspect pratique dans la comparaison des modèles.

La Fig. 7.2 présente les ionisations moyennes de l’aluminium obtenues avec le modèle variationnel (option principale de VAAQP) (Fig. 7.2a), avec l’option INFERNO de VAAQP (Fig. 7.2b) et avec le modèle de Thomas-Fermi-Dirac (option TF de VAAQP) (Fig. 7.2c). De manière similaire, les Figs 7.3a,b,c et 7.4a,b,c présentent les ionisations moyennes obtenues avec ces différents modèles pour le fer et le cuivre.

Les calculs quantiques ont été effectués à l’aide de l’option non-relativiste de calcul de la densité. Le terme d’échange de Kohn-Sham a été choisi d’une part pour la comparaison directe avec le modèle de Thomas-Fermi-Dirac et d’autre part parce que les températures que nous considérons dans ces figures ne nécessitent pas un traitement des effets thermiques et des corrélations.

Nous tenons ici à mettre en garde le lecteur quant à la pertinence théorique de ces figures, qui présentent l’ionisation moyenne  $Z^*$ . Bien que très pratique pour comprendre les différences de comportement entre les modèles, l’ionisation moyenne  $Z^*$  pose des problèmes de définition. Plusieurs définitions de  $Z^*$  peuvent en effet être avancées. Les plus courantes sont la soustraction du nombre d’électrons liés à la charge du noyau ( $Z - \sum_{\ell} 2(2\ell + 1)f^F(E_{n_r, \ell})$ ) ou bien encore, par analogie avec le modèle de Thomas Fermi dans son interprétation classique, le rapport de la densité électronique au rayon de Wigner-Seitz à la densité ionique. Rappelons que, dans le cas où la définition de  $Z^*$  fait intervenir une distinction entre états du continuum et états liés, il n’existe pas d’Observable au sens de la mécanique quantique qui lui corresponde. En effet, cette distinction repose uniquement sur le choix de la base de représentation et, évidemment, la valeur d’une Observable ne peut en aucun cas dépendre d’un tel choix.

Dans notre cas, la définition de  $Z^*$  correspond à la charge apparente des ions du jellium ( $Z^* = n_0/n_i$ , où  $n_0$  est la valeur asymptotique de la densité). La valeur de  $Z^*$  est alors directement liée au potentiel chimique. Or la définition de ce potentiel chimique est liée

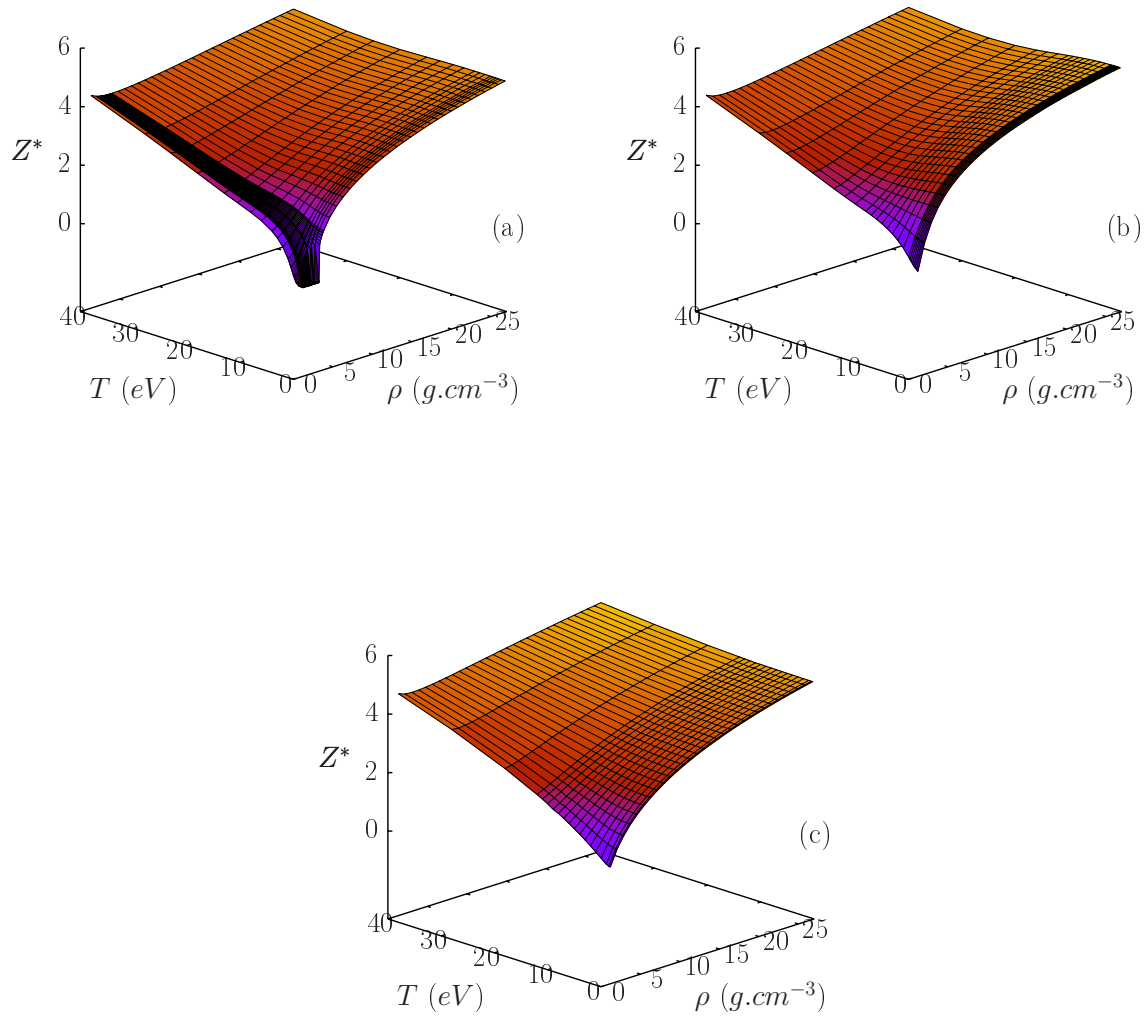


FIG. 7.2 – Équations d'état : ionisation moyenne  $Z^*$  de l'aluminium en fonction de la densité  $\rho$  et de la température  $T$  pour le modèle variationnel (a), le modèle INFERNO(b) et le modèle Thomas-Fermi-Dirac (c).

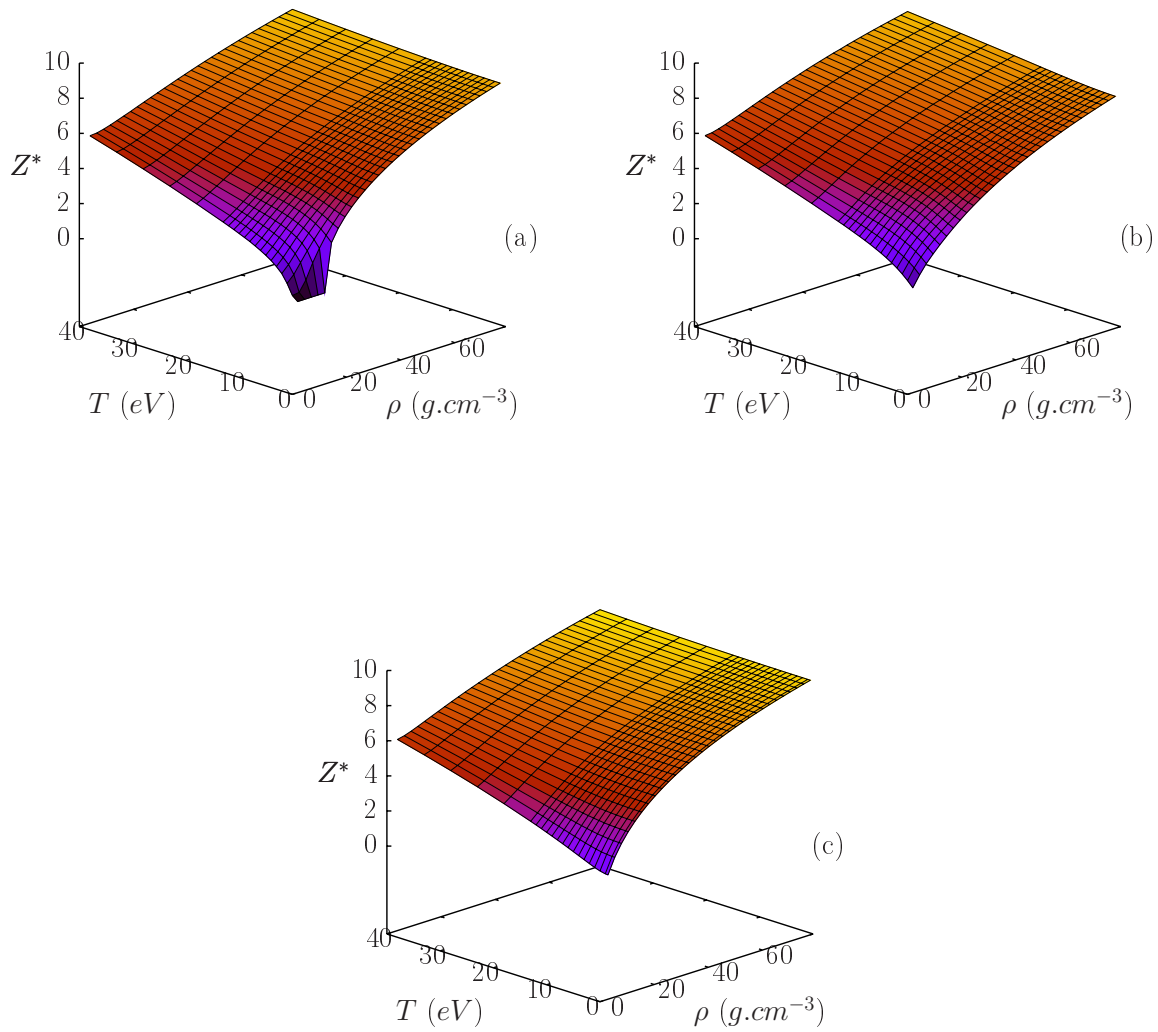


FIG. 7.3 – Équations d'état : ionisation moyenne  $Z^*$  du fer en fonction de la densité  $\rho$  et de la température  $T$  pour le modèle variationnel (a), le modèle INFERNO(b) et le modèle Thomas-Fermi-Dirac (c).

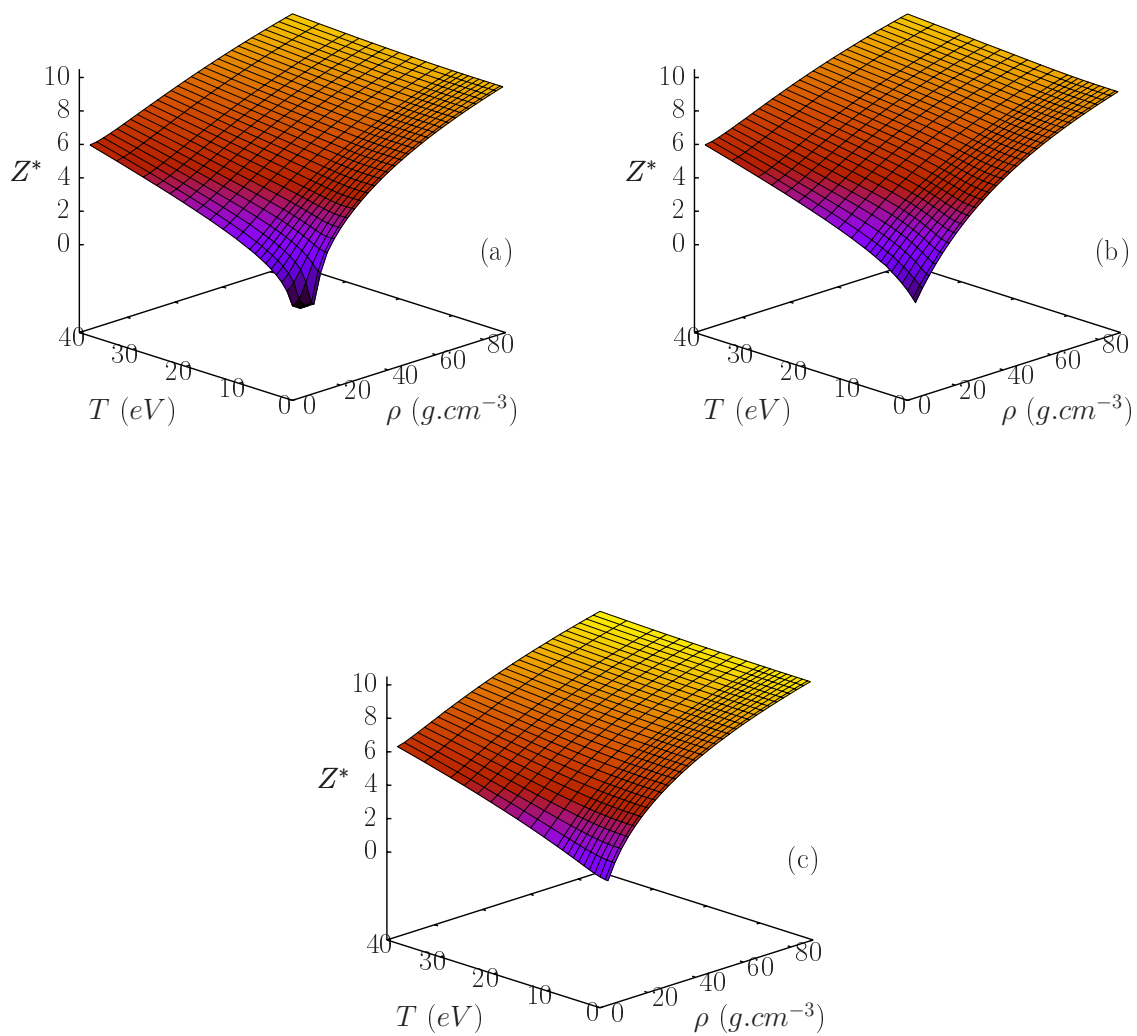


FIG. 7.4 – Équations d'état : ionisation moyenne  $Z^*$  du cuivre en fonction de la densité  $\rho$  et de la température  $T$  pour le modèle variationnel (a), le modèle INFERNO(b) et le modèle Thomas-Fermi-Dirac (c).

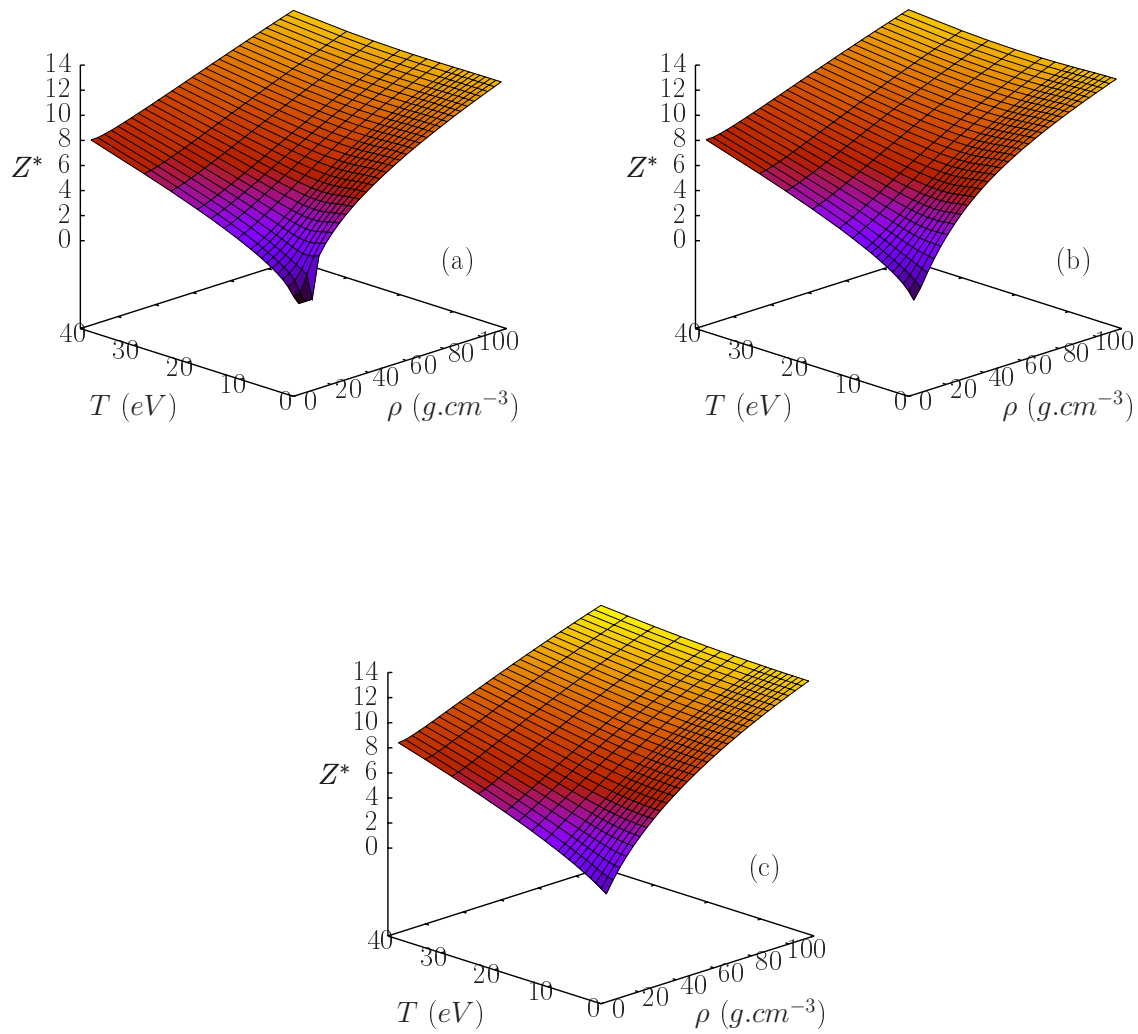


FIG. 7.5 – Équations d'état : ionisation moyenne  $Z^*$  du plomb en fonction de la densité  $\rho$  et de la température  $T$  pour le modèle variationnel (a), le modèle INFERNO(b) et le modèle Thomas-Fermi-Dirac (c).



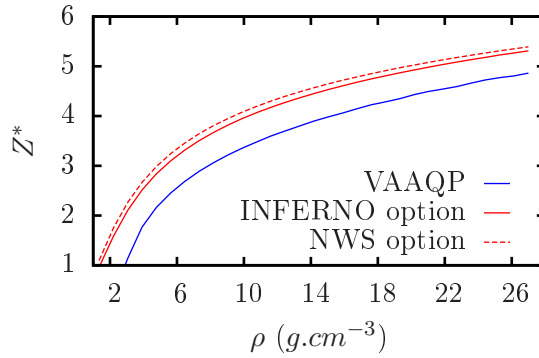


FIG. 7.6 – Comparaison entre les résultats issus du modèle variationnel (VAAQP), ceux issus du modèle INFERNO (INFERNO option) et ceux issus du modèle d’atome dans le jellium à sphère de Wigner-Seitz neutre (NWS option). Comparaison de l’ionisation moyenne le long de l’isotherme à  $2 eV$  de l’aluminium.

à la condition limite sur le potentiel électrostatique (en fait la grandeur invariante est le potentiel électrochimique). En conséquence, si la définition de  $Z^*$  reste la même lorsqu’on passe d’un modèle d’atome dans le jellium à un autre, elle diffère en revanche lorsque l’on passe à un modèle de type INFERNO, où le potentiel est défini comme nul à l’extérieur de la sphère de Wigner-Seitz. En d’autres termes, dans le cadre d’un modèle INFERNO, la densité peut être vue comme discontinue au rayon de Wigner-Seitz (si on considère qu’elle est prolongée par le jellium) et  $n_0$  ne correspond pas rigoureusement à une valeur asymptotique. De manière générale, la comparaison de grandeurs théoriques entre un modèle d’atome à extension spatiale finie et un modèle d’atome infiniment étendu est une démarche délicate.

En termes de valeurs numériques, les changements de définition influent relativement peu. La comparaison de  $Z^*$  entre un modèle de type INFERNO et un modèle d’atome dans le jellium, à défaut d’être complètement rigoureuse, peut être admise dans une certaine mesure comme pertinente. Pour s’en convaincre, le lecteur pourra constater sur la Fig. 7.6 la proximité des valeurs de  $Z^*$  obtenues le long de l’isotherme à  $2 eV$  de l’aluminium, d’une part avec le modèle INFERNO et d’autre part avec le modèle d’atome dans le jellium à sphère de Wigner-Seitz neutre. Cette proximité montre encore que les effets d’extension spatiale finie restent en eux-mêmes peu importants en regard des effets de sphère de Wigner-Seitz neutre.

Nous tenons également à mettre en garde le lecteur quant à la pertinence de l’ionisation moyenne  $Z^*$  en tant que grandeur pouvant être confrontée à l’expérience. On trouve dans la littérature de nombreuses valeurs pour l’ionisation moyenne, ou encore pour le nombre d’électrons libres par atome. Bien souvent, ces valeurs se réfèrent aux électrons de valence (cf. par exemple la Ref. [103]). Dans certaines expériences de diffusion Thomson (cf. Ref. [104]), un autre type de valeur est avancé, qui dépend du modèle de conductivité utilisé pour l’interprétation. Notre définition de  $Z^*$  correspond à une valeur asymptotique de la densité dans un atome qui, rappelons-le, n’est pas à voir comme un élément constitutif du plasma mais plutôt comme une entité statistique. L’assimilation directe de cette valeur à une grandeur mesurable par l’expérience n’est pas une démarche totalement justifiée. Plus pertinente serait la confrontation de coefficients de transports calculés sur la base du modèle avec des valeurs mesurées.

Une première observation est que les comportements qualitatifs d’ionisation par pression et par effet thermique sont restitués par chacun des modèles. Pour s’en convaincre, il suffit de regarder sur les Figs 7.2, 7.3 et 7.4 l’allure des isothermes et des isochores les plus basses

pour chacun des trois modèles.

De manière générale, nous obtenons par les modèles quantiques des ionisations moyennes inférieures à celles issues du modèle de Thomas-Fermi. En ce qui concerne le modèle variationnel, il faut rappeler qu'une densité du jellium inférieure implique aussi des pressions électroniques inférieures (cf. Eq. 4.90 page 67). La contribution des ions à la pression est très logiquement une fonction croissante de l'ionisation moyenne, il est donc légitime de penser que la pression totale obtenue avec le modèle variationnel sera d'une manière générale moins élevée que la pression totale obtenue grâce au modèle de Thomas-Fermi. Les différences entre les pressions obtenues avec modèle INFERNO et celles issues du modèle Thomas-Fermi dépendent largement de la définition de la pression adoptée dans le cas d'INFERNO. Cela a déjà été abordé précédemment.

Dans la région des hautes températures, aux densités modérées, les résultats issus du modèle variationnel tendent à rejoindre ceux issus du modèle INFERNO. Par exemple, pour le fer à  $3.9 \text{ g.cm}^{-3}$  ( $\rho_0/2$ ), à la température de  $40 \text{ eV}$ , les écarts relatifs sur l'ionisation moyenne et la pression sont de l'ordre de  $0.1\%$ . Cette concordance provient de la faiblesse des oscillations de Friedel dans ce régime.

Dans le régime des hautes densités et températures modérées, là où les oscillations de Friedel sont peu amorties, les résultats obtenus avec le modèle variationnel diffèrent à la fois de ceux obtenus avec le modèle INFERNO et de ceux obtenus avec le modèle Thomas-Fermi. Concernant les extrêmes en densité de ce régime, il est légitime de s'interroger sur la limite de validité de tous les modèles.

Proche des conditions normales, nous obtenons par les modèles INFERNO et Thomas-Fermi (cf. Figs 7.2b et c, Figs 7.3b et c et Figs 7.4b et c ) une ionisation non nulle. Un tel comportement peut être imputé à l'hypothèse de neutralité de la sphère de Wigner-Seitz. Dans le cas du modèle d'atome dans le jellium à sphère de Wigner-Seitz neutre, un comportement tout à fait similaire est d'ailleurs observé.

Comme nous pouvons le voir sur les équations d'état présentées en Fig. 7.2a, Fig. 7.3a et Fig. 7.4a, la solution du modèle variationnel semble tendre vers l'atome quasi-neutre dès que l'on s'approche du régime des conditions normales. En fait, la condition variationnelle autorise une extension du potentiel électrostatique au-delà de la sphère de Wigner-Seitz. Cette extension permet l'existence d'états liés qu'une condition de type sphère neutre interdirait (voir Fig. 4.5). Dans le cas Thomas-Fermi, qui constitue la jonction entre les deux types de modèle, les états liés ne sont pas décrits et ce comportement n'a évidemment pas lieu. Dans le cadre d'un modèle quantique et variationnel, le modèle à un seul centre n'est pas apte à décrire l'existence d'électrons délocalisés dans les conditions normales. Nous avons alors affaire dans ces régimes au gaz quasi-neutre dense décrit dans 4.4 page 67. Comme nous l'avons vu, aux températures qui permettent son existence, la solution d'atome quasi-neutre se révèle acceptable du point de vue de la condition variationnelle pour des densités assez faibles (généralement de l'ordre de  $\rho_0/100$ ). En pratique, il existe une région de densité plus élevée (souvent jusqu'à des densités légèrement supérieures à  $\rho_0$ ) où l'ionisation qui découle du calcul variationnel reste négligeable et où il est encore légitime d'approximer les grandeurs d'état par celles de la solution d'atome neutre. En effet, tant que la densité du jellium reste pratiquement nulle, la pression électronique reste négligeable et l'énergie libre reste presque constante.

Vraisemblablement, ce passage à l'atome neutre dans la région des conditions normales indique tout simplement que le modèle à un centre est hors de son domaine de validité. L'ionisation présente dans la nature à ces régimes résulte probablement d'effets à plusieurs centres (effets moléculaires, de physique des liquides où de physique du solide) que le modèle

d'atome moyen n'est pas apte à décrire. Une première amélioration du modèle qui pourrait venir à l'esprit consisterait à inclure le terme à deux centres du développement en grappes. Rappelons cependant que ce développement en grappe ne constitue pas un développement au sens mathématique du terme et qu'il peut ne pas converger systématiquement dans tous les régimes physiques. Il est donc à envisager, dès lors que la convergence ne se fait plus à l'ordre 1 du développement en grappe, que tous les ordres puissent jouer un rôle significatif. Il est fort probable que dans un tel cas, il faille changer d'outil théorique pour décrire le système.

## 7.4 Confrontation avec l'expérience

### 7.4.1 Types d'expérience

En terme de confrontation d'un modèle avec des résultats expérimentaux, il convient d'abord de se poser la question de la nature des grandeurs à étudier. Idéalement, ces grandeurs devraient être à la fois calculables directement par le modèle et mesurables directement dans l'expérience. Il faudrait également que les résultats issus du modèle soient plausibles dans le régime choisi et dépendants de la théorie, voire discriminants.

Les grandeurs directement accessibles par les modèles d'atome moyen sont d'une part les valeurs moyennes des Observables, dont les grandeurs thermodynamiques, et d'autre part les éléments de matrice des Observables dans une base de particules indépendantes, qui n'ont aucune pertinence en eux-mêmes. Les grandeurs calculées de manière moins directe telles que les coefficients de transport, qui sont généralement obtenus par des formules mettant en jeu les éléments de matrices de certaines Observables, font appel à des approximations supplémentaires. Ces dernières ne sont par conséquent pas à privilégier dans le cadre d'une première confrontation avec l'expérience. Ainsi, il est naturel de se diriger en premier lieu vers les mesures d'équations d'état.

Sur les équations d'état dans le régime des plasmas denses, relativement peu de transformations thermodynamiques sont, pour l'instant, accessibles par l'expérience. Nous pouvons en citer trois :

- Compression isotherme :

Le matériau est progressivement comprimé par des enclumes, en laissant la température s'équilibrer (cf. la Ref. [105]). Généralement, les expériences sont réalisées à froid (température ambiante) et résultent en une mesure de la courbe de compression froide. C'est en cela que réside pour nous le principal inconvénient de ces mesures. Les modèles de plasmas denses sont plutôt destinés à décrire la matière à température finie. Confronter nos résultats à de telles mesures nécessiterait certaines adaptations du modèle et la prise en compte approfondie des contributions ioniques.

– Chauffage isochore :

Premier type d'expérience : le matériau est chauffé par effet Joule alors que son volume est maintenu presque constant par des enclumes (cf. les Refs [106–109]). Dans ces expériences, malgré le confinement, il se produit généralement une détente du plasma et les densités mises en jeu sont alors plus faibles que la densité du solide (généralement de l'ordre de  $\rho_0/10$ ).

Second type d'expérience : Le matériau est chauffé en un temps bref devant son temps d'expansion hydrodynamique par le dépôt d'énergie de protons accélérés. Ce type d'expérience semble très prometteur pour l'étude des propriétés radiatives et de l'équation d'état des plasmas denses. Cependant, les techniques ne permettent pas pour l'heure de chauffer un échantillon de matière suffisant pour obtenir des mesures dans de bonnes conditions d'équilibre thermodynamique. De plus, le fait que ce procédé soit encore très récent implique que les points issus de telles expériences restent assez rares.

– Compression adiabatique dynamique ou compression par onde de choc :

Le matériau, initialement aux conditions normales, est soumis à une onde de choc. Au passage de cette dernière, il subit une transformation thermodynamique qui le place en un point de l'adiabatique d'Hugoniot principale qui est défini par l'amplitude du choc. Cette transformation permet de sonder des densités relativement élevées (supérieures à la densité du solide) à des températures modérées (de l'ordre de quelques électronVolts à quelques dizaines d'électronVolts).

Les expériences de compression par choc présentent plusieurs intérêts. En premier lieu, le principe expérimental est adaptable à plusieurs échelles de pression, en changeant le moyen d'engendrer le choc. Nous citerons notamment de manière non-exhaustive :

- les explosifs chimiques (cf. Ref. [110]) pour les pressions typiquement inférieures à  $0.2 \text{ TPa}$
- les canons à gaz léger (cf. Ref. [111]), pour les pressions typiquement inférieures à  $0.4 \text{ TPa}$
- les impacts de plaques, mises en vitesse par des explosifs chimiques (cf. Ref. [112]) ou des champs magnétiques de haute puissance pulsée (cf. Ref. [113]) pour les pressions typiquement inférieures à  $0.6 \text{ TPa}$
- les chocs induits par laser (cf. Ref. [114]) pour les pressions allant jusqu'à plusieurs  $\text{TPa}$
- les explosions nucléaires (cf. Ref. [115]) pour les pressions allant jusqu'à plusieurs dizaines de  $\text{TPa}$

Les moyens de réaliser ce type d'expérience sont relativement anciens et sur certains éléments (notamment l'aluminium, le fer, le cuivre et le plomb) une vaste base de donnée est ainsi disponible (cf. Ref. [116]).

L'obtention des grandeurs thermodynamiques peut passer par des mesures de la vitesse du son, de vitesse des surfaces libres, de vitesse du choc, d'adaptation d'impédance... et résultent en général en une donnée de la pression ainsi que de la densité sous choc.

Il faut néanmoins remarquer que la comparaison à l'adiabatique d'Hugoniot principale, pratique pour sa relative accessibilité par l'expérience, présente plusieurs inconvénients majeurs.

En premier lieu, comme toutes les transformations thermodynamiques particulières, les adiabatiques d'Hugoniot possèdent des propriétés intrinsèques (le lecteur pourra notamment consulter la Ref. [117]) qui contraignent le chemin thermodynamique indépendamment de la surface fournie par l'équation d'état. Une projection de la courbe d'Hugoniot sur un plan

(notamment le plan densité-pression  $\rho, P$ ) ne permet pas nécessairement de refléter les effets d'un changement d'équation d'état. Généralement, les expériences ne caractérisent le chemin thermodynamique que par deux grandeurs indépendantes et non trois. Seules de telles projections de l'adiabatique sont alors accessibles.

D'autre part, l'adiabatique d'Hugoniot principale, la plus accessible par l'expérience, prend son état initial dans les conditions normales, c'est-à-dire hors du domaine de validité des modèles de plasmas denses. Ceci implique, d'une part, de pouvoir calculer des points dans cette région à partir d'un modèle qui ne lui est pas adapté. D'autre part, ceci implique que ces calculs doivent fournir des résultats suffisamment corrects pour ne pas altérer la totalité de la courbe d'Hugoniot.

Dans le cas du modèle variationnel, nous avons généralement une solution d'atome pratiquement neutre ( $Z^* = 0$ ) aux environs des conditions normales. De ceci résulte une pression électronique nulle et ainsi, dans la région proche des conditions normales, c'est la contribution ionique seule (nulle dans le cas d'une contribution de type OCP) qui va dicter le comportement de la pression totale. Ceci peut être vu comme un comportement opportun puisque dans cette région, c'est précisément les contributions à plusieurs centres, généralement décrites dans le terme ionique qui vont jouer. Dans la littérature sur les autres modèles, on a souvent recours à une soustraction des valeurs obtenues aux conditions normales qui se justifie difficilement d'un point de vue théorique. Cependant, il faut aussi relativiser l'incidence des incertitudes qui concernent l'état initial. En effet, dès lors que l'on entre dans le régime des chocs forts :  $P \gg P_0$ , les courbes d'Hugoniot issues d'états initiaux distincts tendent à se rejoindre.

Une autre réserve à émettre concerne la qualité des points expérimentaux à haute pression. Généralement, dans les régions de hautes pressions, les expériences sont peu nombreuses et leurs résultats sont largement dispersés voire accompagnés de larges barres d'erreur.

Malgré ces inconvénients, la comparaison à l'adiabatique d'Hugoniot principale reste un passage obligé pour la qualification d'un modèle. Si elle ne donne accès qu'à une région très restreinte de l'équation d'état, elle constitue néanmoins une sonde des densités relativement hautes à des températures modérées. Sans forcément y chercher une discrimination entre les modèles, il faut y voir un moyen de tester la vraisemblance des résultats obtenus.

## 7.4.2 Calcul des courbes d'Hugoniot

L'équation qui définit l'adiabatique d'Hugoniot découle de la relation de conservation de l'énergie appliquée de part et d'autre de la discontinuité que constitue une onde de choc (pour plus de précisions, le lecteur pourra se reporter aux très classiques Refs. [118, 119]<sup>1</sup>) :

$$U - U_0 = \frac{1}{2}(P + P_0) \left( \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right) \quad (7.1)$$

où  $U_0$  est l'énergie interne massique dans l'état initial ("pré-choc"),  $P_0$  la pression totale dans l'état initial,  $\rho_0$  la densité dans l'état initial, et où  $U, P, \rho$  sont les grandeurs correspondantes dans l'état final ("post-choc"). Il s'agit donc de résoudre l'Eq. 7.1 en considérant l'équation d'état  $P \equiv P(\rho, T)$ ,  $U \equiv U(\rho, T)$ .

Afin de confronter nos résultats à l'expérience, nous devons fournir des pressions et des énergies internes totales et non les seules valeurs de la contribution électronique à ces grandeurs. Ceci passe en général par l'adjonction d'une contribution ionique à la pression et à l'énergie interne. Il faut cependant noter qu'une séparation rigoureuse du problème de la

<sup>1</sup>voire à la presque aussi classique Ref. [120]!

physique des plasmas en un terme ionique et un terme électronique n'est pas chose évidente et passe en général par des approximations dont la portée n'est pas forcément maîtrisée.

Dans la contribution ionique, il y a en premier lieu le terme de type gaz parfait qui restitue simplement la contribution de l'énergie cinétique des ions.

Afin de tenir compte des interactions entre ions, de nombreuses approches ont été proposées, basées le plus souvent sur des théories de type HNC ou sur des simulations. Parmi l'abondante littérature concernant l'équation d'état ionique, nous noterons en particulier le terme ionique de Cowan, dit "IONEOS" et décrit dans la Ref. [121], qui est utilisé dans certains calculs constitutifs de l'équation d'état SESAME. Pour notre application, nous avons choisi d'utiliser une formule issue de la Ref. [15], qui provient de simulations de plasmas à une composante (One Component Plasma, OCP). Cette formule, utilisée également dans la Ref. [122], présente l'avantage de la simplicité. Nous la rappelons ci-dessous :

$$P_{ion} = \left(1 + \frac{\Delta E_{ion}}{3k_B T}\right) n_i k_B T \quad (7.2)$$

$$E_{ion} = \frac{3}{2} k_B T + \Delta E_{ion} \quad (7.3)$$

$$\Delta E_{ion} = \begin{cases} \Delta E_{OCP} & \text{si } \Delta E_{OCP} < \frac{3}{2} k_B T \\ \frac{3}{2} k_B T & \text{sinon} \end{cases} \quad (7.4)$$

$$\Delta E_{OCP} = k_B T \Gamma^{3/2} \sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{(b_i + \Gamma)^{i/2}} - k_B T \Gamma a_1 \quad (7.5)$$

$$\begin{aligned} a_1 &= -0.895929, & b_1 &= 4.666486 \\ a_2 &= 0.11340656, & b_2 &= 13.675411 \\ a_3 &= -0.90872827, & b_3 &= 1.8905603 \\ a_4 &= -0.11614773, & b_4 &= 1.0277554 \end{aligned}$$

où  $\Gamma$  est le paramètre de couplage ionique, dont nous rappelons la définition :

$$\Gamma = \frac{Z^{*2} e^2}{R_{WS}^{n_i} k_B T} \quad (7.6)$$

Nous insisterons ici sur le fait que le choix d'un terme ionique peut influencer sur le résultat des calculs. Dès lors qu'un terme ionique est ajouté aux résultats d'un modèle de structure électronique, il devient délicat de juger des performances de ce dernier. Là réside encore un point faible des confrontations à l'expérience qui suivent.

Comme il a été mentionné ci-avant, un des problèmes majeurs qui se pose dans l'étude de la courbe d'Hugoniot principale réside dans le calcul de l'état thermodynamique initial, généralement situé proche des conditions normales. Dans le cas du modèle variationnel, le dépassement de la limite de validité du modèle au voisinage de ces conditions se manifeste clairement par la chute brutale de l'ionisation moyenne et le retour à la solution d'atome quasi-neutre. Dans les conditions normales, c'est-à-dire densité du solide<sup>2</sup> et température très faible ( $T_0 \sim T_{amb} \sim 0.025 \text{ eV}$ ), la solution d'atome neutre n'est en général pas rigoureusement acceptable du point de vue de la condition variationnelle (cf. 4.4 page 67). Cependant,

<sup>2</sup>Nous avons utilisé :  $\rho_0 = 2.7 \text{ g.cm}^{-3}$  pour l'aluminium,  $\rho_0 = 7.874 \text{ g.cm}^{-3}$  pour le fer,  $\rho_0 = 8.92 \text{ g.cm}^{-3}$  pour le cuivre et  $\rho_0 = 11.34 \text{ g.cm}^{-3}$  pour le plomb.

l'ionisation moyenne est si faible dans cette région que l'on peut tout à fait approcher les grandeurs thermodynamiques à l'aide de l'atome quasi-neutre.

Dans le cas d'INFERNO ou encore du modèle de Thomas-Fermi, la limite de validité n'est pas clairement définie. Le modèle donne des résultats même dans les conditions normales. Deux politiques peuvent alors être adoptées : soit on utilise ces résultats en sachant qu'ils sont incorrects, soit on effectue la soustraction de la pression électronique obtenue aux conditions normales à toutes les valeurs de la pression électronique, ce qui permet de ramener artificiellement la pression totale à la contribution ionique seule. Puisque cette dernière option n'est pas justifiable d'un point de vue théorique, dans tout ce qui suit, nous opterons pour la première.

Munis d'un calcul pour l'état initial, on peut calculer indépendamment chaque point de la courbe d'Hugoniot. Hormis l'état initial, il n'est donc pas nécessaire de procéder au calcul des points qui sont manifestement situés en dehors du domaine de validité des modèles. Par souci d'honnêteté intellectuelle, nous avons donc évité de calculer la courbe d'Hugoniot dans cette région.

Concernant la méthode de résolution de l'Eq. 7.1 sur la surface définie par l'équation d'état, deux méthodes viennent naturellement à l'esprit : soit un calcul de l'équation d'état à la volée, utilisé dans un algorithme de résolution de l'Eq. 7.1, soit une tabulation de l'équation d'état et l'utilisation d'un schéma d'interpolation dans l'algorithme de résolution de l'Eq. 7.1. Dans le cadre d'un premier calcul de la courbe d'Hugoniot, il nous a paru raisonnable de procéder selon la seconde option. Le schéma de résolution consiste simplement en une méthode de Newton-Raphson et nous avons utilisé une interpolation linéaire à deux dimensions (à l'aide de la fonction "interp2" de Matlab ou d'Octave). L'interpolation linéaire a été choisie pour sa simplicité et sa robustesse (cf. Ref. [123]). Outre qu'il existe des schémas d'interpolation plus sophistiqués (cf. par exemple les Refs. [124–127]), il convient de remarquer que le schéma d'interpolation linéaire ne préserve pas la cohérence thermodynamique entre deux points. Dans une approche fine de l'équation d'état, on pourrait se pencher sur l'utilisation d'un schéma d'interpolation qui préserve la cohérence thermodynamique des résultats. Un tel schéma est présenté dans la Ref. [128].

Les Figs. 7.7, 7.8, 7.9 et 7.10, présentent respectivement les calculs des Hugoniots principales de l'aluminium, du fer, du cuivre et du plomb avec des points expérimentaux issus respectivement des Refs [110, 112, 113, 115, 129–153], des Refs [110, 112, 129, 130, 134, 134, 135, 137, 139, 144, 153–169], des Refs [110, 129, 130, 132, 133, 135–139, 141, 144, 148, 153, 154, 156, 160–162, 166, 168, 170–181] et des Refs [110, 129, 132, 135, 137, 138, 142, 147, 154, 156, 161, 166, 170, 171, 176, 178, 179]. Excepté pour le fer aux faibles compression, les courbes d'Hugoniot issues du modèle variationnel semblent en meilleur accord que les courbes d'Hugoniot calculées *via* le modèle INFERNO. Nous n'irons pas jusqu'à tirer hâtivement des conclusions à partir de cette apparente performance du modèle. En effet, il faut rappeler que le choix d'un autre terme ionique pourrait tout à fait changer ce résultat et que les points expérimentaux présentent une dispersion suffisamment large pour que chacun de ces modèles soit acceptable. Cependant, en toute objectivité, il faut au moins noter que la cohérence thermodynamique permet de lever une grande part de l'ambiguïté usuelle sur les résultats de tels calculs. En effet, dans le cas de notre modèle variationnel, seul le choix du terme ionique pose un arbitraire. Dans le cas du modèle INFERNO en revanche, une vaste gamme d'Hugoniot principales distinctes peut être obtenue en conjuguant : le choix d'une définition pour l'énergie libre (modèle A, T ou B), le choix d'une définition pour la pression (thermodynamique ou viriel), le choix de soustraire ou non la pression aux conditions normales et enfin le choix d'un terme ionique.

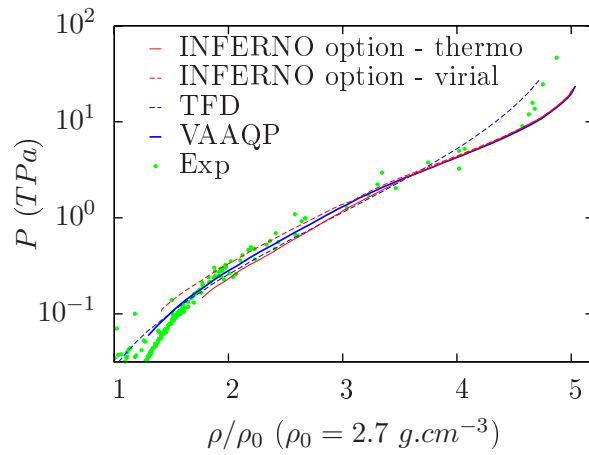


FIG. 7.7 – Adiabatique d'Hugoniot principale de l'aluminium : pression totale  $P$  en fonction de la densité  $\rho$ .

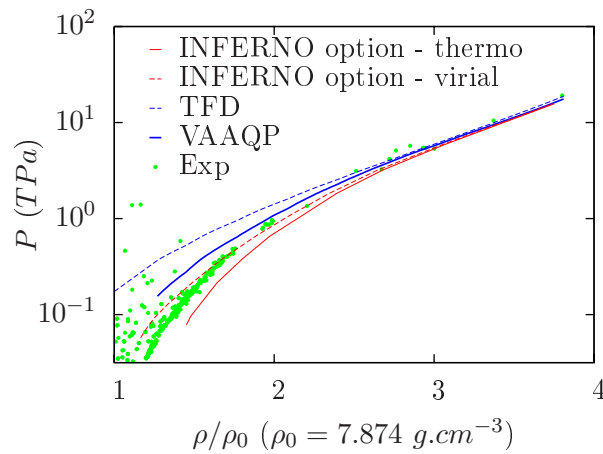


FIG. 7.8 – Adiabatique d'Hugoniot principale du fer : pression totale  $P$  en fonction de la densité  $\rho$ .

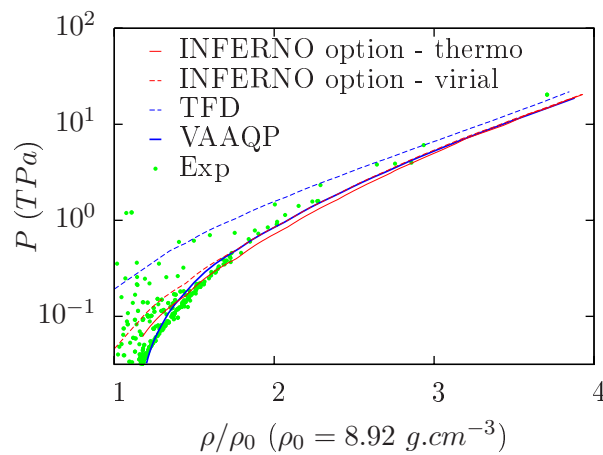


FIG. 7.9 – Adiabatique d'Hugoniot principale du cuivre : pression totale  $P$  en fonction de la densité  $\rho$ .



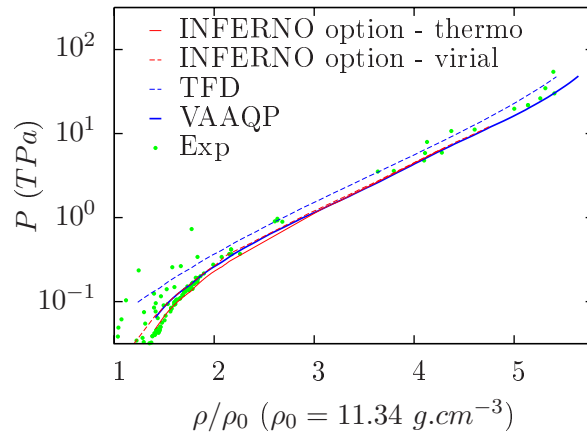


FIG. 7.10 – Adiabatique d’Hugoniot principale du plomb : pression totale  $P$  en fonction de la densité  $\rho$ .

# Chapitre 8

## Conclusion

En conclusion de ce travail, il nous faut en premier lieu insister sur l'obtention de la cohérence thermodynamique. Nous disposons à présent d'une approche théorique et numérique qui permet de poser le concept d'atome dans un plasma dans le cadre de la mécanique quantique et d'une manière qui autorise le calcul de l'équilibre thermodynamique du plasma. Il importe de préciser que d'une certaine façon, il s'agit du premier modèle quantique d'atome à présenter une cohérence interne en physique des plasmas.

Le modèle, tel que nous l'avons présenté ici, ne repose réellement que sur deux hypothèses : d'une part la prédominance des effets à un centre – hypothèse qui définit la physique atomique – et d'autre part une hypothèse sur la forme de la fonction de corrélation ionique à deux corps. La nécessité de cette seconde hypothèse découle de la structure du développement en grappe qui exige un postulat sur la corrélation d'ordre deux afin de calculer l'ordre un. Cette hypothèse pourrait néanmoins faire l'objet d'un traitement plus réaliste, nous y reviendrons plus loin.

Par ce travail nous espérons apporter une réponse pertinente à la question qui s'est posée dès les premières tentatives de généralisation quantique du modèle de Thomas-Fermi. Cette question peut être formulée ainsi : au-delà d'une simple intuition heuristique, est-il possible de définir un concept d'atome théoriquement cohérent dans le cadre de la physique des plasmas ? La notion d'atome devient-elle caduque dès lors que les électrons se délocalisent ? La réponse qu'apporte notre étude est alors la suivante : l'atome peut être défini dans un plasma au prix d'une révision radicale de sa conception. L'idée d'un élément neutre constitutif de la matière ne peut être maintenue. En revanche, l'atome revient en tant qu'objet statistique représentatif du plasma dans son intégralité. Cette redéfinition du concept d'atome reste néanmoins compatible avec la conception usuelle de l'atome dans le cadre de la matière non-ionisée. Nous avons en effet vu qu'elle tend vers cette dernière dès lors qu'on entre dans un régime de basses températures et de basses densités.

Notre étude a nécessité la conception d'un nouveau code : VAAQP, qui a permis de montrer la faisabilité des calculs mettant en œuvre ce modèle variationnel. Cet outil permet désormais d'effectuer une grande partie des calculs utiles à la tabulation d'équations d'état de manière automatisée, dans une logique de production. Il offre une plateforme performante en terme de rapidité et de précision, mais surtout souple dans son utilisation ainsi que dans son adaptation à des développements théoriques à venir.

Par une première confrontation avec l'expérience, nous avons montré que ce nouveau modèle représente un candidat sérieux pour la description des plasmas denses. Si la confrontation à l'expérience par le biais des équations d'état se révèle peu discriminante, elle confirme néanmoins la vraisemblance de nos résultats.

Outre l'atteinte de ces objectifs majeurs, de nombreuses perspectives s'ouvrent désormais

pour de futurs travaux.

Un premier champ de progression pourrait concerner l'amélioration de la prise en compte des aspects ioniques du plasma. Rappelons ici que les considérations théoriques tenues sur le modèle avec l'hypothèse d'une fonction de corrélation idéalisée peuvent être sans difficulté majeure généralisées à des fonctions de corrélations ioniques plus sophistiquées. Au vu des temps de calculs nécessaires à la résolution du modèle dans son application présente, il semble envisageable d'obtenir la cohérence entre les aspects électroniques et ioniques en couplant notre résolution à des simulations ou à des calculs de type HyperNetted Chain.

Une question ouverte réside dans la manière de mieux appréhender la région des conditions normales. Il serait notamment intéressant de mieux comprendre les limites du modèle à un centre, et de considérer une éventuelle jonction avec des calculs mettant en jeu des effets à plusieurs centres, comme des simulations de dynamique moléculaire quantique.

Dans une optique d'exploitation du modèle, il serait approprié d'effectuer des calculs de coefficients de transport tel que la conductivité électrique. Pour ce faire, certaines théories telles que celle de Kubo-Greenwood (cf. Refs. [182,183]) sont directement applicables. Cependant, une approche plus ambitieuse, en effectuant un calcul de réponse linéaire dynamique du système à l'équilibre, pourrait sans doute se révéler plus intéressante encore.

Enfin, dans l'idée d'obtenir une modélisation statistique plus fine du plasma, une piste que nous ne manquerons pas d'explorer sera d'effectuer des calculs en configurations ou en supraconfigurations afin d'avoir la possibilité d'utiliser ce nouveau modèle pour des calculs de propriétés radiatives.

# Chapitre 9

## Annexes

### 9.1 Rappel sur les multiplicateurs de Lagrange

Plus qu'une démonstration générale de la méthode, on rappelle ici un exemple à deux dimensions qui illustre la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Soit la fonction de deux variables  $f(x, y)$ . On veut minimiser  $f$  le long de  $y = y_C(x)$ .

$$\frac{d}{dx} f(x, y_C(x)) = 0 = \left. \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right|_{y=y_C(x)} + \left. \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right|_{y=y_C(x)} \frac{dy_C(x)}{dx} \quad (9.1)$$

La méthode des multiplicateurs de Lagrange consiste à définir la fonction  $g(x, y)$  en introduisant le multiplicateur  $\gamma$  comme suit :

$$g(x, y) \equiv f(x, y) - \gamma(y - y_C(x)) \quad (9.2)$$

Minimiser  $f$  le long de  $y = y_C(x)$  revient alors à minimiser explicitement  $g$  :

$$\frac{\partial g(x, y)}{\partial y} = 0 = \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} - \gamma \Rightarrow \gamma = \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \quad (9.3)$$

$$\frac{\partial g(x, y)}{\partial x} = 0 = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} + \gamma \frac{dy_C(x)}{dx} = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \frac{dy_C(x)}{dx} \quad (9.4)$$

On retrouve bien que l'Eq. 9.1 est équivalente à l'Eq. 9.4.

### 9.2 Rappel sur les dérivées fonctionnelles

On rappelle ici brièvement la définition de la dérivée fonctionnelle ou dérivée au sens de Fréchet ainsi que son équivalence à la dérivée d'une fonction lorsque la fonctionnelle est locale.

Soit  $n \{v(\mathbf{r})\}(\mathbf{r}')$  une fonctionnelle.

$$n \{v(\mathbf{r}) + \delta v(\mathbf{r})\}(\mathbf{r}') = n \{v(\mathbf{r})\}(\mathbf{r}') + \delta n \{v(\mathbf{r})\}(\mathbf{r}') \quad (9.5a)$$

$$= n \{v(\mathbf{r})\}(\mathbf{r}') + \int d^3r \left\{ \frac{\delta n \{v(\mathbf{r})\}(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \delta v(\mathbf{r}) \right\} \quad (9.5b)$$

On appelle dérivée fonctionnelle, ou dérivée au sens de Fréchet, de  $n \{v(\mathbf{r})\}(\mathbf{r}')$  par rapport à  $v(\mathbf{r})$  le terme :

$$\frac{\delta n \{v(\mathbf{r})\}(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})}$$

Par définition de la distribution de Dirac  $\delta_3$ , on a la relation :

$$\frac{\delta v(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} = \delta_3(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (9.6)$$

Soit une fonctionnelle  $n\{v(\mathbf{r})\}(\mathbf{r}')$  locale, c'est à dire dont la valeur en  $\mathbf{r}'$  est fonction de la valeur de  $v$  en  $\mathbf{r}'$  uniquement :

$$n\{v(\mathbf{r})\}(\mathbf{r}') \equiv f(v(\mathbf{r}')) \quad (9.7)$$

Alors si l'on considère une variation  $\delta v(\mathbf{r})$  :

$$n\{v(\mathbf{r}) + \delta v(\mathbf{r})\}(\mathbf{r}') = f(v(\mathbf{r}') + \delta v(\mathbf{r}')) \quad (9.8a)$$

$$= f(v(\mathbf{r}')) + \left. \frac{\partial f(v)}{\partial v} \right|_{v(\mathbf{r}')} \delta v(\mathbf{r}') \quad (9.8b)$$

$$= n\{v(\mathbf{r})\}(\mathbf{r}') + \left. \frac{\partial f(v)}{\partial v} \right|_{v(\mathbf{r}')} \int d^3r \{\delta v(\mathbf{r}) \delta_3(\mathbf{r}' - \mathbf{r})\} \quad (9.8c)$$

On a donc :

$$\frac{\delta n\{v(\mathbf{r})\}(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} = \left. \frac{\partial f(v)}{\partial v} \right|_{v(\mathbf{r}')} \delta_3(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \left. \frac{\partial f(v)}{\partial v} \right|_{v(\mathbf{r}')} \frac{\delta v(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \quad (9.9)$$

### 9.3 Thermodynamique du gaz parfait d'électrons

Nous rappelons ci-dessous quelques relations usuelles sur le gaz parfait d'électrons. En premier lieu, la distribution de Fermi-Dirac peut être écrite :

$$f_{n_0}^F(E) = \frac{1}{e^{\beta(E - \mu_{n_0})} + 1} \quad (9.10)$$

La contribution de l'énergie  $E$  à l'entropie est alors :

$$S_{n_0}(E) = k_B (f_{n_0}^F(E) \ln f_{n_0}^F(E) + (1 - f_{n_0}^F(E)) \ln(1 - f_{n_0}^F(E))) \quad (9.11)$$

Ainsi, l'énergie libre volumique prend la forme :

$$f_{n_0}^0(n_0, T) = 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \{f_{n_0}^F(E)E - TS_{n_0}(E)\} \quad (9.12)$$

$$= n_0 \mu_{n_0} - \frac{2}{3} \frac{m^{3/2}}{4\pi^2} (2k_B T)^{5/2} I_{3/2} \left( \frac{\mu_{n_0}}{k_B T} \right) \quad (9.13)$$

Les dérivées par rapport à l'énergie de la distribution de Fermi-Dirac et de la contribution de l'énergie  $E$  à l'entropie sont alors :

$$\frac{\partial f_{n_0}^F(E)}{\partial E} = -\beta f_{n_0}^F(E) (1 - f_{n_0}^F(E)) \quad (9.14)$$

$$\frac{\partial S_{n_0}(E)}{\partial E} = k_B \frac{\partial f_{n_0}^F(E)}{\partial E} \ln \left( \frac{f_{n_0}^F(E)}{1 - f_{n_0}^F(E)} \right) = -\frac{E - \mu_{n_0}}{T} \frac{\partial f_{n_0}^F(E)}{\partial E} \quad (9.15)$$

## 9.4 Normalisation aux ondes planes

### 9.4.1 Cas non-relativiste

Nous convenons de normaliser les fonctions d'ondes du continuum comme les ondes planes, c'est-à-dire :

$$\int d^3r \{ \varphi_{E,\ell,m}^*(\mathbf{r}) \varphi_{E',\ell',m'}(\mathbf{r}) \} = \delta(E - E') \delta_{\ell,\ell'} \delta_{m,m'} \quad (9.16)$$

En exprimant les fonctions d'onde, nous avons :

$$\begin{aligned} & \int d^3r \{ \varphi_{E,\ell,m}^*(\mathbf{r}) \varphi_{E',\ell',m'}(\mathbf{r}) \} \\ &= \int_0^\infty dr \left\{ r^2 \frac{R_{E,\ell}(r)}{r} \frac{R_{E',\ell'}(r)}{r} \right\} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi \{ Y_{\ell,m}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell',m'}(\theta, \varphi) \} \end{aligned} \quad (9.17a)$$

$$= \int_0^\infty dr \{ R_{E,\ell}(r) R_{E',\ell'}(r) \} \delta_{\ell,\ell'} \delta_{m,m'} \quad (9.17b)$$

Reste donc à normaliser les fonctions radiales de manière à obtenir :

$$\int_0^\infty dr \{ R_{E,\ell}(r) R_{E',\ell}(r) \} = \delta(E - E') \quad (9.18)$$

Procédons :

$$\int_0^\infty dr \{ R_{E,\ell}(r) R_{E',\ell}(r) \} = \int_0^\infty dr \left\{ A_E A_{E'} \sin \left( p_{E'} r - \frac{\ell\pi}{2} + \Delta_{E,\ell} \right) \sin \left( p_E r - \frac{\ell\pi}{2} + \Delta_{E',\ell} \right) \right\} \quad (9.19a)$$

$$= \frac{A_E A_{E'}}{4} 2\pi \delta(p_E - p_{E'}) \quad (9.19b)$$

or  $p_E = \sqrt{2mE}/\hbar$ , d'où

$$\delta(p_E - p_{E'}) = \delta(E - E') \frac{dE}{dp_E} = \delta(E - E') \frac{\hbar^2 p_E}{m} \quad (9.20)$$

Ainsi :

$$\int_0^\infty dr \{ R_{E,\ell}(r) R_{E',\ell}(r) \} = \frac{A_E^2}{2} \pi \frac{\hbar^2 p_E}{m} \delta(E - E') \quad (9.21)$$

d'où nous déduisons :

$$A_E = \sqrt{\frac{m}{\hbar^2}} \sqrt{\frac{2}{\pi p_E}} \quad (9.22)$$

Dans la limite  $r \rightarrow \infty$ , nous avons :

$$R_{E,\ell}(r) = A_E \sin \left( p_E r - \frac{\ell\pi}{2} + \Delta_{E,\ell} \right) \quad (9.23)$$

d'où nous déduisons, pour la représentation phase-amplitude :

$$A_{E,\ell}(r) = A_E ; \Phi'_{E,\ell}(r) = p_E \Rightarrow \theta = -p_E A_E^2 = -\frac{m}{\hbar^2} \frac{2}{\pi} \quad (9.24)$$

### 9.4.2 Cas relativiste

Nous convenons de normaliser les bispineurs du continuum comme les ondes planes, c'est-à-dire :

$$\int d^3r \left\{ \varphi_{E,\kappa,m}^\dagger(\mathbf{r}) \varphi_{E',\kappa',m'}(\mathbf{r}) \right\} = \delta(E - E') \delta_{\kappa,\kappa'} \delta_{m,m'} \quad (9.25)$$

En exprimant les bispineurs, nous avons :

$$\begin{aligned} & \int d^3r \left\{ \varphi_{E,\kappa,m}^\dagger(\mathbf{r}) \varphi_{E',\kappa',m'}(\mathbf{r}) \right\} \\ &= \int_0^\infty dr \left\{ r^2 \frac{P_{E,\kappa}(r)}{r} \frac{P_{E',\kappa'}(r)}{r} \right\} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi \left\{ \Omega_{\kappa,m}^\dagger(\theta, \varphi) \Omega_{\kappa',m'}(\theta, \varphi) \right\} \\ &+ \int_0^\infty dr \left\{ r^2 \frac{Q_{E,\kappa}(r)}{r} \frac{Q_{E',\kappa'}(r)}{r} \right\} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi \left\{ \Omega_{-\kappa,m}^\dagger(\theta, \varphi) \Omega_{-\kappa',m'}(\theta, \varphi) \right\} \end{aligned} \quad (9.26a)$$

$$= \int_0^\infty dr \left\{ P_{E,\kappa}(r) P_{E',\kappa'}(r) + Q_{E,\kappa}(r) Q_{E',\kappa'}(r) \right\} \delta_{\kappa,\kappa'} \delta_{m,m'} \quad (9.26b)$$

Reste donc à normaliser les fonctions radiales de manière à obtenir :

$$\int_0^\infty dr \left\{ P_{E,\kappa}(r) P_{E',\kappa}(r) + Q_{E,\kappa}(r) Q_{E',\kappa}(r) \right\} = \delta(E - E') \quad (9.27)$$

Procédons :

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty dr \left\{ P_{E,\kappa}(r) P_{E',\kappa}(r) + Q_{E,\kappa}(r) Q_{E',\kappa}(r) \right\} \\ &= A_E A_{E'} \int_0^\infty dr \left\{ \sin \left( p_E r - \frac{\ell_\kappa \pi}{2} + \Delta_{E,\kappa} \right) \sin \left( p_{E'} r - \frac{\ell_{\kappa'} \pi}{2} + \Delta_{E',\kappa'} \right) \right. \\ & \quad \left. + (-\text{sgn}(\kappa)) \frac{2 p_E p_{E'}}{\eta_P^0 \eta_{P'}^0} \sin \left( p_E r - \frac{\tilde{\ell}_\kappa \pi}{2} + \Delta_{E,\kappa} \right) \sin \left( p_{E'} r - \frac{\tilde{\ell}_{\kappa'} \pi}{2} + \Delta_{E',\kappa'} \right) \right\} \end{aligned} \quad (9.28a)$$

$$= A_E A_{E'} \left( 1 + \frac{p_E p_{E'}}{\eta_P^0 \eta_{P'}^0} \right) \left( \int_0^\infty dr \left\{ \frac{1}{2} \cos((p_E - p_{E'})r) \right\} - \int_0^\infty dr \left\{ \frac{1}{2} \cos((p_E + p_{E'})r) \right\} \right) \quad (9.28b)$$

$$= \frac{A_E^2}{2} \left( 1 + \frac{p_E^2}{\eta_P^0{}^2} \right) \pi \delta(p_E - p_{E'}) \quad (9.28c)$$

or  $p_E = \sqrt{\eta_P^0 \eta_Q^0} = \sqrt{E^2 + 2Emc^2}/(\hbar c)$ , d'où

$$\delta(p_E - p_{E'}) = \delta(E - E') \frac{dE}{dp_E} = \delta(E - E') \frac{p_E (\hbar c)^2}{E + mc^2} \quad (9.29)$$

Ainsi :

$$\int_0^\infty dr \left\{ P_{E,\kappa}(r) P_{E',\kappa}(r) + Q_{E,\kappa}(r) Q_{E',\kappa}(r) \right\} = \frac{A_E^2}{2} \left( 1 + \frac{p_E^2}{\eta_P^0{}^2} \right) \pi \frac{p_E (\hbar c)^2}{E + mc^2} \delta(E - E') \quad (9.30a)$$

$$= \frac{A_E^2}{2} \frac{2E + 2mc^2}{E + 2mc^2} \frac{p_E (\hbar c)^2}{E + mc^2} \pi \delta(E - E') \quad (9.30b)$$

$$= A_E^2 \hbar c \frac{p_E}{\eta_P^0} \pi \delta(E - E') \quad (9.30c)$$

d'où nous déduisons :

$$A_E = \frac{1}{\sqrt{\hbar c}} \sqrt{\frac{\eta_P^0}{\pi p_E}} = \frac{1}{\sqrt{\hbar c}} \sqrt{\frac{p_E}{\pi \eta_Q^0}} \quad (9.31)$$

Dans la limite  $r \rightarrow \infty$ , nous avons :

$$P_{E,\ell}(r) = A_E \sin \left( p_E r - \frac{\ell \kappa \pi}{2} + \Delta_{E,\kappa} \right) \quad (9.32)$$

d'où nous déduisons, pour la représentation phase-amplitude :

$$A_{E,\ell}(r) = A_E ; \Phi'_{E,\ell}(r) = p_E \Rightarrow \theta = -p_E \frac{A_E^2}{\eta_P^0} = \frac{m}{\hbar^2} \frac{2}{\pi \eta_P^0} \quad (9.33)$$

## 9.5 Relation du viriel

### 9.5.1 Cas de l'équation de Schrödinger

On suit ici le développement formel de la Ref. [184]. On rappelle l'équation de Schrödinger et sa conjuguée hermitique :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = (E + v(\mathbf{r})) \varphi(\mathbf{r}) \quad (9.34)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi^*(\mathbf{r}) = (E + v(\mathbf{r})) \varphi^*(\mathbf{r}) \quad (9.35)$$

On fait apparaître le terme du viriel  $(\mathbf{r} \cdot \nabla v(\mathbf{r})) \varphi^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned} \varphi^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) \right) &= \varphi^*(\mathbf{r}) (E + v(\mathbf{r})) \mathbf{r} \cdot \nabla \varphi(\mathbf{r}) + (\mathbf{r} \cdot \nabla v(\mathbf{r})) \varphi^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \\ &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi^*(\mathbf{r}) \right) \mathbf{r} \cdot \nabla \varphi(\mathbf{r}) + (\mathbf{r} \cdot \nabla v(\mathbf{r})) \varphi^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (9.36)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\varphi^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla (\nabla^2 \varphi(\mathbf{r})) + (\nabla^2 \varphi^*(\mathbf{r})) \mathbf{r} \cdot \nabla \varphi(\mathbf{r})) = (\mathbf{r} \cdot \nabla v(\mathbf{r})) \varphi^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \quad (9.37)$$

Soit, en convention de sommation d'Einstein :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\varphi^*(\mathbf{r}) x_j \partial_j (\partial_i \partial_i \varphi(\mathbf{r})) + (\partial_i \partial_i \varphi^*(\mathbf{r})) x_j \partial_j \varphi(\mathbf{r})) = (x_i \partial_i v(\mathbf{r})) \varphi^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \quad (9.38)$$

On effectue alors le calcul suivant :

$$\begin{aligned} \partial_i (\varphi^*(\mathbf{r}) \partial_i (x_j \partial_j \varphi(\mathbf{r}))) - (\partial_i \varphi^*(\mathbf{r})) (x_j \partial_j \varphi(\mathbf{r})) \\ = (\partial_i \varphi^*(\mathbf{r})) \partial_i (x_j \partial_j \varphi(\mathbf{r})) + \varphi^*(\mathbf{r}) \partial_i \partial_i (x_j \partial_j \varphi(\mathbf{r})) \end{aligned} \quad (9.39a)$$

$$- (\partial_i \partial_i \varphi^*(\mathbf{r})) (x_j \partial_j \varphi(\mathbf{r})) - (\partial_i \varphi^*(\mathbf{r})) \partial_i (x_j \partial_j \varphi(\mathbf{r})) \quad (9.39b)$$

$$= \varphi^*(\mathbf{r}) \partial_i \partial_i (x_j \partial_j \varphi(\mathbf{r})) - (\partial_i \partial_i \varphi^*(\mathbf{r})) (x_j \partial_j \varphi(\mathbf{r})) \quad (9.39c)$$

$$= \varphi^*(\mathbf{r}) (\partial_i \partial_i \varphi(\mathbf{r}) + \partial_i (x_j \partial_i \partial_j \varphi(\mathbf{r}))) - (\partial_i \partial_i \varphi^*(\mathbf{r})) (x_j \partial_j \varphi(\mathbf{r})) \quad (9.39d)$$

$$= 2\varphi^*(\mathbf{r}) \partial_i \partial_i \varphi(\mathbf{r}) + \varphi^*(\mathbf{r}) x_j \partial_j \partial_i \partial_i \varphi(\mathbf{r}) - (\partial_i \partial_i \varphi^*(\mathbf{r})) (x_j \partial_j \varphi(\mathbf{r})) \quad (9.39e)$$



En utilisant Eq. 9.39e dans Eq. 9.38 :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\partial_i (\varphi^*(\mathbf{r}) \partial_i (x_j \partial_j \varphi(\mathbf{r})) - (\partial_i \varphi^*(\mathbf{r})) (x_j \partial_j \varphi(\mathbf{r}))) - 2\varphi^*(\mathbf{r}) \partial_i \partial_i \varphi(\mathbf{r})) = (x_i \partial_i v(\mathbf{r})) \varphi^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \quad (9.40)$$

ou encore, en abandonnant la convention de sommation d'Einstein :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla \cdot (\varphi^*(\mathbf{r}) \nabla (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi(\mathbf{r})) - (\nabla \varphi^*(\mathbf{r})) (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi(\mathbf{r}))) - 2\varphi^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi(\mathbf{r})) = (\mathbf{r} \cdot \nabla v(\mathbf{r})) \varphi^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \quad (9.41)$$

La même démarche peut être effectuée pour les ondes planes :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla \cdot (\varphi^{free*}(\mathbf{r}) \nabla (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi^{free}(\mathbf{r})) - (\nabla \varphi^{free*}(\mathbf{r})) (\mathbf{r} \cdot \nabla \varphi^{free}(\mathbf{r}))) - 2\varphi^{free*}(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi^{free}(\mathbf{r})) = 0 \quad (9.42)$$

## 9.5.2 Cas de l'équation de Dirac

Concernant le théorème du viriel dans le cadre de l'équation de Dirac, on opte ici pour le traitement formel de la Ref. [185], en raison de sa grande similarité avec le traitement utilisé dans le cadre de l'équation de Schrödinger. On rappelle l'équation de Dirac et sa conjuguée hermitique :

$$-i\hbar c \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla \varphi(\mathbf{r}) + mc^2 \beta \varphi(\mathbf{r}) = (E + v(\mathbf{r})) \varphi(\mathbf{r}) \quad (9.43)$$

$$+i\hbar c (\nabla \varphi^\dagger(\mathbf{r})) \cdot \boldsymbol{\alpha} + mc^2 \varphi^\dagger(\mathbf{r}) \beta = (E + v(\mathbf{r})) \varphi^\dagger(\mathbf{r}) \quad (9.44)$$

On fait apparaître le terme du viriel  $(\mathbf{r} \cdot \nabla v(\mathbf{r})) \varphi^\dagger(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r})$

$$\varphi^\dagger(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla (-i\hbar c \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla \varphi(\mathbf{r}) + mc^2 \beta \varphi(\mathbf{r})) = \varphi^\dagger(\mathbf{r}) (E + v(\mathbf{r})) \mathbf{r} \cdot \nabla \varphi(\mathbf{r}) + (\mathbf{r} \cdot \nabla v(\mathbf{r})) \varphi^\dagger(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \quad (9.45a)$$

$$= (i\hbar c (\nabla \varphi^\dagger(\mathbf{r})) \cdot \boldsymbol{\alpha} + mc^2 \varphi^\dagger(\mathbf{r}) \beta) \mathbf{r} \cdot \nabla \varphi(\mathbf{r}) + (\mathbf{r} \cdot \nabla v(\mathbf{r})) \varphi^\dagger(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \quad (9.45b)$$

$$\begin{aligned} -i\hbar c (\varphi^\dagger(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla (\boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla \varphi(\mathbf{r})) + (\nabla \varphi^\dagger(\mathbf{r})) \cdot \boldsymbol{\alpha} \mathbf{r} \cdot \nabla \varphi(\mathbf{r})) + mc^2 (\varphi^\dagger(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla (\beta \varphi(\mathbf{r})) - \varphi^\dagger(\mathbf{r}) \beta \mathbf{r} \cdot \nabla \varphi(\mathbf{r})) \\ = (\mathbf{r} \cdot \nabla v(\mathbf{r})) \varphi^\dagger(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (9.46)$$

Soit, en convention de sommation d'Einstein :

$$\begin{aligned} -i\hbar c (\varphi^\dagger(\mathbf{r}) x_i \partial_i (\alpha_j \partial_j \varphi(\mathbf{r})) + (\partial_j \varphi^\dagger(\mathbf{r})) \alpha_j (x_i \partial_i \varphi(\mathbf{r}))) + mc^2 (\varphi^\dagger(\mathbf{r}) x_i \partial_i (\beta \varphi(\mathbf{r})) - \varphi^\dagger(\mathbf{r}) \beta x_i \partial_i \varphi(\mathbf{r})) \\ = (x_i \partial_i v(\mathbf{r})) \varphi^\dagger(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (9.47)$$

En simplifiant :

$$-i\hbar c (x_i \varphi^\dagger(\mathbf{r}) \alpha_j \partial_i \partial_j \varphi(\mathbf{r}) + x_i (\partial_j \varphi^\dagger(\mathbf{r})) \alpha_j (\partial_i \varphi(\mathbf{r}))) = (x_i \partial_i v(\mathbf{r})) \varphi^\dagger(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \quad (9.48)$$

On effectue alors le calcul suivant :

$$\partial_j (\varphi^\dagger(\mathbf{r}) \alpha_j (x_i \partial_i \varphi(\mathbf{r}))) = (\partial_j \varphi^\dagger(\mathbf{r})) \alpha_j (x_i \partial_i \varphi(\mathbf{r})) + \varphi^\dagger(\mathbf{r}) \alpha_j \partial_j (x_i \partial_i \varphi(\mathbf{r})) \quad (9.49a)$$

$$= (\partial_j \varphi^\dagger(\mathbf{r})) \alpha_j (x_i \partial_i \varphi(\mathbf{r})) + \varphi^\dagger(\mathbf{r}) \alpha_j (\partial_j x_i) (\partial_i \varphi(\mathbf{r})) + \varphi^\dagger(\mathbf{r}) \alpha_j x_i (\partial_j \partial_i \varphi(\mathbf{r})) \quad (9.49b)$$

$$= x_i (\varphi^\dagger(\mathbf{r}) \alpha_j \partial_i \partial_j \varphi(\mathbf{r}) + (\partial_j \varphi^\dagger(\mathbf{r})) \alpha_j (\partial_i \varphi(\mathbf{r}))) + \varphi^\dagger(\mathbf{r}) \alpha_j \delta_{ij} \partial_i \varphi(\mathbf{r}) \quad (9.49c)$$

Ainsi, on obtient l'égalité :

$$x_i (\varphi^\dagger(\mathbf{r})\alpha_j\partial_i\partial_j\varphi(\mathbf{r}) + (\partial_j\varphi^\dagger(\mathbf{r}))\alpha_j(\partial_i\varphi(\mathbf{r}))) = \partial_j (\varphi^\dagger(\mathbf{r})\alpha_j(x_i\partial_i\varphi(\mathbf{r}))) - \varphi^\dagger(\mathbf{r})\alpha_j\partial_j\varphi(\mathbf{r}) \quad (9.50)$$

En utilisant Eq. 9.50 dans Eq. 9.48

$$-i\hbar c (\partial_j (\varphi^\dagger(\mathbf{r})\alpha_j(x_i\partial_i\varphi(\mathbf{r}))) - \varphi^\dagger(\mathbf{r})\alpha_j\partial_j\varphi(\mathbf{r})) = (x_i\partial_iv(\mathbf{r}))\varphi^\dagger(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}) \quad (9.51)$$

ou encore, en abandonnant la convention de sommation d'Einstein :

$$-i\hbar c (\nabla \cdot (\varphi^\dagger(\mathbf{r})\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}\cdot\nabla\varphi(\mathbf{r}))) - \varphi^\dagger(\mathbf{r})\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla\varphi(\mathbf{r})) = (\mathbf{r}\cdot\nabla v(\mathbf{r}))\varphi^\dagger(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}) \quad (9.52)$$

La même démarche peut être effectuée pour les ondes planes :

$$-i\hbar c (\nabla \cdot (\varphi^{free\dagger}(\mathbf{r})\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}\cdot\nabla\varphi^{free}(\mathbf{r}))) - \varphi^{free\dagger}(\mathbf{r})\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla\varphi^{free}(\mathbf{r})) = 0 \quad (9.53)$$

## 9.6 Perturbations statiques et variation de la fonction d'onde

Il ne s'agit pas ici de résumer la totalité de la théorie des perturbations en mécanique quantique mais plutôt de rappeler deux résultats qui sont utiles dans le calcul des variations. Soit  $\tilde{H}_0$  le hamiltonien non perturbé et  $\{|\varphi_i\rangle\}$  la base orthonormée telle que :

$$\tilde{H}^0|\varphi_i\rangle = E_i|\varphi_i\rangle \quad (9.54)$$

On applique au système une perturbation statique  $-\delta\tilde{V}$  de représentation  $|\mathbf{r}\rangle : -\delta v(\mathbf{r})$ . Cette perturbation engendre une perturbation  $|\delta\varphi_i\rangle$  de l'état  $|\varphi_i\rangle$  ainsi qu'une perturbation  $\delta E_i$  de la valeur propre  $E_i$ .

$$(\tilde{H}^0 - \delta\tilde{V})(|\varphi_i\rangle + |\delta\varphi_i\rangle) = (E_i + \delta E_i)(|\varphi_i\rangle + |\delta\varphi_i\rangle) \quad (9.55)$$

Ainsi on a à l'ordre 0 :

$$\tilde{H}^0|\varphi_i\rangle = E_i|\varphi_i\rangle \quad (9.56)$$

et à l'ordre 1 :

$$-\delta\tilde{V}|\varphi_i\rangle + \tilde{H}^0|\delta\varphi_i\rangle = \delta E_i|\varphi_i\rangle + E_i|\delta\varphi_i\rangle \quad (9.57)$$

$$(\tilde{H}^0 - E_i)|\delta\varphi_i\rangle = (\delta E_i + \delta\tilde{V})|\varphi_i\rangle \quad (9.58)$$

On projette l'équation d'ordre 1 sur  $|\varphi_i\rangle$  :

$$\langle\varphi_i|(\tilde{H}^0 - E_i)|\delta\varphi_i\rangle = 0 = \langle\varphi_i|(\delta E_i + \delta\tilde{V})|\varphi_i\rangle = \delta E_i + \langle\varphi_i|\delta\tilde{V}|\varphi_i\rangle \quad (9.59)$$

Ainsi, on obtient :

$$\delta E_i = -\langle\varphi_i|\delta\tilde{V}|\varphi_i\rangle \quad (9.60)$$

On projette alors l'équation d'ordre 1 sur  $|\varphi_j\rangle \neq |\varphi_i\rangle$  :

$$\langle\varphi_j|(\tilde{H}^0 - E_i)|\delta\varphi_i\rangle = (E_j - E_i)\langle\varphi_j|\delta\varphi_i\rangle = \langle\varphi_j|(\delta E_i + \delta\tilde{V})|\varphi_i\rangle = +\langle\varphi_j|\delta\tilde{V}|\varphi_i\rangle \quad (9.61)$$

d'où

$$\langle\varphi_j|\delta\varphi_i\rangle = \frac{\langle\varphi_j|\delta\tilde{V}|\varphi_i\rangle}{E_j - E_i} ; |\delta\varphi_i\rangle = \sum_{j \neq i} |\varphi_j\rangle \frac{\langle\varphi_j|\delta\tilde{V}|\varphi_i\rangle}{E_j - E_i} \quad (9.62)$$

En représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  :

$$\delta E_i = - \int d^3 r' \varphi_i^c(\mathbf{r}') \delta v(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}') ; \delta \varphi_i(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \delta \varphi_i \rangle = \sum_{j \neq i} \frac{\varphi_j(\mathbf{r})}{E_j - E_i} \int d^3 r' \{ \varphi_j^c(\mathbf{r}') \delta v(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}') \} \quad (9.63)$$

Ce qui conduit aux dérivées de Fréchet suivantes :

$$\frac{\delta E_i}{\delta v(\mathbf{r}')} = -|\varphi_i(\mathbf{r}')|^2 ; \frac{\delta \varphi_i(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')} = \sum_{j \neq i} \varphi_j(\mathbf{r}) \frac{\varphi_j^c(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}')}{E_j - E_i} \quad (9.64)$$

Soit dans le cas de la base qui nous occupe :  $\{ \{ |\varphi_s\rangle \}, \{ |\varphi_{\mathbf{k}}\rangle \} \}$

$$\frac{\delta E_s}{\delta v(\mathbf{r}')} = -|\varphi_s(\mathbf{r}')|^2 \quad (9.65)$$

$$\frac{\delta \varphi_s(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')} = \sum_{s' \neq s} \varphi_{s'}(\mathbf{r}) \frac{\varphi_{s'}^c(\mathbf{r}') \varphi_s(\mathbf{r}')}{E_{s'} - E_s} + \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \frac{\varphi_{\mathbf{k}'}^c(\mathbf{r}') \varphi_s(\mathbf{r}')}{E_{k'} - E_s} \quad (9.66)$$

$$\frac{\delta \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')} = \sum_{s'} \varphi_{s'}(\mathbf{r}) \frac{\varphi_{s'}^c(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')}{E_{s'} - E_{\mathbf{k}}} + \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \frac{\varphi_{\mathbf{k}'}^c(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')}{E_{k'} - E_{\mathbf{k}}} \quad (9.67)$$

On peut alors calculer les dérivée fonctionnelles de différentes quantités qui font intervenir la fonction d'onde, notamment la carré du module :

$$\begin{aligned} \frac{\delta |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2}{\delta v(\mathbf{r}')} &= \frac{\delta \varphi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \varphi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) \frac{\delta \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')} \\ &= \sum_{s'} \varphi_{s'}^c(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \frac{\varphi_{s'}(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}')}{E_{s'} - E_{\mathbf{k}}} + \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \varphi_{\mathbf{k}'}^c(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \frac{\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}')}{E_{k'} - E_{\mathbf{k}}} \\ &+ \sum_{s'} \varphi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) \varphi_{s'}(\mathbf{r}) \frac{\varphi_{s'}^c(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')}{E_{s'} - E_{\mathbf{k}}} + \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \varphi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \frac{\varphi_{\mathbf{k}'}^c(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')}{E_{k'} - E_{\mathbf{k}}} \end{aligned} \quad (9.68)$$

Ainsi que la somme :

$$\frac{\delta}{\delta v(\mathbf{r}')} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} g_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} = \frac{\delta}{\delta v(\mathbf{r}')} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} g_{\mathbf{k}} \int d^3 r \{ |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 - 1 \} \quad (9.69a)$$

$$= \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} g_{\mathbf{k}} \int d^3 r \left\{ \frac{\delta |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2}{\delta v(\mathbf{r}')} \right\} \quad (9.69b)$$

$$\begin{aligned} &= \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} g_{\mathbf{k}} \int d^3 r \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \varphi_{\mathbf{k}'}^c(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \frac{\varphi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}')}{E_{k'} - E_{\mathbf{k}}} \\ &+ \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} g_{\mathbf{k}} \int d^3 r \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \varphi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \frac{\varphi_{\mathbf{k}'}^c(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')}{E_{k'} - E_{\mathbf{k}}} \end{aligned} \quad (9.69c)$$

$$= \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} (g_{\mathbf{k}} - g_{\mathbf{k}'}) \int d^3 r \varphi_{\mathbf{k}'}^c(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \frac{\varphi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}')}{E_{k'} - E_{\mathbf{k}}} \quad (9.69d)$$

$$= - \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \frac{g_{\mathbf{k}} - g_{\mathbf{k}'}}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}} (2\pi)^3 \delta_3(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \varphi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}') \quad (9.69e)$$

$$\begin{aligned} &= - \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk k^2 \int_0^\infty dk' k'^2 \frac{g_{\mathbf{k}} - g_{\mathbf{k}'}}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}} \frac{\delta(k' - k)}{k^2} \\ &\int_0^\pi d\theta_{\mathbf{k}} \int_0^{2\pi} d\phi_{\mathbf{k}} \int_0^\pi d\theta_{\mathbf{k}'} \int_0^{2\pi} d\phi_{\mathbf{k}'} \frac{\delta(\theta_{\mathbf{k}'} - \theta_{\mathbf{k}})}{\sin \theta_{\mathbf{k}}} \delta(\phi_{\mathbf{k}'} - \phi_{\mathbf{k}}) \varphi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (9.69f)$$

or

$$\lim_{k' \rightarrow k} \left( \frac{g_k - g_{k'}}{E_k - E_{k'}} \right) = \lim_{k' \rightarrow k} \left( \frac{g_k - g_{k'}}{k - k'} \frac{k - k'}{E_k - E_{k'}} \right) = \frac{\delta g_k}{\delta E_k} \quad (9.70)$$

Finalemment :

$$\frac{\delta}{\delta v(\mathbf{r}')} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} g_k C_{\mathbf{k}} = - \int_0^\infty \frac{dk}{(2\pi)^3} k^2 \frac{\delta g_k}{\delta E_k} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta_{\mathbf{k}} d\phi_{\mathbf{k}} |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')|^2 \quad (9.71)$$

## 9.7 Règle de somme de Friedel

On rappelle ici la règle de somme de Friedel, dans le formalisme du problème à potentiel central.

### 9.7.1 Cas de l'équation de Schrödinger

Commençons par rappeler l'équation de Schrödinger radiale, pour les états du continuum :

$$R''_{E,\ell}(r) + \frac{2m}{\hbar^2} (E + v(r)) R_{E,\ell}(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} R_{E,\ell}(r) = 0 \quad (9.72)$$

On considère que les états du continuum sont normalisés aux ondes planes :

$$\int_0^\infty dr \{R_{E,\ell}(r) R_{E',\ell}(r)\} = \delta(E - E') \Rightarrow A_E = \sqrt{\frac{m}{\hbar^2}} \sqrt{\frac{2}{\pi p_E}} \quad (9.73)$$

où :

$$p_E \equiv \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (9.74)$$

Nous considérons un potentiel localisé, c'est-à-dire tel qu'il existe un  $r_\infty$  pour lequel :

$$r > r_\infty \Rightarrow v(r) = 0 \quad (9.75)$$

pour  $r \rightarrow \infty$ , nous avons alors l'équation :

$$R''_{E,\ell}(r) + p_E^2 R_{E,\ell}(r) = 0 \quad (9.76)$$

Pour  $b \rightarrow \infty$ , nous pouvons donc écrire :

$$\int_0^b dr \{R''_{E,\ell}(r) R_{E',\ell}(r) - R_{E,\ell}(r) R''_{E',\ell}(r)\} = (p_{E'}^2 - p_E^2) \int_0^b dr \{R_{E,\ell}(r) R_{E',\ell}(r)\} \quad (9.77)$$

$$[R'_{E,\ell}(r) R_{E',\ell}(r) - R_{E,\ell}(r) R'_{E',\ell}(r)]_0^b = (p_{E'} + p_E)(p_{E'} - p_E) \int_0^b dr \{R_{E,\ell}(r) R_{E',\ell}(r)\} \quad (9.78)$$

La dérivée  $n$ -ième de  $R_{E',\ell}$  peut être développée en  $p_E$  :

$$R_{E',\ell}^{(n)}(r) = R_{E,\ell}^{(n)}(r) + (p_{E'} - p_E) \left. \frac{\partial R_{E,\ell}^{(n)}(r)}{\partial p_E} \right|_{p_E} + \dots \quad (9.79)$$

Nous pouvons ainsi écrire :

$$\begin{aligned} & \left[ R'_{E,\ell}(r)(p_{E'} - p_E) \frac{\partial R_{E,\ell}(r)}{\partial p_E} - R_{E,\ell}(r)(p_{E'} - p_E) \frac{\partial R'_{E,\ell}(r)}{\partial p_E} + o((p_{E'} - p_E)^2) \right]_0^b \\ & = (p_{E'} + p_E)(p_{E'} - p_E) \int_0^b dr \{R_{E,\ell}(r)R'_{E,\ell}(r)\} \end{aligned} \quad (9.80)$$

Pour  $E \rightarrow E'$ , nous obtenons alors l'égalité suivante :

$$\left[ \frac{\partial R_{E,\ell}(r)}{\partial p_E} R'_{E,\ell}(r) - R_{E,\ell}(r) \frac{\partial R'_{E,\ell}(r)}{\partial p_E} \right]_0^b = 2p_E \int_0^b dr \{R_{E,\ell}^2(r)\} \quad (9.81)$$

Toujours dans le cadre  $b \rightarrow \infty$ , nous avons :

$$R_{E,\ell}(r) = A_E \sin \left( p_{E'} r - \frac{\ell\pi}{2} + \Delta_{E,\ell} \right) \quad (9.82)$$

$$R'_{E,\ell}(r) = A_E p_E \cos \left( p_{E'} r - \frac{\ell\pi}{2} + \Delta_{E,\ell} \right) \quad (9.83)$$

$$\frac{\partial R_{E,\ell}(r)}{\partial p_E} = -\frac{A_E}{2p_E} \sin \left( p_{E'} r - \frac{\ell\pi}{2} + \Delta_{E,\ell} \right) + A_E \left( r + \frac{\partial \Delta_{E,\ell}}{\partial p_E} \right) \cos \left( p_{E'} r - \frac{\ell\pi}{2} + \Delta_{E,\ell} \right) \quad (9.84)$$

$$\frac{\partial R'_{E,\ell}(r)}{\partial p_E} = \frac{A_E}{2} \cos \left( p_{E'} r - \frac{\ell\pi}{2} + \Delta_{E,\ell} \right) - A_E p_E \left( r + \frac{\partial \Delta_{E,\ell}}{\partial p_E} \right) \sin \left( p_{E'} r - \frac{\ell\pi}{2} + \Delta_{E,\ell} \right) \quad (9.85)$$

Ainsi, on peut écrire :

$$\int_0^b dr \{R_{E,\ell}^2(r)\} = A_E^2 \left( -\frac{1}{4p_E} \sin(2p_E b - \ell\pi + 2\Delta_{E,\ell}) + \frac{1}{2} \left( b + \frac{\partial \Delta_{E,\ell}}{\partial p_E} \right) \right) \quad (9.86)$$

En itérant le calcul précédent pour les ondes planes ( $\Delta = 0$ ), nous obtenons de manière évidente :

$$\int_0^b dr \{R_{E,\ell}^{free2}(r)\} = A_E^2 \left( -\frac{1}{4p_E} \sin(2p_E b - \ell\pi) + \frac{b}{2} \right) \quad (9.87)$$

Finalement, nous obtenons :

$$\int_0^{b \rightarrow \infty} dr \{R_{E,\ell}^2(r) - R_{E,\ell}^{free2}(r)\} = \frac{m}{\hbar^2 \pi p_E} \left( \frac{\partial \Delta_{E,\ell}}{\partial p_E} - \frac{1}{p_E} \sin \Delta_{E,\ell} \cos(2p_E b - \ell\pi + \Delta_{E,\ell}) \right) \quad (9.88)$$

où le second terme du membre de droite donne une contribution nulle pour  $b \rightarrow \infty$ , dès que l'on intègre en énergie.

Nous définissons alors  $\Delta N$  comme suit

$$\Delta N(b \rightarrow \infty) \equiv \sum_{\ell} 2(2\ell + 1) \int_0^{\infty} dE \left\{ f_{n_0}^F(E) \int_0^{b \rightarrow \infty} dr \{R_{E,\ell}^2(r) - R_{E,\ell}^{free2}(r)\} \right\} \quad (9.89a)$$

$$= \sum_{\ell} 2(2\ell + 1) \int_0^{\infty} dp_E \left\{ \frac{f_{n_0}^F(E)}{\pi} \frac{\partial \Delta_{E,\ell}}{\partial p_E} \right\} \quad (9.89b)$$

$$= -\sum_{\ell} 2(2\ell + 1) \int_0^{\infty} dp_E \left\{ \frac{\Delta_{E,\ell}}{\pi} \frac{\partial f_{n_0}^F(E)}{\partial p_E} \right\} \quad (9.89c)$$

$$= \sum_{\ell} 2(2\ell + 1) \int_0^{\infty} dp_E \left\{ \frac{\Delta_{E,\ell}}{\pi} \beta p_E f_{n_0}^F(E) (1 - f_{n_0}^F(E)) \right\} \quad (9.89d)$$

où on a pris la convention  $\Delta_{E=0,\ell} \equiv 0$ . Si ce n'est pas le cas, nous utilisons la forme :

$$\Delta N(\infty) = \sum_{\ell} 2(2\ell + 1) \int_0^{\infty} dp_E \left\{ \frac{\Delta_{E,\ell} - \Delta_{0,\ell}}{\pi} \beta p_E f_{n_0}^F(E) (1 - f_{n_0}^F(E)) \right\} \quad (9.90)$$

Alors, pour des états liés normalisés dans tout l'espace :

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dr \{4\pi r^2(n(r) - n_0)\} &= \sum_{n_r,\ell} 2(2\ell + 1) f_{n_0}^F(E_{n_r,\ell}) \int_0^{\infty} dr \{R_{n_r,\ell}^2(r)\} \\ &+ \sum_{\ell} 2(2\ell + 1) \int_0^{\infty} dE \left\{ f_{n_0}^F(E) \int_0^{b \rightarrow \infty} dr \{R_{E,\ell}^2(r) - R_{E,\ell}^{free 2}(r)\} \right\} \end{aligned} \quad (9.91a)$$

$$= \sum_{n_r,\ell} 2(2\ell + 1) f_{n_0}^F(E_{n_r,\ell}) + \Delta N(\infty) \quad (9.91b)$$

### 9.7.2 Cas de l'équation de Dirac

Commençons par rappeler le système de Dirac radial, pour les états du continuum :

$$P'_{E,\kappa}(r) + \frac{\kappa}{r} P_{E,\kappa}(r) + \eta_P(r) Q_{E,\kappa}(r) = 0 \quad (9.92)$$

$$Q'_{E,\kappa}(r) - \frac{\kappa}{r} Q_{E,\kappa}(r) - \eta_Q(r) P_{E,\kappa}(r) = 0 \quad (9.93)$$

On considère que les états du continuum sont normalisés aux ondes planes :

$$\int_0^{\infty} dr \{P_{E,\kappa}(r) P_{E',\kappa}(r) + Q_{E,\kappa}(r) Q_{E',\kappa}(r)\} = \delta(E - E') \Rightarrow A_E = \sqrt{\frac{1}{\hbar c}} \sqrt{\frac{\eta_P^0}{\pi p_E}} \quad (9.94)$$

où :

$$p_E \equiv \sqrt{\frac{E^2 + 2Emc^2}{\hbar^2 c^2}} \quad (9.95)$$

Multipliant la première équation du système par  $Q'_{E',\kappa}(r)$  et la seconde par  $P'_{E',\kappa}(r)$ , nous obtenons :

$$Q_{E',\kappa}(r) P'_{E,\kappa}(r) + \frac{\kappa}{r} Q_{E',\kappa}(r) P_{E,\kappa}(r) + \frac{E}{\hbar c} Q_{E',\kappa}(r) Q_{E,\kappa}(r) + \frac{2mc^2 + v(r)}{\hbar c} Q_{E',\kappa}(r) Q_{E,\kappa}(r) = 0 \quad (9.96)$$

$$P_{E',\kappa}(r) Q'_{E,\kappa}(r) - \frac{\kappa}{r} P_{E',\kappa}(r) Q_{E,\kappa}(r) - \frac{E}{\hbar c} P_{E',\kappa}(r) P_{E,\kappa}(r) - \frac{v(r)}{\hbar c} P_{E',\kappa}(r) P_{E,\kappa}(r) = 0 \quad (9.97)$$

En retranchant à chacune des équations son équivalente avec les indices permutés, nous arrivons à :

$$\begin{aligned} &Q_{E',\kappa}(r) P'_{E,\kappa}(r) - Q_{E,\kappa}(r) P'_{E',\kappa}(r) \\ &+ \frac{\kappa}{r} (Q_{E',\kappa}(r) P_{E,\kappa}(r) - Q_{E,\kappa}(r) P_{E',\kappa}(r)) + \frac{E - E'}{\hbar c} Q_{E',\kappa}(r) Q_{E,\kappa}(r) = 0 \end{aligned} \quad (9.98)$$

$$\begin{aligned} &P_{E',\kappa}(r) Q'_{E,\kappa}(r) - P_{E,\kappa}(r) Q'_{E',\kappa}(r) \\ &- \frac{\kappa}{r} (P_{E',\kappa}(r) Q_{E,\kappa}(r) - P_{E,\kappa}(r) Q_{E',\kappa}(r)) - \frac{E - E'}{\hbar c} P_{E',\kappa}(r) P_{E,\kappa}(r) = 0 \end{aligned} \quad (9.99)$$

Enfin, en retranchant la première équation à la seconde :

$$\frac{E - E'}{\hbar c} (P_{E',\kappa}(r)P_{E,\kappa}(r) + Q_{E',\kappa}(r)Q_{E,\kappa}(r)) - \frac{d}{dr} (Q_{E,\kappa}(r)P_{E',\kappa}(r) - Q_{E',\kappa}(r)P_{E,\kappa}(r)) = 0 \quad (9.100)$$

Alors, nous pouvons écrire :

$$\frac{E - E'}{\hbar c} \int_0^b dr \{P_{E',\kappa}(r)P_{E,\kappa}(r) + Q_{E',\kappa}(r)Q_{E,\kappa}(r)\} = [Q_{E,\kappa}(r)P_{E',\kappa}(r) - Q_{E',\kappa}(r)P_{E,\kappa}(r)]_0^b \quad (9.101)$$

Il est alors possible de développer  $P_{E,\kappa}$ ,  $Q_{E,\kappa}$  et  $(E - E')/\hbar c$  en  $p_E$  :

$$P_{E',\kappa}(r) = P_{E,\kappa}(r) + (p_{E'} - p_E) \left. \frac{\partial P_{E,\kappa}^{(n)}(r)}{\partial p_E} \right|_{p_E} + \dots \quad (9.102)$$

$$Q_{E',\kappa}(r) = Q_{E,\kappa}(r) + (p_{E'} - p_E) \left. \frac{\partial Q_{E,\kappa}^{(n)}(r)}{\partial p_E} \right|_{p_E} + \dots \quad (9.103)$$

$$\frac{E - E'}{\hbar c} = \frac{\hbar c}{2mc^2} \frac{2Emc^2 - 2E'mc^2}{\hbar^2 c^2} = \frac{\hbar c}{2mc^2} \left( \frac{2Emc^2 + E^2 - 2E'mc^2 - E'^2}{\hbar^2 c^2} + \frac{E'^2 - E^2}{\hbar^2 c^2} \right) \quad (9.104)$$

$$= \frac{\hbar c}{2mc^2} (p_E^2 - p_{E'}^2 + o((p_E - p_{E'})^2)) = \frac{\hbar c}{2mc^2} ((p_E + p_{E'})(p_E - p_{E'}) + o((p_E - p_{E'})^2)) \quad (9.105)$$

Dans la limite  $E' \rightarrow E$ , nous obtenons l'égalité suivante :

$$\left[ Q_{E,\kappa}(r) \frac{\partial P_{E,\kappa}(r)}{\partial p_E} - \frac{\partial Q_{E,\kappa}(r)}{\partial p_E} P_{E,\kappa}(r) \right]_0^b = \frac{\hbar c}{2mc^2} 2p_E \int_0^b dr \{P_{E,\kappa}^2(r) + Q_{E,\kappa}^2(r)\} \quad (9.106)$$

Pour  $b \rightarrow \infty$ , nous pouvons écrire :

$$P_{E,\kappa}(r) = A_E \sin \left( p_E r - \frac{\ell_\kappa \pi}{2} + \Delta_{E,\kappa} \right) \quad (9.107)$$

$$Q_{E,\kappa}(r) = -\text{sgn}(\kappa) \frac{p_E}{\eta_P^0} A_E \sin \left( p_E r - \frac{\tilde{\ell}_\kappa \pi}{2} + \Delta_{E,\kappa} \right) \quad (9.108)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_{E,\kappa}(r)}{\partial p_E} &= -\frac{A_E}{2p_E} \frac{mc^2}{E + mc^2} \sin \left( p_E r - \frac{\ell_\kappa \pi}{2} + \Delta_{E,\kappa} \right) \\ &\quad + A_E \left( r + \frac{\partial \Delta_{E,\kappa}}{\partial p_E} \right) \cos \left( p_E r - \frac{\ell_\kappa \pi}{2} + \Delta_{E,\kappa} \right) \end{aligned} \quad (9.109)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_{E,\kappa}(r)}{\partial p_E} &= -\text{sgn}(\kappa) \frac{A_E}{2\eta_P^0} \frac{mc^2}{E + mc^2} \sin \left( p_E r - \frac{\tilde{\ell}_\kappa \pi}{2} + \Delta_{E,\kappa} \right) \\ &\quad - \text{sgn}(\kappa) \frac{p_E}{\eta_P^0} A_E \left( r + \frac{\partial \Delta_{E,\kappa}}{\partial p_E} \right) \cos \left( p_E r - \frac{\tilde{\ell}_\kappa \pi}{2} + \Delta_{E,\kappa} \right) \end{aligned} \quad (9.110)$$

où nous avons utilisé les relations :

$$\frac{\partial \eta_P^0}{\partial p_E} = -\frac{\hbar c}{E + mc^2} p_E \quad (9.111)$$

$$\frac{\partial A_E}{\partial p_E} = -\frac{A_E}{2p_E} \frac{mc^2}{E + mc^2} \quad (9.112)$$

dont nous déduisons :

$$\begin{aligned} Q_{E,\kappa}(r) \frac{\partial P_{E,\kappa}(r)}{\partial p_E} - \frac{\partial Q_{E,\kappa}(r)}{\partial p_E} P_{E,\kappa}(r) \\ = \text{sgn}(\kappa) \frac{A_E^2}{\eta_P^0} \frac{mc^2}{E + mc^2} \sin \left( p_E r - \frac{\ell_\kappa \pi}{2} + \Delta_{E,\kappa} \right) \sin \left( p_E r - \frac{\tilde{\ell}_\kappa \pi}{2} + \Delta_{E,\kappa} \right) \\ - \text{sgn}(\kappa) \frac{A_E^2 p_E}{\eta_P^0} \left( r + \frac{\partial \Delta_{E,\kappa}}{\partial p_E} \right) \left( \sin \left( p_E r - \frac{\tilde{\ell}_\kappa \pi}{2} + \Delta_{E,\kappa} \right) \cos \left( p_E r - \frac{\ell_\kappa \pi}{2} + \Delta_{E,\kappa} \right) \right. \\ \left. - \cos \left( p_E r - \frac{\tilde{\ell}_\kappa \pi}{2} + \Delta_{E,\kappa} \right) \sin \left( p_E r - \frac{\ell_\kappa \pi}{2} + \Delta_{E,\kappa} \right) \right) \end{aligned} \quad (9.113a)$$

$$\begin{aligned} Q_{E,\kappa}(r) \frac{\partial P_{E,\kappa}(r)}{\partial p_E} - \frac{\partial Q_{E,\kappa}(r)}{\partial p_E} P_{E,\kappa}(r) = -\frac{A_E^2}{2\eta_P^0} \frac{mc^2}{E + mc^2} \sin(2p_E r - \ell_\kappa \pi + 2\Delta_{E,\kappa}) \\ + \frac{A_E^2 p_E}{\eta_P^0} \left( r + \frac{\partial \Delta_{E,\kappa}}{\partial p_E} \right) (\cos^2(2p_E r - \ell_\kappa \pi + 2\Delta_{E,\kappa}) \\ + \sin^2(2p_E r - \ell_\kappa \pi + 2\Delta_{E,\kappa})) \end{aligned} \quad (9.113b)$$

$$\begin{aligned} = -\frac{A_E^2}{2\eta_P^0} \frac{mc^2}{E + mc^2} \sin(2p_E r - \ell_\kappa \pi + 2\Delta_{E,\kappa}) \\ + \frac{A_E^2 p_E}{\eta_P^0} \left( r + \frac{\partial \Delta_{E,\kappa}}{\partial p_E} \right) \end{aligned} \quad (9.113c)$$

En itérant le calcul précédent pour les ondes planes ( $\Delta = 0$ ), nous obtenons de manière évidente :

$$Q_{E,\kappa}^{free}(r) \frac{\partial P_{E,\kappa}^{free}(r)}{\partial p_E} - \frac{\partial Q_{E,\kappa}^{free}(r)}{\partial p_E} P_{E,\kappa}^{free}(r) = -\frac{A_E^2}{2\eta_P^0} \frac{mc^2}{E + mc^2} \sin(2p_E r - \ell_\kappa \pi) + \frac{A_E^2 p_E}{\eta_P^0} r \quad (9.114)$$

Finalement :

$$\begin{aligned} \int_0^{b \rightarrow \infty} dr \left\{ P_{E,\kappa}^2(r) + Q_{E,\kappa}^2(r) - P_{E,\kappa}^{free2}(r) - Q_{E,\kappa}^{free2}(r) \right\} \\ = \frac{mc^2}{\hbar c \pi p_E} \left( \frac{\partial \Delta_{E,\kappa}}{\partial p_E} - \frac{1}{p_E} \frac{mc^2}{E + mc^2} \sin \Delta_{E,\kappa} \cos(2p_E r - \ell_\kappa \pi + \Delta_{E,\kappa}) \right) \end{aligned} \quad (9.115)$$

où le second terme du membre de droite donne une contribution nulle pour  $b \rightarrow \infty$ , dès que l'on intègre en énergie.

Nous définissons alors  $\Delta N$  comme suit :

$$\Delta N(b \rightarrow \infty) \equiv \sum_{\kappa} 2|\kappa| \int_0^\infty dE \left\{ f_{n_0}^F(E) \int_0^{b \rightarrow \infty} dr \left\{ P_{E,\kappa}^2(r) + Q_{E,\kappa}^2(r) - P_{E,\kappa}^{free2}(r) - Q_{E,\kappa}^{free2}(r) \right\} \right\} \quad (9.116)$$



Et nous arrivons à :

$$\Delta N(\infty) = \sum_{\kappa} 2|\kappa|mc^2\hbar^3c^3 \int_0^{\infty} dp_E \left\{ \frac{\Delta_{\varepsilon,\kappa} - \Delta_{0,\kappa}}{\pi(E + mc^2)} \frac{p_E f_{n_0}^F(E)}{E + mc^2} \left( \beta(1 - f_{n_0}^F(E)) + \frac{1}{E + mc^2} \right) \right\} \quad (9.117)$$

## 9.8 Méthode de Numerov

La méthode de Numerov (cf. Ref. [186]) est une méthode de différences finies pour les équations de la forme

$$f''(x) + \omega(x)f(x) = 0 \quad (9.118)$$

Cette méthode tire parti de la forme de l'équation pour obtenir une précision d'ordre 6 avec une différence finie en 2 points seulement.

On écrit le développement de Taylor pour la fonction  $f$  :

$$f(x \pm h) = f(x) \pm h f'(x) + \frac{h^2}{2} f''(x) \pm \frac{h^3}{6} f^{(3)}(x) + \frac{h^4}{24} f^{(4)}(x) \pm \frac{h^5}{120} f^{(5)}(x) + o(h^6) \quad (9.119)$$

ainsi que pour sa dérivée seconde  $f''$  :

$$f''(x \pm h) = f''(x) \pm h f^{(3)}(x) + \frac{h^2}{2} f^{(4)}(x) \pm \frac{h^3}{6} f^{(5)}(x) + o(h^4) \quad (9.120)$$

On écrit

$$\begin{aligned} f(x+h) + f(x-h) &= 2f(x) + h^2 f''(x) + \frac{h^4}{12} f^{(4)}(x) + o(h^6) \\ &= (2 - h^2 \omega(x)) f(x) + \frac{h^4}{12} f^{(4)}(x) + o(h^6) \end{aligned} \quad (9.121)$$

$$f''(x+h) + f''(x-h) = 2f''(x) + h^2 f^{(4)}(x) + o(h^4) \quad (9.122)$$

en utilisant l'Eq. 9.118

$$h^2 f^{(4)}(x) = 2\omega(x)f(x) - \omega(x+h)f(x+h) - \omega(x-h)f(x-h) + o(h^4) \quad (9.123)$$

Finalement, en substituant  $h^2 f^{(4)}(x)$  :

$$\left(1 + \frac{h^2}{12}\omega(x+h)\right) f(x+h) + \left(1 + \frac{h^2}{12}\omega(x-h)\right) f(x-h) = \left(2 - \frac{10}{12}h^2\omega(x)\right) f(x) + o(h^6) \quad (9.124)$$

Si on discrétise les fonctions  $f$  et  $\omega$  sur une grille de pas  $h$ , avec des indices  $i$ , on a donc le schéma suivant :

$$f_{i+1} = \frac{1}{1 + \frac{h^2}{12}\omega_{i+1}} \left( \left(2 - \frac{10}{12}h^2\omega_i\right) f_i - \left(1 + \frac{h^2}{12}\omega_{i-1}\right) f_{i-1} \right) + o(h^6) \quad (9.125)$$

## 9.9 Perturbations dynamiques et fonction de Lindhard

Considérons un hamiltonien  $\tilde{H}$  constitué du hamiltonien  $\tilde{H}^0$  et d'un potentiel perturbatif  $\tilde{V}^1(t)$  dépendant du temps :

$$\tilde{H} = \tilde{H}^0 + \tilde{V}^1(t) \quad (9.126)$$

On considère le développement perturbatif de l'état, en représentation de Schrödinger :

$$|\varphi(t)\rangle = |\varphi^0(t)\rangle + |\varphi^1(t)\rangle \quad (9.127)$$

L'équation d'onde à l'ordre 0 est alors :

$$\tilde{H}^0|\varphi^0(t)\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\varphi^0(t)\rangle \quad (9.128)$$

Les solutions sont alors les  $\varphi_{\mathbf{k}}^{free}$ , à l'opérateur d'évolution près :

$$\varphi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_{\mathbf{k}}t}\varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r}) \quad (9.129)$$

L'équation d'onde à l'ordre 1 est, quant à elle :

$$\tilde{H}^0|\varphi^1(t)\rangle + \tilde{V}^1(t)|\varphi^0(t)\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\varphi^1(t)\rangle \quad (9.130)$$

On considère alors la transformée de Fourier temporelle définie comme suit :

$$\varphi_{\mathbf{k}}^1(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \{ \varphi_{\mathbf{k},\omega}^1(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \} \quad (9.131)$$

Il convient de remarquer que la conjuguée hermitique de la transformée de Fourier n'est pas la transformée de Fourier de la conjuguée hermitique :

$$\varphi_{\mathbf{k}}^{1c}(\mathbf{r}, t) = \left( \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \{ \varphi_{\mathbf{k},\omega}^1(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \} \right)^c \quad (9.132a)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \{ \varphi_{\mathbf{k},\omega}^{1c}(\mathbf{r}) e^{+i\omega t} \} \quad (9.132b)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \{ \varphi_{\mathbf{k},-\omega}^{1c}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \} \quad (9.132c)$$

$$v^1(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \{ v_{\omega}^1(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \} \quad (9.133)$$

En utilisant cette transformation de Fourier, l'équation d'onde à l'ordre 1 s'écrit :

$$H^0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \{ \varphi_{\mathbf{k},\omega}^1(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \{ v_{\omega}^1(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}(\hbar\omega + E_{\mathbf{k}})t} \} = \hbar\omega \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \{ \varphi_{\mathbf{k},\omega}^1(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \} \quad (9.134a)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \left\{ \left( H^0 \varphi_{\mathbf{k},\omega}^1(\mathbf{r}) + v_{\omega - E_{\mathbf{k}}/\hbar}^1(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r}) \right) e^{-i\omega t} \right\} = \hbar\omega \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \{ \varphi_{\mathbf{k},\omega}^1(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \} \quad (9.134b)$$

$$H^0 \varphi_{\mathbf{k},\omega}^1(\mathbf{r}) - \hbar\omega \varphi_{\mathbf{k},\omega}^1(\mathbf{r}) = -v_{\omega - E_{\mathbf{k}}/\hbar}^1(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r}) \quad (9.134c)$$

On exprime la solution à l'aide de la fonction de Green de l'équation d'onde des particules libres (voir l'Eq. 9.174 page 166)

$$\varphi_{\mathbf{k},\omega}^1(\mathbf{r}) = \int d^3r' \left\{ -v_{\omega-E_k/\hbar}^1(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r}') G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \hbar\omega) \right\} \quad (9.135)$$

Un calcul identique peut être effectué pour la conjuguée hermitique :

$$\varphi_{\mathbf{k},\omega}^{1c}(\mathbf{r}) = \int d^3r' \left\{ -v_{-\omega-E_k/\hbar}^1(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}^{freec}(\mathbf{r}') G^{0c}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \hbar\omega) \right\} \quad (9.136)$$

On peut alors construire la densité perturbée à l'ordre 1 :

$$n(\mathbf{r}, t) = g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ f^F(E_k) |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)|^2 \right\} \quad (9.137)$$

$$\begin{aligned} &= g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ f^F(E_k) \varphi_{\mathbf{k}}^{0c}(\mathbf{r}, t) \varphi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}, t) \right\} \\ &+ g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ f^F(E_k) (\varphi_{\mathbf{k}}^{0c}(\mathbf{r}, t) \varphi_{\mathbf{k}}^1(\mathbf{r}, t) + \varphi_{\mathbf{k}}^{1c}(\mathbf{r}, t) \varphi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}, t)) \right\} + \dots \end{aligned} \quad (9.138)$$

$$\equiv n_0 + n^1(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (9.139)$$

On remarquera que l'on a ici omis d'ajouter la traditionnelle contribution des états liés à la densité. De fait, considérer l'action d'un potentiel par perturbation des ondes planes ne fait pas formellement apparaître d'état lié. Pourtant, la méthode de perturbation décrite ici donne bel et bien accès à la perturbation de la densité totale et non de la seule contribution des états du continuum. On revient sur ce problème dans la partie 5.3, en page 95.

$$n^1(\mathbf{r}, t) = g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ f^F(E_k) (\varphi_{\mathbf{k}}^{0c}(\mathbf{r}, t) \varphi_{\mathbf{k}}^1(\mathbf{r}, t) + \varphi_{\mathbf{k}}^{1c}(\mathbf{r}, t) \varphi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}, t)) \right\} \quad (9.140a)$$

$$\begin{aligned} &= g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ f^F(E_k) \left( \int \frac{d\omega}{2\pi} \left\{ \varphi_{\mathbf{k}}^{freec}(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k},\omega}^1(\mathbf{r}) e^{-i(\omega - \frac{E_k}{\hbar})t} \right\} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \int \frac{d\omega}{2\pi} \left\{ \varphi_{\mathbf{k},-\omega}^{1c}(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r}) e^{-i(\omega + \frac{E_k}{\hbar})t} \right\} \right) \right\} \end{aligned} \quad (9.140b)$$

$$= \int \frac{d\omega}{2\pi} \left\{ e^{-i\omega t} g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ f^F(E_k) \left( \varphi_{\mathbf{k}}^{freec}(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k},\omega+E_k/\hbar}^1(\mathbf{r}) + \varphi_{\mathbf{k},-\omega+E_k/\hbar}^{1c}(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r}) \right) \right\} \right\} \quad (9.140c)$$

$$\equiv \int \frac{d\omega}{2\pi} \left\{ e^{-i\omega t} n_{\omega}^1(\mathbf{r}) \right\} \quad (9.140d)$$

où on a défini :

$$n_{\omega}^1(\mathbf{r}) \equiv g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ f^F(E_k) \left( \varphi_{\mathbf{k}}^{freec}(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k},\omega+E_k/\hbar}^1(\mathbf{r}) + \varphi_{\mathbf{k},-\omega+E_k/\hbar}^{1c}(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r}) \right) \right\} \quad (9.141a)$$

En exprimant les solutions  $\varphi_{\mathbf{k},\omega}^1, \varphi_{\mathbf{k},\omega}^{1c}$  données dans les Eqs. 9.135, 9.136, on obtient pour la réponse linéaire de la densité :

$$= -g_{spin} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \int d^3r' \left\{ f^F(E_k) \left( \varphi_{\mathbf{k}}^{freec}(\mathbf{r}) v_{\omega}^1(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r}') G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E_k + \hbar\omega) \right. \right. \\ \left. \left. + v_{\omega}^1(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}^{freec}(\mathbf{r}') G^{0c}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E_k - \hbar\omega) \varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r}') \right) \right\} \quad (9.141b)$$

$$= -g_{spin} \int d^3r' v_{\omega}^1(\mathbf{r}') \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \left\{ f^F(E_k) \left( \frac{\varphi_{\mathbf{k}}^{freec}(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}'}^{free}(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}'}^{freec}(\mathbf{r}')}{E_{k'} - (E_k + \hbar\omega)} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\varphi_{\mathbf{k}}^{freec}(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}'}^{freec}(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}'}^{free}(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r}')}{E_{k'} - (E_k - \hbar\omega)} \right) \right\} \quad (9.141c)$$

on permute les indices muets dans le second terme :

$$= -g_{spin} \int d^3r' v_{\omega}^1(\mathbf{r}') \left( \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \left\{ f^F(E_k) \frac{\varphi_{\mathbf{k}}^{freec}(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}'}^{free}(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}'}^{freec}(\mathbf{r}')}{E_{k'} - (E_k + \hbar\omega)} \right\} \right. \\ \left. + \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ f^F(E_{k'}) \frac{\varphi_{\mathbf{k}'}^{freec}(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}^{freec}(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}'}^{free}(\mathbf{r}')}{E_k - (E_{k'} - \hbar\omega)} \right\} \right) \quad (9.141d)$$

$$= g_{spin} \int d^3r' v_{\omega}^1(\mathbf{r}') \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \left\{ (f^F(E_{k'}) - f^F(E_k)) \frac{\varphi_{\mathbf{k}}^{freec}(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}'}^{free}(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}'}^{freec}(\mathbf{r}')}{E_{k'} - (E_k + \hbar\omega)} \right\} \quad (9.141e)$$

On considère alors la transformée de Fourier spatiale définie comme suit :

$$n_{\omega}^1(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \{ n_{\mathbf{q},\omega}^1 e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \} \quad (9.142)$$

Dans le cas quantique non-relativiste, on a à traiter le hamiltonien de Schrödinger  $\tilde{H}^0 = \tilde{H}_S^0$ ,  $g_{spin} = 2$  et les fonctions d'onde sont :  $\varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ , ainsi :

$$n_{\omega}^1(\mathbf{r}) = 2 \int d^3r' v_{\omega}^1(\mathbf{r}') \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \left\{ (f^F(E_{k'}) - f^F(E_k)) \frac{e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot(\mathbf{r}'-\mathbf{r})}}{E_{k'} - (E_k + \hbar\omega)} \right\} \quad (9.143a)$$

en faisant le changement de variable  $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  :

$$= 2 \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \left\{ e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ \frac{f^F(E_{|\mathbf{q}+\mathbf{k}|}) - f^F(E_k)}{E_{|\mathbf{q}+\mathbf{k}|} - (E_k + \hbar\omega)} \right\} \int d^3r' \left\{ v_{\omega}^1(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} \right\} \right\} \quad (9.143b)$$

$$= 2 \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \{ e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \Pi_{\mathbf{q},\omega}^0 v_{\mathbf{q},\omega}^1 \} \quad (9.143c)$$

où on a défini :

$$\Pi_{\mathbf{q},\omega}^0 \equiv \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ \frac{f^F(E_{|\mathbf{q}+\mathbf{k}|}) - f^F(E_k)}{E_{|\mathbf{q}+\mathbf{k}|} - E_k - \hbar\omega} \right\} \quad (9.144)$$

Finalement :

$$n_{\mathbf{q},\omega}^1 = \Pi_{\mathbf{q},\omega}^0 v_{\mathbf{q},\omega}^1 \quad (9.145)$$

Dans le cas quantique relativiste, on a à traiter le hamiltonien de Dirac  $\tilde{H}^0 = \tilde{H}_D^0$ ,  $g_{spin} = 1$  et les bispineurs sont :  $\varphi_{\mathbf{k},s}^{free}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2E_k}} (u_{\mathbf{k},s} + v_{-\mathbf{k},-s}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ , ainsi :

$$n_{\omega}^1(\mathbf{r}) = \sum_{s,s'} \int d^3r' v_{\omega}^1(\mathbf{r}') \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \left\{ (f^F(E_{k'}) - f^F(E_k)) \frac{1}{2E_k 2E_{k'}} \frac{e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot(\mathbf{r}'-\mathbf{r})}}{E_{k'} - (E_k + \hbar\omega)} \right. \\ \left. (u_{\mathbf{k},s}^{\dagger} + v_{-\mathbf{k},-s}^{\dagger}) (u_{\mathbf{k},s} + v_{-\mathbf{k},-s}) (u_{\mathbf{k}',s'} + v_{-\mathbf{k}',-s'}) (u_{\mathbf{k}',s'}^{\dagger} + v_{-\mathbf{k}',-s'}^{\dagger}) \right\} \quad (9.146a)$$

$$= \sum_{s,s'} \int d^3r' v_{\omega}^1(\mathbf{r}') \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \left\{ (f^F(E_{k'}) - f^F(E_k)) \frac{1}{2E_k 2E_{k'}} \frac{e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot(\mathbf{r}'-\mathbf{r})}}{E_{k'} - (E_k + \hbar\omega)} 2E_k 2E_{k'} \delta_{s,s'} \right\} \quad (9.146b)$$

$$= 2 \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \{ e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \Pi_{\mathbf{q},\omega}^0 v_{\mathbf{q},\omega}^1 \} \quad (9.146c)$$

Finalement, on a toujours :

$$n_{\mathbf{q},\omega}^1 = \Pi_{\mathbf{q},\omega}^0 v_{\mathbf{q},\omega}^1 \quad (9.147)$$

Remarquons que le même résultat peut être obtenu *via* le formalisme des fonctions de Green à température finie, pour une telle approche, on pourra se reporter à la Ref. [26].

## 9.10 Singularités de la distribution de Fermi-Dirac

Afin de réaliser par la méthode des résidus certaines intégrales faisant intervenir la distribution de Fermi-Dirac, il est utile de connaître le comportement de cette dernière dans le plan complexe.

Considérons la distribution de Fermi-Dirac adimensionnée, dans le cas non-relativiste :

$$f^F(\kappa) = \frac{1}{e^{\frac{\kappa^2}{\theta} + A_T} + 1} \quad (9.148)$$

où l'on a défini  $A_T \equiv \mu/k_B T$ , et où  $\kappa \in \mathbb{C}$ . On aura un pôle de la distribution lorsque :

$$e^{\frac{\kappa^2}{\theta} + A_T} = -1 = e^{\pm i(2j+1)\pi} ; j \in \mathbb{N} \quad (9.149)$$

$$\kappa^2 = \kappa_r^2 - \kappa_i^2 + 2i\kappa_r\kappa_i = \theta(A_T \pm i\pi(2j+1)) \Leftrightarrow \kappa_r^2 - \kappa_i^2 = \theta A_T ; 2i\kappa_r\kappa_i = \pm i\pi\theta(2j+1) \quad (9.150)$$

où l'on note  $\kappa_r \equiv Re(\kappa)$  et  $\kappa_i \equiv Im(\kappa)$ . On obtient alors les solutions :

$$\kappa_r^j = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{-\theta A_T + \sqrt{(\theta A_T)^2 + (\pi\theta(2j+1))^2}} \quad (9.151)$$

$$\kappa_i^j = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{+\theta A_T + \sqrt{(\theta A_T)^2 + (\pi\theta(2j+1))^2}} \quad (9.152)$$

Les singularités de la distribution de Fermi-Dirac sont ainsi situées aux pôles de Fermi  $\kappa_{\pm}^j$ ,  $\bar{\kappa}_{\pm}^j$  définis comme suit :

$$\kappa_{\pm}^j \equiv \pm \kappa_r^j + i\kappa_i^j \quad (9.153)$$

$$\bar{\kappa}_{\pm}^j \equiv \pm \kappa_r^j - i\kappa_i^j \quad (9.154)$$

Il s'agit à présent de chercher le comportement de la distribution de Fermi-Dirac aux voisinages de ces pôles. Soit  $\kappa = \kappa_{\pm}^j + \varepsilon$  (démarche identique pour  $\kappa = \bar{\kappa}_{\pm}^j + \varepsilon$ ), où  $\varepsilon$  est un infiniment petit du 1er ordre. On a alors :

$$\frac{\kappa^2}{\theta} + A_T = \frac{2\varepsilon\kappa_{\pm}^j}{\theta} \pm i\pi(2j+1) \quad (9.155)$$

et donc :

$$f^F(\kappa) = \frac{1}{e^{\pm i\pi(2j+1)} \left(1 + \frac{2\varepsilon\kappa_{\pm}^j}{\theta}\right) + 1} = -\frac{\theta}{2\varepsilon\kappa_{\pm}^j} = -\frac{\theta}{2\kappa_{\pm}^j} \frac{1}{\kappa - \kappa_{\pm}^j} \quad (9.156)$$

on a ainsi affaire à un pôle simple en  $\kappa_{\pm}^j$  avec le résidu  $-\theta/2\kappa_{\pm}^j$ .

## 9.11 Potentiel coulombien dans l'espace de Fourier

Soit le potentiel coulombien :

$$v^C(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{r} \quad (9.157)$$

Effectuons alors la transformée de Fourier de  $v^C(\mathbf{r})$  :

$$v_{\mathbf{q}}^C = e^2 \int d^3r \left\{ \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{r} \right\} \quad (9.158)$$

$$= e^2 \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int d^3r \left\{ e^{-\eta r} \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{r} \right\} \quad (9.159)$$

$$= 2\pi e^2 \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} dr \left\{ r e^{-\eta r} \int_{-1}^{+1} \left\{ e^{iqrt} \right\} \right\} \quad (9.160)$$

$$= 2\pi e^2 \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} dr \left\{ r e^{-\eta r} \left[ \frac{e^{iqrt}}{iqr} \right]_{-1}^{+1} \right\} \quad (9.161)$$

$$= 4\pi e^2 \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} dr \left\{ \frac{e^{-\eta r} \sin(qr)}{q} \right\} \quad (9.162)$$

$$= \frac{4\pi e^2}{q} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left( \left[ -\frac{e^{-\eta r} \cos(qr)}{q} \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} dr \left\{ \frac{\eta}{q} e^{-\eta r} \cos(qr) \right\} \right) \quad (9.163)$$

$$= \frac{4\pi e^2}{q^2} \quad (9.164)$$

## 9.12 Fonctions de Green des équations d'onde

Soit l'équation d'onde stationnaire, pour un hamiltonien  $\tilde{H}$  :

$$(\tilde{H} - E)|\psi\rangle = 0 \quad (9.165)$$

Il est souvent intéressant d'écrire des solutions de l'équation inhomogène associée, notamment pour écrire la fonction de réponse.

$$(H - E)\psi(\mathbf{r}) = F(\mathbf{r}) \quad (9.166)$$

Il s'agit d'une équation linéaire, afin de la résoudre, on recherche la fonction de Green  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ , c'est-à-dire la solution de l'équation suivante :

$$(H - E)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \delta_3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (9.167)$$

Considérons la base  $\{|\varphi_j\rangle\}$  des états propres de  $\tilde{H}$  :

$$\tilde{H}|\varphi_j\rangle = E_j|\varphi_j\rangle \quad (9.168)$$

On note  $\varphi_j(\mathbf{r})$  la représentation  $|\mathbf{r}\rangle$  de  $|\varphi_j\rangle$  et  $\varphi_j^c(\mathbf{r})$  son hermitique conjuguée. La relation de fermeture de la base  $\{|\varphi_j\rangle\}$  permet d'écrire :

$$\sum_j |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j| = \mathbb{I} \Rightarrow \langle\mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle = \sum_j \langle\mathbf{r}|\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|\mathbf{r}'\rangle = \sum_j \varphi_j(\mathbf{r})\varphi_j^c(\mathbf{r}') = \delta_3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (9.169)$$

À partir de cela, il est trivial de construire  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$  :

$$(H - E)\varphi_j(\mathbf{r}) = (E_j - E)\varphi_j(\mathbf{r}) \quad (9.170)$$

$$(H - E) \sum_j \frac{\varphi_j(\mathbf{r})\varphi_j^c(\mathbf{r}')}{(E_j - E)} = \sum_j \varphi_j(\mathbf{r})\varphi_j^c(\mathbf{r}') = \delta_3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (9.171)$$

Finalement :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \sum_j \frac{\varphi_j(\mathbf{r})\varphi_j^c(\mathbf{r}')}{E_j - E} \quad (9.172)$$

Dans le cas de la théorie des perturbations à l'ordre 1, on doit résoudre une équation inhomogène du type :

$$(H^0 - E)\psi(\mathbf{r}) = F(\mathbf{r}) \quad (9.173)$$

Les ondes planes  $\{|\varphi_{\mathbf{k}}^{free}\rangle\}$  consistent par définition la base d'états propres de  $\tilde{H}^0$  et alors la fonction de Green  $G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$  s'écrit :

$$G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ \frac{\varphi_{\mathbf{k}}^{free}(\mathbf{r})\varphi_{\mathbf{k}}^{free c}(\mathbf{r}')}{E_k - E} \right\} \quad (9.174)$$

## 9.13 Fonction de Green de Helmholtz

On rappelle ici un calcul de la fonction de Green de Helmholtz, ainsi que l'expression de cette dernière en symétrie sphérique.

L'équation de Helmholtz inhomogène, pour une fonction  $f(\mathbf{r})$ , est :

$$\nabla_{\mathbf{r}}^2 f(\mathbf{r}) - k^2 f(\mathbf{r}) = S_H(\mathbf{r}) \quad (9.175)$$

La fonction de Green de Helmholtz est définie par :

$$\nabla_{\mathbf{r}}^2 G_H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - k_H^2 G_H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta_3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (9.176)$$

en convenant des transformées de Fourier :

$$G_H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \{G_{H\mathbf{k}}(\mathbf{r}')e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\} \quad (9.177)$$

$$\delta_3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \{e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}\} \quad (9.178)$$

on obtient directement :

$$G_{H\mathbf{k}}(\mathbf{r}') = -\frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}}{k^2 + k_H^2} = -\frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}}{(k + ik_H)(k - ik_H)} \quad (9.179)$$

$$G_H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ -\frac{e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{(k + ik_H)(k - ik_H)} \right\} \equiv G_H(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (9.180a)$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk \left\{ \frac{-k^2}{(k + ik_H)(k - ik_H)} \int_0^\pi d\theta \sin\theta \left\{ e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\cos\theta} \right\} \right\} \quad (9.180b)$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk \left\{ \frac{-k^2}{(k + ik_H)(k - ik_H)} \int_{-1}^1 dt \left\{ e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|t} \right\} \right\} \quad (9.180c)$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk \left\{ \frac{-k^2}{(k + ik_H)(k - ik_H)} \frac{2 \sin(k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right\} \quad (9.180d)$$

En décomposant la fraction en éléments simples, on obtient :

$$= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk \left\{ \frac{-2k}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| 2ik_H} \left( \frac{1}{k - ik_H} - \frac{1}{k + ik_H} \right) \sin(k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \right\} \quad (9.180e)$$

Décomposant à présent le sinus :

$$= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk \left\{ \frac{k}{2k_H|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left( \frac{1}{k - ik_H} - \frac{1}{k + ik_H} \right) \left( e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - e^{-ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right) \right\} \quad (9.180f)$$

$$= \frac{1}{2(2\pi)^2 k_H |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left( \int_0^\infty dk \left\{ \frac{ke^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{k - ik_H} \right\} - \int_0^\infty dk \left\{ \frac{ke^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{k + ik_H} \right\} \right. \\ \left. - \int_0^\infty dk \left\{ \frac{ke^{-ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{k - ik_H} \right\} + \int_0^\infty dk \left\{ \frac{ke^{-ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{k + ik_H} \right\} \right) \quad (9.180g)$$

$$= \frac{1}{2(2\pi)^2 k_H |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left( \int_{-\infty}^\infty dk \left\{ \frac{ke^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{k - ik_H} \right\} - \int_{-\infty}^\infty dk \left\{ \frac{ke^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{k + ik_H} \right\} \right) \quad (9.180h)$$

On réalise chacune de ces deux intégrales par la méthode des résidus en considérant un contour  $\Gamma$  constitué de l'axe réel et d'un demi-cercle de rayon infini dans le demi-plan  $Im(k) > 0$ . Sachant que  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| > 0$ , le lemme de Jordan appliqué au demi-cercle garantit que ce dernier apportera une contribution nulle à l'intégrale. Chacune de ces intégrales le long de l'axe réel revient alors à l'intégrale sur tout le contour  $\Gamma$ . Puisque  $k_H > 0$ , le pôle simple de la première intégrale  $k = ik_H$  est situé dans le contour et apporte une contribution  $2i\pi(ik_H e^{-k_H|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|})$ . Le pôle simple de la seconde intégrale  $k = -ik_H$  est situé hors du contour et n'apporte aucune contribution. Finalement, nous obtenons :

$$G_H(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{2i\pi(ik_H e^{-k_H|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|})}{2(2\pi)^2 k_H |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (9.181a)$$

$$= -\frac{e^{-k_H|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \equiv G_H(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (9.181b)$$



On considère à présent la solution de l'équation de Helmholtz inhomogène, avec un terme source  $S_H(r)$  à symétrie sphérique :

$$f(\mathbf{r}) = \int d^3r' \{S_H(r')G_H(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)\} \quad (9.182a)$$

$$= 2\pi \int_0^\infty dr' \left\{ r'^2 S_H(r') \int_0^\pi d\theta \sin \theta \left\{ G_H(\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta}) \right\} \right\} \quad (9.182b)$$

$$= \int_0^\infty dr' \{S_H(r')g_H(r, r')\} \quad (9.182c)$$

où on a défini :

$$g_H(r, r') \equiv 2\pi r'^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \left\{ G_H(\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta}) \right\} \quad (9.183a)$$

$$= 2\pi r'^2 \int_{-1}^{+1} dt \left\{ -\frac{e^{-k_H \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr't}}}{4\pi \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr't}} \right\} \quad (9.183b)$$

$$= -\frac{r'^2}{2\sqrt{2rr'}} \int_{-1}^{+1} dt \left\{ \frac{e^{-k_H \sqrt{2rr'} \sqrt{\frac{r^2 + r'^2}{2rr'} - t}}}{\sqrt{\frac{r^2 + r'^2}{2rr'} - t}} \right\} \quad (9.183c)$$

en faisant le changement de variable :  $\xi \equiv \sqrt{\frac{r^2 + r'^2}{2rr'} - t}$

$$= -\frac{r'^2}{2\sqrt{2rr'}} (-2) \int_{\sqrt{\frac{r^2 + r'^2}{2rr'} + 1}}^{\sqrt{\frac{r^2 + r'^2}{2rr'} - 1}} dx \left\{ e^{-k_H \sqrt{2rr'} x} \right\} = \frac{r'^2}{\sqrt{2rr'}} \left[ -\frac{e^{-k_H \sqrt{2rr'} x}}{k_H \sqrt{2rr'}} \right]_{\sqrt{\frac{r^2 + r'^2}{2rr'} + 1}}^{\sqrt{\frac{r^2 + r'^2}{2rr'} - 1}} \quad (9.183d)$$

$$= -\frac{1}{2k_H} \frac{r'}{r} \left( e^{-k_H \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr'}} - e^{-k_H \sqrt{r^2 + r'^2 + 2rr'}} \right) \quad (9.183e)$$

$$= -\frac{1}{2k_H} \frac{r'}{r} \left( e^{-k_H |r - r'|} - e^{-k_H |r + r'|} \right) \quad (9.183f)$$

$$= -\frac{1}{2k_H} \frac{r'}{r} \left( e^{-k_H r} \sinh(k_H r') \theta(r - r') + e^{-k_H r'} \sinh(k_H r) \theta(r' - r) \right) \quad (9.183g)$$

## 9.14 Potentiel asymptotique par la réponse linéaire

Nous présentons ci-dessous le détail des calculs utilisés dans 6.3.2 afin d'obtenir les formes asymptotiques  $\chi_{el n}^\infty(r)$  et  $\chi_{el n}'^\infty(r)$ , ainsi que la contribution asymptotique à l'intégrale du

potentiel :  $\int_{r_\infty}^\infty dr \{r\chi_{el_n}^\infty(r)\}$ .

$$\chi_{el_n}^\infty(r) = \frac{4\pi}{Z} \int_r^\infty dr' \{r'(r' - r) (n^1(r) - n_0)\} \quad (9.184a)$$

$$= \frac{4\pi}{Z} A \int_r^\infty dr' \left\{ r' e^{-k_{TF} r'} - r e^{-k_{TF} r'} \right\} \\ + \frac{4\pi}{Z} B \int_r^\infty dr' \left\{ \frac{e^{-2b_0^F r'}}{r'} \sin(2a_0^F r' + \delta) - \frac{r e^{-2b_0^F r'}}{r'^2} \sin(2a_0^F r' + \delta) \right\} \quad (9.184b)$$

$$= -\frac{4\pi}{Z} A \frac{d}{dk_{TF}} \int_r^\infty dr' \left\{ e^{-k_{TF} r'} \right\} - \frac{4\pi}{Z} A r \int_r^\infty dr' \left\{ e^{-k_{TF} r'} \right\} \\ + \frac{4\pi}{Z} B \int_r^\infty dr' \left\{ \frac{e^{-2b_0^F r'} e^{i(2a_0^F r' + \delta)} - e^{-i(2a_0^F r' + \delta)}}{r'} \right\} \\ - \frac{4\pi}{Z} B r \int_r^\infty dr' \left\{ \frac{e^{-2b_0^F r'} e^{i(2a_0^F r' + \delta)} - e^{-i(2a_0^F r' + \delta)}}{r'^2} \right\} \quad (9.184c)$$

$$= \frac{4\pi}{Z} A \frac{e^{-k_{TF} r}}{k_{TF}} \left( r + \frac{1}{k_{TF}} \right) - \frac{4\pi}{Z} A r \frac{e^{-k_{TF} r}}{k_{TF}} + \frac{4\pi}{Z} B \frac{e^{i\delta}}{2i} \int_r^\infty dr' \left\{ e^{2ir'(-b_0^F + ia_0^F)} \left( \frac{1}{r'} - \frac{r}{r'^2} \right) \right\} \\ - \frac{4\pi}{Z} B \frac{e^{i\delta}}{2i} \int_r^\infty dr' \left\{ e^{2ir'(-b_0^F - ia_0^F)} \left( \frac{1}{r'} - \frac{r}{r'^2} \right) \right\} \quad (9.184d)$$

$$= \frac{4\pi}{Z} A \frac{e^{-k_{TF} r}}{k_{TF}^2} + \frac{4\pi}{Z} B \frac{e^{i\delta}}{2i} \left( \int_r^\infty dr' \left\{ \frac{e^{2\kappa_0 r'}}{r'} \right\} + \left[ r \frac{e^{2\kappa_0 r'}}{r'} \right]_r^\infty - \int_r^\infty dr' \left\{ 2\kappa_0 r \frac{e^{2\kappa_0 r'}}{r'} \right\} \right) \\ - \frac{4\pi}{Z} B \frac{e^{-i\delta}}{2i} \left( \int_r^\infty dr' \left\{ \frac{e^{2\kappa_0^* r'}}{r'} \right\} + \left[ r \frac{e^{2\kappa_0^* r'}}{r'} \right]_r^\infty - \int_r^\infty dr' \left\{ 2\kappa_0^* r \frac{e^{2\kappa_0^* r'}}{r'} \right\} \right) \quad (9.184e)$$

où nous avons défini  $\kappa_0 \equiv (-b_0^F + ia_0^F)$

$$= \frac{4\pi}{Z} A \frac{e^{-k_{TF} r}}{k_{TF}^2} + \frac{4\pi}{Z} B \frac{e^{i\delta}}{2i} \left( e^{i\delta} (-e^{2\kappa_0 r}) - e^{-i\delta} (-e^{2\kappa_0^* r}) \right) \\ + e^{i\delta} (1 - 2\kappa_0 r) \int_r^\infty dr' \left\{ \frac{e^{2\kappa_0 r'}}{r'} \right\} - e^{-i\delta} (1 - 2\kappa_0^* r) \int_r^\infty dr' \left\{ \frac{e^{2\kappa_0^* r'}}{r'} \right\} \quad (9.184f)$$

Rappelons la définition de la fonction  $E_1$  :

$$\int_r^\infty dr' \left\{ \frac{e^{2cr'}}{r'} \right\} = E_1(-2cr) \quad (9.185)$$

où le paramètre  $c$  est tel que  $Re(c) < 0$ . Ainsi, nous pouvons écrire une première forme pour  $\chi_{el_n}^\infty(r)$  :

$$\chi_{el_n}^\infty(r) = \frac{4\pi}{Z} A \frac{e^{-k_{TF} r}}{k_{TF}^2} + \frac{4\pi}{Z} B \frac{e^{i\delta}}{2i} \left( -e^{-2b_0^F r} \left( e^{i(2a_0^F r + \delta)} - e^{-i(2a_0^F r + \delta)} \right) \right) \\ + e^{i\delta} (1 - 2\kappa_0 r) E_1(-2\kappa_0 r) - e^{-i\delta} (1 - 2\kappa_0^* r) E_1(-2\kappa_0^* r) \quad (9.186)$$

En définissant à présent  $\alpha_0^F \equiv \text{Re} (E_1(-2(-b_0^F + ia_0^F)r))$  et  $\beta_0^F \equiv \text{Im} (E_1(-2(-b_0^F + ia_0^F)r))$ , nous obtenons sans difficulté

$$\begin{aligned} \chi_{el n}^\infty(r) &= \frac{4\pi}{Z} A \frac{e^{-k_{TF}r}}{k_{TF}^2} - \frac{4\pi}{Z} B e^{-2b_0^F r} \sin(2a_0^F r + \delta) \\ &\quad + \frac{4\pi}{Z} B ((\alpha_0^F(1 + 2b_0^F r) + 2\beta_0^F a_0^F r) \sin \delta + (\beta_0^F(1 + 2b_0^F r) + 2\alpha_0^F a_0^F r) \cos \delta) \end{aligned} \quad (9.187)$$

$$\chi_{el n}^{\infty'}(r) = -\frac{4\pi}{Z} A \int_r^\infty dr' \left\{ e^{-k_{TF}r'} \right\} - \frac{4\pi}{Z} B \int_r^\infty dr' \left\{ \frac{e^{-2b_0^F r'}}{r'^2} \sin(2a_0^F r' + \delta) \right\} \quad (9.188a)$$

$$= -\frac{4\pi}{Z} A \frac{e^{-k_{TF}r}}{k_{TF}} - \frac{4\pi}{Z} B \frac{e^{i\delta}}{2i} \int_r^\infty dr' \left\{ \frac{e^{2\kappa_0 r'}}{r'^2} \right\} + \frac{4\pi}{Z} B \frac{e^{-i\delta}}{2i} \int_r^\infty dr' \left\{ \frac{e^{2\kappa_0^* r'}}{r'^2} \right\} \quad (9.188b)$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{4\pi}{Z} A \frac{e^{-k_{TF}r}}{k_{TF}} - \frac{4\pi}{Z} \frac{B}{2i} \left( \frac{e^{-2b_0^F r}}{r} \left( e^{i(2a_0^F r + \delta)} - e^{-i(2a_0^F r + \delta)} \right) \right. \\ &\quad \left. + e^{i\delta}(2\kappa_0 r) E_1(-2\kappa_0 r) - e^{-i\delta}(2\kappa_0^* r) E_1(-2\kappa_0^* r) \right) \end{aligned} \quad (9.188c)$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{4\pi}{Z} A \frac{e^{-k_{TF}r}}{k_{TF}} - \frac{4\pi}{Z} B \frac{e^{-2b_0^F r}}{r} \sin(2a_0^F r + \delta) \\ &\quad - \frac{4\pi}{Z} B ((-2\alpha_0^F b_0^F - 2\beta_0^F a_0^F) \sin \delta + (-2\beta_0^F b_0^F + 2\alpha_0^F a_0^F) \cos \delta) \end{aligned} \quad (9.188d)$$

$$\begin{aligned} \int_{r_\infty}^\infty dr \{ r \chi_{el n}^\infty(r) \} &= \frac{4\pi}{Z} A \int_{r_\infty}^\infty dr \left\{ r \frac{e^{-k_{TF}r}}{k_{TF}^2} \right\} \\ &\quad - \frac{4\pi}{Z} \frac{B}{2i} \int_{r_\infty}^\infty dr \left\{ r e^{-2b_0^F r} \left( e^{i(2a_0^F r + \delta)} - e^{-i(2a_0^F r + \delta)} \right) \right\} \\ &\quad + \frac{4\pi}{Z} \frac{B}{2i} e^{i\delta} \int_{r_\infty}^\infty dr \{ r(1 - 2\kappa_0 r) E_1(-2\kappa_0 r) \} \\ &\quad - \frac{4\pi}{Z} \frac{B}{2i} e^{-i\delta} \int_{r_\infty}^\infty dr \{ r(1 - 2\kappa_0^* r) E_1(-2\kappa_0^* r) \} \end{aligned} \quad (9.189)$$

Il est alors intéressant d'effectuer les intégrales qui suivent (on considère que  $\text{Re}(a) > 0$ ) :

$$\int_{r_\infty}^\infty dr \{ r e^{-ar+b} \} = \left( r_\infty + \frac{1}{a} \right) \frac{e^{-ar_\infty+b}}{a} \quad (9.190)$$

$$\int_{r_\infty}^\infty dr \{ r^2 e^{-ar+b} \} = \left( r_\infty^2 + \frac{2r_\infty}{a} + \frac{2}{a^2} \right) \frac{e^{-ar_\infty+b}}{a} \quad (9.191)$$

$$\int_{r_\infty}^\infty dr \{ r E_1(ar) \} = \int_{r_\infty}^\infty dr \left\{ r \int_r^\infty dt \left\{ \frac{e^{-at}}{t} \right\} \right\} \quad (9.192a)$$

$$= \left[ \frac{r^2}{2} \int_r^\infty dt \left\{ \frac{e^{-at}}{t} \right\} \right]_{r_\infty}^\infty + \int_{r_\infty}^\infty dr \left\{ \frac{r^2}{2} \frac{e^{-ar}}{r} \right\} \quad (9.192b)$$

$$= -\frac{r_\infty^2}{2} E_1(ar_\infty) + \frac{1}{2} \left( r_\infty + \frac{1}{a} \right) \frac{e^{-ar_\infty}}{a} \quad (9.192c)$$

$$\int_{r_\infty}^{\infty} dr \{r^2 E_1(ar)\} = \int_{r_\infty}^{\infty} dr \left\{ r^2 \int_r^{\infty} dt \left\{ \frac{e^{-at}}{t} \right\} \right\} \quad (9.193a)$$

$$= \left[ \frac{r^3}{3} \int_r^{\infty} dt \left\{ \frac{e^{-at}}{t} \right\} \right]_{r_\infty}^{\infty} + \int_{r_\infty}^{\infty} dr \left\{ \frac{r^3}{3} \frac{e^{-ar}}{r} \right\} \quad (9.193b)$$

$$= -\frac{r_\infty^3}{3} E_1(ar_\infty) + \frac{1}{3} \left( r_\infty^2 + \frac{2r_\infty}{a} + \frac{2}{a^2} \right) \frac{e^{-ar_\infty}}{a} \quad (9.193c)$$

Finalement, après quelques manipulations, nous obtenons :

$$\begin{aligned} & \int_{r_\infty}^{\infty} dr \{r \chi_{el n}^\infty(r)\} \\ &= \frac{4\pi}{Z} A \frac{e^{-k_{TF} r}}{k_{TF}^3} \left( r_\infty + \frac{1}{k_{TF}} \right) \\ &+ \frac{4\pi}{Z} \frac{B}{2i} \left( \frac{e^{2\kappa_0 r + i\delta}}{2\kappa_0} \left( r_\infty - \frac{1}{\kappa_0} \right) - \frac{e^{2\kappa_0^* r - i\delta}}{2\kappa_0^*} \left( r_\infty - \frac{1}{\kappa_0^*} \right) \right) \\ &+ \frac{4\pi}{Z} \frac{B}{2i} e^{i\delta} \left( \left( 2\kappa_0 \frac{r_\infty^3}{3} - \frac{r_\infty^2}{2} \right) E_1(-2\kappa_0 r_\infty) + \left( 2\kappa_0 \frac{r_\infty^2}{3} - \frac{7r_\infty}{6} + \frac{7}{12\kappa_0} \right) \frac{e^{-2\kappa_0 r_\infty}}{2\kappa_0} \right) \\ &- \frac{4\pi}{Z} \frac{B}{2i} e^{-i\delta} \left( \left( 2\kappa_0^* \frac{r_\infty^3}{3} - \frac{r_\infty^2}{2} \right) E_1(-2\kappa_0^* r_\infty) + \left( 2\kappa_0^* \frac{r_\infty^2}{3} - \frac{7r_\infty}{6} + \frac{7}{12\kappa_0^*} \right) \frac{e^{-2\kappa_0^* r_\infty}}{2\kappa_0^*} \right) \end{aligned} \quad (9.194a)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{4\pi}{Z} A \frac{e^{-k_{TF} r}}{k_{TF}^3} \left( r_\infty + \frac{1}{k_{TF}} \right) - \frac{4\pi}{Z} B \left( -\frac{r_\infty^2}{2} (\alpha_0^F \sin(\delta) + \beta_0^F \cos(\delta)) \right. \\ &\left. + \frac{2r_\infty^3}{3} (-\alpha_0^F b_0^F + \beta_0^F a_0^F) \sin(\delta) + (\alpha_0^F a_0^F - \beta_0^F b_0^F) \cos(\delta) \right) - \frac{1}{2} I_S^1 + \frac{2b_0^F}{3} I_S^2 - \frac{2a_0^F}{3} I_C^2 \end{aligned} \quad (9.194b)$$

où nous avons défini :

$$\begin{aligned} I_S^1 &\equiv \frac{e^{-2b_0^F r_\infty}}{2(a_0^{F2} + b_0^{F2})} \left( \left( \frac{2a_0^F b_0^F}{2(a_0^{F2} + b_0^{F2})} + a_0^F r_\infty \right) \cos(2a_0^F r_\infty + \delta) \right. \\ &\left. + \left( \frac{b_0^{F2} - a_0^{F2}}{2(a_0^{F2} + b_0^{F2})} + b_0^F r_\infty \right) \sin(2a_0^F r_\infty + \delta) \right) \end{aligned} \quad (9.195)$$

$$\begin{aligned} I_S^2 &\equiv -\frac{\exp(-2b_0^F r_\infty)}{4(a_0^{F2} + b_0^{F2})} \left( \left( \frac{-b_0^{F3} + 3b_0^F a_0^{F2}}{(a_0^{F2} + b_0^{F2}, 2)^2} - 2r_\infty * \frac{(b_0^{F2} - a_0^{F2})}{(a_0^{F2} + b_0^{F2})} - 2b_0^F r_\infty^2 \right) \sin(2a_0^F r_\infty + \delta) \right. \\ &\left. + \left( -\frac{a_0^{F3} + 3a_0^F b_0^{F2}}{(a_0^{F2} + b_0^{F2})^2} - 2r_\infty \frac{2a_0^F b_0^F}{a_0^{F2} + b_0^{F2}} - 2a_0^F r_\infty^2 \right) \cos(2a_0^F r_\infty + \delta) \right) \end{aligned} \quad (9.196)$$

$$\begin{aligned} I_C^2 &\equiv -\frac{\exp(-2b_0^F r_\infty)}{4(a_0^{F2} + b_0^{F2})} \left( \left( \frac{-b_0^{F3} + 3b_0^F a_0^{F2}}{(a_0^{F2} + b_0^{F2}, 2)^2} - 2r_\infty * \frac{(b_0^{F2} - a_0^{F2})}{(a_0^{F2} + b_0^{F2})} - 2b_0^F r_\infty^2 \right) \cos(2a_0^F r_\infty + \delta) \right. \\ &\left. - \left( -\frac{a_0^{F3} + 3a_0^F b_0^{F2}}{(a_0^{F2} + b_0^{F2})^2} - 2r_\infty \frac{2a_0^F b_0^F}{a_0^{F2} + b_0^{F2}} - 2a_0^F r_\infty^2 \right) \sin(2a_0^F r_\infty + \delta) \right) \end{aligned} \quad (9.197)$$

## 9.15 Calcul utile pour le théorème du viriel

Nous présentons ci-dessous le détail de la transformation du terme d'interaction électrostatique utilisée dans 4.5.3 page 76.

$$\int_0^\infty dr \{4\pi r^2 (n(r) - n_0\theta(r - R_{WS}))Z\chi'_{el}(r)\} \quad (9.198a)$$

$$= - \int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r^2 (n(r) - n_0\theta(r - R_{WS})) \int_r^\infty dr' \{4\pi r' (n(r') - n_0\theta(r' - R_{WS}))\} \right\} \quad (9.198b)$$

$$= \frac{1}{2} \left( - \int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r^2 (n(r) - n_0\theta(r - R_{WS})) \int_r^\infty dr' \{4\pi r' (n(r') - n_0\theta(r' - R_{WS}))\} \right\} \right. \\ \left. + \int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r^2 (n(r) - n_0\theta(r - R_{WS})) \int_\infty^r dr' \{4\pi r' (n(r') - n_0\theta(r' - R_{WS}))\} \right\} \right) \quad (9.198c)$$

$$= \frac{1}{2} \left( - \int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r^2 (n(r) - n_0\theta(r - R_{WS})) \int_r^\infty dr' \{4\pi r' (n(r') - n_0\theta(r' - R_{WS}))\} \right\} \right. \\ \left. + \left[ \int_0^r dr' \{4\pi r'^2 (n(r') - n_0\theta(r' - R_{WS}))\} \int_\infty^r dr' \{4\pi r' (n(r') - n_0\theta(r' - R_{WS}))\} \right]_0^\infty \right. \\ \left. - \int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r (n(r) - n_0\theta(r - R_{WS})) \int_0^r dr' \{4\pi r'^2 (n(r') - n_0\theta(r' - R_{WS}))\} \right\} \right) \quad (9.198d)$$

$$= - \frac{1}{2} \int_0^\infty dr \{4\pi r^2 (n(r) - n_0\theta(r - R_{WS})) \\ \cdot \left( \frac{1}{r} \int_0^r dr' \{4\pi r'^2 (n(r') - n_0\theta(r' - R_{WS}))\} + \int_r^\infty dr' \{4\pi r' (n(r') - n_0\theta(r' - R_{WS}))\} \right) \} \quad (9.198e)$$

$$= \frac{1}{2} \left( -Z^2 \int_0^\infty dr \left\{ \frac{4\pi}{Z} r (n(r) - n_0\theta(r - R_{WS})) \right\} \right. \\ \left. + \int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r^2 (n(r) - n_0\theta(r - R_{WS})) \frac{Z\chi_{el}(r)}{r} \right\} \right) \quad (9.198f)$$

$$= \frac{Z^2\chi'_{el}(0)}{2} + \frac{1}{2} \int_0^\infty dr \left\{ 4\pi r^2 (n(r) - n_0\theta(r - R_{WS})) \frac{Z\chi_{el}(r)}{r} \right\} \quad (9.198g)$$

# Bibliographie

- [1] P. M. Morse. The opacity of gas mixtures in stellar interiors. *Astrophysical Journal*, 92 :27–49, 1940.
- [2] T. R. Carson, D. F. Mayers, and D. W. N. Stibbs. The calculation of stellar radiative opacity. *Mon. Not. Roy. Astr. Soc.*, 140 :483–536, 1968.
- [3] S. J. Rose. The radiative opacity at the Sun centre - a code comparison study. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 71(2-6) :635–638, 2001.
- [4] G. Baym, C. Pethick, and P. Sutherland. The ground state of matter at high densities : equation of state and stellar models. *Astrophysical Journal*, 170 :299–317, 1971.
- [5] F. X. Timmes and D. Arnett. The accuracy, consistency, and speed of five equations of state for stellar hydrodynamics. *Astrophysical Journal Supplement Series*, 125 :277–294, 1999.
- [6] J. Giorla, J. Bastian, C. Bayer, B. Canaud, M. Casanova, F. Chaland, C. Cherfils, C. Clique, E. Dattolo, P. Fremerye, D. Galmiche, F. Garaude, P. Gauthier, S. Laffite, N. Lecler, S. Liberatore, P. Loiseau, G. Malinie, L. Masse, A. Masson, M. C. Monteil, F. Poggi, R. Quach, F. Renaud, Y. Saillard, P. Seytor, M. Vandenboomgaerde, J. Van der Vliet, and F. Wagon. Target design for ignition experiments on the laser mégajoule facility. *Plasma Phys. Control. Fusion*, 48(12B) :B75–B82, 2006.
- [7] T. Auguste, F. de Gaufridy de Dortan, T. Ceccotti, J. F. Hergott, O. Sublemontier, D. Descamps, and M. Schmidt. Numerical study of nanosecond laser interactions with micro-sized single droplets and sprays of xenon. *J. Appl. Phys.*, 101(4) :043302, 2007.
- [8] G. Loisel, P. Arnault, S. Bastiani-Ceccotti, T. Blenski, T. Caillaud, J. Fariaut, W. Fölsner, F. Gilleron, J.-C. Pain, M. Poirier, C. Reverdin, V. Silvert, F. Thais, S. Turck-Chièze, and B. Villette. Absorption spectroscopy of mid and neighboring z plasmas : Iron, nickel, copper and germanium. *High Energy Density Physics*, 5(3) :173–181, 2009.
- [9] B. Militzer and D. M. Ceperley. Path integral monte carlo simulation of the low-density hydrogen plasma. *Phys. Rev. E*, 63 :066404, 2001.
- [10] R. Car and M. Parinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55(22) :2471–2474, 1985.
- [11] J. Clérouin, E. L. Pollock, and G. Zerah. Thomas-fermi molecular dynamics. *Phys. Rev. A*, 46(8) :5130–5137, 1992.
- [12] André Kietzmann, Bastian Holst, Ronald Redmer, Michael P. Desjarlais, and Thomas R. Mattsson. Quantum molecular dynamics simulations for the nonmetal-to-metal transition in fluid helium. *Phys. Rev. Lett.*, 98(19) :190602, 2007.
- [13] S. Mazevet and G. Zerah. Ab initio simulations of the K-edge shift along the aluminum Hugoniot. *Phys. Rev. Lett.*, 101(15) :155001, 2008.
- [14] J. M. Caillol and D. Gilles. Monte carlo simulations of the yukawa one-component plasma. *J. Stat. Phys.*, 100(5/6) :933–947, 2000.

- [15] J.P. Hansen. Statistical Mechanics of Dense Ionized Matter. I. Equilibrium Properties of the Classical One-Component Plasma. Phys. Rev. A, 8(6) :3096–3109, 1973.
- [16] A. Bar-Shalom, J. Oreg, W. H. Goldstein, D. Shvarts, and A. Zigler. Super-transition-arrays : A model for the spectral analysis of hot, dense plasma. Phys. Rev. A, 40(6) :3183–3193, 1989.
- [17] R. P. Feynman, N. Metropolis, and E. Teller. Equation of state of elements based on the generalized Fermi-Thomas theory. Phys. Rev., 75(10) :1561–1573, 1949.
- [18] D. A. Liberman. Self-consistent field model for condensed matter. Phys. Rev. B, 20(12) :4981–4989, 1979.
- [19] R. M. More, K. H. Warren, D. A. Young, and G. B. Zimmerman. A new quotidian equation of state (QEOS) for hot dense matter. Phys. of Fluids, 31 :3059, 1988.
- [20] F. Perrot and M. W. C. Dharma-Wardana. Electrical resistivity of hot dense plasmas. Phys. Rev. A, 36(1) :238–246, 1987.
- [21] C. Blancard and G. Faussurier. Equation of state and transport coefficients for dense plasmas. Phys. Rev. E, 69 :016409, January 2004.
- [22] W. R. Johnson, C. Guet, and G. F. Bertsch. Optical properties of plasmas based on an average-atom model. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 99(1-3) :327–340, 2006.
- [23] M. Y. Kuchiev and W. R. Johnson. Low-frequency plasma conductivity in the average-atom approximation. Phys. Rev. E, 78 :026401, 2008.
- [24] F. Perrot. A new approximation for calculating free-free absorption in hot dense plasmas. Laser Part. Beams, 14 :731–748, 1996.
- [25] P. A. Martin and F. Rothen. Problèmes à N-corps et champs quantiques. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1990.
- [26] A. L. Fetter and J. D. Walecka. Quantum Theory of Many-Particle Systems. Dover Publication, Inc, 2003.
- [27] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. Mécanique quantique. 1986.
- [28] D. I. Blokhintsev. Mécanique quantique et applications à l'étude de la structure de la matière. Masson et Cie, 1967.
- [29] R. G. Newton. Scattering Theory of Waves and Particles. Springer-Verlag, 1982.
- [30] J. Friedel. Déphasages. Cours de Troisième Cycle de Physique des Solides, 1967.
- [31] L. I. Schiff. Quantum Mechanics. Mc Graw - Hill, 1968.
- [32] W. R. Johnson. Atomic Structure Theory : Lectures on Atomic Physics. Springer, 2007.
- [33] W. Pauli. Diracs wellengleichung des elektrons und geometrische optik. Helvetica Physica Acta, 5 :179–199, 1932.
- [34] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136(3B) :B864–B871, 1964.
- [35] W. Kohn, L. J. Sham, et al. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140(4A) :A1133–A1138, 1965.
- [36] N. D. Mermin. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 137(5A) :A1441–A1443, 1965.
- [37] S. Lundqvist and N. H. March. Theory of the Inhomogeneous Electron Gas. Springer, 1983.

- [38] R. G. Parr and W. Yang. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press, 1989.
- [39] A. K. Rajagopal. Inhomogeneous relativistic electron gas. J. Phys. C : Solid State Physics, 11 :L943, 1978.
- [40] A. H. MacDonald and S. H. Vosko. A relativistic density functional formalism. J. Phys. C : Solid State Physics, 12 :2977, 1979.
- [41] A. I. Akhiezer and V. B. Berestetskii. Quantum Electrodynamics. Interscience Publishers, 1965.
- [42] J. D. Bjorken and S. D. Drell. Relativistic Quantum Fields. Mc Graw - Hill, 1965.
- [43] J. E. Mayer and M. G. Mayer. Statistical Mechanics. Wiley Interscience, 1977.
- [44] B. U. Felderhof, G. W. Ford, and E. G. D. Cohen. Cluster expansion for the dielectric constant of a polarizable suspension. J. Stat. Phys., 28(1) :135–164, 1982.
- [45] J. C. Slater and H. M. Krutter. The Thomas-Fermi method for metals. Phys. Rev., 47 :559–568, 1935.
- [46] P. A. M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. Proc. Cambridge Phil. Soc., 26, 1930.
- [47] J. F. Barnes. Statistical atom theory and the equation of state of solids. Phys. Rev., 153(1) :269–275, 1967.
- [48] The sesame database. Technical Report LA-UR-94-1451, Los Alamos National Laboratory, 1994.
- [49] J. J. Gilvarry. Relativistic thomas-fermi atom model. Phys. Rev., 95(1) :71–72, 1954.
- [50] B. K. Shivamoggi. Relativistic thomas-fermi formulations with thermal effects for an atom within and without a very strong magnetic field. Phys. Rev. A, 51(1) :185–190, 1995.
- [51] P. Gombás. Encyclopedia of Physics. Springer, 1956.
- [52] B. F. Rozsnyai. Relativistic Hartree-Fock-Slater Calculations for Arbitrary Temperature and Matter Density. Phys. Rev. A, 5(3) :1137–1149, 1972.
- [53] B. Wilson, V. Sonnad, P. Sterne, and W. Isaacs. PURGATORIO - a new implementation of the INFERNO algorithm. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 99 :658–679, 2006.
- [54] J. Arponen, P. Hautojärvi, R. Nieminen, and E. Pajanne. Charge density and positron annihilation at lattice defects in aluminium. J. Phys. F : Metal Physics, 3(6) :2092–2108, 1973.
- [55] P. Jena and K. S. Singwi. Electronic structure of hydrogen in simple metals. Phys. Rev. B, 17(9) :3518–3524, 1978.
- [56] M. J. Stott and E. Zaremba. Quasiatoms : An approach to atoms in nonuniform electronic systems. Phys. Rev. B, 22(4) :1564–1583, 1980.
- [57] F. Perrot. Temperature-dependent nonlinear screening of a proton in an electron gas. Phys. Rev. A, 25(1) :489–495, 1982.
- [58] F. Perrot. Temperature-dependent screening of neon in an electron gas. application to pair-potential calculations. Phys. Rev. A, 26(2) :1035–1041, 1982.
- [59] F. Perrot. Recherche d'un modèle de structure électronique des plasmas applicable aux calculs d'opacité et d'équation d'état. Technical report, Commissariat à l'Énergie Atomique.



- [60] A. Bar-Shalom, J. Oreg, and M. Klapisch. Eosta - an improved eos quantum mechanical model in the sta opacity code. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 99(1-3) :35–54, 2006.
- [61] A. Bar-Shalom, J. Oreg, and M. Klapisch. Erratum to eosta - an improved eos quantum mechanical model in the sta opacity code [jqsrt 99 (1-3) (2005) 35-54]. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 107(1) :193–193, 2007.
- [62] A. Barshalom and J. Oreg. Recent progress in the EOSTA model. High Energy Density Physics, 3(1-2) :12–19, 2007.
- [63] A. Barshalom and J. Oreg. The relativistic virial theorem in plasma EOS calculations. High Energy Density Physics, 2009.
- [64] T. Blenski and B. Cichocki. Variational approach to the average-atom-in-jellium and superconfigurations-in-jellium models with all electrons treated quantum-mechanically. High Energy Density Physics, 3 :34–47, May 2007.
- [65] T. Blenski and B. Cichocki. Variational theory of average-atom and superconfigurations in quantum plasmas. Phys. Rev. E, 75 :056402, 2007.
- [66] R. Piron, T. Blenski, and B. Cichocki. Variational average-atom in quantum plasmas (vaaqp) - first numerical results. J. Phys. A : Math. Theor., 42 :214059, 2009.
- [67] R. Piron, T. Blenski, and B. Cichocki. Variational average-atom in quantum plasmas (vaaqp) - a check of thermodynamic consistency. High Energy Density Physics, 2009.
- [68] D. Gilles, F. Lambert, J. Cl erouin, and G. Salin. Yukawa monte carlo and orbital free molecular dynamics approaches for the equation of state and structural properties of hot dense matter. High Energy Density Physics, 3(1-2) :95–98, 2007.
- [69] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. Mechanics. Pergamon Press, 1959.
- [70] M. Levy and J. P. Perdew. Hellmann-feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functionals. shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms. Phys. Rev. A, 32(4) :2010–2021, 1985.
- [71] F. G. Cruz, K.-C. Lam, and K. Burke. Exchange-correlation energy density from virial theorem. J. Phys. Chem. A, 102 :4911–4917, 1998.
- [72] A. P. Gaiduk and V. N. Staroverov. Virial exchange energies from model exact-exchange potentials. J. Chem. Phys., 128 :204101, 2008.
- [73] F. C. Khanna and H. R. Glyde. Dynamic susceptibility of fermi liquids at finite temperature. Can. J. Phys., 54 :648–654, 1976.
- [74] J. G. Kim and E. K. Lee. Free electron dynamic response function : effects of temperature. Phys. Lett. A, 245 :139–145, 1998.
- [75] J. G. Kim, Y.-H. S. Choi, E. K. Lee, and S. Lee. Temperature-dependent free-electron susceptibility for one, two, and three dimensions. Phys. Rev. B, 59(5) :3661–3670, 1999.
- [76] C. Gouedard and C. Deutsch. Dense electron-gas response at any degeneracy. J. Math. Phys., 19 :32–38, 1978.
- [77] M. J. Lighthill. Introduction to Fourier analysis and generalised functions. Cambridge university press edition, 1958.
- [78] A. Isihara. Electron correlations and an impurity effect in metals at low temperatures. Physica, 71 :83–90, 1974.
- [79] A. Blandin and J. Friedel. Effets quadrupolaires dans la r esonance magn etique nucl eaire des alliages dilu es. Le Journal de Physique et le Radium, 21 :689–695, 1960.

- [80] L. C. R. Alfred and D. O. Van Ostenburg. Preasymptotic form of impurity screening in a metal. Phys. Lett., 26A(1) :27–28, 1967.
- [81] P. Léonard. Ecran selfconsistant d'une impureté dans un métal normal : Application au cas de l'alliage dilué almg. J. Phys. F : Metal Physics, 4 :513–524, 1974.
- [82] L. F. Shampine and M. K. Gordon. Computer Solution of Ordinary Differential Equations (The Initial Value Problem). W. H. Freeman and Company, 1975.
- [83] E. A. Coddington and N. Levinson. Theory of Ordinary Differential Equations. Mc Graw - Hill, 1955.
- [84] V. Bargmann. On the number of bound states in a central field of force. Proc. Nat. Acad. Sci., 38 :961–966, 1952.
- [85] Zhong-Qi Ma. The levinson theorem. J. Phys. A : Mathematical and General, 39 :R625–R659, 2006.
- [86] S. Cohen. Relativistic self-consistent solutions for atoms of large atomic number. Phys. Rev., 118(2) :489–494, 1960.
- [87] I. P. Grant. Relativistic calculation of atomic structures. Adv. Phys., 19 :747–808, 1970.
- [88] J. P. Desclaux, D. F. Mayers, and F. O'Brien. Relativistic atomic wave functions. J. Phys. B : Atom. Molec. Phys., 4 :631–642, 1971.
- [89] T. Blenski and J. Ligou. An improved shooting method for one-dimensional schrödinger equation. Comput. Phys. Commun., 50 :303–311, 1988.
- [90] A. F. Nikiforov, V. G. Novikov, and V. B. Uvarov. Quantum-Statistical Models of Hot Dense Matter. Birkhauser, 2005.
- [91] D. F. Mayers and D. M. Turner. The evaluation of relativistic oscillatory wavefunctions on a logarithmic grid. J. Comput. Phys., 55 :397–407, 1984.
- [92] M. Goldstein and R. M. Thaler. Bessel functions for large arguments. Mathematical Tables and Other Aids to Computation, 12 :18–26, 1958.
- [93] A. Bar-Shalom, M. Klapisch, and J. Oreg. Phase-amplitude algorithms for atomic continuum orbitals and radial integrals. Comput. Phys. Commun., 93 :21–32, 1996.
- [94] B. Wilson, V. Sonnad, P. Sterne, and W. Isaacs. Improvements in the phase-amplitude method for calculating free-free gaunt factors and spherical bessel function of high angular momentum. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 81 :499–512, 2003.
- [95] R. Latter. Temperature behavior of the Thomas-Fermi statistical model for atoms. Phys. Rev., 99(6) :1854–1870, 1955.
- [96] M. Manninen, R. Nieminen, P. Hautojärvi, and J. Arponen. Electrons and positrons in metal vacancies. Phys. Rev. B, 12(10) :4012–4022, 1975.
- [97] R. M. Nieminen. Interaction between metallic surfaces. J. Phys. F : Metal Physics, 7(3) :375–384, 1977.
- [98] G. P. Kerker. Efficient iteration scheme for self-consistent pseudopotential calculations. Phys. Rev. B, 23(6) :3082–3084, 1981.
- [99] G. W. Pratt. Wave functions and energy levels for cu+ as found by the slater approximation to the hartree-fock equations. Phys. Rev., 88(6) :1217–1224, 1952.
- [100] L. Hedin and B. I. Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potentials. J. Phys. C : Solid State Physics, 4 :2064–2083, 1971.

- [101] F. Perrot. Gradient correction to the statistical electronic free energy at nonzero temperatures : Application to equation-of-state calculations. Phys. Rev. A, 20 :586–594, 1979.
- [102] H. Iyetomi and S. Ichimaru. Free energies of electron-screened ion plasmas in the hypernetted-chain approximation. Phys. Rev. A, 34(1) :433–439, 1986.
- [103] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. Solid State Physics. Harcourt College Publishers, 1976.
- [104] A. Höll, Th. Bornath, L. Cao, T. Döppner, S. Düsterer, E. Förster, C. Fortmann, S.H. Glenzer, G. Gregori, T. Laarmann, K.-H. Meiwes-Broer, A. Przystawik, P. Radcliffe, R. Redmer, H. Reinholz, G. Röpke, R. Thiele, J. Tiggesbäumker, S. Toleikis, N.X. Truong, T. Tschentscher, I. Uschmann, and U. Zastra. Thomson scattering from near-solid density plasmas using soft x-ray free electron lasers. High Energy Density Physics, 3(1-2) :120–130, 2007.
- [105] R. G. Greene, H. Luo, and A. L. Ruoff. Al as a simple solid : High pressure study to 220 gpa (2.2 mbar). Phys. Rev. Lett., 73(15) :2075–2078, 1994.
- [106] P. Renaudin, C. Blancard, J. Clérouin, G. Faussurier, P. Noiret, and V. Recoules. Aluminum equation-of-state data in the warm dense matter regime. Phys. Rev. Lett., 91(7) :075002, 2003.
- [107] P. Renaudin, V. Recoules, P. Noiret, and J. Clérouin. Electronic structure and equation of state data of warm dense gold. Phys. Rev. E, 73 :056403, 2006.
- [108] V. N. Korobenko, A. D. Rakhel, A. I. Savvatimski, and V. E. Fortov. Measurement of the electrical resistivity of hot aluminum passing from the liquid to gaseous state at supercritical pressure. Phys. Rev. B, 71 :014208, 2005.
- [109] V. N. Korobenko and A. D. Rakhel. Electrical resistivity and equation of state measurements on hot expanded aluminum in the metal-nonmetal transition range. Phys. Rev. B, 75 :064208, 2007.
- [110] S. P. Marsh, editor. LASL Shock Hugoniot Data. Univ. California Press, Berkeley, 1980.
- [111] M. Yokoo, N. Kawai, K. G. Nakamura, and K. Kondo. Hugoniot measurement by hyper-velocity impact at velocities up to 9 km/s using a two-stage light-gas gun under optimized shot conditions. International Journal of Impact Engineering, 35 :1878–1883, 2008.
- [112] I. C. Skidmore and E. Morris. Thermodynamics of Nuclear Materials, chapter Experimental equation-of-state data for uranium and its interpretation in the critical region, pages 173–216. Vienna : IAEA, 1962.
- [113] M. D. Knudson, R. W. Lemke, D. B. Hayes, C. A. Hall, C. Deeney, and J. R. Asay. Near-absolute hugoniot measurements in aluminum to 500 gpa using a magnetically accelerated flyer plate technique. J. Appl. Phys., 94 :4420–4431, 2003.
- [114] A. Ng, D. Parfeniuk, and L. DaSilva. Hugoniot measurements for laser-generated shock waves in aluminum. Phys. Rev. Lett., 54 :2604–2607, 1985.
- [115] R. F. Trunin, M. A. Podurets, G. V. Simakov, L. V. Popov, and A. G. Sevast’yanov. New data on aluminum, plexiglas and quartz compression obtained in strong shock wave of underground nuclear explosion. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 108(3) :851–861, 1995.
- [116] A. V. Bushman, I. V. Lomonosov, K. V. Khishchenko, V. P. Kopyshchev, E. A. Kuzmenkov, V. E. Kogan, P. R. Levashov, and I. N. Lomov. Ihd shock wave database – [http ://www.ihed.ras.ru/rusbank/](http://www.ihed.ras.ru/rusbank/).

- [117] S. B. Segletes. Thermodynamic relations along the principal Hugoniot. Shock Waves, 8 :361–366, 1998.
- [118] Ya. B. Zel'dovich and Yu. P. Raizer. Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena. Academic Press, 1968.
- [119] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. Fluid Mechanics. Pergamon Press, 1959.
- [120] C. Bayer and D. Juraszek. Physique des plasmas thermonucléaires : la fusion par confinement inertiel. Technical Report CEA-R-5988, Commissariat à l'Énergie Atomique, 2001.
- [121] Ioneos : A fast, analytic, ion equation-of-state routine. Technical Report LA-7313-MS, Los Alamos Scientific Laboratory, 1978.
- [122] A. F. Nikiforov, V. G. Novikov, and V. B. Uvarov. Application of the quasiclassical approximation to a modified Hartree-Fock-Slater model. Teplofiz. Vys. Temp., 25(1) :12–21, 1987.
- [123] D. C. Swift. Equations of state and shock Hugoniots for interpreting shock/recovery experiments on porous metal/carbon mixtures. Technical Report LA-UR-04-7244, Los Alamos National Laboratory, 2004.
- [124] F. N. Fritsch and R. E. Carlson. Monotone piecewise cubic interpolation. SIAM J. Numer. Anal., 17(2) :238–246, 1980.
- [125] R. E. Carlson and F. N. Fritsch. Monotone piecewise bicubic interpolation. SIAM J. Numer. Anal., 22(2) :386–400, 1985.
- [126] R. E. Carlson and F. N. Fritsch. An algorithm for monotone piecewise bicubic interpolation. SIAM J. Numer. Anal., 26(1) :230–238, 1989.
- [127] R. E. Carlson and F. N. Fritsch. A bivariate interpolation algorithm for data that are monotone in one variable. SIAM J. Sci. Stat. Comput., 12(4) :859–866, 1991.
- [128] F.D. Swesty. Thermodynamically consistent interpolation for equation of state tables. J. Comput. Phys., 127(1) :118–127, 1996.
- [129] L. V. Al'tshuler, S. B. Kormer, A. A. Bakanova, and R. F. Trunin. Equations of state for aluminum, copper and lead in the high pressure region. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 38 :790–798, 1960.
- [130] L. V. Al'tshuler, S. B. Kormer, M. I. Brazhnik, L. A. Vladimirov, M. P. Speranskaya, and A. I. Funtikov. The isentropic compressibility of aluminum, copper, lead at high pressures. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 38 :1061–1073, 1960.
- [131] L. V. Al'tshuler and A. P. Petrunin. Rentgenographic investigation of compressibility of light substances under obstacle impact of shock waves. Zh. Tekhn. Fiz., 31(6) :717–725, 1961.
- [132] S. B. Kormer and A. I. Funtikov. Dynamical compression of porous metals and the equation of state with variable specific heat at high temperatures. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 42 :686–701, 1962.
- [133] W. H. Isbell, F. H. Shipman, and A. H. Jones. Hugoniot equation of state measurements for eleven materials to five megabars. Technical Report MSL-68-13 (Math. Sci. Lab.), General Motors Corp., 1968.
- [134] R. G. McQueen, S. P. Marsh, J. W. Taylor, J. N. Fritz, and W. J. Carter. High Velocity Impact Phenomena, chapter The equation of state of solids from shock wave studies., pages 293–417, 515–568. New-York : Academic Press, 1970.

- [135] L. V. Al'tshuler and B. S. Chekin. Metrology of high pulsed pressures. In Proceed. of 1st All-Union Pulsed Pressures Symposium, volume 1, pages 5–22, 1974.
- [136] A. A. Bakanova, I. P. Dudoladov, and Yu. N. Sutulov. Shock compressibility of porous tungsten, molybdenum, copper, and aluminum in low pressure range. Zh. Prikl. Mekh. Tekhn. Fiz., 2 :117–122, 1974.
- [137] L. V. Al'tshuler, N. N. Kalitkin, L. V. Kuz'mina, and B. S. Chekin. Shock adiabats for ultrahigh pressures. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 72(1) :317–325, 1977.
- [138] M. van Thiel, J. Shaner, and E. Salinas, editors. Compendium of shock wave data. Lawrence Livermore Laboratory Report UCRL-50108. Lawrence Livermore National Laboratory, 1977.
- [139] L. V. Al'tshuler, A. A. Bakanova, I. P. Dudoladov, E. A. Dynin, R. F. Trunin, and B. S. Chekin. Shock adiabats for metals. new data, statistical analysis and general regularities. Zh. Prikl. Mekh. Tekhn. Fiz., 2 :3–34, 1981.
- [140] L. P. Volkov, N. P. Voloshin, A. S. Vladimirov, V. N. Nogin, and V. A. Simonenko. Shock compressibility of aluminum at pressure 10 mbar. Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz., 31 :623–627, 1981.
- [141] A. C. Mitchell and W. J. Nellis. Shock compression of aluminum, copper and tantalum. J. Appl. Phys., 52 :3363–3374, 1981.
- [142] C. E. Ragan. Shock compression measurements at 1 to 7 tpa. Phys. Rev. Ser. A, 25 :3360–3375, 1982.
- [143] A. S. Vladimirov, N. P. Voloshin, V. N. Nogin, A. V. Petrovtsev, and V. A. Simonenko. Shock compressibility of aluminum at  $p \geq 1$  gbar. Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz., 39(2) :69–72, 1984.
- [144] C. E. Ragan. Shock-wave experiment at threefold compression. Phys. Rev. Ser. A, 29 :1391–1402, 1984.
- [145] V. A. Simonenko, N. P. Voloshin, A. S. Vladimirov, A. P. Nagibin, V. P. Nogin, V. A. Popov, V. A. Sal'nikov, and Yu. A. Shoidin. Absolute measurements of shock compressibility of aluminum at pressures  $p \geq 1$  tpa. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 88 :1452–1459, 1985.
- [146] R. F. Trunin. Compressibility of various substances at high shock pressures. Izv. Akad. Nauk SSSR. Fiz. Zemli, 2 :26–43, 1986.
- [147] E. N. Avrorin, B. K. Vodolaga, N. P. Voloshin, V. F. Kuropatenko, G. V. Kovalenko, V. A. Simonenko, and B. T. Chernodolyuk. Experimental investigation of shell effects on the shock adiabats of aluminum and lead. Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz., 43(5) :241–244, 1986.
- [148] B. L. Glushak, A. P. Zharkov, M. V. Zhernokletov, V. Ya. Ternovoi, A. S. Filimonov, and V. E. Fortov. Experimental investigation of the thermodynamics of dense plasmas formed from metals at high energy concentrations. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 96 :1301–1318, 1989.
- [149] M. A. Podurets, G. V. Simakov, and R. F. Trunin. Transition of stishovite to a denser phase. Izv. Akad. Nauk SSSR. Fiz. Zemli, 4 :30–37, 1990.
- [150] M. A. Podurets, V. M. Ktitorov, R. F. Trunin, L. V. Popov, A. Ya. Matveev, B. V. Pechenkin, and A. G. Sevast'yanov. Shock wave compression of aluminum at pressures of 1,7 tpa. Teplofiz. Vys. Temp., 32(6) :952–955, 1994.

- [151] R. F. Trunin, N. V. Panov, and A. B. Medvedev. Compressibilities of iron, aluminum, molybdenum, titanium and tantalum at shock pressures of 1-2.5 tpa. Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz., 62(7) :572–575, 1995.
- [152] R. F. Trunin, N. V. Panov, and A. B. Medvedev. Shock compressibilities of iron, aluminum and tantalum at terapascal pressures. Chem.phis., 14 :97–99, 1995.
- [153] R. F. Trunin, L. F. Gudarenko, M. V. Zhernokletov, and G. V. Simakov. Experimental data on shock compressibility and adiabatic expansion of condensed substances. RFNC, 2001.
- [154] J. M. Walsh, M. H. Rice, R. G. McQueen, and F. L. Yarger. Shock-wave compressions of twenty-seven metals equations of state of metals. Phys. Rev., 108 :196–216, 1957.
- [155] L. V. Al'tshuler, K. K. Krupnikov, B. N. Ledenev, V. I. Zhuchikhin, and M. I. Brazhnik. Dynamical compressibility and equation of state for iron under high pressure. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 34 :874–885, 1958.
- [156] L. V. Al'tshuler, A. A. Bakanova, and R. F. Trunin. Shock adiabats and zero isotherms of seven metals at high pressures. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 42 :91–104, 1962.
- [157] K. K. Krupnikov, A. A. Bakanova, M. I. Brazhnik, and R. F. Trunin. Investigation of shock compressibility of titanium, molybdenum, tantalum and iron. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 148 :1302–1305, 1963.
- [158] A. S. Balchan and G. R. Cowan. Shock compression of two iron–silicon alloys to 2.7 megabars. J. Geophys. Res., 71(14) :3577–3588, 1966.
- [159] L. V. Al'tshuler, B. N. Moiseev, L. V. Popov, G. V. Simakov, and R. F. Trunin. Relative compressibility of iron and lead at pressures of 31 to 34 mbar. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 54 :785–789, 1968.
- [160] R. F. Trunin, M. A. Podurets, G. V. Simakov, L. V. Popov, and B. N. Moiseev. Experimental verification of the thomas-fermi model for metals under high pressure. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 62(3) :1043–1048, 1972.
- [161] R. F. Trunin, G. V. Simakov, Yu. N. Sutulov, A. B. Medvedev, B. D. Rogozkin, and Yu. E. Fedorov. Compression of porous metals in shock waves. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 96(9) :1024–1038, 1989.
- [162] R. F. Trunin, A. B. Medvedev, A. I. Funtikov, M. A. Podurets, G. V. Simakov, and A. G. Sevast'yanov. Shock compression of porous iron, copper, and tungsten and their equation of state in terapascal pressure range. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 95 :631–641, 1989.
- [163] S. C. Schmidt, R. D. Dick, and D. G. Tasker, editors. Shock Compression of Condensed Matter. North Holland, 1992.
- [164] R. F. Trunin, M. A. Podurets, L. V. Popov, V. N. Zubarev, A. A. Bakanova, V. M. Ktitorov, A. G. Sevast'yanov, G. V. Simakov, and I. P. Dudoladov. Measurement of the iron compressibility at pressures of 5.5 tpa. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 102(9) :1433–1438, 1992.
- [165] R. F. Trunin, M. A. Podurets, B. N. Moiseev, G. V. Simakov, and A. G. Sevast'yanov. Determination of the shock compressibility of iron at pressures up to 10 tpa (100 mbar). Zh. Eksp. Teor. Fiz., 103(6) :2189–2195, 1993.
- [166] R. F. Trunin. Shock compressibility of condensed matters in strong shock waves caused by underground nuclear explosions. Usp. Fiz. Nauk, 164(11) :1215–1237, 1994.
- [167] L. V. Al'tshuler, R. F. Trunin, K. K. Krupnikov, and N. V. Panov. Explosive laboratory devices for shock wave compression studies. Usp. Fiz. Nauk, 164(5) :575–581, 1996.

- [168] V. K. Gryaznov, V. E. Fortov, M. V. Zhernokletov, G. V. Simakov, R. F. Trunin, L. I. Trusov, and I. L. Iosilevski. Shock compression and thermodynamics of highly nonideal metallic plasma. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 114 :1242–1265, 1998.
- [169] J. M. Brown, J. N. Fritz, and R. S. Hixson. Hugoniot data for iron. J. Appl. Phys., 88(9) :5496–5498, 2000.
- [170] L. V. Al'tshuler, K. K. Krupnikov, and M. I. Brazhnik. Dynamical compressibility of metals under pressure from 400000 to 4 million atmospheres. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 34 :886–893, 1958.
- [171] R. G. McQueen and S. P. Marsh. Equation of state for nineteen metallic elements. J. Appl. Phys., 31 :1253–1269, 1960.
- [172] R. R. Boade. Compression of porous copper by shock waves. J. Appl. Phys., 39 :5693–5702, 1968.
- [173] R. F. Trunin, M. A. Podurets, B. N. Moiseev, G. V. Simakov, and L. V. Popov. Relative compressibility of copper, cadmium and lead at high pressures. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 56 :1172–1174, 1969.
- [174] Yu. L. Alekseev, B. P. Ratnikov, and A. P. Rybakov. Shock adiabats of porous metals. Zh. Prikl. Mekh. Tekhn. Fiz., 2 :101–106, 1971.
- [175] V. N. Zubarev, M. A. Podurets, L. V. Popov, G. V. Simakov, and R. F. Trunin. Shock compressibility and equation of state for copper in high pressure region. In Detonation, pages 61–65. Departm. Inst. of Chem. Phys. USSR Acad. Sci., Chernogolovka, 1978.
- [176] L. V. Al'tshuler, A. V. Bushman, M. V. Zhernokletov, V. N. Zubarev, A. A. Leont'ev, and V. E. Fortov. Unload isentropes and equation of state of metals at high energy densities. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 78 :741–760, 1980.
- [177] M. V. Zhernokletov, V. N. Zubarev, and Yu. N. Sutulov. Adiabats of porous samples and expansion isentropes of copper. Zh. Prikl. Mekh. Tekhn. Fiz., 1 :119–123, 1984.
- [178] A. C. Mitchell, W. J. Nellis, J. A. Moriarty, R. A. Heinle, N. C. Holmes, R. E. Tipton, and G. W. Repp. Equation of state of al, cu, mo, and pb at shock pressures up to 2.4 tpa (24 mbar). J. Appl. Phys., 69 :2981–2986, 1991.
- [179] R. F. Trunin, L. A. Il'kaeva, M. A. Podurets, L. V. Popov, B. V. Pechenkin, L. V. Prokhorov, A. G. Sevast'yanov, and V. V. Khrustalev. Measurement of shock compressibility of iron, copper, lead and titanium at pressures of 20 tpa. Teplotiz. Vys. Temp., 32(5) :692–695, 1994.
- [180] Yu. N. Zhugin, K. K. Krupnikov, N. A. Ovechkin, E. V. Abashkin, M. M. Gorshkov, V. T. Zaikin, and V. M. Slobodenyukov. Some peculiarities of dynamic compressibility of quartz. Fiz. Zemli, 10 :16–22, 1994.
- [181] R. F. Trunin and N. V. Panov. Shock compression of porous copper at mbar pressure. Teplotiz. Vys. Temp., 38(5) :754–758, 2000.
- [182] R. Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. J. Phys. Soc. Jpn., 12(6) :570–586, 1957.
- [183] D. A. Greenwood. The boltzmann equation in the theory of electrical conduction in metals. Proc. Phys. Soc., 71 :585—596, 1958.
- [184] J. C. Slater. The virial and molecular structure. J. Chem. Phys., 1 :687, 1933.
- [185] N. H. March. The Virial Theorem for Dirac's Equation. Phys. Rev., 92(2) :481–482, 1953.

- [186] B. Noumeroff. Méthode nouvelle de la détermination des orbites et le calcul des éphémérides en tenant compte des perturbations. Publications de l'Observatoire Astrophysique Central de Russie, 2 :188–288, 1923.







**Résumé :**

Le calcul des propriétés radiatives des plasmas denses fait en général appel au concept d'atome dans un plasma. Parmi les modèles qui définissent un tel concept, les modèles d'atome moyen représentent souvent un point de départ indispensable avant des approches statistiques plus sophistiquées. En outre, ils permettent de calculer les propriétés thermodynamiques ainsi que certains coefficients de transport.

Depuis l'application du modèle quasiclassique de Thomas-Fermi aux plasmas denses par Feynman, Metropolis et Teller, toutes ses généralisations quantiques ont conduit à des modèles qui présentent des inconsistances thermodynamiques.

Ce travail porte sur un modèle variationnel d'atome moyen pour la description des plasmas denses. Contrairement aux autres modèles, ce dernier donne, par construction, accès à l'équilibre thermodynamique et vérifie le théorème du viriel. Afin de résoudre les équations de ce modèle, un code nommé VAAQP (Variational Average-Atom in Quantum Plasmas) a été réalisé. Il permet notamment le calcul de l'équation d'état des plasmas denses.

Après un état de l'art des modèles d'atome moyen, le formalisme du modèle variationnel est décrit dans ses versions Thomas-Fermi, quantique non-relativiste et quantique relativiste. La validité du théorème du viriel pour ce modèle est démontrée et l'inconsistance thermodynamique des autres modèles est expliquée. Les méthodes numériques qui sont appliquées dans VAAQP sont ensuite exposées. Enfin, les résultats obtenus avec le modèle variationnel, concernant les équations d'état, sont commentés et comparés aux résultats d'autres modèles, dont le modèle INFERNO, ainsi qu'à des résultats d'expériences sur les adiabatiques d'Hugoniot.

**Mots-clefs :** plasmas denses, matière à haute densité d'énergie, modèles d'atome moyen, physique atomique, équation d'état, plasmas fortement couplés

**Abstract:**

Calculations of the radiative properties of dense plasmas are usually based on the concept of an atom in a plasma. Such a concept is often used in average-atom models which constitute a good starting point for more sophisticated statistical approaches. Average-atom models are also directly useful in the calculation of the equation of state and of some transport coefficients.

Since Feynman, Metropolis and Teller application of the Thomas-Fermi model to dense plasmas, all attempts to construct a quantum extension of the model have led to some thermodynamic inconsistencies.

This work concerns a variational average-atom model of dense plasmas. Contrary to other models, this one gives access to the thermodynamic equilibrium and respects the virial theorem. In order to resolve the model's equations, a numerical code called VAAQP (Variational Average-Atom in Quantum Plasmas) was written. In particular, it allows us to calculate the equation of state.

After a description of other models, we outline the variational model formalism in the framework of the Thomas-Fermi theory, of the non-relativistic quantum mechanics, and of the relativistic quantum mechanics. It is then shown that the variational model fulfills the virial theorem and the thermodynamic inconsistencies of the other models are explained. The numerical methods which constitute the basis of the VAAQP code are described. Applications of the variational model to equation of state computations are presented and compared to results from other models, such as INFERNO. Comparisons to experiments on the Hugoniot shock adiabats are also shown.

**Keywords:** dense plasmas, high energy density physics, average-atom models, atomic physics, equation of state, strongly coupled plasmas