

Modèle Hartree-Fock

Éric Cancès et Mathieu Lewin

Mars 2008*

Nous étudions ici le modèle Hartree-Fock qui est une théorie non linéaire permettant le calcul approché de l'état fondamental d'un opérateur de Schrödinger à N corps. Le lecteur pourra se référer à [2, 3] pour une présentation en français et à [4, 7] pour plus de détails.

1 L'énergie Hartree-Fock

Rappelons que le modèle Hartree-Fock est obtenu en restreignant l'énergie à N corps

$$\langle H^N(R, z)\Psi, \Psi \rangle$$

aux fonctions qui sont égales à un unique déterminant de Slater :

$$\Psi = \varphi_1 \wedge \cdots \wedge \varphi_N, \quad \langle \varphi_i, \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

où les $\varphi_1, \dots, \varphi_N$ (qui sont bien sûr inconnues) sont appelées *orbitales*. Nous noterons pour simplifier $\Phi := (\varphi_1, \dots, \varphi_N)$ le vecteur des φ_i . Nous introduisons aussi la matrice Gram $\Phi := (\langle \varphi_i, \varphi_j \rangle)_{ij}$ de sorte que la contrainte s'écrit Gram $\Phi = I_N$, la matrice identité de \mathbb{C}^N . Nous prenons comme au chapitre précédent

$$H^N(R, z) = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\Delta_{x_i}}{2} + V_{R,z}(x_i) \right) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|}, \quad (1)$$

où $V_{R,z}$ est le potentiel créé par des noyaux situés en $R = (R_1, \dots, R_M)$ et ayant des charges $z = (z_1, \dots, z_M)$.

Nous commençons par calculer l'énergie de Hartree-Fock.

Lemme 1. *Soit $\Phi \in (H^2(\mathbb{R}^3))^N$ vérifiant la contrainte Gram $\Phi = I_N$. Alors on a*

$$\begin{aligned} \langle H^N(R, z)\Psi, \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \left\langle \left(-\frac{\Delta}{2} + V_{R,z} \right) \varphi_i, \varphi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\rho_\Phi(x)\rho_\Phi(y)}{|x-y|} dx dy \\ &\quad - \frac{1}{2} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\gamma_\Phi(x, y)|^2}{|x-y|} dx dy \quad (2) \end{aligned}$$

*Version corrigée du 02/04/09.

avec

$$\gamma_{\Phi}(x, y) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(x) \overline{\varphi_i(y)}, \quad \rho_{\Phi}(x) = \gamma_{\Phi}(x, x) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(x)|^2.$$

Remarque 1. La fonction ρ_{Φ} est la densité du système à N électrons, c'est-à-dire on a $\rho_{\Phi} = \rho_{\varphi_1 \wedge \dots \wedge \varphi_N}$ telle que nous l'avons définie au chapitre précédent.

La fonction $\gamma_{\Phi}(x, y)$ appartient clairement à $L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)$ car chaque φ_i est par hypothèse dans $L^2(\mathbb{R}^3)$. On peut donc lui associer un opérateur borné (que nous noterons également γ_{Φ}) agissant sur $L^2(\mathbb{R}^3)$ et dont le noyau est $(x, y) \mapsto \gamma_{\Phi}(x, y)$. Celui-ci est défini comme suit

$$(\gamma_{\Phi}\psi)(x) = \int_{\mathbb{R}^3} \gamma_{\Phi}(x, y) \psi(y) dy = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i, \psi \rangle \varphi_i.$$

L'opérateur γ_{Φ} n'est donc rien d'autre que le projecteur orthogonal sur l'espace $\text{vect}(\varphi_1, \dots, \varphi_N)$ de dimension N dans $L^2(\mathbb{R}^3)$. En physique on note souvent

$$\gamma_{\Phi} = \sum_{i=1}^N |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|.$$

L'opérateur γ_{Φ} s'appelle la matrice densité du système.

Preuve du Lemme 1. Nous commençons par calculer l'énergie cinétique. Nous devons donc calculer

$$\begin{aligned} \left\langle \left(\sum_{i=1}^N (-\Delta_{x_i}) \right) \varphi_1 \wedge \dots \wedge \varphi_N, \varphi_1 \wedge \dots \wedge \varphi_N \right\rangle &= \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma, \sigma' \in \mathfrak{S}_N} \frac{\epsilon(\sigma)\epsilon(\sigma')}{N!} \times \\ &\times \langle (-\Delta_{x_i}) \varphi_{\sigma(1)}(x_1) \dots \varphi_{\sigma(N)}(x_N), \varphi_{\sigma'(1)}(x_1) \dots \varphi_{\sigma'(N)}(x_N) \rangle. \end{aligned}$$

Commençons par exemple par

$$\begin{aligned} &\sum_{\sigma, \sigma' \in \mathfrak{S}_N} \frac{\epsilon(\sigma)\epsilon(\sigma')}{N!} \langle (-\Delta_{x_1}) \varphi_{\sigma(1)}(x_1) \dots \varphi_{\sigma(N)}(x_N), \varphi_{\sigma'(1)}(x_1) \dots \varphi_{\sigma'(N)}(x_N) \rangle \\ &= \sum_{\sigma, \sigma' \in \mathfrak{S}_N} \frac{\epsilon(\sigma)\epsilon(\sigma')}{N!} \langle (-\Delta) \varphi_{\sigma(1)}, \varphi_{\sigma'(1)} \rangle \langle \varphi_{\sigma(2)}, \varphi_{\sigma'(2)} \rangle \dots \langle \varphi_{\sigma(N)}, \varphi_{\sigma'(N)} \rangle. \end{aligned}$$

Comme les φ_i forment une famille orthonormée, on doit avoir $\sigma(k) = \sigma'(k)$ pour tout $k = 2 \dots N$, donc aussi pour $k = 1$. Nous obtenons donc

$$\begin{aligned} &\sum_{\sigma, \sigma' \in \mathfrak{S}_N} \frac{\epsilon(\sigma)\epsilon(\sigma')}{N!} \langle (-\Delta_{x_1}) \varphi_{\sigma(1)}(x_1) \dots \varphi_{\sigma(N)}(x_N), \varphi_{\sigma'(1)}(x_1) \dots \varphi_{\sigma'(N)}(x_N) \rangle \\ &= \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_N} \frac{1}{N!} \langle (-\Delta) \varphi_{\sigma(1)}, \varphi_{\sigma(1)} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (-\Delta) \varphi_i, \varphi_i \rangle \end{aligned}$$

car pour chaque i il y a $(N-1)!$ permutations vérifiant $\sigma(1) = i$. L'argument étant exactement similaire pour les autres $(-\Delta_{x_i})$, nous obtenons donc que l'énergie cinétique est donnée par

$$\sum_{i=1}^N \left\langle \left(-\frac{\Delta}{2} \right) \varphi_i, \varphi_i \right\rangle.$$

La preuve est la même pour l'interaction avec les noyaux.

Il reste à vérifier la formule pour l'interaction entre les électrons. Notons d'abord que pour toute fonction fermionique¹

$$\begin{aligned} & \left\langle \left(\sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|} \right) \Psi, \Psi \right\rangle \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} \cdots \int_{\mathbb{R}^3} \left(\sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|} \right) |\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2 dx_1 \cdots dx_N \\ &= N(N-1) \int_{\mathbb{R}^3} \cdots \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2}{|x_1 - x_2|} dx_1 \cdots dx_N \end{aligned}$$

par symétrie de $|\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2$ (puisque Ψ est antisymétrique). Dans le cas où Ψ est un déterminant de Slater, nous devons donc calculer

$$\begin{aligned} & N(N-1) \int_{\mathbb{R}^3} \cdots \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2}{|x_1 - x_2|} dx_1 \cdots dx_N \\ &= N(N-1) \sum_{\sigma, \sigma' \in \mathfrak{S}_N} \frac{\epsilon(\sigma)\epsilon(\sigma')}{N!} \int_{\mathbb{R}^3} \cdots \int_{\mathbb{R}^3} \times \\ & \quad \times \frac{\varphi_{\sigma(1)}(x_1) \cdots \varphi_{\sigma(N)}(x_N) \overline{\varphi_{\sigma'(1)}(x_1) \cdots \varphi_{\sigma'(N)}(x_N)}}{|x_1 - x_2|} dx_1 \cdots dx_N \\ &= N(N-1) \sum_{\sigma, \sigma' \in \mathfrak{S}_N} \frac{\epsilon(\sigma)\epsilon(\sigma')}{N!} \langle \varphi_{\sigma(3)}, \varphi_{\sigma'(3)} \rangle \cdots \langle \varphi_{\sigma(N)}, \varphi_{\sigma'(N)} \rangle \times \\ & \quad \times \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\varphi_{\sigma(1)}(x_1) \varphi_{\sigma(2)}(x_2) \overline{\varphi_{\sigma'(1)}(x_1) \varphi_{\sigma'(2)}(x_2)}}{|x_1 - x_2|} dx_1 dx_2. \end{aligned}$$

En utilisant à nouveau l'orthonormalité des (φ_i) , nous voyons que nous devons avoir $\sigma(k) = \sigma'(k)$ pour tout $k = 3 \dots N$. Il y a donc deux choix. Soit $\sigma = \sigma'$, soit $\sigma = \tau_{12}\sigma'$ où τ_{12} est la permutation $(1, 2)$ (dans ce cas $\epsilon(\sigma)\epsilon(\sigma') = \epsilon(\tau_{12}) = -1$). Nous obtenons donc que le terme d'interaction

¹Nous aurions pu utiliser le même type d'argument pour l'énergie cinétique.

entre les électrons est égal à

$$\begin{aligned}
& \frac{N(N-1)}{N!} \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_N} \left(\int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\varphi_{\sigma(1)}(x_1) \varphi_{\sigma(2)}(x_2) \overline{\varphi_{\sigma(1)}(x_1) \varphi_{\sigma(2)}(x_2)}}{|x_1 - x_2|} dx_1 dx_2 \right. \\
& \quad \left. - \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\varphi_{\sigma(1)}(x_1) \varphi_{\sigma(2)}(x_2) \overline{\varphi_{\sigma(2)}(x_1) \varphi_{\sigma(1)}(x_2)}}{|x_1 - x_2|} dx_1 dx_2 \right) \\
& = \sum_{1 \leq i \neq j \leq N} \left(\int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\varphi_i(x_1) \varphi_j(x_2) \overline{\varphi_i(x_1) \varphi_j(x_2)}}{|x_1 - x_2|} dx_1 dx_2 \right. \\
& \quad \left. - \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\varphi_i(x_1) \varphi_j(x_2) \overline{\varphi_j(x_1) \varphi_i(x_2)}}{|x_1 - x_2|} dx_1 dx_2 \right) \tag{3}
\end{aligned}$$

car pour chaque $i \neq j$ il y a $(N-2)!$ permutations vérifiant $\sigma(1) = i$ et $\sigma(2) = j$. Il reste à remarquer que le dernier terme de (3) s'annule si on prend $i = j$. On obtient donc bien la formule annoncée. \square

En effectuant une intégration par parties, nous pouvons donc définir l'énergie Hartree-Fock par

$$\begin{aligned}
\mathcal{E}^{\text{HF}}(\Phi) &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \varphi_i(x)|^2 dx + \int_{\mathbb{R}^3} V_{R,z}(x) |\varphi_i(x)|^2 dx \right) \\
& \quad + \frac{1}{2} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\rho_{\Phi}(x) \rho_{\Phi}(y)}{|x-y|} dx dy - \frac{1}{2} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\gamma_{\Phi}(x,y)|^2}{|x-y|} dx dy \tag{4}
\end{aligned}$$

pour tout $\Phi \in H^1(\mathbb{R}^3)^N$ satisfaisant la contrainte Gram $\Phi = I_N$.

Comme nous l'avons vu les deux premiers termes de (4) correspondent respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction avec les noyaux des N électrons. Les deux derniers termes forment l'interaction entre les électrons. Le terme faisant intervenir ρ_{Φ} est appelé *terme direct*. C'est simplement l'énergie électrostatique classique d'une distribution de charge ρ_{Φ} que nous avons déjà rencontrée dans l'étude des modèles de type Thomas-Fermi. Le terme faisant intervenir γ_{Φ} est lui purement quantique et il est appelé *terme d'échange*.

2 Propriétés élémentaires

Voici quelques premières propriétés importantes de l'énergie HF.

Lemme 2 (Définition et continuité). *L'énergie \mathcal{E}^{HF} est bien définie sur $H^1(\mathbb{R}^3)^N$ et elle est continue pour la topologie forte de $H^1(\mathbb{R}^3)^N$. De plus, elle est semi-continue inférieurement pour la topologie faible de $H^1(\mathbb{R}^3)^N$.*

Enfin, elle est bornée inférieurement sur l'ensemble

$$\mathcal{M} := \{\Phi \in H^1(\mathbb{R}^3)^N \mid \text{Gram } \Phi = I_N\}.$$

Démonstration. Le fait que \mathcal{E}^{HF} est bien définie sur $H^1(\mathbb{R}^3)^N$ et la continuité pour la topologie forte de $H^1(\mathbb{R}^3)^N$ s'obtient aisément à partir de l'inégalité de Hardy (le faire en exercice!).

Considérons une suite Φ^n qui converge faiblement vers Φ dans $H^1(\mathbb{R}^3)^N$. Cela signifie juste que $\varphi_i^n \rightharpoonup \varphi_i$ dans $H^1(\mathbb{R}^3)$ pour tout $i = 1, \dots, N$. Par le théorème de Rellich-Kondrachov, nous pouvons supposer quitte à extraire une sous-suite que $\Phi^n \rightarrow \Phi$ dans $L^p_{\text{loc}}(\mathbb{R}^3)^N$ fort pour $2 \leq p < 6$ et que $\Phi^n(x)$ converge vers $\Phi(x)$ presque partout.

D'après la convergence faible dans $H^1(\mathbb{R}^3)$, nous avons

$$\liminf_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \varphi_i^n(x)|^2 dx \right) \geq \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \varphi_i(x)|^2 dx \right).$$

D'autre part nous avons déjà vu lors de l'étude du modèle TFW que si $\varphi^n \rightarrow \varphi$ dans $L^p_{\text{loc}}(\mathbb{R}^3)$ pour $2 \leq p < 6$ et est bornée dans $L^2(\mathbb{R}^3)$ alors

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\varphi^n(x)|^2}{|x|} dx = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\varphi(x)|^2}{|x|} dx.$$

Ceci montre aisément que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{\mathbb{R}^3} V_{R,z}(x) |\varphi_i^n(x)|^2 dx = \int_{\mathbb{R}^3} V_{R,z}(x) |\varphi_i(x)|^2 dx$$

pour tout $i = 1 \dots N$.

Il reste donc à traiter les deux termes d'interaction. L'astuce est de les traiter ensemble en remarquant que l'on a

$$|\gamma_{\Phi}(x, y)|^2 \leq \rho_{\gamma}(x) \rho_{\gamma}(y). \quad (5)$$

Cette inégalité est juste une conséquence de l'inégalité de Cauchy-Schwarz puisque

$$|\gamma_{\Phi}(x, y)|^2 = \left| \sum_{i=1}^N \varphi_i(x) \overline{\varphi_i(y)} \right|^2 \leq \left(\sum_{i=1}^N |\varphi_i(x)|^2 \right) \left(\sum_{i=1}^N |\varphi_i(y)|^2 \right) = \rho_{\gamma}(x) \rho_{\gamma}(y).$$

En utilisant la convergence presque-partout et le lemme de Fatou, nous obtenons donc

$$\begin{aligned} \liminf_{n \rightarrow \infty} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\rho_{\Phi^n}(x) \rho_{\Phi^n}(y) - |\gamma_{\Phi^n}(x, y)|^2}{|x - y|} dx dy \\ \geq \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\rho_{\Phi}(x) \rho_{\Phi}(y) - |\gamma_{\Phi}(x, y)|^2}{|x - y|} dx dy. \end{aligned}$$

Finalement on a donc bien

$$\liminf_{n \rightarrow \infty} \mathcal{E}^{\text{HF}}(\Phi^n) \geq \mathcal{E}^{\text{HF}}(\Phi).$$

Il reste à démontrer que \mathcal{E}^{HF} est minorée sur \mathcal{M} . En fait ceci est évident puisque $\mathcal{E}^{\text{HF}}(\Phi) = \langle H^N(R, z)\Psi, \Psi \rangle$ où Ψ est le déterminant de Slater formé à partir des φ_i , lorsque $\Phi \in \mathcal{M}$, et $H^N(R, z)$ est comme nous l'avons vu au chapitre précédent un opérateur borné inférieurement. Toutefois nous allons fournir une borne inférieure explicite qui pourra nous être utile plus tard.

Rappelons l'inégalité de Hardy

$$\forall \varphi \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\varphi(x)|^2}{|x|^2} dx \leq 4 \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \varphi(x)|^2 dx$$

à partir de laquelle nous obtenons l'inégalité

$$\forall \varphi \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \forall \epsilon > 0, \quad \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\varphi(x)|^2}{|x|} dx \leq \epsilon \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \varphi(x)|^2 dx + \frac{1}{\epsilon} \int_{\mathbb{R}^3} |\varphi(x)|^2 dx \quad (6)$$

en utilisant

$$\frac{1}{|x|} \leq \frac{\epsilon}{4} \frac{1}{|x|^2} + \frac{1}{\epsilon}.$$

L'inégalité (6) est habituellement appelée *inégalité de Kato*. En écrivant la définition de $V_{R,z}$ et en appliquant (6) nous obtenons

$$\left| \int_{\mathbb{R}^3} V_{R,z}(x) |\varphi_i(x)|^2 dx \right| \leq Z\epsilon \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \varphi_i(x)|^2 dx + \frac{Z}{\epsilon} \int_{\mathbb{R}^3} |\varphi_i(x)|^2 dx.$$

Nous pouvons donc prendre par exemple $\epsilon = 1/(4Z)$ pour obtenir

$$\int_{\mathbb{R}^3} V_{R,z}(x) |\varphi_i(x)|^2 dx \geq -\frac{1}{4} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \varphi_i(x)|^2 dx - 4Z^2 \int_{\mathbb{R}^3} |\varphi_i(x)|^2 dx.$$

Ainsi, en utilisant à nouveau (5), nous avons la borne inférieure (sans supposer que $\Phi \in \mathcal{M}$)

$$\forall \Phi \in H^1(\mathbb{R}^3)^K, \quad \mathcal{E}^{\text{HF}}(\Phi) \geq \frac{1}{4} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \varphi_i(x)|^2 dx - 4Z^2 \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\varphi_i(x)|^2 dx. \quad (7)$$

Si maintenant nous utilisons l'hypothèse $\Phi \in \mathcal{M}$, nous avons $\int_{\mathbb{R}^3} |\varphi_i(x)|^2 dx = 1$ pour tout $i = 1 \dots N$ donc

$$\forall \Phi \in \mathcal{M}, \quad \mathcal{E}^{\text{HF}}(\Phi) \geq \frac{1}{4} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \varphi_i(x)|^2 dx - 4Z^2 N \geq -4Z^2 N \quad (8)$$

qui montre bien que \mathcal{E}^{HF} est minorée sur \mathcal{M} . \square

Nous montrons maintenant que \mathcal{E}^{HF} possède une propriété importante d'invariance par rotation. Considérons un vecteur $\Phi \in H^1(\mathbb{R}^3)^N$ et U , une matrice unitaire $N \times N$. Nous définissons le vecteur $U\Phi$ de $H^1(\mathbb{R}^3)^N$ par

$$(U\Phi)_i = \sum_{j=1}^N U_{ij} \varphi_j.$$

Ceci définit une action du groupe unitaire sur l'espace $H^1(\mathbb{R}^3)^N$.

Lemme 3 (Invariance par rotations). *Soit $\Phi \in H^1(\mathbb{R}^3)^N$ et U une matrice unitaire $N \times N$. Alors on a*

$$\mathcal{E}^{\text{HF}}(U\Phi) = \mathcal{E}^{\text{HF}}(\Phi) \quad (9)$$

$$\gamma_{U\Phi}(x, y) = \gamma_{\Phi}(x, y) \quad (10)$$

et

$$\text{Gram}(U\Phi) = U \text{Gram}(\Phi) U^*. \quad (11)$$

En particulier \mathcal{M} est invariant par l'action du groupe unitaire : si $\Phi \in \mathcal{M}$ alors $U\Phi \in \mathcal{M}$ pour toute matrice unitaire U .

Démonstration. Cette propriété, reliée à l'indiscernabilité des électrons et au principe de Pauli, est évidente si $\Phi \in \mathcal{M}$. En effet nous avons

$$\begin{aligned} (U\varphi)_1 \wedge \cdots \wedge (U\varphi)_N(x_1, \dots, x_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det((U\varphi)_i(x_j)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(U) \det(\varphi_i(x_j)) \\ &= \det(U) \varphi_1 \wedge \cdots \wedge \varphi_N. \end{aligned}$$

Donc nous obtenons

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{\text{HF}}(U\Phi) &= \langle H^N(R, z)(U\varphi)_1 \wedge \cdots \wedge (U\varphi)_N, (U\varphi)_1 \wedge \cdots \wedge (U\varphi)_N \rangle \\ &= |\det(U)|^2 \mathcal{E}^{\text{HF}}(\Phi) = \mathcal{E}^{\text{HF}}(\Phi). \end{aligned}$$

Cependant l'égalité (9) reste vraie même si Φ n'est pas orthonormée, c'est-à-dire appartient juste à $H^1(\mathbb{R}^3)^N$. Pour cela nous commençons par montrer que

$$\forall \Phi \in H^1(\mathbb{R}^3)^N, \quad \gamma_{U\Phi} = \gamma_{\Phi}.$$

La preuve consiste à remarquer que

$$\gamma_{U\Phi}(x, y) = \langle U\Phi(x), U\Phi(y) \rangle_{\mathbb{C}^N} = \langle \Phi(x), \Phi(y) \rangle_{\mathbb{C}^N} = \gamma_{\Phi}(x, y)$$

puisque U est unitaire. Ceci montre aussi que

$$\forall \Phi \in H^1(\mathbb{R}^3)^N, \quad \rho_{U\Phi} = \rho_{\Phi}$$

puisque $\rho_{\Phi}(x) = \gamma_{\Phi}(x, x)$. Enfin on a

$$\sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} V_{R,z}(x) |\varphi_i(x)|^2 dx = \int_{\mathbb{R}^3} V_{R,z}(x) \rho_{\Phi}(x) dx.$$

Les trois derniers termes dans la définition de \mathcal{E}^{HF} ne dépendent que de γ_Φ (et de ρ_Φ), ils sont donc aussi invariants par rotation. Enfin pour l'énergie cinétique on a

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \varphi_i(x)|^2 dx = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \int_{\mathbb{R}^3} \langle \partial_{x_k} \Phi(x), \partial_{x_k} \Phi(x) \rangle_{\mathbb{C}^N} dx$$

qui permet de vérifier l'invariance de ce premier terme, comme précédemment. Enfin, on peut écrire de façon similaire

$$\text{Gram}(\Phi) = \int_{\mathbb{R}^3} \Phi(x) \overline{\Phi(x)}^T dx$$

qui fournit la propriété de transformation de la matrice de Gram. \square

La propriété d'invariance par rotation que nous venons d'exhiber est cruciale dans l'étude du modèle HF. Fixons un jeu de fonctions $\Phi = (\varphi_1, \dots, \varphi_N)$. Alors on a $\mathcal{E}^{\text{HF}}(U\Phi) = \mathcal{E}^{\text{HF}}(\Phi)$ qui signifie l'énergie n'est pas vraiment une fonction des N orbitales φ_i mais plutôt de l'espace vectoriel de dimension N qu'elle engendrent. Plus précisément l'énergie est une fonction du projecteur orthogonal sur cet espace qui n'est autre que γ_Φ , comme nous l'avons vu.

Nous avons déjà remarqué que tous les termes sauf l'énergie cinétique peuvent s'écrire en fonction de γ_Φ seulement. En fait on peut donner un sens à la formule suivante

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \varphi_i(x)|^2 dx = \text{tr} \left(\frac{-\Delta}{2} \gamma_\Phi \right)$$

qui permet d'exprimer aussi l'énergie cinétique en fonction de la matrice de densité γ_Φ .

La possibilité d'étudier l'énergie de Hartree-Fock en utilisant comme variable l'opérateur γ_Φ est une propriété importante, en particulier dans la conception d'algorithmes performants comme nous le verrons au chapitre suivant. Nous dirons quelques mots concernant le formalisme utilisant la matrice densité à la section 4.

3 Existence d'un état fondamental

Comme \mathcal{E}^{HF} est bien définie et minorée sur l'ensemble \mathcal{M} , nous pouvons maintenant introduire le problème de minimisation qui nous intéresse

$$E^{\text{HF}} := \inf_{\Phi \in \mathcal{M}} \mathcal{E}^{\text{HF}}(\Phi). \quad (12)$$

Notons que si $\Phi = (\varphi_1, \dots, \varphi_N) \in \mathcal{M}$ est un minimum pour (12), alors $U\Phi$ est également un minimum pour toute matrice unitaire U , d'après le lemme 3.

Démontrer l'existence d'un minimum est un problème difficile. En effet, même si l'énergie est semi-continue inférieurement pour la topologie faible, et coercive sur \mathcal{M} (comme le démontre l'inégalité (8)), l'ensemble \mathcal{M} n'est *pas fermé* pour la topologie faible. Il n'est donc pas du tout évident qu'un minimum existe sur \mathcal{M} . En fait on s'attend, comme pour le cas de la théorie à N corps, qu'il n'y ait pas de minimum si N est trop grand (les noyaux ne sont pas capables de garder trop d'électrons près d'eux).

Notons que l'énergie HF est composée de deux termes quadratiques en les φ_i et de deux termes quartiques. Nous avons donc affaire à un problème de minimisation

- non linéaire,
- sous contrainte,
- posé sur tout l'espace \mathbb{R}^3 ,
- localement compact (les suites minimisantes sont bornées dans l'espace de Sobolev $H^1(\mathbb{R}^3)^N$).

L'étude de tel principes variationnels mène souvent à des problèmes de compacité à l'infini. Ceux-ci s'interprètent justement par le fait que certains électrons peuvent vouloir s'échapper si le potentiel créé par les noyaux n'est pas assez fort pour les maintenir dans la molécule.

Avant d'énoncer le théorème principal fournissant l'existence d'un minimum, nous avons besoin de définir l'opérateur suivant appelé *opérateur de champ moyen* ou *opérateur de Fock*, pour tout $\Phi \in H^1(\mathbb{R}^3)^N$:

$$\mathcal{F}_\Phi := -\frac{\Delta}{2} + V_{R,z} + \rho_\Phi * \frac{1}{|x|} - \frac{\gamma_\Phi(x,y)}{|x-y|}.$$

Ceci signifie plus précisément que

$$\begin{aligned} (\mathcal{F}_\Phi \psi)(x) := & -\frac{\Delta \psi(x)}{2} + V_{R,z}(x)\psi(x) + \left(\rho_\Phi * \frac{1}{|x|} \right) (x)\psi(x) \\ & - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\gamma_\Phi(x,y)}{|x-y|} \psi(y) dy. \end{aligned}$$

C'est-à-dire que nous avons défini le dernier terme en donnant son noyau. Essentiellement, l'opérateur \mathcal{F}_Φ apparait comme la dérivée de la fonctionnelle \mathcal{E}^{HF} . Nous préciserons ce point un peu plus tard. Noter que l'on a l'invariance par rotation

$$\mathcal{F}_{U\Phi} = \mathcal{F}_\Phi$$

pour toute matrice unitaire U car les deux termes dépendant de Φ s'expriment en fonction de γ_Φ .

Lemme 4 (Propriétés de l'opérateur de champ moyen). *Pour tout $\Phi \in H^1(\mathbb{R}^3)^N$, l'opérateur de champ moyen \mathcal{F}_Φ est autoadjoint sur $H^2(\mathbb{R}^3)$ et satisfait $\sigma_{\text{ess}}(\mathcal{F}_\Phi) = [0; +\infty)$.*

Démonstration. Nous utilisons le théorème de Weyl vu dans le cours de théorie spectrale. Comme $\Phi \in H^1(\mathbb{R}^3)^N$, on a $\rho_\Phi \in L^1(\mathbb{R}^3) \cap L^3(\mathbb{R}^3)$. D'autre part on peut écrire

$$\frac{1}{|x|} = \frac{1}{|x|} \mathbf{1}_{B(0,1)} + \frac{1}{|x|} \mathbf{1}_{\mathbb{R}^3 \setminus B(0,1)} \in L^2(\mathbb{R}^3) + L^p(\mathbb{R}^3)$$

pour tout $p > 3$. Comme $\rho_\Phi \in L^1(\mathbb{R}^3)$, ceci démontre que $\rho_\Phi * \frac{1}{|x|} \in L^2(\mathbb{R}^3) + L^p(\mathbb{R}^3)$ pour tout $p > 3$. Nous avons vu dans le cours de théorie spectrale que ceci implique que $\rho_\Phi * \frac{1}{|x|}$ est un opérateur $(-\Delta)$ -compact.

Considérons maintenant une fonction $\varphi \in H^1(\mathbb{R}^3)$ fixée et introduisons l'opérateur défini par

$$(X_\varphi \psi)(x) := \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\varphi(x) \overline{\varphi(y)}}{|x-y|} \psi(y) dy$$

c'est-à-dire dont le noyau est égal à $\varphi(x) \overline{\varphi(y)} |x-y|^{-1}$. Nous allons montrer que X_φ est aussi $(-\Delta)$ -compact, ce qui rappelons-le signifie que $X_\varphi (1-\Delta)^{-1}$ est un opérateur compact sur $L^2(\mathbb{R}^3)$. Ceci montrera que le terme d'échange $\sum_{i=1}^N X_{\varphi_i}$ est aussi $(-\Delta)$ -compact.

En fait nous allons même montrer que X_φ est lui-même un opérateur compact ce qui prouvera ce que nous voulons puisque $(1-\Delta)^{-1}$ est un opérateur borné. Considérons une suite ψ_n qui tend faiblement vers 0 dans $L^2(\mathbb{R}^3)$ et démontrons que $g_n = X_\varphi \psi_n \rightarrow 0$ dans $L^2(\mathbb{R}^3)$ -fort.

Nous avons

$$g_n(x) := \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\varphi(x) \overline{\varphi(y)} \psi_n(y)}{|x-y|} dy = \varphi(x) \left((\overline{\varphi} \psi_n) * \frac{1}{|x|} \right) (x).$$

Nous utilisons maintenant le théorème de convergence dominée. D'après l'inégalité de Hardy nous avons

$$\begin{aligned} \left| \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\overline{\varphi(y)} \psi_n(y)}{|x-y|} dy \right|^2 &\leq \left(\int_{\mathbb{R}^3} |\psi_n(y)|^2 dy \right) \left(\int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\varphi(y)|^2}{|x-y|^2} dy \right) \\ &\leq 4 \left(\int_{\mathbb{R}^3} |\psi_n(y)|^2 dy \right) \left(\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \varphi(y)|^2 dy \right) \leq C \end{aligned}$$

car (ψ_n) est bornée dans $L^2(\mathbb{R}^3)$. Donc on a la domination

$$|g_n(x)|^2 \leq C |\varphi(x)|^2 \in L^1(\mathbb{R}^3).$$

D'autre part nous avons pour tout $x \in \mathbb{R}^3$ fixé

$$h(y) := \frac{\overline{\varphi(y)}}{|x-y|} \in L^2(\mathbb{R}^3)$$

encore d'après l'inégalité de Hardy. Donc pour presque tout x

$$\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\overline{\varphi(y)}\psi_n(y)}{|x-y|} dy = \langle h(y), \psi_n \rangle \rightarrow 0$$

d'après la convergence faible de ψ_n vers 0 dans $L^2(\mathbb{R}^3)$, i.e. $g_n \rightarrow 0$ presque partout. Par le théorème de convergence dominée, ceci démontre bien que $g_n \rightarrow 0$ dans $L^2(\mathbb{R}^3)$ fort, donc que X_φ est un opérateur compact.

En conclusion tous les termes apparaissant dans la définition de \mathcal{F}_Φ sont $(-\Delta)$ -compacts donc d'après le théorème de Weyl, nous déduisons que \mathcal{F}_Φ est autoadjoint sur $H^2(\mathbb{R}^3)$ et que $\sigma_{\text{ess}}(\mathcal{F}_\Phi) = \sigma_{\text{ess}}(-\Delta/2) = [0; +\infty)$. \square

Nous pouvons maintenant énoncer nos trois principaux résultats.

Théorème 1 (Propriétés des minima). *Supposons que $\Phi = (\varphi_1, \dots, \varphi_N) \in \mathcal{M}$ est un minimum pour (12). Alors, quitte à remplacer Φ par $U\Phi$ avec U une matrice unitaire bien choisie, les φ_i satisfont le système d'équations non linéaires*

$$\mathcal{F}_\Phi \varphi_i = \lambda_i \varphi_i, \quad i = 1, \dots, N \quad (13)$$

où les λ_i sont les N premières valeurs propres négatives ou nulles de l'opérateur \mathcal{F}_Φ .

De plus si \mathcal{F}_Φ possède plus de $N+1$ valeurs propres négatives ou nulles, alors on a

$$\lambda_N < \lambda_{N+1} \quad (14)$$

où λ_{N+1} est la $(N+1)$ ième valeur propre de \mathcal{F}_Φ .

Remarque 2. *La dernière assertion du théorème est appelée principe Aufbau en chimie.*

Énonçons maintenant un résultat d'existence. Rappelons que

$$Z = \sum_{m=1}^M z_m$$

est la charge positive totale du système.

Théorème 2 (Existence d'un état fondamental). *On suppose que $N < Z + 1$, alors il existe au moins un minimiseur $\Phi \in \mathcal{M}$ pour le problème E^{HF} .*

Les théorèmes 1 et 2 (sauf l'inégalité (14)) sont dus à Lieb et Simon [6]. Ils ont été démontrés par une autre méthode par Lions dans [7]. L'inégalité (14) a été démontrée plus tard [1]. Enfin, nous fournissons un résultat de non-existence de Lieb [4].

Théorème 3 (Non-existence pour N grand). *Si $N \geq 2Z + M$, il n'y a aucun minimiseur pour le problème E^{HF} .*

Solovej [8] a démontré l'existence d'une constante C (grande) telle qu'il n'y a aucun minimiseur pour $N \geq Z + C$. La conjecture est que $C = 1$ ou 2 .

Preuve du théorème 1

Il s'agit de déterminer l'équation satisfaite par un minimum. Pour cela nous allons écrire les conditions d'optimalité en considérant des variations de chaque fonction φ_i séparément. Nous utiliserons le lemme suivant.

Lemme 5. *Pour tout $\varphi \in H^1(\mathbb{R}^3)$, on a la formule suivante :*

$$\mathcal{E}^{\text{HF}}(\varphi_1, \dots, \varphi_{k-1}, \varphi, \varphi_{k+1}, \dots, \varphi_N) = \mathcal{E}^{\text{HF}}(\varphi_1, \dots, 0, \dots, \varphi_N) + \left\langle \mathcal{F}_{\Phi}^k \varphi, \varphi \right\rangle \quad (15)$$

où

$$\mathcal{F}_{\Phi}^k = -\frac{\Delta}{2} + V_{R,z} + \sum_{i=1, i \neq k}^N |\varphi_i(x)|^2 * \frac{1}{|x|} - \frac{\sum_{i=1}^N \varphi_i(x) \overline{\varphi_i(y)}}{|x-y|}$$

c'est-à-dire c'est l'opérateur de champ moyen auquel on a enlevé la k ème fonction.

Preuve du lemme. On écrit

$$\gamma_{\Phi}(x, y) = \gamma^k(x, y) + \varphi(x) \overline{\varphi(y)}$$

et on développe le terme direct et le terme d'échange. On trouve le résultat en utilisant l'annulation entre les termes direct et d'échange formés uniquement à partir de $\varphi(x) \overline{\varphi(y)}$:

$$\iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\varphi(x)|^2 |\varphi(y)|^2}{|x-y|} dx dy - \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\varphi(x) \overline{\varphi(y)}|^2}{|x-y|} dx dy = 0.$$

□

Soit Φ un minimiseur comme considéré dans l'énoncé. Il est évident que $U\Phi$ est un minimiseur pour toute matrice unitaire U puisque l'énergie est invariante par l'action de groupe comme exprimé au lemme 3.

Nous écrivons maintenant les conditions d'optimalité. Fixons $k \in \{1, \dots, N\}$ et une fonction $\psi \in \text{vect}(\varphi_1, \dots, \varphi_N)^\perp$ suffisamment régulière (dans $H^2(\mathbb{R}^3)$ suffit pour justifier nos calculs), avec $\|\psi\|_{L^2(\mathbb{R}^3)} = 1$. Nous avons alors par définition de Φ

$$\mathcal{E}^{\text{HF}} \left(\varphi_1, \dots, \varphi_{k-1}, \frac{\varphi_k + t\psi}{\sqrt{1+|t|^2}}, \varphi_{k+1}, \dots, \varphi_N \right) \geq \mathcal{E}^{\text{HF}}(\Phi)$$

pour tous $t \in \mathbb{C}$. Nous pouvons maintenant utiliser la formule (15) et obtenir (il suffit de développer le dernier terme de (15))

$$\frac{2}{1+|t|^2} \text{Re} \left(t \left\langle \mathcal{F}_{\Phi}^k \varphi_k, \psi \right\rangle \right) + \frac{|t|^2}{1+|t|^2} \left(\left\langle \mathcal{F}_{\Phi}^k \psi, \psi \right\rangle - \left\langle \mathcal{F}_{\Phi}^k \varphi_k, \varphi_k \right\rangle \right) \geq 0 \quad (16)$$

Nous en déduisons que

$$\langle \mathcal{F}_\Phi^k \varphi_k, \psi \rangle = 0 \text{ pour tout } \psi \in \text{vect}(\varphi_1, \dots, \varphi_N)^\perp, \quad \|\psi\|_{L^2(\mathbb{R}^3)} = 1$$

et que

$$\langle \mathcal{F}_\Phi^k \psi, \psi \rangle \geq \langle \mathcal{F}_\Phi^k \varphi_k, \varphi_k \rangle \text{ pour tout } \psi \in \text{vect}(\varphi_1, \dots, \varphi_N)^\perp, \quad \|\psi\|_{L^2(\mathbb{R}^3)} = 1.$$

Il est intéressant de remplacer l'opérateur \mathcal{F}_Φ^k par l'opérateur de champ moyen \mathcal{F}_Φ qui possède les propriétés importantes d'invariance par rotation mentionnées plus haut. Tout d'abord nous remarquons que l'on a

$$\mathcal{F}_\Phi^k \varphi_k = \mathcal{F}_\Phi \varphi_k \tag{17}$$

pour tout $k = 1 \dots N$. Ceci provient du fait (similaire à celui de la preuve du lemme 5) que l'on a

$$\int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\varphi_k(y)|^2}{|x-y|} dy \varphi_k(x) - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\varphi_k(x) \overline{\varphi_k(y)}}{|x-y|} \varphi_k(y) dy = 0.$$

D'autre part nous avons (faire le calcul!)

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{F}_\Phi^k \psi, \psi \rangle &= \langle \mathcal{F}_\Phi \psi, \psi \rangle - \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\varphi_k(x)|^2 |\psi(x)|^2}{|x-y|} dx dy \\ &\quad + \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\varphi_k(x) \overline{\varphi_k(y)} \psi(x) \overline{\psi(y)}}{|x-y|} dx dy \\ &= \langle \mathcal{F}_\Phi \psi, \psi \rangle - \frac{1}{2} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\varphi_k \wedge \psi(x, y)|^2}{|x-y|} dx dy \end{aligned}$$

La dernière égalité est obtenue en développant le produit tensoriel et en changeant x et y dans deux intégrales. Nous en déduisons donc que les conditions d'optimalité peuvent s'écrire

$$\langle \mathcal{F}_\Phi \varphi_k, \psi \rangle = 0$$

et

$$\langle \mathcal{F}_\Phi \psi, \psi \rangle \geq \langle \mathcal{F}_\Phi^k \varphi_k, \varphi_k \rangle + \frac{1}{2} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\varphi_k \wedge \psi(x, y)|^2}{|x-y|} dx dy$$

pour tout $\psi \in \text{vect}(\varphi_1, \dots, \varphi_N)^\perp$. De la condition d'ordre un nous déduisons que $\mathcal{F}_\Phi \varphi_k \in \text{vect}(\varphi_1, \dots, \varphi_N)$. Comme ceci est vrai pour k quelconque, il existe donc des nombres complexes λ_{ij} , appelés *multiplicateurs de Lagrange*, tels que

$$\mathcal{F}_\Phi \varphi_i = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \varphi_j.$$

En prenant le produit scalaire avec φ_j et en utilisant la symétrie de \mathcal{F}_Φ , on trouve que $\lambda_{ij} = \overline{\lambda_{ji}}$. La matrice des multiplicateurs $\Lambda = (\lambda_{ij})$ est donc hermitienne et il existe une matrice unitaire U telle que $\Lambda = U^* \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_N) U$. En posant alors $\Phi' = U\Phi$ et en utilisant la propriété $\mathcal{F}_{U\Phi} = \mathcal{F}_\Phi$, nous voyons que Φ' vérifie la même équation, mais avec une matrice de multiplicateurs diagonale. Quitte à remplacer Φ par Φ' , nous pouvons donc supposer que Λ est une matrice diagonale

$$\forall i = 1 \dots N, \quad \mathcal{F}_\Phi \varphi_i = \lambda_i \varphi_i.$$

Les φ_i sont donc des vecteurs propres de l'opérateur \mathcal{F}_Φ . Ceci démontre en particulier que \mathcal{F}_Φ a au moins N valeurs propres. Quitte à réordonner les φ_i , nous pouvons supposer pour simplifier que les λ_i sont rangés dans l'ordre croissant.

Maintenant nous utilisons l'information du second ordre pour φ_N . Le calcul précédent montre que

$$\langle \mathcal{F}_\Phi \psi, \psi \rangle \geq \lambda_N + \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\psi \wedge \varphi_N(x, y)|^2}{|x - y|} dx dy \geq \lambda_N \quad (18)$$

pour tout $\psi \in \text{vect}(\varphi_i)^\perp$ normalisé. Donc nous obtenons que

$$(\mathcal{F}_\Phi)|_{\text{vect}(\varphi_i)^\perp} \geq \lambda_N$$

ceci implique clairement que les λ_i sont négatives ou nulles et que ce sont les N plus petites valeurs propres de \mathcal{F}_Φ (le faire en exercice!).

Enfin nous pouvons utiliser le terme intégral de (18) pour démontrer le principe aufbau. Si \mathcal{F}_Φ a au moins $N+1$ valeurs propres et si $\lambda_{N+1} = \lambda_N$ cela signifie qu'il existe un vecteur normé $\psi \in \ker(\mathcal{F}_\Phi - \lambda_N)$ qui est orthogonal à tous les (φ_i) . Mais c'est absurde car (18) impliquerait alors

$$\iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\psi \wedge \varphi_N(x, y)|^2}{|x - y|} dx dy = 0$$

Or la fonction $\psi \wedge \varphi_N$ est normalisée dans $L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)$ car (φ_N, ψ) est un système orthonormé. Elle ne peut donc pas être nulle. \square

Preuve du théorème 2

Nous suivons la preuve de Lieb et Simon [6]. L'idée est de relacher la contrainte en introduisant l'ensemble convexe suivant :

$$\mathcal{K} := \{\Phi \in H^1(\mathbb{R}^3)^N \mid 0 \leq \text{Gram } \Phi \leq I_N\}$$

qui est la fermeture de \mathcal{M} pour la topologie faible de $L^2(\mathbb{R}^3)^N$.

Lemme 6. *L'ensemble \mathcal{K} est fermé pour la topologie faible de $L^2(\mathbb{R}^3)^N$.*

Preuve du lemme. Soit $\Phi^n \in \mathcal{K}$ une suite qui converge faiblement dans $L^2(\mathbb{R}^3)^N$ vers Φ . Soit v un vecteur quelconque fixe de \mathbb{C}^N . L'hypothèse $\Phi^n \in \mathcal{K}$ signifie que

$$0 \leq \langle \text{Gram } \Phi^n v, v \rangle_{\mathbb{C}^N} = \int_{\mathbb{R}^3} \left| \sum_{i=1}^N v_i \varphi_i^n(x) \right|^2 dx \leq \sum_{i=1}^N |v_i|^2.$$

Par linéarité on a

$$\sum_{i=1}^N v_i \varphi_i^n \rightharpoonup \sum_{i=1}^N v_i \varphi_i$$

faiblement dans $L^2(\mathbb{R}^3)$. Donc nécessairement

$$\int_{\mathbb{R}^3} \left| \sum_{i=1}^N v_i \varphi_i(x) \right|^2 dx \leq \liminf_{n \rightarrow \infty} \int_{\mathbb{R}^3} \left| \sum_{i=1}^N v_i \varphi_i^n(x) \right|^2 dx \leq \sum_{i=1}^N |v_i|^2$$

qui montre que $0 \leq \text{Gram } \Phi \leq 1$. □

Il est alors naturel d'introduire le problème de minimisation relaxé

$$E_{\text{rel}}^{\text{HF}} := \inf_{\Phi \in \mathcal{K}} \mathcal{E}^{\text{HF}}(\Phi) \leq E^{\text{HF}}.$$

Considérons une suite minimisante $(\Phi^n) \subset \mathcal{K}$ pour $E_{\text{rel}}^{\text{HF}}$. Évidemment (Φ^n) est bornée dans $L^2(\mathbb{R}^3)^N$ puisque l'on doit avoir $\|\varphi_i^n\|^2 \leq 1$ pour tout $i = 1 \dots N$ (ce sont les éléments diagonaux de la matrice $\text{Gram } \Phi^n$). L'inégalité (7) signifie que $(\nabla \Phi^n)$ est bornée dans $L^2(\mathbb{R}^3)$. Ainsi (Φ^n) est en fait une suite bornée dans $H^1(\mathbb{R}^3)^N$. Quitte à extraire une sous-suite, on peut donc supposer que $\Phi^n \rightharpoonup \Phi$ faiblement dans $H^1(\mathbb{R}^3)^N$.

Or nous avons $\Phi \in \mathcal{K}$ car \mathcal{K} est fermé pour la topologie faible et

$$\mathcal{E}^{\text{HF}}(\Phi) \leq \liminf_{n \rightarrow \infty} \mathcal{E}^{\text{HF}}(\Phi^n) = E_{\text{rel}}^{\text{HF}}$$

puisque l'énergie \mathcal{E}^{HF} est semi-continue inférieurement pour la topologie faible, comme nous l'avons démontré au lemme 2. On déduit donc que Φ est un minimiseur pour le problème relaxé $E_{\text{rel}}^{\text{HF}}$. Il reste à montrer que c'est aussi un minimum pour le problème initial E^{HF} .

L'énergie \mathcal{E}^{HF} étant invariante par l'action du groupe unitaire on déduit que $U\Phi$ est aussi un minimiseur de $E_{\text{rel}}^{\text{HF}}$ pour toute matrice unitaire U . D'après le lemme 3, on peut, quitte à changer Φ en $U\Phi$, supposer que $\text{Gram } \Phi = \text{diag}(\epsilon_1, \dots, \epsilon_N)$ est une matrice diagonale. Cela revient exactement à supposer que tous les φ_i sont orthogonaux. Il nous reste à démontrer que tous les ϵ_i sont égaux à un. En effet dans ce cas on aura $\Phi \in \mathcal{M}$ et donc Φ sera un minimiseur pour le problème initial.

Or d'après le lemme 5, nous voyons que chaque fonction φ_k est une solution du problème de minimisation suivant

$$I_k := \inf_{\substack{\varphi \in H^1(\mathbb{R}^3), \\ \varphi \in \text{vect}(\varphi_i, i \neq k)^\perp, \int |\varphi|^2 \leq 1}} \langle \mathcal{F}_\Phi^k \varphi, \varphi \rangle$$

Tout d'abord on note qu'évidemment on a toujours $I_k \leq 0$ (prendre $\varphi = 0$ comme fonction test). Or on a

ou bien $I_k = 0$;

ou bien $I_k < 0$ et $\int |\varphi_k|^2 = 1$.

En effet, si $I_k < 0$ et $\int |\varphi_k|^2 < 1$, on peut prendre comme fonction test $\varphi_k \|\varphi_k\|^{-1}$ et on obtient par homogénéité $I_k \leq \frac{\langle \mathcal{F}_\Phi^k \varphi_k, \varphi_k \rangle}{\|\varphi_k\|^2} = \frac{I_k}{\|\varphi_k\|^2} < I_k$ qui est absurde.

Il suffit donc de montrer que $I_k < 0$ pour tout k et nous saurons que nécessairement $\int |\varphi_k|^2 = 1$ pour tout k .

Lemme 7. *Si $N < Z + 1$, l'opérateur \mathcal{F}_Φ^k possède une infinité de valeurs propres sous son spectre essentiel.*

Ce résultat terminera la preuve de l'existence. En effet, considérons l'espace W correspondant aux N premières valeurs propres de \mathcal{F}_Φ^k . On a bien sûr, d'après le principe de Courant-Fisher, $\max_{\psi \in W \setminus \{0\}} \langle \mathcal{F}_\Phi^k \psi, \psi \rangle \|\psi\|^{-1} = \mu_N^k < 0$ (la N ème valeur propre de \mathcal{F}_Φ^k). Comme W est de dimension au moins N , il intersecte nécessairement $\text{vect}(\varphi_i, i \neq k)^\perp$ en un vecteur non nul. Il existe donc un vecteur propre normalisé ψ de \mathcal{F}_Φ^k orthogonal à tous les $\varphi_i, i \neq k$, tel que $\langle \mathcal{F}_\Phi^k \psi, \psi \rangle < 0$. En utilisant ψ comme fonction test, on trouve $I_k < 0$.

Preuve du lemme. Introduisons l'opérateur sans terme d'échange

$$\tilde{\mathcal{F}}_\Phi^k = -\frac{\Delta}{2} + V_{R,z} + \sum_{i=1, i \neq k}^N |\varphi_i(x)|^2 * \frac{1}{|x|}.$$

Montrons d'abord que $\mathcal{F}_\Phi^k \leq \tilde{\mathcal{F}}_\Phi^k$. En effet si ψ est une fonction quelconque dans $L^2(\mathbb{R}^3)$, on a

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\varphi_i(x) \overline{\varphi_i(y)}}{|x-y|} \psi, \psi \right\rangle &= \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\varphi_i(x) \overline{\varphi_i(y)} \psi(x) \overline{\psi(y)}}{|x-y|} dx dy \\ &= 4\pi \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\widehat{\varphi_i \overline{\psi}}(k)|^2}{|k|^2} \geq 0. \end{aligned}$$

Ainsi d'après le principe de min-max vu en cours de théorie spectrale, il suffit de montrer que $\tilde{\mathcal{F}}_\Phi^k$ possède une infinité de valeurs propres sous son spectre essentiel. Or on a

$$\tilde{\mathcal{F}}_\Phi^k = -\frac{\Delta}{2} + \mu * \frac{1}{|x|}, \quad \mu = \sum_{i \neq k} |\varphi_i(x)|^2 - \sum_{m=1}^M z_m \delta_{R_m}.$$

Comme $\mu(\mathbb{R}^3) = \sum_{i \neq k} \epsilon_i - Z \leq N - 1 - Z < 0$, un résultat du cours vu dans le chapitre de théorie spectrale permet de conclure. \square

Preuve du théorème 3

Nous donnons la preuve uniquement dans le cas où $M = 1$. Le cas général est traité dans [4]. Nous supposons donc que le problème E^{HF} possède un minimum Φ pour un certain N . D'après le théorème 1, nous savons que les orbitales φ_i sont solutions de l'équation

$$\mathcal{F}_\Phi \varphi_i = \lambda_i \varphi_i \tag{19}$$

où les λ_i sont les N premières valeurs propres négatives ou nulles de l'opérateur de champ moyen \mathcal{F}_Φ . Dans la suite nous allons utiliser sans le démontrer que les φ_i sont très régulières ($H^2(\mathbb{R}^3)$ suffit : le démontrer en exercice en utilisant le théorème de régularité elliptique) et décroissent assez vite.

Dans l'équation (19), nous prenons le produit scalaire à droite avec la fonction $|x|\varphi_i$ et sommions sur i . Nous obtenons :

$$\sum_{i=1}^N \langle \mathcal{F}_\Phi \varphi_i, |x|\varphi_i \rangle \leq 0$$

car les $\lambda_i \leq 0$. En utilisant la définition de $\rho_\Phi(x)$ et le fait que $\int_{\mathbb{R}^3} \rho_\Phi = N$, nous arrivons à l'inégalité

$$\sum_{i=1}^N \langle (-\Delta)\varphi_i, |x|\varphi_i \rangle - ZN + \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|x|(\rho_\Phi(x)\rho_\Phi(y) - |\gamma_\Phi(x,y)|^2)}{|x-y|} dx dy \leq 0.$$

Or nous avons par symétrie

$$\begin{aligned} & \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|x|(\rho_\Phi(x)\rho_\Phi(y) - |\gamma_\Phi(x,y)|^2)}{|x-y|} dx dy \\ &= \frac{1}{2} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{(|x| + |y|)(\rho_\Phi(x)\rho_\Phi(y) - |\gamma_\Phi(x,y)|^2)}{|x-y|} dx dy. \end{aligned}$$

D'autre part, nous pouvons utiliser l'inégalité triangulaire $|x| + |y| \geq |x - y|$ et (5) pour en déduire l'inégalité

$$\begin{aligned} & \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{(|x| + |y|) (\rho_{\Phi}(x)\rho_{\Phi}(y) - |\gamma_{\Phi}(x, y)|^2)}{|x - y|} dx dy \\ & \geq \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} (\rho_{\Phi}(x)\rho_{\Phi}(y) - |\gamma_{\Phi}(x, y)|^2) dx dy \\ & = N^2 - \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} |\gamma_{\Phi}(x, y)|^2 dx dy. \end{aligned}$$

Un calcul explicite utilisant l'orthogonalité des φ_i fournit maintenant l'égalité

$$\iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} |\gamma_{\Phi}(x, y)|^2 dx dy = N.$$

En conclusion on a démontré l'inégalité suivante

$$\sum_{i=1}^N \langle (-\Delta)\varphi_i, |x|\varphi_i \rangle - ZN + \frac{1}{2}(N^2 - N) \leq 0.$$

Dès le départ nous aurions pu prendre également le produit scalaire à gauche avec $|x|\varphi_i$, auquel cas nous aurions obtenu l'inégalité

$$\sum_{i=1}^N \overline{\langle (-\Delta)\varphi_i, |x|\varphi_i \rangle} - ZN + \frac{1}{2}(N^2 - N) \leq 0.$$

En faisant la demi-somme des deux, nous obtenons finalement²

$$\sum_{i=1}^N \operatorname{Re}(\langle (-\Delta)\varphi_i, |x|\varphi_i \rangle) - ZN + \frac{1}{2}(N^2 - N) \leq 0.$$

Pour finir, il suffit de prouver le

Lemme 8. *Soit $\varphi \in H^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$ une fonction telle que $|x|\varphi \in L^2(\mathbb{R}^3)$. Alors on a*

$$\operatorname{Re}(\langle (-\Delta)\varphi, |x|\varphi \rangle_{L^2(\mathbb{R}^3)}) \geq 0$$

avec égalité si et seulement si $\varphi \equiv 0$.

En admettant provisoirement le lemme, nous obtenons bien le résultat final

$$-ZN + \frac{1}{2}(N^2 - N) < 0 \iff N < 2Z + 1.$$

²En utilisant l'équation (19), on peut facilement voir que dans notre cas $\langle (-\Delta)\varphi_i, |x|\varphi_i \rangle \in \mathbb{R}$ pour tout $i = 1, \dots, N$.

Preuve du lemme. Par densité, nous pouvons montrer l'inégalité pour une fonction φ très régulière. En fait, nous posons $\psi(x) = |x|\varphi(x)$ et nous supposons que $\psi \in \mathcal{C}_0^\infty(\mathbb{R}^3)$. Nous pouvons alors écrire

$$\begin{aligned}
\operatorname{Re}\langle (-\Delta)\varphi, |x|\varphi \rangle_{L^2(\mathbb{R}^3)} &= \operatorname{Re}\left\langle (-\Delta)\frac{1}{|x|}\psi, \psi \right\rangle_{L^2(\mathbb{R}^3)} \\
&= \operatorname{Re}\left\langle \nabla\left(\frac{1}{|x|}\psi\right), \nabla\psi \right\rangle_{L^2(\mathbb{R}^3)} \\
&= \operatorname{Re} \int_{\mathbb{R}^3} \left(\nabla\frac{1}{|x|}\right) \overline{\psi(x)} \nabla\psi(x) dx + \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{|x|} |\nabla\psi(x)|^2 dx \\
&= \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \left(\nabla\frac{1}{|x|}\right) \nabla(|\psi(x)|^2) dx + \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{|x|} |\nabla\psi(x)|^2 dx \\
&= \frac{1}{2} \left\langle \left(-\Delta\frac{1}{|x|}\right), |\psi(x)|^2 \right\rangle_{\mathcal{D}'(\mathbb{R}^3), \mathcal{C}_0^\infty(\mathbb{R}^3)} + \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{|x|} |\nabla\psi(x)|^2 dx \\
&= 2\pi|\psi(0)|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{|x|} |\nabla\psi(x)|^2 dx \geq 0
\end{aligned}$$

puisque l'on a au sens des distributions

$$-\Delta\frac{1}{|x|} = 4\pi\delta_0.$$

□

Ceci termine la preuve du théorème 3. □

4 Le formalisme des matrices densité

Nous avons vu que pour démontrer l'existence d'un minimum pour l'énergie Hartree-Fock il pouvait être intéressant de relacher la contrainte $\operatorname{Gram} \Phi = I_N$ en $0 \leq \operatorname{Gram} \Phi \leq I_N$, au sens des matrices hermitiennes. Or il existe une autre manière de relacher la contrainte qui a elle un sens en physique statistique.

Soit γ un *opérateur auto-adjoint compact quelconque*, agissant sur l'espace $L^2(\mathbb{R}^3)$. D'après le théorème spectral pour ces opérateurs, nous savons qu'il existe une suite de réels $n_i \rightarrow 0$ et une base orthonormée $(\varphi_i)_{i \geq 1}$ de $L^2(\mathbb{R}^3)$ tels que

$$\gamma = \sum_{i \geq 1} n_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|.$$

Nous avons utilisé la notation $|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$ pour désigner le projecteur orthogonal sur $\operatorname{vect}(\varphi_i)$. On dit que $\gamma \in \mathfrak{S}_p$ avec $1 \leq p < \infty$ si on a $(n_i) \in \ell^p(\mathbb{R})$, c'est-à-dire si

$$\sum_{i \geq 1} |n_i|^p < \infty.$$

L'ensemble \mathfrak{S}_p est en fait un espace de Banach pour la norme

$$\|\gamma\|_{\mathfrak{S}_p} := \left(\sum_{i \geq 1} |n_i|^p \right)^{1/p} = \|n_i\|_{\ell^p}.$$

Il est appelé *espace de Schatten d'ordre p* . Ces espaces d'opérateurs ont des propriétés très similaires aux espaces $\ell^p(\mathbb{R})$. En particulier, il y a une inégalité de Hölder, etc... Nous n'entrerons pas dans les détails.

Remarque 3. *Par convention, on définit généralement \mathfrak{S}_∞ comme étant simplement l'espace des opérateurs compacts.*

Deux des espaces \mathfrak{S}_p jouent un rôle particulier : celui pour $p = 2$ et celui pour $p = 1$.

Un opérateur $\gamma \in \mathfrak{S}_2$ est en fait un *opérateur Hilbert-Schmidt*, c'est-à-dire il a un noyau $\gamma(x, y) \in L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)$ tel que $(\gamma\psi)(x) = \int_{\mathbb{R}^3} \gamma(x, y)\psi(y)dy$. On peut facilement vérifier que ce noyau est

$$\gamma(x, y) = \sum_{i \geq 1} n_i \varphi_i(x) \overline{\varphi_i(y)},$$

la somme étant convergente dans $L^2(\mathbb{R}^6)$. Nous avons déjà rencontré plusieurs opérateurs Hilbert-Schmidt comme par exemple l'opérateur dont le noyau est $\frac{\gamma_\Phi(x, y)}{|x-y|}$ lorsque $\Phi = (\varphi_1, \dots, \varphi_N)$.

Un opérateur $\gamma \in \mathfrak{S}_1$ est appelé *opérateur à trace*. Pour un tel opérateur, on peut définir sa trace

$$\text{tr}(\gamma) := \sum_{i \geq 1} n_i$$

et on peut démontrer que l'on a

$$\text{tr}(\gamma) := \sum_{i \geq 1} \langle \gamma\psi_i, \psi_i \rangle$$

pour toute base orthonormée (ψ_i) de $L^2(\mathbb{R}^3)$, la somme étant absolument convergente, ce qui fait le lien avec la trace en dimension finie. Comme $\ell^1(\mathbb{R}) \subset \ell^2(\mathbb{R})$ pour les suites, on obtient immédiatement que $\mathfrak{S}_1 \subset \mathfrak{S}_2$ (en fait $\mathfrak{S}_p \subset \mathfrak{S}_q$ pour tout $p \leq q$).

À tout opérateur $\gamma \in \mathfrak{S}_1$ sous la forme précédente, on peut associer une fonction ρ_γ définie par

$$\rho_\gamma(x) = \sum_{i \geq 1} n_i |\varphi_i(x)|^2,$$

la somme étant convergente dans $L^1(\mathbb{R}^3)$. La fonction ρ_γ appartient donc à $L^1(\mathbb{R}^3)$ et elle vérifie $\int_{\mathbb{R}^3} \rho_\gamma(x) dx = \text{tr}(\gamma)$.

Rappelons que la matrice densité γ_Φ d'un état Hartree-Fock est un projecteur orthogonal de rang N , vérifiant donc $\gamma_\Phi \in \mathfrak{S}_1$ et $\text{tr}(\gamma_\Phi) = N$. Comme nous avons vu que l'énergie Hartree-Fock ne dépend que de γ_Φ et que la perte de compacité pouvait venir uniquement de la contrainte, il est naturel de chercher quelle est l'enveloppe convexe des projecteurs orthogonaux de rang N .

Lemme 9. *La fermeture de l'enveloppe convexe de l'ensemble*

$$\mathcal{P}_N := \{\gamma \text{ projecteur orthogonal de rang } N \text{ sur } L^2(\mathbb{R}^3)\}$$

pour la norme de \mathfrak{S}_1 est l'ensemble convexe

$$\mathcal{K}_N := \{\gamma = \gamma^* \in \mathfrak{S}_1 \mid 0 \leq \gamma \leq 1 \text{ et } \text{tr} \gamma = N\}.$$

Démonstration. Il est clair que \mathcal{K}_N est convexe et fermé pour la norme de \mathfrak{S}_1 . D'autre part, si $\gamma \in \mathcal{K}_N$, alors on peut écrire $\gamma = \sum_{i \geq 1} n_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$. Introduisons simplement l'opérateur

$$\gamma_k = \sum_{i=1}^{k-1} n_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| + \left(\sum_{i \geq k} n_i \right) |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|$$

qui est une combinaison de projecteurs orthogonaux de rang un, qui peut facilement se réécrire comme une combinaison convexe de projecteurs de rang N (par récurrence sur le nombre de projecteurs de rang un, le faire en exercice). Or on a

$$\gamma - \gamma_k = \sum_{i \geq k+1} n_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| - \left(\sum_{i \geq k+1} n_i \right) |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|$$

ainsi

$$\|\gamma - \gamma_k\|_{\mathfrak{S}_1} = 2 \sum_{i \geq k+1} n_i \xrightarrow{k \rightarrow \infty} 0.$$

□

L'avantage est que \mathcal{K}_N est fermé pour une topologie faible bien choisie³ sur \mathfrak{S}_1 .

Soit maintenant $\gamma \in \mathfrak{S}_1$ avec $\gamma \geq 0$, se décomposant sous la forme

$$\gamma = \sum_{i \geq 1} n_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|.$$

³En fait on peut démontrer que \mathfrak{S}_1 est le dual de \mathfrak{S}_∞ , l'espace des opérateurs compacts. On peut donc munir \mathfrak{S}_1 de la topologie faible-* associée, pour laquelle $\gamma_n \rightharpoonup \gamma$ signifie $\text{tr}(\gamma_n K) \rightarrow \text{tr}(\gamma K)$ pour tout opérateur compact K . Comme nous ne donnons aucune démonstration d'existence pour Hartree-Fock utilisant le formalisme des matrices densité, nous n'entrerons pas plus dans le détail.

On utilise alors la *notation* suivante

$$\mathrm{tr}((-\Delta)\gamma) := \sum_{i \geq 1} n_i \|\nabla \varphi_i\|_{L^2(\mathbb{R}^3)}^2.$$

Cette quantité est bien définie puisque tous les n_i sont positifs ou nuls par hypothèse, le terme de droite pouvant éventuellement être infini (c'est le cas si par exemple l'un des φ_i n'est pas dans $H^1(\mathbb{R}^3)$).

Lemme 10. *Soit $0 \leq \gamma \in \mathfrak{S}_1$ tel que $\mathrm{tr}((-\Delta)\gamma) < \infty$. Alors on a*

$$\|\nabla \sqrt{\rho_\gamma}\|_{L^2(\mathbb{R}^3)}^2 \leq \mathrm{tr}((-\Delta)\gamma),$$

en particulier $\sqrt{\rho_\gamma} \in H^1(\mathbb{R}^3)$.

Démonstration. Nous faisons le calcul en supposant que γ est de rang fini, le résultat s'obtenant en passant à la limite. Prenons donc $\gamma = \sum_{i=1}^k n_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$ et supposons qu'aucun des φ_i ne s'annule sur tout \mathbb{R}^3 . Nous calculons alors

$$\nabla \sqrt{\rho_\gamma}(x) = \frac{\nabla \rho_\gamma}{2\sqrt{\rho_\gamma}} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i (\overline{\nabla \varphi_i(x)} \varphi_i(x) + \overline{\varphi_i(x)} \nabla \varphi_i(x))}{2\sqrt{\rho_\gamma(x)}}.$$

Par l'inégalité de Cauchy-Schwarz, on a donc

$$|\nabla \sqrt{\rho_\gamma}(x)|^2 \leq \frac{\left(\sum_{i=1}^k n_i |\nabla \varphi_i(x)|^2\right) \left(\sum_{i=1}^k n_i |\varphi_i(x)|^2\right)}{\rho_\gamma(x)} = \sum_{i=1}^k n_i |\nabla \varphi_i(x)|^2.$$

□

Lorsque $\gamma \in \mathcal{K}_N$, on a $\gamma \in \mathfrak{S}_2$ puisque $\gamma \in \mathfrak{S}_1$. Il existe donc une fonction $\gamma(x, y) \in L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)$ qui est le noyau de l'opérateur γ . En utilisant l'inégalité⁴

$$|\gamma(x, y)|^2 \leq \rho_\gamma(x) \rho_\gamma(y)$$

et la propriété $\sqrt{\rho_\gamma} \in H^1(\mathbb{R}^3)$, on vérifie facilement que

$$\frac{|\gamma(x, y)|^2}{|x - y|} \in L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3).$$

Ceci permet de définir l'énergie Hartree-Fock pour toute matrice densité $\gamma \in \mathcal{K}_N$ d'énergie cinétique finie par (nous utilisons la notation $\mathcal{E}^{\mathrm{gHF}}$ pour "generalized Hartree-Fock")

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{\mathrm{gHF}}(\gamma) := & \frac{1}{2} \mathrm{tr}((-\Delta)\gamma) + \int_{\mathbb{R}^3} V_{R,z}(x) \rho_\gamma(x) dx \\ & + \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\rho_\gamma(x) \rho_\gamma(y) - |\gamma(x, y)|^2}{|x - y|} dx dy. \end{aligned} \quad (20)$$

⁴Elle se démontre en utilisant l'inégalité de Cauchy-Schwarz pour les suites, comme dans le cas du modèle Hartree-Fock simple.

On vérifiera en exercice que \mathcal{E}^{gHF} est bien définie dès que $\gamma \in \mathcal{K}_N$ et $\text{tr}((-\Delta)\gamma) < \infty$. Cette énergie coïncide avec l'énergie Hartree-Fock étudiée aux paragraphes précédents pour les projecteurs orthogonaux de rang N :

$$\mathcal{E}^{\text{gHF}}(\gamma_\Phi) = \mathcal{E}^{\text{HF}}(\Phi) \text{ quand } \gamma = \sum_{i=1}^N |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|,$$

comme nous l'avons déjà remarqué.

On peut aussi définir l'énergie fondamentale du modèle gHF

$$E^{\text{gHF}} := \inf_{\substack{\gamma \in \mathcal{K}_N \\ \text{tr}((-\Delta)\gamma) < \infty}} \mathcal{E}^{\text{gHF}}(\gamma) \quad (21)$$

Il est clair que $E^{\text{HF}} \geq E^{\text{gHF}}$ car on a $\mathcal{P}_N \subset \mathcal{K}_N$. La propriété principale qui est la base de nombreux algorithmes numériques est due à Lieb [5] :

Théorème 4 (Le modèle gHF coïncide avec le modèle HF [5]). *On a pour tout N*

$$E^{\text{HF}} = E^{\text{gHF}}.$$

De plus tout minimiseur pour E^{gHF} est nécessairement un projecteur de rang N .

Démonstration. Nous supposons qu'il existe un minimiseur pour E^{gHF} et démontrons que c'est nécessairement un projecteur orthogonal. La preuve de l'égalité même quand il n'y a pas de minimum est similaire.

Soit donc γ un minimiseur pour le problème E^{gHF} et γ' un autre opérateur de \mathcal{K}_N , suffisamment régulier (de rang fini avec des orbitales dans $H^2(\mathbb{R}^3)$ suffit). On écrit alors en utilisant la convexité que

$$\forall t \in [0; 1], \quad \mathcal{E}^{\text{gHF}}((1-t)\gamma + t\gamma') \geq \mathcal{E}^{\text{gHF}}(\gamma).$$

En développant par rapport à t , nous obtenons

$$2t \text{tr}(\mathcal{F}_\gamma(\gamma' - \gamma)) + \frac{t^2}{2} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\rho_{\gamma' - \gamma}(x) \rho_{\gamma' - \gamma}(y)}{|x - y|} dx dy - \frac{t^2}{2} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|(\gamma' - \gamma)(x, y)|^2}{|x - y|} dx dy \geq 0$$

où nous avons bien sûr introduit l'opérateur de champ moyen associé à γ

$$\mathcal{F}_\gamma := -\frac{\Delta}{2} + V_{R,z} + \rho_\gamma * \frac{1}{|x|} - \frac{\gamma(x, y)}{|x - y|}.$$

La condition du premier ordre s'écrit donc, par densité

$$\forall \gamma' \in \mathcal{K}_N, \quad \text{tr}(\mathcal{F}_\gamma(\gamma' - \gamma)) \geq 0$$

ou, dit différemment γ est un minimum pour le problème *linéarisé*

$$\inf_{\substack{\gamma' \in \mathcal{K}_N \\ \text{tr}((-\Delta)\gamma') < \infty}} \text{tr}(\mathcal{F}_\gamma \gamma'). \quad (22)$$

On peut montrer que l'infimum ci-dessus est égal à la somme des N premières valeurs propres de l'opérateur \mathcal{F}_γ et que tous les minimiseurs (donc γ en particulier) sont sous la forme

$$\chi_{(-\infty, \lambda_N)}(\mathcal{F}_\gamma) + \delta$$

où δ est un opérateur de rang fini vérifiant $0 \leq \delta \leq 1$ et $\text{Im}(\delta) \subset \ker(\mathcal{F}_\gamma - \lambda_N)$. Dans la formule précédente nous avons utilisé la notation du calcul fonctionnel développé en théorie spectrale : $\chi_{(-\infty, \lambda_N)}(\mathcal{F}_\gamma)$ est le projecteur orthogonal sur les fonctions propres de \mathcal{F}_γ correspondant aux valeurs propres qui sont strictement inférieures à λ_N .

Lorsque $\lambda_{N+1} > \lambda_N$ il y a unicité du minimiseur pour (22), c'est-à-dire on doit avoir $\delta = \chi_{\{\lambda_N\}}(\mathcal{F}_\gamma)$. L'inégalité $\lambda_{N+1} > \lambda_N$ se montre en utilisant l'information du second ordre, de façon tout à fait similaire à ce que nous avons fait pour le modèle HF. Comme on a unicité du problème linéarisé (22), on obtient alors bien que γ est nécessairement un projecteur, $\gamma = \sum_{i=1}^N |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$, et que les φ_i sont les N premières fonctions propres de \mathcal{F}_γ . On retrouve donc bien les équations HF usuelles (13). \square

Exercice 1. *Pour se convaincre de ce que nous avons écrit sans détail ci-dessus, étudier le problème en dimension finie $d > N$:*

$$\inf_{\substack{M=M^*, \\ 0 \leq M \leq 1, \\ \text{tr}(M)=N}} \text{tr}(AM). \quad (23)$$

On note v_i et λ_i les vecteurs propres et les valeurs propres (rangées par ordre croissant) de la matrice hermitienne A . Montrer que (23) possède un unique minimiseur $M = \sum_{i=1}^N v_i v_i^*$ lorsque $\lambda_{N+1} > \lambda_N$ et une infinité si $\lambda_N = \lambda_{N+1}$. Montrer que tous ces minimiseurs sont alors donnés par la formule

$$M = \sum_{i=1}^k v_i v_i^* + \delta$$

où k est tel que $\lambda_k < \lambda_{k+1} = \lambda_N$ et δ est une matrice hermitienne vérifiant $\text{Im}(\delta) \subset \ker(A - \lambda_N)$ et $\text{tr}(\delta) = N - k$.

Remarque 4. *Même si le minimiseur de l'énergie Hartree-Fock généralisée \mathcal{E}^{gHF} est toujours un projecteur orthogonal de rang N , les opérateurs autoadjoints γ tels que $0 \leq \gamma \leq 1$ et $\text{tr} \gamma = N$ ont un sens important en*

physique statistique quantique. On parle d'états mixtes (contrairement aux projecteurs qui sont appelés états purs).

Notre étude a été faite à température nulle. À température positive il faut ajouter à l'énergie un terme d'entropie et le minimiseur de l'énergie totale est alors toujours un état mixte et non un état pur.

Références

- [1] V. Bach, E.H. Lieb, M. Loss and J.P. Solovej. There are no unfilled shells in unrestricted Hartree-Fock theory. *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994), p. 2981–2983.
- [2] E. Cancès, C. Le Bris & Y. Maday. *Méthodes mathématiques en chimie quantique*. Collection Mathématiques et Applications (SMAI), vol 53. Springer, 2006.
- [3] C. Le Bris. Mathématiques appliquées et chimie quantique. Matapli, Bulletin de la Société de Mathématiques Appliquées et Industrielles **58** (1999), 25–36.
- [4] E. H. Lieb. Bound on the maximum negative ionization of atoms and molecules. *Phys. Rev. A* **29** (1984), no. 6, p. 3018–3028.
- [5] E. H. Lieb. Variational Principle for Many-Fermion Systems. *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981), p. 457–459.
- [6] E. H. Lieb, B. Simon. The Hartree-Fock theory for Coulomb systems. *Comm. Math. Phys.* **53** (1977), p. 185–194.
- [7] P.-L. Lions. Solutions of Hartree-Fock equations for Coulomb systems. *Comm. Math. Phys.* **109** (1987), p. 33–97.
- [8] J.P. Solovej. The ionization conjecture in Hartree-Fock theory. *Annals of Math.* **158** (2003), no. 2, p. 509–576.