



MASTER SCIENCE DE LA MATIÈRE
École Normale Supérieure de Lyon
Université Claude Bernard Lyon I

Stage 2019–2020
Timothée Audinet
M1 Chimie

Étude de la fonction spectrale par développement de la fonction de Green à trois particules

Résumé : *Une des multiples façons d'étudier la structure électronique des solides passe par les outils de la spectroscopie. Nous allons ici nous intéresser en particulier au processus de photoémission inverse et directe. Par une approche théorique, nous allons tenter de tracer le spectre de photoémission d'une molécule à l'aide d'une méthode auto-cohérente. Pour cela, l'étude des fonctions de Green à plusieurs particules est nécessaire.*

Mots clés : *Fonction spectrale, Fonctions de Green à plusieurs corps, Chimie quantique, Self-energy, Méthodes auto-cohérentes*

Stage encadré par :

Arjan Berger

arjan.berger@irsamc.ups.tlse.fr

Laboratoire de Chimie et Physique Quantique
Groupe Méthodes et Outils de la chimie quantique

118 route de Narbonne
31062 Toulouse, France

<http://www.lcpq.ups-tlse.fr>



Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques



Mai-Juillet 2020

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Thierry Leininger d'avoir accepté ma demande de stage au Laboratoire de Chimie et Physique Quantique de Toulouse.

Un très grand merci à Arjan Berger de m'avoir encadré pendant ces trois mois. Merci beaucoup d'avoir été réactif et présent pour des appels à distance de façon très régulière. Merci de vos conseils et de votre invitation pour venir à Toulouse ce qui m'a permis de vous rencontrer enfin en personne et de visiter la laboratoire. Merci aussi à Titou qui a beaucoup participé à ces trois jours. Merci à Mme Joly que je n'ai pas pu saluer mais qui s'est occupée de mon séjour à Toulouse.

Plus particulièrement je remercie Manon d'avoir été là pendant le stage et d'avoir su m'aider et me remettre au travail quand j'essayais de m'en distraire en ce temps si particulier qu'était le confinement. Merci à Antoine pour son aide puisque, travaillant sur des sujets proches, nous avons pu échanger pendant le stage et cela a été particulièrement précieux dans le cadre du télétravail. Enfin, je souhaite remercier mes amis ainsi que ma famille pour m'avoir aidé dans ce projet par leur soutien au quotidien.

Table des matières

Introduction	1
1 Fondements théoriques : Les fonctions de Green	2
1.1 La fonction de Green à une particule	2
1.2 Lien avec la fonction spectrale	3
1.3 L'équation de Dyson	5
1.4 Application à la fonction de Green à une particule	6
2 Calcul de la fonction de Green exacte : le modèle de Hubbard	8
2.1 Présentation du modèle et résolution de l'équation de Schrödinger	8
2.2 Calculer la fonction de Green exacte	10
3 La fonction de Green à trois particules	12
3.1 Extraire l'information désirée	12
3.2 Obtenir la représentation de Lehmann	14
3.3 Développement sur le modèle de Hubbard	14
3.4 Calcul de la fonction de Green sans interactions	18
Conclusion et perspectives	20
A Calcul pour obtenir la représentation de Lehmann pour G_1	22
B Diagonalisation de la matrice de la fonction de Green à une particule sur le modèle de Hubbard à un électron	23
C Développement de la fonction de Green à trois particules sur le modèle de Hubbard à un électron	24
D Calcul de $G_3^{I,0}$ par produit de fonction de Green à une particule	26
E Développement de $G_3^{I,0}$ à partir de la représentation de Lehmann	29

Liste des abréviations et symboles

PES	Photoemission Spectroscopy
IPES	Inverse Photoemission Spectroscopy
G_n	Fonction de Green à n particules
Ψ^N	Fonction d'onde à N particules
ψ, ψ^\dagger	Opérateurs de créations et d'annihilations
G^0	Fonction de Green du système sans interactions
T	Opérateur d'ordre temporel
\mathcal{I}	Partie imaginaire

Avant-propos

Ce stage étant entièrement analytique et se voulant très calculatoire, seuls les calculs aux premiers ordres seront détaillés et expliqués dans le corps du texte. Pour les calculs plus longs, ils seront raccourcis et résumés à certaines étapes clés. Les calculs plus détaillés pourront être trouvés en Annexe afin de ne pas trop surcharger le manuscrit qui, même en ayant enlevé la majeure partie des calculs, est déjà assez calculatoire.

Introduction

La spectroscopie est l'étude de l'interaction entre la matière et les radiations. Ces dernières peuvent être de plusieurs sortes : lumière visible, rayons X, rayons Gamma, électrons... Cet outil permet d'obtenir énormément d'informations sur la matière qui compose l'échantillon étudié. Cela peut être des propriétés physiques directes de la matière (densité, indice optique, distance interatomique...) ou des propriétés physiques indirectes (énergie des différents niveaux d'excitations, énergie d'ionisation et affinité électronique...).

Pour cela on va perturber l'échantillon, dont on souhaite obtenir une information, puis étudier comment l'échantillon va réagir à cette perturbation. Cette étude va s'intéresser plus particulièrement au processus de photoémission directe (PES) et inverse (IPES). La photoémission directe correspond à l'irradiation du milieu par des photons d'énergie $h\nu$ afin d'exciter le système et d'observer l'émission d'un électron ainsi que la réaction du milieu. La Figure 1 présente une expérience de PES durant laquelle un électron est arraché au système. Suite à cette perte, les électrons restants vont sentir un effet de corrélation avec le "trou" qui vient d'être formé. On observe alors, par exemple, des excitations neutres dans le milieu.

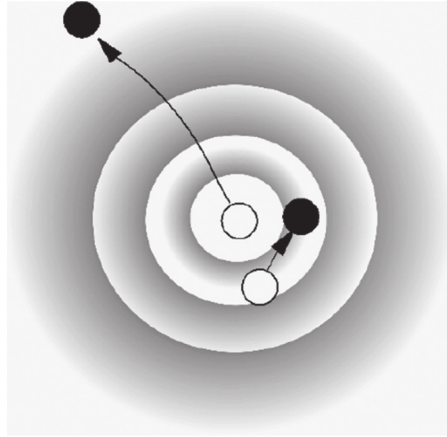


FIGURE 1 – Illustration de la photoémission directe avec la réaction du milieu qui va interagir avec le "trou" dû à l'émission de l'électron (Figure provenant de [3])

Dans notre étude nous allons essayer de simuler théoriquement ces expériences. L'étude des fonctions de Green à plusieurs particules va permettre de décrire théoriquement ces expériences et d'en extraire les *quasiparticules* (qui correspondent aux énergies d'ionisation et d'affinité électronique) et les *satellites* (qui correspondent aux énergies des différentes excitations possibles du système après la perte ou l'ajout d'un électron). Nous nous intéresserons principalement aux satellites qui correspondent à des excitations neutres du système : passage d'un électron d'une orbitale occupée vers une orbitale vacante de plus haute énergie. La description des satellites, aujourd'hui fournie par les méthodes utilisant la fonction de Green à une particule, permet difficilement d'utiliser une méthode auto-cohérente. Nous allons essayer de voir si la fonction de Green à trois particules va permettre de rendre la résolution de ce problème de façon facilement autocohérente.

Pour cela, nous allons mettre en relation les fonctions de Green avec la fonction spectrale de notre échantillon. La fonction spectrale est définie par :

$$A(\omega) = \sum_n C_n \delta(\omega - \epsilon_n) \quad (1)$$

avec ω la fréquence, ϵ_n les différentes énergies d'excitation et C_n leurs amplitudes. Cette fonction permet de tracer le spectre de photoémission direct et inverse. En effet, la fonction δ va donner des pics, d'amplitudes C_n , à chaque niveau d'excitation.

1 Fondements théoriques : Les fonctions de Green

La fonction de Green à n corps en physique des particules est définie comme [2] :

$$G_n(1, \dots, n; 1', \dots, n') = \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \langle \Psi_0^N | T \left[\psi_1 \dots \psi_n \psi_{n'}^\dagger \dots \psi_{1'}^\dagger \right] | \Psi_0^N \rangle \quad (2)$$

avec les notations :

- $j = (x_j, t_j)$ et $j' = (x_{j'}, t_{j'})$
- $x_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ l'espace et le spin sont pris en compte dans les coordonnées
- ψ_i l'opérateur d'annihilation d'un électron aux coordonnées (x_i, t_i)
- $\psi_{j'}^\dagger$ l'opérateur de création d'un électron aux coordonnées $(x_{j'}, t_{j'})$
- $|\Psi_0^N\rangle$ la fonction d'onde du niveau fondamental à N électrons
- T l'opérateur d'ordre temporel (qui met en ordre chronologique les opérateurs de champs)

Dans toute la suite du rapport nous nous placerons en unités atomiques dans lesquelles on a : $\hbar = e^2 = m_e = 1$. Les opérateurs de créations et d'annihilations sont donnés dans la représentation de Heisenberg qui peut être mise en relation avec la représentation de Schrödinger selon la formule :

$$\psi_1 = e^{iHt_1} \psi_s(x_1) e^{-iHt_1} \quad (3)$$

$$\psi_{1'}^\dagger = e^{iHt_{1'}} \psi_s^\dagger(x_{1'}) e^{-iHt_{1'}} \quad (4)$$

avec H le hamiltonien du système et ψ_s l'opérateur de champ dans la représentation de Schrödinger.

1.1 La fonction de Green à une particule

Les expériences de PES et IPES peuvent être décrites théoriquement par la fonction de Green à une particule qui est définie comme :

$$iG_1(1, 2) = \langle \Psi_0^N | T \left[\psi_1 \psi_2^\dagger \right] | \Psi_0^N \rangle \quad (5)$$

L'opérateur d'ordre temporel est défini comme :

$$T \left[\psi_1 \psi_2^\dagger \right] = \theta(t_1 - t_2) \psi_1 \psi_2^\dagger - \theta(t_2 - t_1) \psi_2^\dagger \psi_1 \quad (6)$$

le signe "-" venant du fait que ces opérateurs sont fermioniques. Avec θ la fonction marche de Heaviside telle que :

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{pour } t \geq 0 \\ 0 & \text{pour } t < 0 \end{cases} \quad (7)$$

On a donc pour la fonction de Green à une particule :

$$iG_1(1, 2) = \theta(t_1 - t_2) \langle \Psi_0^N | \psi_1 \psi_2^\dagger | \Psi_0^N \rangle - \theta(t_2 - t_1) \langle \Psi_0^N | \psi_2^\dagger \psi_1 | \Psi_0^N \rangle \quad (8)$$

$$= \theta(t_1 - t_2) G_1^{(e)}(1, 2) - \theta(t_2 - t_1) G_1^{(h)}(1, 2) \quad (9)$$

On a ici $G^{(e)}$ et $G^{(h)}$ qui sont les fonctions de Green électroniques et trous (h pour "hole"), respectivement. Les opérateurs de champs se lisent de droite à gauche. Par exemple, pour $G^{(h)}$ on considère d'abord l'action de ψ_1 puis l'action de ψ_2^\dagger . Dans $G^{(e)}$ on commence par créer une particule (un électron ici), en x_2 , ensuite on laisse l'électron se propager de t_2 à t_1 puis on l'enlève, en x_1 (simulation d'une expérience IPES). La fonction $G^{(h)}$ simule l'inverse : d'abord on enlève un électron, en x_1 , puis on laisse le "trou" se propager pour l'enlever en x_2 (en rajoutant un électron, ce qui correspond à une expérience PES). Ces termes mesurent donc l'amplitude de probabilité d'avoir une particule (un trou) en x_1 à t_1 et de retrouver le trou (la particule) créé en x_2 à t_2 . La Figure 2 représente ce phénomène.

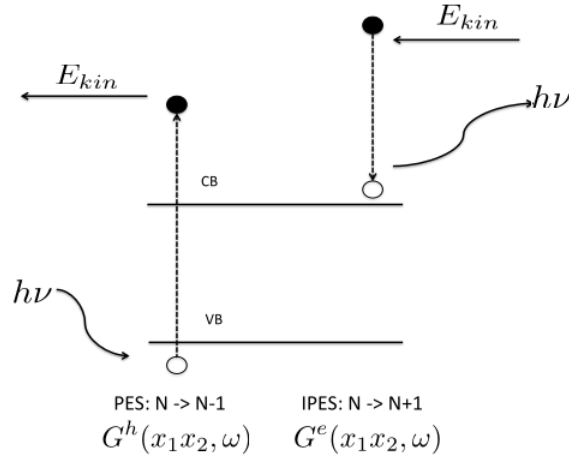


FIGURE 2 – Schéma montrant la propagation d'un électron (ou d'un trou) et le lien avec les fonctions de Green trou et électron. Les fonctions de Green sont ici dans le domaine des fréquences, on voit que $G^{(h)}$ ($G^{(e)}$) représente une expérience PES (IPES) (Figure provenant de [8])

1.2 Lien avec la fonction spectrale

Nous avons vu comment la fonction de Green est liée aux expériences de spectroscopie que l'on souhaite simuler. Il faut maintenant que l'on sache comment obtenir, à partir de ces fonctions, la fonction spectrale qui nous permettra de tracer théoriquement le spectre de photoémission. Nous allons donc développer la fonction de Green à une particule et introduire la représentation spectrale, que l'on appelle représentation de Lehmann [6].

On va commencer par introduire l'identité $\mathbb{I} = \sum_n |\Psi_n^{N+1}\rangle \langle \Psi_n^{N+1}|$ (où $|\Psi_n^{N+1}\rangle$ représente l'état excité n du système à $N + 1$ électrons) et utiliser la représentation de Schrödinger :

$$\begin{aligned}
G^{(e)}(1, 2) &= \langle \Psi_0^N | \psi_1 \psi_2^\dagger | \Psi_0^N \rangle \\
&= \langle \Psi_0^N | e^{iHt_1} \psi_s(x_1) e^{-iH(t_1-t_2)} \psi_s^\dagger(x_2) e^{-iHt_2} | \Psi_0^N \rangle \\
&= e^{iE_0^N(t_1-t_2)} \langle \Psi_0^N | \psi_s(x_1) e^{-iH(t_1-t_2)} \psi_s^\dagger(x_2) | \Psi_0^N \rangle \\
&= e^{iE_0^N(t_1-t_2)} \sum_n \langle \Psi_0^N | \psi_s(x_1) e^{-iH(t_1-t_2)} | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_s^\dagger(x_2) | \Psi_0^N \rangle \\
&= \sum_n e^{-i(E_n^{N+1}-E_0^N)(t_1-t_2)} \langle \Psi_0^N | \psi_s(x_1) | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_s^\dagger(x_2) | \Psi_0^N \rangle
\end{aligned}$$

avec $H|\Psi_0^N\rangle = E_0^N|\Psi_0^N\rangle$. En notant $\tau = t_1 - t_2$ on obtient :

$$G^{(e)}(x_1, x_2, \tau) = \sum_n e^{-i(E_n^{N+1}-E_0^N)\tau} \langle \Psi_0^N | \psi_s(x_1) | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_s^\dagger(x_2) | \Psi_0^N \rangle \quad (10)$$

En réalisant les mêmes étapes pour la fonction de Green pour le trou, on obtient pour la fonction de Green à une particule, à l'aide de l'équation (9) :

$$\begin{aligned}
iG_1(x_1, x_2, \tau) &= \theta(\tau) \sum_n e^{-i(E_n^{N+1}-E_0^N)\tau} \langle \Psi_0^N | \psi_s(x_1) | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_s^\dagger(x_2) | \Psi_0^N \rangle \\
&\quad - \theta(-\tau) \sum_m e^{-i(E_0^N-E_m^{N-1})\tau} \langle \Psi_0^N | \psi_s^\dagger(x_2) | \Psi_m^{N-1} \rangle \langle \Psi_m^{N-1} | \psi_s(x_1) | \Psi_0^N \rangle \quad (11)
\end{aligned}$$

On va maintenant introduire la forme intégrale de la fonction de Heaviside [2] :

$$\theta(\tau) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega\tau}}{\omega + i\eta} \quad (12)$$

puis par une transformée de Fourier¹ (voir Annexe A) on obtient la représentation de Lehmann :

$$\begin{aligned}
G_1(x_1, x_2, \omega) &= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\langle \Psi_0^N | \psi_s(x_1) | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_s^\dagger(x_2) | \Psi_0^N \rangle}{\omega - (E_n^{N+1} - E_0^N) + i\eta} \\
&\quad + \sum_m \frac{\langle \Psi_0^N | \psi_s^\dagger(x_2) | \Psi_m^{N-1} \rangle \langle \Psi_m^{N-1} | \psi_s(x_1) | \Psi_0^N \rangle}{\omega - (E_0^N - E_m^{N-1}) - i\eta} \quad (13)
\end{aligned}$$

De plus, on a la relation suivante [8] :

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\omega - \epsilon \pm i\eta} = \mathcal{P} \frac{1}{\omega - \epsilon} \mp i\pi \delta(\omega - \epsilon) \quad (14)$$

où \mathcal{P} désigne la valeur principale de Cauchy. Ainsi on voit que si on prend la partie imaginaire de la fonction de Green on peut obtenir la fonction spectrale :

$$A(x_1, x_2, \omega) = \frac{1}{\pi} |\mathcal{I}G(x_1, x_2, \omega)| = \sum_n C_n \delta(\omega - \epsilon_n) \quad (15)$$

1. $f(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt f(t) e^{i\omega t}$

où \mathcal{I} représente la partie imaginaire d'un nombre complexe et ϵ_n représente les énergies d'ionisation, les affinités électroniques et les satellites d'amplitudes respectives $C_n = \langle \Psi_0^N | \psi_s(x_1) | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_s^\dagger(x_2) | \Psi_0^N \rangle$ (ou celles en $|\Psi_n^{N-1}\rangle$), qui dépendent de chaque états excités.

La partie imaginaire de la fonction de Green nous donne donc bien accès à la fonction spectrale. Nous allons maintenant voir comment faire pour calculer exactement ces fonctions de Green.

1.3 L'équation de Dyson

La fonction de Green à une particule, en prenant la représentation de Lehmann équation (13), dépend explicitement de la fonction d'onde de l'état fondamental ainsi que des fonctions d'onde des états excités à $N + 1$ et $N - 1$ particules. Connaître toutes ces fonctions d'onde revient à connaître toutes les informations sur la molécule et ses états excités, il n'y aurait donc aucun intérêt à vouloir calculer cette fonction et la majeure partie des problèmes de théorie de la structure électronique seraient résolus. De plus, les fonctions d'onde pour des états à plus de deux particules deviennent très rapidement incalculables et nécessitent des approximations plus ou moins fortes pour obtenir des fonctions d'onde qui s'approchent des fonctions d'onde réelles.

Il faut donc que l'on trouve un autre moyen pour calculer les fonctions de Green. La résolution de l'équation de Schrödinger pour la fonction de Green amène à une nouvelle équation, l'équation de Dyson² [2, 6] :

$$G(\omega) = G^0(\omega) + G^0(\omega)\Sigma(\omega)G(\omega) \quad (16)$$

avec, G la fonction de Green du système, G^0 la fonction de Green du système sans interactions et Σ l'opérateur de self-energy.

En quoi est-ce que cette nouvelle équation permet de calculer plus facilement la fonction de Green du système? Le terme sans interactions est calculable numériquement. En effet, sans interactions le hamiltonien du système s'écrit comme la somme d'hamiltoniens monoélectroniques (il n'a pas d'interactions électrons-électrons). La solution du hamiltonien sans interactions est un déterminant de Slater d'orbitales monoélectroniques [7]. Ainsi pour le système sans interactions, on connaît les fonctions d'onde et on peut numériquement calculer G^0 la fonction de Green sans interactions.

Ensuite il reste à approximer la self-energy Σ afin d'obtenir, par la formule (17), la fonction de Green du système complet.

$$G(\omega) = \frac{1}{(G^0(\omega))^{-1} - \Sigma(\omega)} \quad (17)$$

2. D'autres formes de l'équation de Dyson existent, la forme intégrale avec l'équation de Bethe-Salpeter [6], il est aussi possible d'ajouter dans la fonction de Green sans interactions des termes d'échange ou des termes de corrélation venant de calculs Hartree-Fock ou LDA, ce qui permet de simplifier les approximations à faire sur la self-energy [1].

Il est donc possible de calculer numériquement la fonction de Green du système afin d'en tirer la fonction spectrale. La fonction de Green sans interactions étant calculable numériquement, les seules approximations que l'on puisse faire sont sur l'opérateur de self-energy. Le coût numérique et la puissance des calculs à faire vont donc essentiellement dépendre de notre choix de la self-energy ainsi que des approximations réalisées sur celle-ci, en effet calculer la fonction de Green sans interactions possède un "coût fixe" qui augmente avec la taille du système mais qui est connu et très faible devant le reste des calculs à réaliser.

1.4 Application à la fonction de Green à une particule

Nous allons détailler ici le calcul de la fonction de Green exacte et les choix qui peuvent être faits sur la self-energy ainsi que leurs impact sur le coût de la simulation.

Prenons la fonction de Green du système à une particule dans la représentation de Lehmann, équation (13). Considérons ici, par souci de clarté, et comme les étapes seront exactement les mêmes sur la partie trou, seulement la partie électron de G_1 :

$$G_1^{(e)}(x_1, x_2, \omega) = \sum_n \frac{\langle \Psi_0^N | \psi_s(x_1) | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_s^\dagger(x_2) | \Psi_0^N \rangle}{\omega - (E_n^{N+1} - E_0^N) + i\eta} \quad (18)$$

On peut voir au dénominateur de la fonction de Green les énergies des quasiparticules et des satellites apparaître. Si on note E_0^{N+1} l'état fondamental du niveau à $N+1$ électrons alors on aura pour les niveaux excités à $N+1$ électrons, d'énergies E_n^{N+1} (avec $n \neq 0$) :

$$E_n^{N+1} - E_0^N = (E_n^{N+1} - E_0^{N+1}) + (E_0^{N+1} - E_0^N) \quad (19)$$

avec $E_n^{N+1} - E_0^{N+1}$ l'énergie des satellites (ici, excitations neutres d'un électron pour passer du système fondamental à $N+1$ électrons à un système excité à $N+1$ électrons) et $E_0^{N+1} - E_0^N$ l'énergie des quasiparticules.

Dans le système sans interactions, l'addition d'un électron (ou d'un trou) dans le système ne va pas avoir de corrélation avec tous les autres électrons déjà présents dans le système. Ainsi les satellites, qui sont des effets dûs à la corrélation entre les électrons, n'existeront pas. L'absence des satellites pour le système sans interactions donne, pour un système ayant un seul pôle et en simplifiant un peu pour la clarté du raisonnement :

$$G_1^0(\omega) \propto \frac{1}{\omega - \epsilon} \quad (20)$$

avec ϵ la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité : l'énergie d'une quasiparticule. On a donc pour la fonction de Green du système avec interactions, d'après la formule (17) :

$$G_1(\omega) \propto \frac{1}{\omega - \epsilon - \Sigma(\omega)} \quad (21)$$

On va maintenant pouvoir discuter de l'influence des choix sur la self-energy sur le calcul de la fonction de Green exacte.

Si on considère que la self-energy est statique, c'est-à-dire indépendante de la fréquence, alors on remarque que les énergies des quasiparticules sont seulement "shiftés". En effet, au

lieu d'obtenir des pics aux énergies ϵ (cas sans interactions), on obtiendra seulement des pics aux énergies $\epsilon + \Sigma$ sans avoir de nouveaux pics (donc pas d'apparition des satellites). La self-energy apporte dans ce cas seulement une correction aux quasi-particules calculées par la fonction de Green sans interactions. La fonction de Green du système réel n'aura donc pas dans ses pôles les énergies des satellites. En revanche, le calcul de la fonction de Green en sera grandement simplifié. En effet, dans la plupart des systèmes étudiés le hamiltonien du système sera hermitien, et donc diagonalisable. De plus, si la self-energy est statique alors on peut considérer que le hamiltonien total ($H = H_0 + \Sigma$ avec H_0 le hamiltonien de la fonction de Green sans interactions G_0) sera hermitien et il sera possible de résoudre le système de manière auto-cohérente par diagonalisation.

Cette méthode auto-cohérente trouve son intérêt dans le fait que la fonction de Green dépend de la self-energy, mais la self-energy dépend également de la fonction de Green. Il serait légitime d'écrire la self-energy comme étant une fonctionnelle de la fonction de Green : $\Sigma[G](\omega)$. Afin de démarrer une résolution auto-cohérente, on va choisir un ansatz (un choix arbitraire pour G). Généralement on prend la fonction de Green sans interactions. On commence par résoudre l'équation de Dyson pour obtenir la self-energy. Une fois la self-energy obtenue on calcule la fonction de Green qui dépend seulement de la fonction de Green sans interactions et de la self-energy que l'on vient de calculer. Une fois que la fonction de Green est obtenue on peut réaliser à nouveau le calcul de la self-energy. Et on continue jusqu'à obtenir une convergence de l'algorithme, c'est-à-dire que les variations de la self-energy et de la fonction de Green passent sous le seuil d'un terme d'erreur que l'on aura arbitrairement fixé. On aura alors la fonction de Green et la self-energy du système.

Si on considère que la self-energy n'est pas statique, et donc dépend de la fréquence, alors d'autres pôles vont apparaître dans la partie imaginaire de la self-energy [3]. Les satellites vont donc provenir seulement de la self-energy qui va réussir à créer de nouveaux pôles dans la fonction de Green réelle. Utiliser un opérateur de self-energy non statique permet donc d'obtenir le spectre complet de photoémission direct et inverse de notre échantillon. Par contre, le problème réside dans le coût calculatoire si on utilise une self-energy non statique. Le hamiltonien n'étant plus hermitien, la résolution de façon auto-cohérente de ce problème deviendra problématique. De plus la dépendance de la self-energy avec la fréquence va demander de connaître la self-energy sur toute la gamme de fréquences sur laquelle on souhaite travailler, au lieu d'avoir une self-energy statique. Il faudra donc avoir recours à des méthodes de résolution non triviales et beaucoup plus complexes. La méthode GW [1] est une méthode courante pour résoudre ce genre de problèmes. Cette méthode permet d'obtenir de bonnes valeurs d'énergies pour les satellites (dans le cas de la résolution auto-cohérente et moins bon dans le cas de la résolution perturbative) et quasiparticules mais est très lourde à mettre en place et à simuler.

Nous allons donc centrer notre étude sur l'obtention d'une fonction de Green sans interactions qui aurait dans ses pôles les quasiparticules et aussi les satellites afin de pouvoir travailler avec une self-energy statique, ce qui permettrait de simplifier la résolution du problème.

Avant cela nous allons d'abord nous intéresser à un modèle simple sur lequel le cal-

cul analytique de la fonction de Green est réalisable, le dimère de Hubbard (modèle de Hubbard à deux sites et un électron), où on verra l'émergence des problèmes discutés ci-dessus.

2 Calcul de la fonction de Green exacte : le modèle de Hubbard

2.1 Présentation du modèle et résolution de l'équation de Schrödinger

Le modèle de Hubbard [4] est un modèle simple d'interactions entre particules (ici des fermions). Le hamiltonien de ce modèle comporte seulement trois termes : un terme d'énergie cinétique (terme de saut qui représente le passage d'un électron d'une orbitale à une autre), un terme d'interactions sur site et l'énergie de chaque orbitale occupée.

Dans ce modèle on considèrera que les orbitales sont fortement localisées et donc on négligera les interactions entre électrons qui ne sont pas sur le même site. Le terme d'interactions ne considère donc que les électrons qui sont sur un même site, donc deux électrons de spins opposés.

De plus nous nous intéressons ici à l'application et le calcul exact de la fonction de Green du système, donnée par l'équation (13). Pour cela, nous avons besoin de connaître les états du système à $N - 1$, N et $N + 1$ électrons. Nous nous intéresserons donc seulement au modèle de Hubbard à deux sites monoélectronique : le dimère de Hubbard. Cela correspond à un électron délocalisé sur deux sites, ce qui peut être mis en analogie avec la molécule H_2^+ en base minimale, Figure 3. Ainsi il sera possible de connaître ces fonctions d'onde afin de calculer exactement la fonction de Green du système.

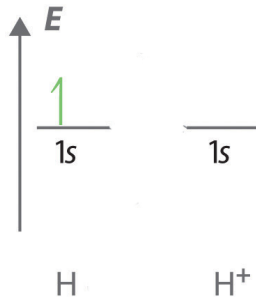


FIGURE 3 – H_2^+ en base minimale : un électron délocalisé sur deux sites de mêmes énergies

L'hamiltonien de ce système peut donc s'écrire à l'aide de la seconde quantification :

$$H = -t \sum_{i \neq j \in \{1,2\}} \sum_{\sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \frac{u}{2} \sum_{i=1,2} \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma'}^{\dagger} c_{i\sigma'} c_{i\sigma} + \epsilon_0 \sum_{\sigma i} n_{i\sigma} \quad (22)$$

avec $c_{j\sigma}$ et $c_{j\sigma}^{\dagger}$ les opérateurs d'annihilation et de création d'un électron dans l'orbitale j de spin σ , $-t$ le terme d'énergie cinétique, u le terme d'interactions entre électrons sur un même site et ϵ_0 l'énergie des sites. En effet, on considère ici que les sites sont équivalents et qu'ils ont donc la même énergie. Et on a noté $n_{i\sigma}$ le nombre d'occupation ($n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}$).

On voit bien que le second terme du hamiltonien est non nul si et seulement si une orbitale est occupée par deux électrons.

Afin de connaître exactement la fonction de Green à une particule nous devons connaître les états fondamentaux des systèmes à $N-1$, N et $N+1$ électrons. Ici, cela correspond aux systèmes à 0, 1 et 2 électrons. On va développer ces fonctions d'ondes comme combinaison linéaire de déterminants de Slater du type : $|1; 2\rangle$ avec comme états d'occupation possibles pour le site 1 et 2 : $0, \uparrow, \downarrow, \uparrow\downarrow$.

Le système fondamental à 0 ($N-1$) électrons est le plus simple puisqu'il s'agit de la fonction d'onde : $|00\rangle$, d'énergie $E^0 = 0$.

Le système à un électron se décompose sur les fonctions d'onde suivantes : $|\uparrow; 0\rangle, |\downarrow; 0\rangle, |0; \uparrow\rangle, |0; \downarrow\rangle$. On peut développer le hamiltonien (22) dans cette base pour obtenir [4] :

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_0 & 0 & -t & 0 \\ 0 & \epsilon_0 & 0 & -t \\ -t & 0 & \epsilon_0 & 0 \\ 0 & -t & 0 & \epsilon_0 \end{pmatrix} \propto \begin{pmatrix} \epsilon_0 - t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_0 - t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_0 + t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_0 + t \end{pmatrix} \quad (23)$$

La base de diagonalisation du hamiltonien est donnée dans le Tableau 1

Fonction d'onde	Décomposition	Énergie
$ \Psi_1^{N=1}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow, 0\rangle + 0, \uparrow\rangle)$	$\epsilon_0 - t$
$ \Psi_2^{N=1}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\downarrow, 0\rangle + 0, \downarrow\rangle)$	$\epsilon_0 - t$
$ \Psi_3^{N=1}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow, 0\rangle - 0, \uparrow\rangle)$	$\epsilon_0 + t$
$ \Psi_4^{N=1}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\downarrow, 0\rangle - 0, \downarrow\rangle)$	$\epsilon_0 + t$

TABLE 1 – Base de diagonalisation du hamiltonien de Hubbard sur les états à une particule

On choisira arbitrairement l'état fondamental du système ($E^1 = \epsilon_0 - t$) comme étant :

$$|\Psi_1^{N=1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, 0\rangle + |0, \uparrow\rangle)$$

Les états à deux électrons sont tout de suite plus nombreux et plus complexes avec l'apparition de sites doublement occupés et donc l'apparition du terme d'interaction entre électrons de spins opposés. La base des déterminants de Slater est la suivante : $|\uparrow; \downarrow\rangle, |\downarrow; \uparrow\rangle, |\uparrow; \uparrow\rangle, |\downarrow; \downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow; 0\rangle, |0; \uparrow\downarrow\rangle$. Dans cette base on peut obtenir la matrice du hamiltonien :

$$H = \begin{pmatrix} 2\epsilon_0 & 0 & 0 & 0 & -t & -t \\ 0 & 2\epsilon_0 & 0 & 0 & t & t \\ 0 & 0 & 2\epsilon_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\epsilon_0 & 0 & 0 \\ -t & t & 0 & 0 & 2\epsilon_0 + u & 0 \\ -t & t & 0 & 0 & 0 & 2\epsilon_0 + u \end{pmatrix} \quad (24)$$

Comme pour le hamiltonien du système à un électron, on peut diagonaliser cette matrice pour obtenir les déterminants de Slater, avec leurs énergies associées [4], donnés dans le Tableau 2.

Fonction d'onde	Décomposition	Énergie
$ \Psi_1^{N=2}\rangle$	$ \uparrow; \uparrow\rangle$	$2\epsilon_0$
$ \Psi_2^{N=2}\rangle$	$ \downarrow; \downarrow\rangle$	$2\epsilon_0$
$ \Psi_3^{N=2}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow; \downarrow\rangle + \downarrow; \uparrow\rangle)$	$2\epsilon_0$
$ \Psi_4^{N=2}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(0; \uparrow\downarrow\rangle - \uparrow\downarrow; 0\rangle)$	$2\epsilon_0 + u$
$ \Psi_5^{N=2}\rangle$	$\frac{4t}{b(u+c)}(\downarrow; \uparrow\rangle - \uparrow; \downarrow\rangle) + \frac{1}{b}(0; \uparrow\downarrow\rangle + \uparrow\downarrow; 0\rangle)$	$2\epsilon_0 + \frac{u+c}{2}$
$ \Psi_6^{N=2}\rangle$	$\frac{4t}{a(u-c)}(\downarrow; \uparrow\rangle - \uparrow; \downarrow\rangle) + \frac{1}{a}(0; \uparrow\downarrow\rangle + \uparrow\downarrow; 0\rangle)$	$2\epsilon_0 + \frac{u-c}{2}$

TABLE 2 – Base de diagonalisation du hamiltonien de Hubbard sur les états à deux particules

On note : $c = \sqrt{16t^2 + u^2}$, $a = \sqrt{2\left(\frac{16t^2}{(u-c)^2} + 1\right)}$ et $b = \sqrt{2\left(\frac{16t^2}{(u+c)^2} + 1\right)}$

Maintenant que l'on connaît toutes les fonctions d'onde des niveaux fondamentaux et excités des états à 0, 1 et 2 particules nous allons pouvoir réaliser le calcul exact de la fonction de Green à une particule.

2.2 Calculer la fonction de Green exacte

Tout d'abord nous allons réaliser un changement de bases. Pour G_1 on avait la relation (13) qui est développée avec des opérateurs spatiaux. On va transformer ces opérateurs (ψ_s) en opérateurs selon la base des sites (c_i). On a les relations suivantes :

$$\psi_s(x_1) = \sum_i c_i \phi_i(x_1) \quad (25)$$

$$\psi_s^\dagger(x_1) = \sum_j c_j^\dagger \phi_j^*(x_1) \quad (26)$$

où i représente les coordonnées d'espace et de spin (par ex. : $c_i = c_{1\uparrow}$), $\phi_i(x)$ sont les orbitales atomiques. En utilisant ces formules de changement de bases on peut noter :

$$G_{ij}(\omega) = \langle i | G(x_1, x_2, \omega) | j \rangle \quad (27)$$

$$= \int dx_1 dx_2 \phi_i^*(x_1) G(x_1, x_2, \omega) \phi_j(x_2) \quad (28)$$

$$= \sum_n \frac{\langle \Psi_0^N | c_i | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | c_j^\dagger | \Psi_0^N \rangle}{\omega - (E_n^{N+1} - E_0^N) + i\eta} + \sum_m \frac{\langle \Psi_0^N | c_j^\dagger | \Psi_m^{N-1} \rangle \langle \Psi_m^{N-1} | c_i | \Psi_0^N \rangle}{\omega - (E_0^N - E_m^{N-1}) - i\eta} \quad (29)$$

Pour réaliser ce calcul nous avons tout d'abord besoin de fixer un ordre de remplissage pour les fermions. Pour cela nous allons poser : $c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0; 0\rangle = |\uparrow\downarrow; \uparrow\downarrow\rangle$. Ensuite nous utiliserons les relations d'anticommutations pour les opérateurs de créations et d'annihilations suivantes :

$$\{c_{j\sigma_1}, c_{i\sigma_2}^\dagger\} = c_{j\sigma_1} c_{i\sigma_2}^\dagger + c_{i\sigma_2}^\dagger c_{j\sigma_1} = \delta_{ij} \delta_{\sigma_1\sigma_2} \quad (30)$$

$$\{c_{j\sigma_1}^\dagger, c_{i\sigma_2}^\dagger\} = \{c_{j\sigma_1}, c_{i\sigma_2}\} = 0 \quad (31)$$

Ainsi on a les équations suivantes, avec $|\Psi_0^N\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow; 0\rangle + |0; \uparrow\rangle)$:

$$\begin{aligned} c_{1\uparrow}^\dagger |\Psi_0^{N=1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} c_{1\uparrow}^\dagger |0; \uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |0; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow; \uparrow\rangle \\ c_{2\uparrow}^\dagger |\Psi_0^{N=1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} c_{2\uparrow}^\dagger |\uparrow; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow}^\dagger |0; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} - c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |0; 0\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow; \uparrow\rangle \\ c_{1\uparrow} |\Psi_0^{N=1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} c_{1\uparrow} |\uparrow; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} c_{1\uparrow} c_{1\uparrow}^\dagger |0; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow}) |0; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |0; 0\rangle \\ c_{2\uparrow} |\Psi_0^{N=1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} c_{2\uparrow} |0; \uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} c_{2\uparrow} c_{2\uparrow}^\dagger |0; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}) |0; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |0; 0\rangle \end{aligned}$$

De même avec les opérateurs pour le spin down on obtient :

$$\begin{aligned} c_{1\downarrow}^\dagger |\Psi_0^{N=1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-|\uparrow\downarrow; 0\rangle + |\downarrow; \uparrow\rangle) \\ c_{2\downarrow}^\dagger |\Psi_0^{N=1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-|\uparrow; \downarrow\rangle - |0; \uparrow\downarrow\rangle) \\ c_{1\downarrow} |\Psi_0^{N=1}\rangle &= 0 = c_{2\downarrow} |\Psi_0^{N=1}\rangle \end{aligned}$$

On applique les formules ci-dessus à l'équation (29) et on obtient une matrice que l'on peut diagonaliser dans la base des orbitales moléculaires (voir Annexe B) afin d'obtenir la matrice suivante pour G_1 :

$$G_1(\omega) = \begin{pmatrix} G_{bb\uparrow} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & G_{bb\downarrow} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & G_{aa\uparrow} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G_{aa\downarrow} \end{pmatrix} \quad (32)$$

Avec :

$$G_{bb\uparrow}(\omega) = \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 - t) - i\eta} \quad (33)$$

$$G_{bb\downarrow}(\omega) = \frac{\left(\frac{4t}{a(c-u)} + \frac{1}{a}\right)^2}{\omega - (\epsilon_0 + \frac{u-c}{2} + t) + i\eta} + \frac{\left(\frac{4t}{b(c+u)} - \frac{1}{b}\right)^2}{\omega - (\epsilon_0 + \frac{u+c}{2} + t) + i\eta} \quad (34)$$

$$G_{aa\uparrow}(\omega) = \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + t) + i\eta} \quad (35)$$

$$G_{aa\downarrow}(\omega) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + u + t) + i\eta} + \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + t) + i\eta} \right) \quad (36)$$

On pose $u = 0$ pour obtenir la fonction de Green sans interactions :

$$G_1^0(\omega) = \text{diag} \left(\frac{1}{\omega - (\epsilon_0 - t) - i\eta}; \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 - t) + i\eta}; \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + t) + i\eta}; \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + t) + i\eta} \right) \quad (37)$$

En prenant la partie imaginaire de la fonction de Green on peut tracer la fonction spectrale en fonction de la fréquence, Figure 4. On remarque que pour la fonction de Green sans interactions on observe seulement deux pics d'énergies $\epsilon_0 + t$ et $\epsilon_0 - t$. Pour la

fonction de Green du système réel nous avons en revanche quatre pics d'énergies $\epsilon_0 + t$, $\epsilon_0 + u + t$, $\epsilon_0 + \frac{u-c}{2} + t$ et $\epsilon_0 + \frac{u+c}{2} + t$. La fonction de Green à une particule sans interactions ne contient donc pas les satellites, qui correspondent aux pics d'énergies $\epsilon_0 + \frac{u-c}{2} + t$ et $\epsilon_0 + \frac{u+c}{2} + t$. Il va donc falloir utiliser une self-energy non statique afin de pouvoir les générer lors du calcul de la fonction de Green réelle par l'équation (17). L'utilisation d'une telle self-energy pose problème car la résolution auto-cohérente du problème va être très difficile à mettre en place. Nous allons donc nous intéresser par la suite aux fonctions de Green à plusieurs particules.

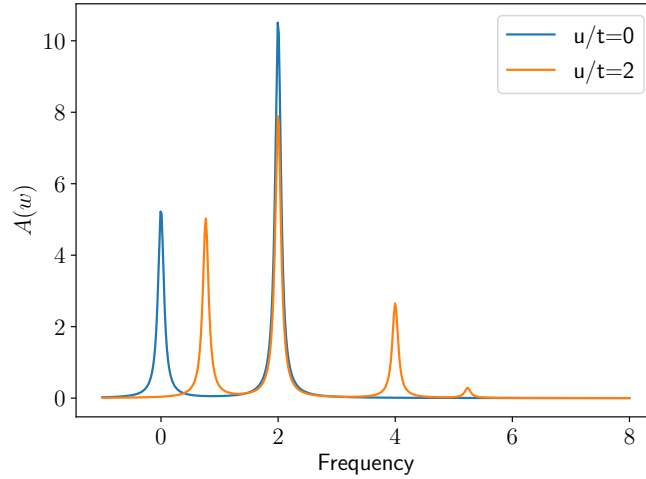


FIGURE 4 – Fonction spectrale en fonction de la fréquence dans le cas d'un processus IPES. On a seulement considéré les parties de la fonction de Green qui ajoutaient un électron au système : $A(\omega) = 1/\pi |\mathcal{I}(G_{bb\downarrow} + G_{aa\uparrow} + G_{aa\downarrow})|$. On a posé $\epsilon_0 = t = 1$ et $u = 0$ pour la fonction de Green sans interactions, $u = 2$ pour la fonction de Green du système réel.

3 La fonction de Green à trois particules

Dans cette partie nous allons essayer de regarder les fonctions de Green à plusieurs particules afin de trouver une fonction de Green sans interactions possédant à la fois les pics des excitations neutres ainsi que les pics des quasiparticules.

La fonction de Green à deux particules [2, 6] contient de nombreuses informations mais essentiellement sur les doubles ionisations et les excitations neutres. Elle ne contient pas d'information sur les satellites. Nous allons donc essayer de regarder la fonction de Green à trois particules. En effet, cela semble naturel de décrire trois particules : l'ajout d'une particule suivi d'une excitation neutre qui correspond à la disparition puis à l'addition d'un électron.

3.1 Extraire l'information désirée

La fonction de Green à trois particules est définie de la façon suivante :

$$G_3(1, 2, 3, 1', 2', 3') = \langle \Psi_0^N | T \left[\psi_1 \psi_1^\dagger, \psi_2 \psi_2^\dagger, \psi_3 \psi_3^\dagger \right] | \Psi_0^N \rangle \quad (38)$$

Cette fonction contient de très nombreuses informations. La décomposition par l'opérateur d'ordre temporel donne $6!$ (720) termes. Tous ces termes ne possèdent pas un intérêt dans notre étude. Certains termes correspondent à des triples ionisations (qui ne nous intéressent pas ici) et d'autres à l'action d'un opérateur de création (d'annihilation respectivement) qui sera suivie d'une excitation neutre (opérateur d'annihilation suivi d'un opérateur de création). Ces derniers sont les termes d'intérêts. En les développant nous allons essayer d'obtenir dans la fonction de Green sans interactions les quasiparticules ainsi que les excitations neutres.

Nous allons ensuite appliquer nos calculs au cas du dimère de Hubbard à un électron. Nous allons donc regarder le cas de la fonction de Green où on ajoute un électron au système (on oublie les fonctions de Green trou pour l'instant). En effet, le cas où on enlève un électron au système sera similaire en beaucoup de points et ne possède pas d'intérêt si on l'applique sur le modèle de Hubbard à un seul électron car on travaillerait sur un système avec 0 électrons ce qui ne représente pas un intérêt majeur.

On va donc regarder une partie de la fonction de Green dans laquelle on ajoute un électron avant l'excitation neutre. Pour cela on va avoir besoin de couper les 6 opérateurs en deux groupes de 3 opérateurs. Le groupe à droite devra comporter deux opérateurs de créations (un pour ajouter l'électron à $|\Psi_0^N\rangle$ et un pour l'excitation neutre). Ensuite il restera à choisir l'ordre de ces 3 opérateurs. La fonction de Heaviside introduite est juste là pour expliquer sous quelles conditions temporelles on peut séparer ainsi les 6 opérateurs :

$$\begin{aligned} G_3^{I(e)}(1, 2, 3, 1', 2', 3') &= \Theta(\min(t_3, t'_1, t_1) - \max(t_2, t'_2, t'_3)) \langle \Psi_0^N | T \left[\psi_3 \psi_1 \psi_1^\dagger \right] \\ &\quad T \left[\psi_2 \psi_2^\dagger, \psi_3^\dagger \right] | \Psi_0^N \rangle \\ &= \Theta(\min(t_3, t'_1, t_1) - \max(t_2, t'_2, t'_3)) \sum_n \langle \Psi_0^N | T \left[\psi_3 \psi_1 \psi_1^\dagger \right] | \Psi_n^{N+1} \rangle \\ &\quad \langle \Psi_n^{N+1} | T \left[\psi_2 \psi_2^\dagger, \psi_3^\dagger \right] | \Psi_0^N \rangle \end{aligned}$$

Afin de bien simuler une expérience de spectroscopie on va choisir l'ordre des opérateurs afin d'avoir un sens physique semblable à une expérience de spectroscopie. On va considérer que la IPES se fait en trois étapes. D'abord on ajoute un électron au système, ensuite des effets de corrélations vont entraîner une excitation neutre qui va se produire en deux étapes : on enlève l'électron qui s'excite et on le place sur la nouvelle orbitale. Cela se traduit par :

1. On ajoute un électron dans le système
2. On enlève l'électron qui va s'exciter
3. On le rajoute sur la nouvelle orbitale

On va donc poser comme choix d'ordre temporel : $t_3 > t'_1 > t_1 > t'_2 > t_2 > t'_3$. Ce choix va permettre d'obtenir :

$$G_3^{I(e)}(1, 2, 3, 1', 2', 3') = \Theta(t_1 - t'_2) \sum_n \langle \Psi_0^N | \psi_3 \psi_1^\dagger, \psi_1 | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_2^\dagger, \psi_2 \psi_3^\dagger | \Psi_0^N \rangle \quad (39)$$

Dans cette équation on voit que tout d'abord $\psi_{3'}^\dagger$ va ajouter un électron au système, puis l'excitation neutre va se faire par l'action de l'opérateur ψ_2 suivi de l'opérateur $\psi_{2'}^\dagger$. Nous allons maintenant essayer d'obtenir la représentation de Lehmann analogue à l'équation (13) pour la fonction de Green à trois particules.

3.2 Obtenir la représentation de Lehmann

Pour obtenir la représentation de Lehmann on va d'abord regarder nos opérateurs en représentation de Schrödinger. Pour la partie de droite de $G_3^{I(e)}$ on a :

$$\langle \Psi_n^{N+1} | \psi_{2'}^\dagger \psi_2 \psi_{3'}^\dagger | \Psi_0^N \rangle = e^{iE_n^{N+1}t_{2'}} \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_{s2'}^\dagger e^{iH(t_2-t_{2'})} \psi_{s2} e^{iH(t_{3'}-t_2)} \psi_{s3'}^\dagger | \Psi_0^N \rangle e^{-iE_0^N t_{3'}}$$

On peut considérer que l'ajout de l'électron est suivi de façon quasi-instantanée par l'excitation d'un autre électron (on pose $t_{3'} = t_2 - \eta$ avec η qui tend vers 0) due aux effets de corrélation. Et pour l'excitation neutre on peut considérer que le moment où l'électron est arraché de l'orbitale de départ est instantanément suivi du moment où l'électron se place sur l'orbitale excitée (on pose $t_2 = t_{2'}$). Le terme η étant très petit on va le considérer nul dans les exponentielles. Il nous reste donc :

$$\langle \Psi_n^{N+1} | \psi_{2'}^\dagger \psi_2 \psi_{3'}^\dagger | \Psi_0^N \rangle = e^{-i(E_0^N - E_n^{N+1})t_2} \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_{s2'}^\dagger \psi_{s2} \psi_{s3'}^\dagger | \Psi_0^N \rangle \quad (40)$$

De même en posant $t_3 = t_1 + \eta$ et en faisant tendre $t_{1'}$ vers t_1 par valeur supérieure on va avoir :

$$\langle \Psi_0^N | \psi_3 \psi_{1'}^\dagger \psi_1 | \Psi_n^{N+1} \rangle = e^{i(E_0^N - E_n^{N+1})t_1} \langle \Psi_0^N | \psi_{s3} \psi_{s1'}^\dagger \psi_{s1} | \Psi_n^{N+1} \rangle \quad (41)$$

Ainsi on obtient pour $G_3^{I(e)}$:

$$G_3^{I(e)}(1, 2, 3, 1', 2', 3') = \Theta(t_1 - t_2) \sum_n e^{i(E_0^N - E_n^{N+1})(t_1 - t_2)} \langle \Psi_0^N | \psi_3 \psi_{1'}^\dagger \psi_1 | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_{2'}^\dagger \psi_2 \psi_{3'}^\dagger | \Psi_0^N \rangle$$

De la même façon que l'on a obtenu l'équation (13) à l'aide de la forme intégrale de Θ et d'une transformée de Fourier, on obtient la représentation de Lehmann de la fonction de Green à trois particules :

$$G_3^{I(e)}(\omega) = - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\langle \Psi_0^N | \psi_3 \psi_{1'}^\dagger \psi_1 | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_{2'}^\dagger \psi_2 \psi_{3'}^\dagger | \Psi_0^N \rangle}{\omega - (E_n^{N+1} - E_0^N) + i\eta} \quad (42)$$

Dans la base des sites on peut obtenir :

$$G_{3,abcjkl}^{I(e)} = - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\langle \Psi_0^N | c_b c_k^\dagger c_c | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | c_j^\dagger c_a c_l^\dagger | \Psi_0^N \rangle}{\omega - (E_n^{N+1} - E_0^N) + i\eta} \quad (43)$$

3.3 Développement sur le modèle de Hubbard

Maintenant que l'on a réussi à obtenir une représentation de Lehmann pour $G_3^{I(e)}$ on va pouvoir l'appliquer au modèle de Hubbard avec un électron sur deux sites. Physiquement, l'électron subissant l'excitation neutre doit conserver le même spin. On va donc toujours considérer que c_k^\dagger et c_c ainsi que c_a et c_j^\dagger auront le même spin deux à deux.

On a déjà l'ensemble des fonctions d'onde à une et deux particules du système, il faut maintenant regarder l'action des opérateurs sur la fonction d'onde du système fondamental : $|\Psi_0^N\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow; 0\rangle + |0; \uparrow\rangle)$.

Précédemment on avait 4 façons différentes de créer ou d'annihiler les électrons. On a obtenu pour la matrice de la fonction de Green une matrice de taille 4×4 . Ici on va avoir 32 façons de disposer les opérateurs de créations et d'annihilations. Dans les 32 dispositions différentes, il y aura des dispositions qui donneront toujours 0 lorsqu'on les appliquera à $|\Psi_0^N\rangle$. L'excitation d'un spin down alors que l'on a ajouté au système fondamental un spin up est impossible car il n'y aura pas d'électron down dans le système. De même, si on veut faire une excitation d'un spin down il faudra ajouter cet électron au système et l'exciter. Ainsi le site sur lequel on ajoute l'électron au début devra être le même que le site sur lequel on excite un électron. En ayant regroupé ces restrictions on obtient 16 dispositions qui vont amener à un résultat non nul. On va calculer la matrice de la fonction de Green à trois particules dans cette base :

- | | | | |
|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1) $11 \uparrow 1 \uparrow$ | 5) $11 \downarrow 1 \downarrow$ | 9) $11 \uparrow 2 \downarrow$ | 13) $11 \uparrow 1 \downarrow$ |
| 2) $22 \uparrow 1 \uparrow$ | 6) $12 \downarrow 2 \downarrow$ | 10) $12 \uparrow 2 \downarrow$ | 14) $12 \uparrow 1 \downarrow$ |
| 3) $22 \uparrow 2 \uparrow$ | 7) $22 \downarrow 2 \downarrow$ | 11) $21 \uparrow 1 \downarrow$ | 15) $21 \uparrow 2 \downarrow$ |
| 4) $11 \uparrow 2 \uparrow$ | 8) $21 \downarrow 1 \downarrow$ | 12) $22 \uparrow 1 \downarrow$ | 16) $22 \uparrow 2 \downarrow$ |

On obtient la matrice de la fonction de Green à trois particules $G_3^{I(e)}$ (voir Annexe C) :

$$G_3^{I(e)}(\omega) = \begin{pmatrix} G_{3,(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow)}^{I(e)} & 0_{4 \times 4} & 0_{4 \times 8} \\ 0_{4 \times 4} & G_{3,(\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow)}^{I(e)} & G_{3,(\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow)}^{I(e)} \\ 0_{8 \times 4} & G_{3,(\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow)}^{I(e)} & G_{3,(\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow)}^{I(e)} \end{pmatrix} \quad (44)$$

On note $J_{4 \times 4} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 & 1 \\ -1 & -1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$ et $\mathbb{I}_{4 \times 4} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$.

On a alors :

$$G_{3,(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow)}^{I(e)} = \frac{J_{4 \times 4}}{2} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + t) + i\eta}$$

$$G_{3,(\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow)}^{I(e)} = \frac{J_{4 \times 4}}{4} \left(\frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + t) + i\eta} + \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + u + t) + i\eta} \right)$$

$$+ \frac{\mathbb{I}_{4 \times 4}}{2} \left(\frac{\left(\frac{4t}{b(u+c)} - \frac{1}{b} \right)^2}{\omega - (\epsilon_0 + \frac{u+c}{2} + t) + i\eta} + \frac{\left(\frac{4t}{b(u-c)} - \frac{1}{a} \right)^2}{\omega - (\epsilon_0 + \frac{u-c}{2} + t) + i\eta} \right)$$

$$\begin{aligned}
G_{3,(\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow)}^{I(e)} &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} -J_{4 \times 4} & 0_{4 \times 4} \end{pmatrix} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + t) + i\eta} + \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0_{4 \times 4} & J_{4 \times 4} \end{pmatrix} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + u + t) + i\eta} \\
&\quad + \left(\frac{1}{2b^2} - \frac{2t}{b^2(u+c)} \right) \begin{pmatrix} \frac{-4t}{u+c} \mathbb{I}_{4 \times 4} & \mathbb{I}_{4 \times 4} \end{pmatrix} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + \frac{u+c}{2} + t) + i\eta} \\
&\quad + \left(\frac{1}{2a^2} - \frac{2t}{a^2(u-c)} \right) \begin{pmatrix} \frac{-4t}{u-c} \mathbb{I}_{4 \times 4} & \mathbb{I}_{4 \times 4} \end{pmatrix} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + \frac{u-c}{2} + t) + i\eta} = \left(G_{3,(\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow)}^{I(e)} \right)^t \\
\\
G_{3,(\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow)}^{I(e)} &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} J_{4 \times 4} & 0_{4 \times 4} \\ 0_{4 \times 4} & 0_{4 \times 4} \end{pmatrix} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + t) + i\eta} + \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0_{4 \times 4} & 0_{4 \times 4} \\ 0_{4 \times 4} & J_{4 \times 4} \end{pmatrix} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + u + t) + i\eta} \\
&\quad + \frac{1}{2b^2} \begin{pmatrix} \frac{(4t)^2}{(u+c)^2} \mathbb{I}_{4 \times 4} & \frac{-4t}{u+c} \mathbb{I}_{4 \times 4} \\ \frac{-4t}{u+c} \mathbb{I}_{4 \times 4} & \mathbb{I}_{4 \times 4} \end{pmatrix} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + \frac{u+c}{2} + t) + i\eta} \\
&\quad + \frac{1}{2a^2} \begin{pmatrix} \frac{(4t)^2}{(u-c)^2} \mathbb{I}_{4 \times 4} & \frac{-4t}{u-c} \mathbb{I}_{4 \times 4} \\ \frac{-4t}{u-c} \mathbb{I}_{4 \times 4} & \mathbb{I}_{4 \times 4} \end{pmatrix} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + \frac{u-c}{2} + t) + i\eta}
\end{aligned}$$

On remarque que les parties de $G_3^{I(e)}$ en $(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow)$ et $(\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow)$ sont exactement les mêmes que celles calculées précédemment pour G_1 équation (51) (en Annexe B). On va donc avoir dans $G_3^{I(e)}$ exactement les mêmes informations que dans G_1 et on y ajoute la dernière ligne (de taille 4×8) et la dernière colonne (de taille 8×4) de la matrice de $G_3^{I(e)}$ équation (44).

En effet, si l'on cherche à tracer la fonction spectrale provenant de G_1 et celle provenant de $G_3^{I(e)}$ on obtient la figure 5. On remarque en effet que l'on a les mêmes pics aux mêmes niveaux d'énergies, d'intensités plus élevées pour $G_3^{I(e)}$.

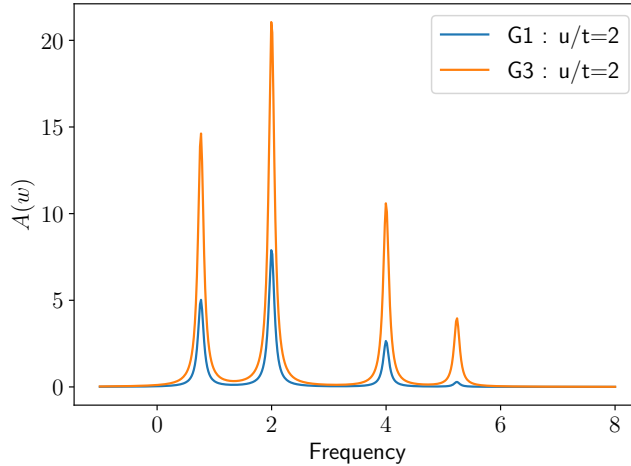


FIGURE 5 – Fonction spectrale provenant de G_1 et de $G_3^{I(e)}$ pour $\epsilon_0 = t = 1$ et $u = 2$. On représente une expérience IPES, on prend juste en compte l'ajout d'un électron.

On va maintenant s'intéresser à la fonction de Green à trois particules sans interactions. Pour le modèle de Hubbard poser $u = 0$ va suffire. La différence majeure entre la fonction de Green à trois particules et celle à une particule est la présence du bloc de dimension

8×8 en bas à droite. On peut considérer le passage de la fonction de Green à une particule à la fonction de Green à trois particules comme étant un agrandissement de l'espace dans lequel on travaille. Pour G_1 on travaillait dans un espace restreint de taille 4×4 et pour G_3 on va agrandir l'espace et regarder tout ça dans un espace de dimension 16×16 . Ça ne va pas permettre de créer de nouveaux pics (excitations neutres ou quasiparticules) mais ça va permettre d'augmenter leurs intensités.

En effet, quand on observe de plus près le passage de la fonction de Green réelle à la fonction de Green sans interactions pour G_1 on voit qu'on perd le satellite au moment où on pose $u = 0$. Certains numérateurs vont s'annuler et les pics relatifs aux excitations neutres vont avoir une intensité nulle dans la fonction de Green sans interactions pour G_1 . En "agrandissant" l'espace dans lequel on travaille on va se permettre de corriger cette perte.

En posant $u = 0$ pour $G_3^{I(e)}$ on va obtenir :

$$\begin{aligned}
G_{3,(\uparrow\uparrow\uparrow)}^{I(e),0} &= \frac{J_{4 \times 4}}{2} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + t) + i\eta} \\
G_{3,(\downarrow\downarrow\downarrow)}^{I(e),0} &= \frac{J_{4 \times 4}}{2} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + t) + i\eta} + \frac{\mathbb{I}_{4 \times 4}}{2} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 - t) + i\eta} \\
G_{3,(\downarrow\uparrow\downarrow)}^{I(e),0} &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} -J_{4 \times 4} & J_{4 \times 4} \end{pmatrix} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + t) + i\eta} \\
&\quad + \frac{1}{4} \begin{pmatrix} \mathbb{I}_{4 \times 4} & \mathbb{I}_{4 \times 4} \end{pmatrix} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 - t) + i\eta} = \left(G_{3,(\downarrow\uparrow\downarrow)}^{I(e),0} \right)^t \\
G_{3,(\downarrow\uparrow\downarrow)}^{I(e),0} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} J_{4 \times 4} & 0_{4 \times 4} \\ 0_{4 \times 4} & J_{4 \times 4} \end{pmatrix} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + t) + i\eta} + \frac{J_{8 \times 8}}{8} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + 3t) + i\eta} \\
&\quad + \frac{\mathbb{I}_{8 \times 8}}{8} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 - t) + i\eta}
\end{aligned}$$

On peut tracer la fonction spectrale venant de la fonction de Green sans interactions à trois particules, Figure 6. On a bien cette fois-ci l'apparition de pics qui correspondent aux énergies des satellites. Un premier satellite est observable à l'énergie $\epsilon_0 + 3t = \epsilon_0 + t + (2t)$ avec $2t$ l'énergie de l'excitation neutre et un deuxième à l'énergie $\epsilon_0 + t = \epsilon_0 - t + (2t)$ qui se superpose avec la quasiparticule d'énergie $\epsilon_0 + t$. L'ajout de la self-energy va permettre de shifter les énergies, données par G_3^0 , des satellites vers leurs valeurs réelles données par G_3 .

On a réussi à obtenir une fonction de Green sans interactions qui contient les différents pics recherchés : les satellites et les quasiparticules. Cette fonction de Green a été obtenue dans le cas très simple du modèle de Hubbard. Nous allons essayer d'obtenir théoriquement la forme de la fonction de Green sans interactions à trois particules en partant directement de la formule (42).

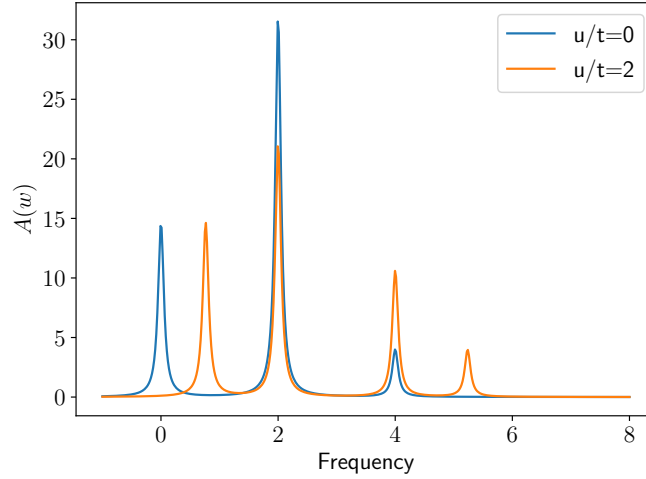


FIGURE 6 – Fonction spectrale représentant une expérience IPES provenant de la fonction de Green à trois particules avec ($u/t = 2$) et sans interactions ($u/t = 0$). Ces courbes sont tracées pour $\epsilon_0 = t = 1$.

3.4 Calcul de la fonction de Green sans interactions

La fonction de Green à trois particules est donnée par la formule de Lehmann (42). On va regarder comment passer de la fonction de Green réelle à la fonction de Green sans interactions. Si on considère un hamiltonien sans interactions, le hamiltonien du système va devenir une somme d'hamiltoniens monoélectroniques : $H = \sum_i^N h(i)$. Où $h(i)$ est l'hamiltonien de l'électron i sans interactions avec les autres électrons. On peut résoudre ce système de façon triviale et on obtient pour la fonction d'onde du système à N particules, un déterminant de Slater formé des orbitales monoélectroniques : $|\Psi_0^N\rangle = |\phi_1, \dots, \phi_N\rangle$ où ϕ_i est la fonction d'onde monoélectronique correspondant à l'électron i . On a ainsi l'énergie associée à cette fonction d'onde $E_0^N = \sum_i^N \epsilon_i$ avec ϵ_i l'énergie associée à l'orbitale ϕ_i .

Lors du calcul de la fonction de Green sans interactions à deux particules [2, 6] on obtient : $G_2^0 = G_1 G_1$. En effet, si on considère qu'il n'y a pas d'interactions dans le système alors les trois particules vont agir indépendamment les unes des autres. On va donc essayer de partir de cette façon : on pose $G_3^{I,0} = G_1(1, 2') G_1(2, 1') G_1(3, 3')$ et on développe le produit afin d'obtenir une forme simple.

Lors du calcul pour obtenir la représentation de Lehmann, on a arbitrairement posé : $t_1 = t_{1'}$; $t_2 = t_{2'}$; $t_3 = t_1 + \eta$ et $t_{3'} = t_2 - \eta$. De plus, on a vu dans la première partie que la fonction de Green à une particule ne dépendait que de la différence de temps entre ses deux variables. Ainsi on a :

$$G_3^{I,0}(\tau) = G_1(x_1, x_2', \tau) G_1(x_2, x_1', -\tau) G_1(x_3, x_3', \tau + 2\eta) \quad (45)$$

La transformée de Fourier de trois fonctions donne le produit de convolution des différentes transformées de Fourier. Ainsi on a, en notant \mathcal{F} la transformée de Fourier :

$$\begin{aligned}
G_3^{I,0}(\omega) &= \mathcal{F} \left[G_3^{I,0}(\tau) \right] (\omega) \\
&= \frac{1}{(2\pi)^2} \mathcal{F} [G_1(1, 2', \tau)] (\omega) * \left(\mathcal{F} [G_1(2, 1', -\tau)] (\omega) * \mathcal{F} [G_1(3, 3', \tau + 2\epsilon)] (\omega) \right) \\
&= \frac{1}{(2\pi)^2} \iint d\omega_1 d\omega_2 \mathcal{F} [G_1(1, 2', \tau)] (\omega_1) \mathcal{F} [G_1(2, 1', -\tau)] (\omega_2) \mathcal{F} [G_1(3, 3', \tau + 2\epsilon)] (\omega - \omega_1 - \omega_2)
\end{aligned}$$

Avec, d'après la définition de $G_1(\omega)$ donnée équation (13) :

$$\mathcal{F} [G_1(1, 2', \tau)] (\omega_1) = G_1(x_1, x_{2'}, \omega_1) \quad (46)$$

$$\mathcal{F} [G_1(2, 1', -\tau)] (\omega_2) = G_1(x_2, x_{1'}, -\omega_2) \quad (47)$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{F} [G_1(3, 3', \tau + 2\eta)] (\omega) &= \sum_n e^{-2i\eta(\omega - (E_n^{N+1} - E_0^N))} \frac{\langle \Psi_0^N | \psi_3 | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_{3'}^\dagger | \Psi_0^N \rangle}{\omega_2 - (E_n^{N+1} - E_0^N) + i\eta} \\
&\quad + \sum_n e^{-2i\eta(\omega - (E_0^N - E_n^{N-1}))} \frac{\langle \Psi_0^N | \psi_{3'}^\dagger | \Psi_n^{N-1} \rangle \langle \Psi_n^{N-1} | \psi_3 | \Psi_0^N \rangle}{\omega_2 - (E_0^N - E_n^{N-1}) - i\eta} \quad (48)
\end{aligned}$$

Après un long calcul (voir Annexe D) et deux théorèmes des résidus plus tard on obtient la forme finale de $G_3^{I,0}$ en ayant utilisé les formes des fonctions d'onde et de l'énergie sans interactions :

$$\begin{aligned}
G_3^{I,0}(\omega) &= \sum_{b,c}^{VIRT} \sum_k^{OCC} \frac{\phi_b^*(2') \phi_b(1) \phi_k^*(1') \phi_k(2) \phi_c^*(3') \phi_c(3)}{\omega - \epsilon_c - (\epsilon_b - \epsilon_k) + i\eta} \\
&\quad + \sum_{i,j}^{OCC} \sum_a^{VIRT} \frac{\phi_a^*(1') \phi_a(2) \phi_j^*(2') \phi_j(1) \phi_i^*(3') \phi_i(3)}{\omega - \epsilon_i + (\epsilon_a - \epsilon_j) - i\eta} \quad (49)
\end{aligned}$$

avec \sum^{OCC} et \sum^{VIRT} qui signifient que l'on regarde les spin-orbitales occupées ou virtuelles, ϕ_i les spin-orbitales et ϵ_i l'énergie associée.

On a donc la forme de $G_3^{I,0}$ dans laquelle on observe bien l'énergie des quasiparticules (ϵ_c pour le premier terme) et l'énergie des satellites ($\epsilon_b - \epsilon_k$ pour le premier terme). On retrouve en effet une fonction de Green sans interactions qui possède les énergies des satellites et des quasiparticules.

Un calcul est en train d'être développé (voir Annexe E) pour retrouver cette formule à partir directement de la représentation de Lehmann de G_3^I (42). Pour l'instant ce calcul semble prometteur et donne pour la partie électron de la fonction de Green :

$$\begin{aligned}
G_3^{I,0}(\omega) &= \sum_{c,b}^{VIRT} \sum_k^{OCC} \frac{\phi_c^*(3') \phi_b^*(2') \phi_k(2) \phi_c(3) \phi_b(1) \phi_k^*(1')}{\omega - (\epsilon_c + \epsilon_b - \epsilon_k) + i\eta} \\
&\quad + \delta(3 - 1') \delta(3' - 2) \sum_b^{VIRT} \frac{\phi_b^*(2') \phi_b(1)}{\omega - \epsilon_b + i\eta} \quad (50)
\end{aligned}$$

Ce terme avec les deux fonctions de Dirac représente le fait qu'il est possible que l'on excite l'électron qui vient d'être posé, ce qui correspond physiquement au simple ajout d'un

électron qui ne serait pas suivi d'une excitation neutre. Sous cette forme, qui existe dans l'équation (49) mais qui n'est pas explicite, on voit très nettement que les quasiparticules apparaissent dans le second terme et les satellites dans le premier.

Conclusion et perspectives

Nous avons vu comment à partir de la fonction de Green à une particule il est difficile de tracer le spectre de photoémission d'une molécule. L'utilisation d'une self-energy non statique rend ce travail difficile et insolvable trivialement. Nous avons mis cela en avant en étudiant le modèle simple de Hubbard à un électron. Pour contourner ce problème on a agrandi l'espace dans lequel on travaillait. Pour cela on a développé la fonction de Green à trois particules qui permet de bien comprendre comment on ajoute/supprime une particule et comment le système va réagir par des effets de corrélations qui se traduisent notamment par des excitations neutres. Dans le développement de cette fonction on observe que la fonction de Green sans interactions contient, dans sa partie imaginaire, les pics correspondants aux quasiparticules et aux satellites. Cela se montre bien lorsque l'on regarde cette fonction sur le modèle de Hubbard. On voit bien que l'on observe l'apparition dans la fonction de Green sans interactions des nouveaux pics qui correspondent à des énergies de satellites. On a donc réussi à obtenir une fonction de Green sans interactions, donc calculable numériquement de manière triviale, qui contient toutes les énergies d'excitations du système (quasiparticules et satellites). Cette fonction pourrait donc permettre l'utilisation d'une self-energy statique afin de calculer la fonction de Green totale par l'équation de Dyson.

Pour la suite du projet il serait intéressant de finir le développement théorique de la fonction de Green à trois particules sans interactions. Une fois que ce calcul est fini il faudrait regarder comment obtenir la self-energy. Une première étape serait de diagonaliser les matrices de la fonction de Green à trois particules avec et sans interactions obtenues pour le modèle de Hubbard. Cela permet de trouver la self-energy exacte. Nous pouvons ensuite tester des approximations statiques dans le modèle de Hubbard. Finalement nous pouvons essayer les approximations les plus prometteuses sur des systèmes réels. Ensuite il faut essayer de généraliser ce modèle afin de s'assurer qu'il pourrait fonctionner pour des systèmes plus grand et complexe que le modèle de Hubbard à une particule.

Références

- [1] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson. The GW method. *Reports on Progress in Physics*, 61(3) :237–312, March 1998. arXiv : cond-mat/9712013.
- [2] GY. Csanak, H. S. Taylor, and Robert Yaris. Green’s Function Technique in Atomic and Molecular Physics. In D. R. Bates and Immanuel Esterman, editors, *Advances in Atomic and Molecular Physics*, volume 7, pages 287–361. Academic Press, January 1971.
- [3] Richard M. Martin, Lucia Reining, and David M. Ceperley. *Interacting Electrons : Theory and Computational Approaches*. Cambridge University Press, New York, NY, July 2016.
- [4] Romaniello P, Guyot S, and Reining L. The self-energy beyond GW : local and nonlocal vertex corrections. *The Journal of Chemical Physics*, 131(15) :154111, October 2009.
- [5] R. van Leeuwen and N. E. Dahlen. *An Introduction to Nonequilibrium Green Functions*.
- [6] G. Strinati. Application of the Green’s functions method to the study of the optical properties of semiconductors. *Nuovo Cimento Rivista Serie*, 11 :1–86, December 1988.
- [7] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Mineola, N.Y, revised ed. edition edition, July 1996.
- [8] Jianqiang Zhou. Progress in the theoretical description of photoemission in small systems : a model study, 2012. Place : Cachan Publisher : ENS Cachan Volume : Master.

A Calcul pour obtenir la représentation de Lehmann pour G_1

$$\begin{aligned} iG_1(x_1, x_2, \tau) = & \theta(\tau) \sum_n e^{-i(E_n^{N+1} - E_0^N)\tau} \langle \Psi_0^N | \psi_s(x_1) | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_s^\dagger(x_2) | \Psi_0^N \rangle \\ & - \theta(-\tau) \sum_m e^{-i(E_0^N - E_m^{N-1})\tau} \langle \Psi_0^N | \psi_s^\dagger(x_2) | \Psi_m^{N-1} \rangle \langle \Psi_m^{N-1} | \psi_s(x_1) | \Psi_0^N \rangle \end{aligned}$$

On va maintenant introduire la forme intégrale de la fonction de Heaviside [2] puis réaliser une transformée de Fourier selon τ :

$$\theta(\tau) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1 \frac{e^{-i\omega_1 \tau}}{\omega_1 + i\eta}$$

On va oublier la limite pour η dans le calcul on se souvient qu'on l'a mise de côté et on l'ajoute à la fin.

$$\begin{aligned} iG_1(x_1, x_2, \omega) = & \frac{-1}{2\pi i} \sum_n \iint d\omega_1 d\tau \frac{e^{-i(E_n^{N+1} - E_0^N)\tau} e^{-i\omega_1 \tau} e^{i\omega \tau}}{\omega_1 + i\eta} \langle \Psi_0^N | \psi_s(x_1) | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_s^\dagger(x_2) | \Psi_0^N \rangle \\ & - \frac{1}{2\pi i} \sum_m \iint d\omega_1 d\tau \frac{e^{-i(E_0^N - E_m^{N-1})\tau} e^{-i\omega_1 \tau} e^{i\omega \tau}}{\omega_1 - i\eta} \langle \Psi_0^N | \psi_s^\dagger(x_2) | \Psi_m^{N-1} \rangle \langle \Psi_m^{N-1} | \psi_s(x_1) | \Psi_0^N \rangle \end{aligned}$$

On réalise l'intégrale sur τ , qui est non nulle si et seulement si le coefficient dans l'exponentielle est nul, auquel cas l'intégrale vaut 2π :

$$\begin{aligned} iG_1(x_1, x_2, \omega) = & \frac{1}{2\pi} \sum_n \int d\omega_1 \frac{2\pi \delta(\omega - \omega_1 - (E_n^{N+1} - E_0^N))}{\omega_1 + i\eta} \langle \Psi_0^N | \psi_s(x_1) | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_s^\dagger(x_2) | \Psi_0^N \rangle \\ & + \frac{1}{2\pi} \sum_m \int d\omega_1 \frac{2\pi \delta(\omega - \omega_1 - (E_0^N - E_m^{N-1}))}{\omega_1 - i\eta} \langle \Psi_0^N | \psi_s^\dagger(x_2) | \Psi_m^{N-1} \rangle \langle \Psi_m^{N-1} | \psi_s(x_1) | \Psi_0^N \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G_1(x_1, x_2, \omega) = & \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\langle \Psi_0^N | \psi_s(x_1) | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_s^\dagger(x_2) | \Psi_0^N \rangle}{\omega - (E_n^{N+1} - E_0^N) + i\eta} \\ & + \sum_m \frac{\langle \Psi_0^N | \psi_s^\dagger(x_2) | \Psi_m^{N-1} \rangle \langle \Psi_m^{N-1} | \psi_s(x_1) | \Psi_0^N \rangle}{\omega - (E_0^N - E_m^{N-1}) - i\eta} \end{aligned}$$

On obtient bien la représentation de Lehmann obtenue équation (13).

B Diagonalisation de la matrice de la fonction de Green à une particule sur le modèle de Hubbard à un électron

$$G_{ij}(\omega) = \sum_n \frac{\langle \Psi_0^N | c_i | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | c_j^\dagger | \Psi_0^N \rangle}{\omega - (E_n^{N+1} - E_0^N) + i\eta} + \sum_m \frac{\langle \Psi_0^N | c_j^\dagger | \Psi_m^{N-1} \rangle \langle \Psi_m^{N-1} | c_i | \Psi_0^N \rangle}{\omega - (E_0^N - E_m^{N-1}) - i\eta}$$

Dans la base des sites on obtient la matrice suivante :

$$G_1(\omega) = \begin{pmatrix} G_{11\uparrow} & G_{12\uparrow} & 0 & 0 \\ G_{21\uparrow} & G_{22\uparrow} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & G_{11\downarrow} & G_{12\downarrow} \\ 0 & 0 & G_{21\downarrow} & G_{22\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_\uparrow & 0_{2 \times 2} \\ 0_{2 \times 2} & G_\downarrow \end{pmatrix} \quad (51)$$

Avec :

$$G_\uparrow = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + t) + i\eta} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 - t) - i\eta} \quad (52)$$

$$G_\downarrow = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \left(\frac{\left(\frac{4t}{b(u+c)} - \frac{1}{b} \right)^2}{\omega - (\epsilon_0 + \frac{u+c}{2} + t) + i\eta} + \frac{\left(\frac{4t}{a(u-c)} - \frac{1}{a} \right)^2}{\omega - (\epsilon_0 + \frac{u-c}{2} + t) + i\eta} \right) \\ + \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \left(\frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + t) + i\eta} + \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + u + t) + i\eta} \right) \quad (53)$$

La fonction de Green peut être maintenant diagonalisée en passant de la base des sites à la base des orbitales liantes et antiliantes, ce qui correspond aux orbitales moléculaires :

$$\begin{aligned} |\Psi_{b\uparrow}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow; 0\rangle + |0; \uparrow\rangle) & |\Psi_{b\downarrow}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow; 0\rangle + |0; \downarrow\rangle) \\ |\Psi_{a\uparrow}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow; 0\rangle - |0; \uparrow\rangle) & |\Psi_{a\downarrow}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow; 0\rangle - |0; \downarrow\rangle) \end{aligned}$$

Dans cette base la matrice associée à la fonction de Green à une particule est la suivante :

$$G_1(\omega) = \begin{pmatrix} G_{bb\uparrow} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & G_{bb\downarrow} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & G_{aa\uparrow} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G_{aa\downarrow} \end{pmatrix} \quad (54)$$

On revient ainsi à la matrice obtenue dans le développement de la fonction de Green à une particule sur le modèle de Hubbard à un électron, équation (32).

C Développement de la fonction de Green à trois particules sur le modèle de Hubbard à un électron

On garde l'ordre de remplissage des fermions : $c_{1,\uparrow}^\dagger c_{1,\downarrow}^\dagger c_{2,\uparrow}^\dagger c_{2,\downarrow}^\dagger |0,0\rangle = |\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\rangle$

C.1 $\sigma_1 = \sigma_2 = \uparrow$

Ici on a forcément $i = j$ car on ne travaille qu'avec des fermions en spin up :

$$c_{1,\uparrow}^\dagger c_{1,\uparrow} c_{1,\uparrow}^\dagger |\Psi_0^N\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow, \uparrow\rangle \quad (55)$$

$$c_{1,\uparrow}^\dagger c_{1,\uparrow} c_{2,\uparrow}^\dagger |\Psi_0^N\rangle = \frac{-1}{\sqrt{2}} |\uparrow, \uparrow\rangle \quad (56)$$

$$c_{2,\uparrow}^\dagger c_{2,\uparrow} c_{2,\uparrow}^\dagger |\Psi_0^N\rangle = \frac{-1}{\sqrt{2}} |\uparrow, \uparrow\rangle \quad (57)$$

$$c_{2,\uparrow}^\dagger c_{2,\uparrow} c_{1,\uparrow}^\dagger |\Psi_0^N\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow, \uparrow\rangle \quad (58)$$

C.2 $\sigma_1 = \sigma_2 = \downarrow$

Ici on a forcément $j = k$ car le seul fermion de spin down est celui que l'on vient d'ajouter :

$$c_{1,\downarrow}^\dagger c_{1,\downarrow} c_{1,\downarrow}^\dagger |\Psi_0^N\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (-|\uparrow\downarrow, 0\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle) \quad (59)$$

$$c_{1,\downarrow}^\dagger c_{2,\downarrow} c_{2,\downarrow}^\dagger |\Psi_0^N\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (-|\uparrow\downarrow, 0\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle) \quad (60)$$

$$c_{2,\downarrow}^\dagger c_{2,\downarrow} c_{2,\downarrow}^\dagger |\Psi_0^N\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (-|\uparrow, \downarrow\rangle - |0, \uparrow\downarrow\rangle) \quad (61)$$

$$c_{2,\downarrow}^\dagger c_{1,\downarrow} c_{1,\downarrow}^\dagger |\Psi_0^N\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (-|\uparrow, \downarrow\rangle - |0, \uparrow\downarrow\rangle) \quad (62)$$

C.3 $\sigma_1 = \downarrow ; \sigma_2 = \uparrow$

Tous les termes sont nuls : on enlève un fermion de spin down alors qu'il n'y en a pas. En effet, le système fondamental comprend seulement un électron spin up et on commence par ajouter un électron up au système donc on ne peut pas exciter un électron down.

C.4 $\sigma_1 = \uparrow ; \sigma_2 = \downarrow$

$$c_{1,\uparrow}^\dagger c_{1,\uparrow} c_{1,\downarrow}^\dagger |\Psi_0^N\rangle = \frac{-1}{\sqrt{2}} |\uparrow\downarrow, 0\rangle \quad (63) \quad c_{2,\uparrow}^\dagger c_{1,\uparrow} c_{1,\downarrow}^\dagger |\Psi_0^N\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\downarrow, \uparrow\rangle \quad (67)$$

$$c_{1,\uparrow}^\dagger c_{1,\uparrow} c_{2,\downarrow}^\dagger |\Psi_0^N\rangle = \frac{-1}{\sqrt{2}} |\uparrow, \downarrow\rangle \quad (64) \quad c_{2,\uparrow}^\dagger c_{1,\uparrow} c_{2,\downarrow}^\dagger |\Psi_0^N\rangle = \frac{-1}{\sqrt{2}} |0, \uparrow\downarrow\rangle \quad (68)$$

$$c_{1,\uparrow}^\dagger c_{2,\uparrow} c_{1,\downarrow}^\dagger |\Psi_0^N\rangle = \frac{-1}{\sqrt{2}} |\uparrow\downarrow, 0\rangle \quad (65) \quad c_{2,\uparrow}^\dagger c_{2,\uparrow} c_{1,\downarrow}^\dagger |\Psi_0^N\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\downarrow, \uparrow\rangle \quad (69)$$

$$c_{1,\uparrow}^\dagger c_{2,\uparrow} c_{2,\downarrow}^\dagger |\Psi_0^N\rangle = \frac{-1}{\sqrt{2}} |\uparrow, \downarrow\rangle \quad (66) \quad c_{2,\uparrow}^\dagger c_{2,\uparrow} c_{2,\downarrow}^\dagger |\Psi_0^N\rangle = \frac{-1}{\sqrt{2}} |0, \uparrow\downarrow\rangle \quad (70)$$

On va maintenant regarder la somme sur tous les états excités à deux particules afin de former les termes de la matrice de la fonction de Green à trois particules.

Entre deux termes du bloc A.1, ils vont tous interagir avec la même fonction d'onde à deux particules : $|\uparrow; \uparrow\rangle$ d'énergie $2\epsilon_0$ (la fonction d'onde fondamentale du système à une particule a pour énergie $\epsilon_0 - t$).

$$\begin{aligned} G_{3,(1\uparrow,11\uparrow,22\uparrow,1\uparrow)}^{II} &= \sum_n \frac{\langle \Psi_0^N | c_{1,\uparrow} c_{1,\uparrow}^\dagger c_{1,\uparrow} | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | c_{2,\uparrow}^\dagger c_{2,\uparrow} c_{1,\uparrow}^\dagger | \Psi_0^N \rangle}{\omega - (E_n^{N+1} - E_0^N) + i\eta} \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + t) + i\eta} \end{aligned}$$

On remarque que les termes de A.1 ne peuvent pas interagir avec les termes de A.2 ou A.4 car ils n'interagissent pas avec les mêmes fonctions d'onde à deux particules. En faisant interagir deux termes de A.4 on remarque qu'ils n'interagissent pas forcément avec les mêmes fonctions d'onde. Sur la deuxième ligne du calcul ci-dessous, on voit bien que les deux premières interactions ont un recouvrement nul car elles interagissent soit seulement avec le terme de gauche soit seulement avec le terme de droite.

$$\begin{aligned} G_{3,(1\downarrow,11\uparrow,11\uparrow,2\downarrow)}^{II} &= \sum_n \frac{\langle \Psi_0^N | c_{1,\downarrow} c_{1,\uparrow}^\dagger c_{1,\uparrow} | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | c_{1,\uparrow}^\dagger c_{1,\uparrow} c_{2,\downarrow}^\dagger | \Psi_0^N \rangle}{\omega - (E_n^{N+1} - E_0^N) + i\eta} \\ &= -\frac{1}{2} \times 0 \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + t) + i\eta} + \frac{1}{2} \times 0 \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + u + t) + i\eta} \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{2}b} \times \frac{4t}{\sqrt{2}b(u+c)} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + \frac{u+c}{2} + t) + i\eta} \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{2}a} \times \frac{4t}{\sqrt{2}a(u-c)} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + \frac{u-c}{2} + t) + i\eta} \\ &= -\frac{2t}{b^2(u+c)} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + \frac{u+c}{2} + t) + i\eta} - \frac{2t}{a^2(u-c)} \frac{1}{\omega - (\epsilon_0 + \frac{u-c}{2} + t) + i\eta} \end{aligned}$$

En faisant ces différents calculs pour les 16 termes trouvés précédemment on obtient bien la matrice (44) pour la fonction de Green à trois particules.

D Calcul de $G_3^{I,0}$ par produit de fonction de Green à une particule

$$G_3^{I,0}(\tau) = G_1(x_1, x'_2, \tau) G_1(x_2, x'_1, -\tau) G_1(x_3, x'_3, \tau + 2\eta)$$

$$\begin{aligned} G_3^{I,0}(\omega) &= \mathcal{F} \left[G_3^{I,0}(\tau) \right] (\omega) \\ &= \frac{1}{2\pi} \mathcal{F} \left[G_1(1, 2', \tau) \right] (\omega) * \mathcal{F} \left[G_1(2, 1', -\tau) G_1(3, 3', \tau + 2\epsilon) \right] (\omega) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \mathcal{F} \left[G_1(1, 2', \tau) \right] (\omega) * \left(\mathcal{F} \left[G_1(2, 1', -\tau) \right] (\omega) * \mathcal{F} \left[G_1(3, 3', \tau + 2\epsilon) \right] (\omega) \right) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \mathcal{F} \left[G_1(1, 2', \tau) \right] (\omega) * \left(\int d\omega_2 \mathcal{F} \left[G_1(2, 1', -\tau) \right] (\omega_2) \mathcal{F} \left[G_1(3, 3', \tau + 2\epsilon) \right] (\omega - \omega_2) \right) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \iint d\omega_1 d\omega_2 \mathcal{F} \left[G_1(1, 2', \tau) \right] (\omega_1) \mathcal{F} \left[G_1(2, 1', -\tau) \right] (\omega_2) \mathcal{F} \left[G_1(3, 3', \tau + 2\epsilon) \right] (\omega - \omega_1 - \omega_2) \end{aligned}$$

On obtient, en notant $f_i = \langle \Psi_0^N | \psi_i | \Psi_n^{N+1} \rangle$ (donc $f_i^* = \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_i^\dagger | \Psi_0^N \rangle$), $g_i = \langle \Psi_0^N | \psi_i^\dagger | \Psi_n^{N-1} \rangle$, $\Delta_n^{N+1} = E_n^{N+1} - E_0^N$ et $\Delta_n^{N-1} = E_0^N - E_n^{N-1}$ le résultat suivant :

$$\begin{aligned} G_3^{I,0}(\omega) &= e^{-2i\eta\omega} \frac{1}{(2\pi)^2} \iint d\omega_1 d\omega_2 \left(\sum_j \frac{f_1 f_{2'}^*}{\omega_1 - \Delta_j^{N+1} + i\eta} + \sum_k \frac{g_{2'} g_1^*}{\omega_1 - \Delta_k^{N-1} - i\eta} \right) \\ &\quad \times \left(\sum_l \frac{f_2 f_{1'}^*}{-\omega_2 - \Delta_l^{N+1} + i\eta} + \sum_m \frac{g_{1'} g_2^*}{-\omega_2 - \Delta_m^{N-1} - i\eta} \right) \\ &\quad \times \left(\sum_n \frac{e^{2i\eta(\omega_1 + \omega_2 + \Delta_n^{N+1})} f_3 f_{3'}^*}{\omega - \omega_1 - \omega_2 - \Delta_n^{N+1} + i\eta} + \sum_p \frac{e^{2i\eta(\omega_1 + \omega_2 + \Delta_p^{N-1})} g_{3'} g_3^*}{\omega - \omega_1 - \omega_2 - \Delta_p^{N-1} - i\eta} \right) \quad (71) \end{aligned}$$

On va utiliser le théorème des résidus et intégrer ω_1 et ω_2 dans le plan complexe supérieur (car il faut que l'on ait des exponentielles réelles négatives dans les 5ème et 6ème termes). On va commencer par réaliser l'intégrale de ω_2 . Dans le plan complexe supérieur le 3ème terme possède des résidus aux valeurs : $-\Delta_l^{N-1} + i\eta$ et le 5ème terme aux valeurs : $\omega - \omega_1 - \Delta_n^{N+1} + i\eta$.

Par le théorème des résidus on obtient :

$$\begin{aligned} G_3^{I,0}(\omega) &= \frac{ie^{-2i\eta\omega}}{2\pi} \int d\omega_1 \left(\sum_j \frac{f_1 f_{2'}^*}{\omega_1 - \Delta_j^{N+1} + i\eta} + \sum_k \frac{g_{2'} g_1^*}{\omega_1 - \Delta_k^{N-1} - i\eta} \right) \\ &\quad \times \left[- \sum_l f_2 f_{1'}^* \left(\sum_n \frac{e^{2i\eta(\omega_1 - \Delta_l^{N+1} + \Delta_n^{N+1} - i\eta)} f_3 f_{3'}^*}{\omega - \omega_1 + \Delta_l^{N+1} - \Delta_n^{N+1}} + \sum_p \frac{e^{2i\eta(\omega_1 - \Delta_l^{N+1} + \Delta_p^{N-1} - i\eta)} g_{3'} g_3^*}{\omega - \omega_1 + \Delta_l^{N+1} - \Delta_p^{N-1} - 2i\eta} \right) \right. \\ &\quad \left. - \sum_n f_3 f_{3'}^* e^{2i\eta(\omega + i\eta)} \left(\sum_l \frac{f_2 f_{1'}^*}{-\omega + \omega_1 + \Delta_n^{N+1} - \Delta_l^{N+1}} + \sum_m \frac{g_{1'} g_2^*}{-\omega + \omega_1 + \Delta_n^{N+1} - \Delta_m^{N-1} - 2i\eta} \right) \right] \end{aligned}$$

On applique à nouveau le théorème des résidus sur ω_1 cette fois-ci. Les termes possédant des résidus dans le plan complexe supérieur sont le deuxième terme (la somme sur k) à la valeur : $\Delta_k^{N-1} + i\eta$; le troisième terme (somme sur n) à la valeur : $\omega + \Delta_l^{N+1} - \Delta_n^{N+1}$; le cinquième terme (somme sur l) à la valeur : $\omega + \Delta_l^{N+1} - \Delta_n^{N+1}$ et le sixième terme (somme

sur m) à la valeur : $\omega + \Delta_m^{N-1} - \Delta_n^{N+1} + 2i\eta$. On peut légitimement faire tendre η vers 0 dans les exponentielles maintenant que les théorèmes des résidus ont été appliqués. Le théorème des résidus donne :

$$\begin{aligned}
G_3^{I,0}(\omega) = & \sum_k g_2' g_1^* \left[\frac{\sum_l f_2 f_1^* \sum_n f_3 f_3^*}{\omega - \Delta_k^{N-1} + \Delta_l^{N+1} - \Delta_n^{N+1} - i\eta} + \frac{\sum_l f_2 f_1^* \sum_p g_3' g_3^*}{\omega - \Delta_k^{N-1} + \Delta_l^{N+1} - \Delta_p^{N-1} - 3i\eta} \right. \\
& + \frac{\sum_n f_3 f_3^* \sum_l f_2 f_1^*}{-\omega + \Delta_k^{N-1} + \Delta_n^{N+1} - \Delta_l^{N+1} + i\eta} + \left. \frac{\sum_n f_3 f_3^* \sum_m g_1' g_2^*}{-\omega + \Delta_k^{N-1} + \Delta_n^{N+1} - \Delta_m^{N-1} - i\eta} \right] \\
& - \sum_l f_2 f_1^* \sum_n f_3 f_3^* \left(\sum_j \frac{f_1 f_2^*}{\omega + \Delta_l^{N+1} - \Delta_n^{N+1} - \Delta_j^{N+1} + i\eta} + \sum_k \frac{g_2' g_1^*}{\omega + \Delta_l^{N+1} - \Delta_n^{N+1} - \Delta_k^{N-1} - i\eta} \right) \\
& + \sum_n f_3 f_3^* \sum_l f_2 f_1^* \left(\sum_j \frac{f_1 f_2^*}{\omega + \Delta_l^{N+1} - \Delta_n^{N+1} - \Delta_j^{N+1} + i\eta} + \sum_k \frac{g_2' g_1^*}{\omega + \Delta_l^{N+1} - \Delta_n^{N+1} - \Delta_k^{N-1} - i\eta} \right) \\
& + \sum_n f_3 f_3^* \sum_m g_1' g_2^* \left(\sum_j \frac{f_1 f_2^*}{\omega + \Delta_m^{N-1} - \Delta_n^{N+1} - \Delta_j^{N+1} + 3i\eta} + \sum_k \frac{g_2' g_1^*}{\omega + \Delta_m^{N-1} - \Delta_n^{N+1} - \Delta_k^{N-1} + i\eta} \right)
\end{aligned}$$

On voit que l'on a deux lignes égales et opposées, on peut donc simplifier en enlevant les deux avant-dernières lignes.

$$\begin{aligned}
G_3^{I,0}(\omega) = & \frac{\sum_k g_2' g_1^* \sum_l f_2 f_1^* \sum_n f_3 f_3^*}{\omega - \Delta_k^{N-1} + \Delta_l^{N+1} - \Delta_n^{N+1} - i\eta} + \frac{\sum_k g_2' g_1^* \sum_l f_2 f_1^* \sum_p g_3' g_3^*}{\omega - \Delta_k^{N-1} + \Delta_l^{N+1} - \Delta_p^{N-1} - 3i\eta} \\
& - \frac{\sum_k g_2' g_1^* \sum_n f_3 f_3^* \sum_l f_2 f_1^*}{\omega - \Delta_k^{N-1} - \Delta_n^{N+1} + \Delta_l^{N+1} - i\eta} - \frac{\sum_k g_2' g_1^* \sum_n f_3 f_3^* \sum_m g_1' g_2^*}{\omega - \Delta_k^{N-1} - \Delta_n^{N+1} + \Delta_m^{N-1} + i\eta} \\
& + \frac{\sum_n f_3 f_3^* \sum_m g_1' g_2^* \sum_j f_1 f_2^*}{\omega + \Delta_m^{N-1} - \Delta_n^{N+1} - \Delta_j^{N+1} + 3i\eta} + \frac{\sum_n f_3 f_3^* \sum_m g_1' g_2^* \sum_k g_2' g_1^*}{\omega + \Delta_m^{N-1} - \Delta_n^{N+1} - \Delta_k^{N-1} + i\eta}
\end{aligned}$$

On a développé tous les termes restants et on observe que le premier et troisième termes s'annulent ainsi que le quatrième et le sixième. On a donc :

$$G_3^{I,0}(\omega) = \frac{\sum_k g_2' g_1^* \sum_l f_2 f_1^* \sum_p g_3' g_3^*}{\omega - \Delta_k^{N-1} + \Delta_l^{N+1} - \Delta_p^{N-1} - 3i\eta} + \frac{\sum_n f_3 f_3^* \sum_m g_1' g_2^* \sum_j f_1 f_2^*}{\omega + \Delta_m^{N-1} - \Delta_n^{N+1} - \Delta_j^{N+1} + 3i\eta} \quad (72)$$

$$\begin{aligned}
G_3^{I,0}(\omega) = & \sum_{k,l,p} \frac{\langle \Psi_0^N | \psi_2' | \Psi_k^{N-1} \rangle \langle \Psi_k^{N-1} | \psi_1 | \Psi_0^N \rangle \langle \Psi_0^N | \psi_2 | \Psi_l^{N+1} \rangle \langle \Psi_l^{N+1} | \psi_1' | \Psi_0^N \rangle \langle \Psi_0^N | \psi_3' | \Psi_p^{N-1} \rangle \langle \Psi_p^{N-1} | \psi_3 | \Psi_0^N \rangle}{\omega - \Delta_k^{N-1} + \Delta_l^{N+1} - \Delta_p^{N-1} - 3i\eta} \\
& + \sum_{n,m,j} \frac{\langle \Psi_0^N | \psi_3 | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_3' | \Psi_0^N \rangle \langle \Psi_0^N | \psi_1' | \Psi_m^{N-1} \rangle \langle \Psi_m^{N-1} | \psi_2 | \Psi_0^N \rangle \langle \Psi_0^N | \psi_1 | \Psi_j^{N+1} \rangle \langle \Psi_j^{N+1} | \psi_2' | \Psi_0^N \rangle}{\omega + \Delta_m^{N-1} - \Delta_n^{N+1} - \Delta_j^{N+1} + 3i\eta}
\end{aligned}$$

On va maintenant utiliser les fonctions d'onde sans interactions. Pour G_1 on a [5] :

$$G_1(\omega) = \sum_n \frac{\langle \Psi_0^N | \psi_1 | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_2' | \Psi_0^N \rangle}{\omega - (E_n^{N+1} - E_0^N) + i\eta} + \sum_n \frac{\langle \Psi_0^N | \psi_2' | \Psi_n^{N-1} \rangle \langle \Psi_n^{N-1} | \psi_1 | \Psi_0^N \rangle}{\omega - (E_0^N - E_n^{N-1}) - i\eta} \quad (73)$$

Avec :

$$\langle \Psi_0^N | \psi_1 | \Psi_n^{N+1} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \int dx_1 \dots x_N \Psi_0^{N*}(x_1, \dots, x_N) \Psi_n^{N+1}(x_1, \dots, x_N, 1) \quad (74)$$

$$\langle \Psi_n^{N+1} | \psi_{2'}^\dagger | \Psi_0^N \rangle = \sqrt{N+1} \int dx_1 \dots x_N \Psi_0^N(x_1, \dots, x_N) \Psi_n^{N+1*}(x_1, \dots, x_N, 2') \quad (75)$$

Avec le cas sans interactions $|\Psi_0^N\rangle = \prod_i \phi_i(x_i)$ où ϕ_i sont les spin-orbitales monoélectroniques.

Alors on a pour G_1^0 :

$$G_1^0(\omega) = \sum_i^{VIRT} \frac{\phi_i(1)\phi_i^*(2')}{\omega - \epsilon_i + i\eta} + \sum_j^{OCC} \frac{\phi_j(1)\phi_j^*(2')}{\omega - \epsilon_j - i\eta} \quad (76)$$

En appliquant ces formules au cas de la fonction de Green à trois particules on obtient bien la formule (49) :

$$\begin{aligned} G_3^{I,0}(\omega) = & \sum_{b,c}^{VIRT} \sum_k^{OCC} \frac{\phi_b^*(2')\phi_b(1)\phi_k^*(1')\phi_k(2)\phi_c^*(3')\phi_c(3)}{\omega - \epsilon_c - (\epsilon_b - \epsilon_k) + i\eta} \\ & + \sum_{i,j}^{OCC} \sum_a^{VIRT} \frac{\phi_a^*(1')\phi_a(2)\phi_j^*(2')\phi_j(1)\phi_i^*(3')\phi_i(3)}{\omega - \epsilon_i + (\epsilon_a - \epsilon_j) - i\eta} \end{aligned}$$

E Développement de $G_3^{I,0}$ à partir de la représentation de Lehmann

$$G_3^{I(e)} = - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\langle \Psi_0^N | \psi_3 \psi_1^\dagger \psi_1 | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_2^\dagger \psi_2 \psi_3^\dagger | \Psi_0^N \rangle}{\omega - (E_n^{N+1} - E_0^N) + i\eta}$$

On a la formule suivante [5] :

$$\begin{aligned} \psi(2)\psi^\dagger(3')\Psi_0^N(x_1, \dots, x_n) = & - \sum_2^{OCC} \sum_{j=1}^n \delta(3' - x_j) \Psi_0^N(x_1, \dots, x_j, \dots, x_n, 2) \\ & + \delta(2 - 3') \Psi_0^N(x_1, \dots, x_n) \end{aligned} \quad (77)$$

Donc on a pour la partie droite de $G_3^{I(e)}$:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_n^{N+1} | \psi_2^\dagger \psi_2 \psi_3^\dagger | \Psi_0^N \rangle = & - \int dx_1 \dots dx_{n+1} \sum_2^{OCC} \sum_j \Psi_n^{N+1}(x_1, \dots, x_{n+1}) \psi_2^\dagger \delta(3' - x_c) \Psi_0^N(x_1, \dots, x_n, 2) \\ & + \int dx_1 \dots dx_{n+1} \Psi_n^{N+1}(x_1, \dots, x_{n+1}) \psi_2^\dagger \delta(3' - 2) \Psi_0^N(x_1, \dots, x_n) \\ = & - \int dx_1 \dots dx_{n+1} \sum_2^{OCC} \sum_{c,b}^{VIRT} \Psi_n^{N+1}(x_1, \dots, x_{n+1}) \delta(2' - x_b) \delta(3' - x_c) \Psi_0^N(x_1, \dots, x_{n+1}, 2) \\ & + \int dx_1 \dots dx_{n+1} \sum_b^{VIRT} \Psi_n^{N+1}(x_1, \dots, x_{n+1}) \delta(2' - x_b) \delta(3' - 2) \Psi_0^N(x_1, \dots, x_n, x_{n+1}) \end{aligned}$$

En utilisant les fonctions d'onde sans interactions (les produits de Hartree) on obtient :

$$\langle \Psi_n^{N+1} | \psi_2^\dagger \psi_2 \psi_3^\dagger | \Psi_0^N \rangle = - \sum_k^{OCC} \sum_{c,b}^{VIRT} \phi_c^*(3') \phi_b^*(2') \phi_k(2) + \delta(3' - 2) \sum_b^{VIRT} \phi_b^*(2') \quad (78)$$

Avec, pour le premier terme : $E_n^{N+1} - E_0^N = \epsilon_c + \epsilon_b - \epsilon_k$ et pour le second : $E_n^{N+1} - E_0^N = \epsilon_b$

De même on a pour le terme de droite :

$$\langle \Psi_0^N | \psi_3 \psi_1^\dagger \psi_1 | \Psi_n^{N+1} \rangle = - \sum_k^{OCC} \sum_{c,b}^{VIRT} \phi_c(3) \phi_b(1) \phi_k^*(1') + \delta(3 - 1') \sum_b^{VIRT} \phi_b(1) \quad (79)$$

Les produits croisés (somme simple avec un terme de somme triple) étant impossibles car ce ne sont pas les mêmes fonctions d'onde à $N + 1$ électrons qui interviennent on obtient pour $G_3^{I(e)}$:

$$G_3^{I(e)} = \sum_{c,b}^{VIRT} \sum_k^{OCC} \frac{\phi_c^*(3') \phi_b^*(2') \phi_k(2) \phi_c(3) \phi_b(1) \phi_k^*(1')}{\omega - (\epsilon_c + \epsilon_b - \epsilon_k) + i\eta} + \delta(3 - 1') \delta(3' - 2) \sum_b^{VIRT} \frac{\phi_b^*(2') \phi_b(1)}{\omega - \epsilon_b + i\eta} \quad (80)$$