

Modèles à N corps

Éric Cancès et Mathieu Lewin

Version : Février 2008*

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié l'atome d'hydrogène (contenant une seule particule quantique, l'électron) et des modèles de type fonctionnelle de la densité (Thomas-Fermi) qui permettent de décrire l'état d'un système en utilisant sa densité électronique ρ , tout en tenant compte de certains effets quantiques.

Ce chapitre est consacré à l'étude de modèles pour lesquels les N particules sont traitées par la mécanique quantique. Nous étudierons deux exemples : le gaz d'électrons libres et les électrons dans les atomes et les molécules.

1 Fonctions d'onde à N particules. Fermions / Bosons

1.1 Rappel pour une particule

Dans l'atome d'hydrogène (lorsque le proton est traité comme une particule ponctuelle classique), l'état d'un électron est représenté par une *fonction d'onde* $\varphi \in L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$, telle que $\int |\varphi(x)|^2 dx = 1$. La fonction φ n'a pas d'interprétation physique particulière mais elle sert d'intermédiaire entre la position x et le moment p puisque l'on suppose que

- $|\varphi(x)|^2$ représente la densité de probabilité de trouver l'électron au point x ;
- $|\widehat{\varphi}(p)|^2$ représente la densité de probabilité de trouver l'électron avec un moment p .

La transformée de Fourier est définie par

$$\widehat{\varphi}(p) = (2\pi)^{-3/2} \int_{\mathbb{R}^3} \varphi(x) e^{-ip \cdot x} dx$$

de sorte que c'est une isométrie de $L^2(\mathbb{R}^3)$:

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\varphi(x)|^2 dx = \int_{\mathbb{R}^3} |\widehat{\varphi}(p)|^2 dp = 1.$$

*Version corrigée en 2012.

Dans cette description, nous avons négligé le *spin* de l'électron, qui est un *degré interne de liberté*. En général, une particule quantique dans l'espace à trois dimensions et possédant d degrés internes de liberté est décrite par une fonction d'onde

$$\varphi \in L^2(\mathbb{R}^3 \times \{1, \dots, d\}, \mathbb{C}).$$

Alors

- $|\varphi(x, \sigma)|^2$ représente la densité de probabilité de trouver l'électron au point x et dans l'état interne $\sigma \in \{1, \dots, d\}$;
- $|\widehat{\varphi}(p, \sigma)|^2$ représente la densité de probabilité de trouver l'électron avec un moment p et dans l'état interne $\sigma \in \{1, \dots, d\}$.

L'espace $L^2(\mathbb{R}^3 \times \{1, \dots, d\}, \mathbb{C})$ est muni de la norme suivante

$$\|\varphi\|_{L^2(\mathbb{R}^3 \times \{1, \dots, d\}, \mathbb{C})}^2 = \sum_{\sigma=1}^d \int_{\mathbb{R}^3} |\varphi(x, \sigma)|^2 dx$$

Comme donner $\varphi \in L^2(\mathbb{R}^3 \times \{1, \dots, d\}, \mathbb{C})$ est équivalent à donner chaque $\varphi(x, \sigma)$ pour $\sigma = 1, \dots, d$, et d'après la définition de la norme ci-dessus, on voit immédiatement que $L^2(\mathbb{R}^3 \times \{1, \dots, d\}, \mathbb{C})$ est isométrique à $L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^d)$. On peut donc considérer que φ est simplement un vecteur de dimension d , chaque composante étant une fonction de $L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$.

Si on revient au cas d'un électron, celui-ci possède un spin qui ne peut prendre que deux valeurs \uparrow et \downarrow . Ainsi l'espace pour un électron est

$$L^2(\mathbb{R}^3 \times \{\uparrow, \downarrow\}, \mathbb{C}) \simeq L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^2).$$

En utilisant l'expression de l'énergie classique d'une particule située en $x \in \mathbb{R}^3$ et de moment $p \in \mathbb{R}^3$

$$\frac{|p|^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|x|}$$

avec $m = e^2/(4\pi\epsilon_0) = 1$ (unités atomiques) et grâce à l'interprétation de la fonction d'onde rappelée ci-dessus, nous avons vu précédemment que l'électron de l'atome d'hydrogène a une énergie totale qui est décrite par l'observable suivante

$$H_1 = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{|x|}$$

dans laquelle le spin n'intervient pas. Ainsi, pour appliquer H_1 à une fonction d'onde $\varphi \in L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^2)$ (et suffisamment régulière), on doit simplement appliquer l'opérateur à chaque composante. Dit autrement, l'opérateur H_1 agissant sur $L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^2)$ peut être vu comme un opérateur matriciel diagonal

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{|x|} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{|x|} \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Ainsi, lorsque l'on tient compte du spin, son spectre est le même que celui de l'atome d'hydrogène sans spin, mais chaque valeur propre aura une multiplicité multipliée par deux, ce qui correspond au fait que l'on peut mettre dans chaque état un électron avec un spin \uparrow et un autre avec un spin \downarrow . Le spin ne joue donc pas un rôle très particulier pour l'atome d'hydrogène.

Le spectre de l'opérateur $-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{|x|}$ sur $L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$ peut être calculé explicitement. La première valeur propre est simple, vaut $-1/2$ et la fonction propre est $\varphi_1(x) = \pi^{-1/2}e^{-|x|}$. Les autres valeurs propres sont obtenues par la formule $\lambda_n = -1/(2n^2)$ (qui dans nos unités correspond à la formule $-13,6eV/n^2$ que l'on apprend au lycée) et les fonctions propres sont toutes connues explicitement. Les λ_n correspondent aux raies que l'on observe lors d'une expérience de spectroscopie : l'électron est le plus souvent dans l'état fondamental mais lorsqu'il reçoit de l'énergie, il peut alors accéder à des états d'énergie supérieure puis se "désexciter" et retourner dans l'état fondamental en émettant un photon transportant une énergie (donc une longueur d'onde) de valeur $\lambda_n - \lambda_1$.

Remarque 1. La situation change radicalement si on introduit un champ magnétique extérieur qui interagit avec le spin. Le Hamiltonien correspondant à (1) n'est alors plus diagonal.

1.2 Fonctions à N particules

Considérons maintenant un système de N particules quantiques identiques (indiscernables), sans spin (pour simplifier). L'état du système est alors représenté par une *fonction d'onde à N corps*

$$\Psi \in L^2((\mathbb{R}^3)^N, \mathbb{C})$$

où cette fois

- $|\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2$ représente la densité de probabilité de trouver la particule 1 au point x_1 , la particule 2 au point x_2 , etc ;
- $|\widehat{\Psi}(p_1, \dots, p_N)|^2$ représente la densité de probabilité de trouver la particule 1 avec un moment p_1 , la particule 2 avec un moment p_2 , etc.

La transformée de Fourier est toujours définie de sorte que ce soit une isométrie :

$$\widehat{\Psi}(p_1, \dots, p_N) = \frac{1}{(2\pi)^{3N/2}} \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} \Psi(x_1, \dots, x_N) e^{-i \sum_{i=1}^N p_i \cdot x_i} dx_1 \dots dx_N.$$

Or nous avons supposé que les particules étaient indiscernables. Cela implique que la probabilité de trouver la particule 1 en x_1 et la particule 2 en x_2 est la même que celle de trouver la particule 2 en x_1 et la particule 1 en x_2 . On doit donc avoir que

$$|\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2 \text{ est symétrique par rapport aux échanges des } x_i.$$

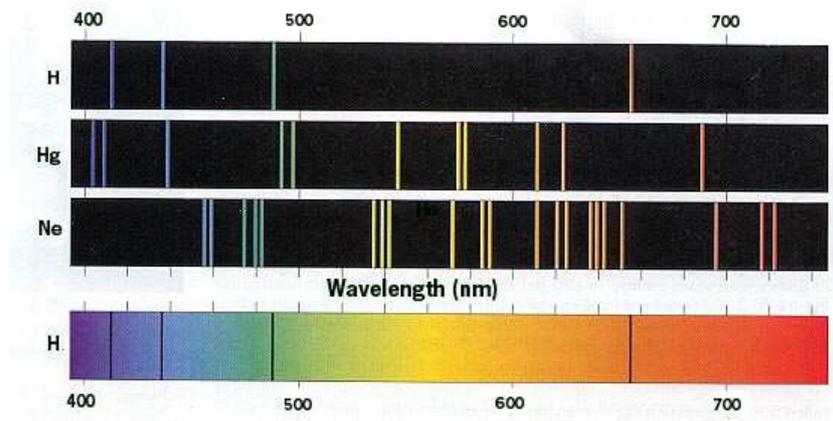


FIGURE 1 – Spectre de l'atome d'hydrogène et d'autres atomes observés par spectroscopie.

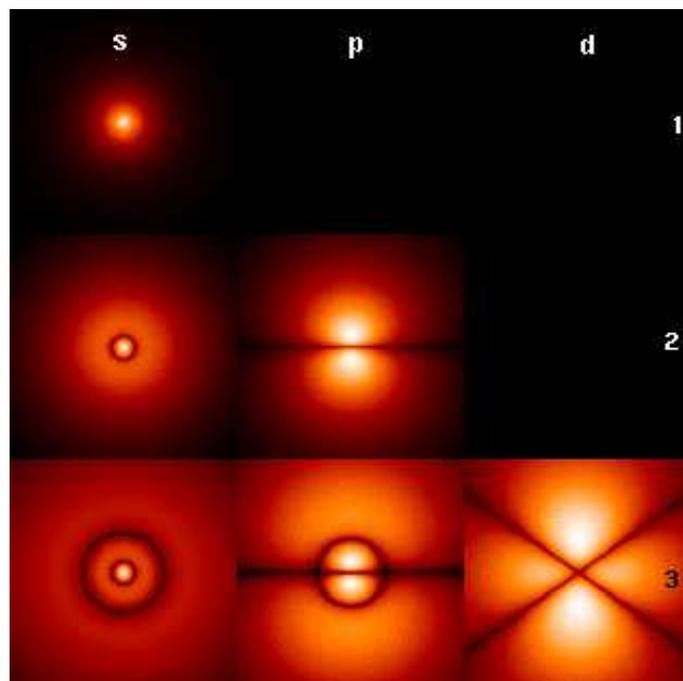


FIGURE 2 – Valeur absolue des premières fonctions propres de l'atome d'hydrogène.

De même on doit avoir que

$$|\widehat{\Psi}(p_1, \dots, p_N)|^2 \text{ est symétrique par rapport aux échanges des } p_i.$$



Rappelons que chaque x_i est un élément de \mathbb{R}^3 et qu'on ne considère que les échanges des x_i (et non de toutes les variables de Ψ).

On a alors deux choix :

- soit $\Psi(x_1, \dots, x_N)$ est *symétrique* par rapport aux échanges des x_i , auquel cas Ψ décrit des particules appelées *bosons* ;
- soit $\Psi(x_1, \dots, x_N)$ est *antisymétrique* par rapport aux échanges des x_i , auquel cas Ψ décrit des particules appelées *fermions*.

Dire que Ψ est symétrique signifie que $\Psi(x_{\sigma(1)}, \dots, x_{\sigma(N)}) = \Psi(x_1, \dots, x_N)$ pour toute permutation $\sigma \in \mathfrak{S}_N$. Dire que Ψ est antisymétrique signifie que $\Psi(x_{\sigma(1)}, \dots, x_{\sigma(N)}) = \epsilon(\sigma)\Psi(x_1, \dots, x_N)$ pour toute permutation $\sigma \in \mathfrak{S}_N$, où $\epsilon(\sigma)$ est la signature de la permutation. Nous noterons $L_s^2((\mathbb{R}^3)^N, \mathbb{C})$ (resp. $L_a^2((\mathbb{R}^3)^N, \mathbb{C})$) le sous espace des fonctions symétriques (resp. antisymétriques). En conclusion, nous voyons que d'un point de vue physique on ne doit pas considérer toutes les fonctions de $L^2((\mathbb{R}^3)^N, \mathbb{C})$, mais seulement celles qui sont dans l'un des deux sous-espaces $L_s^2((\mathbb{R}^3)^N, \mathbb{C})$ ou $L_a^2((\mathbb{R}^3)^N, \mathbb{C})$.

Nous avons dit que les fonctions symétriques décrivaient les bosons alors que celles qui étaient antisymétriques décrivaient des fermions, mais nous n'avons pas dit à quoi correspondent ces particules. En fait les deux types sont rencontrés dans la nature (voir l'encadré plus bas pour plus de détails) et les deux se comportent de façon complètement différente dans un régime où de très nombreuses particules d'un même type sont mises ensemble (échelle macroscopique). Nous ne pouvons pas en dire plus pour l'instant mais nous précisons un petit peu ceci plus tard. D'une manière générale, on pourra retenir que les fermions sont les constituants fondamentaux de la matière, alors que les bosons sont des particules "médiatrices" qui décrivent les échanges d'énergie entre ces dernières.

- **Exemples de fermions** : électrons, protons, neutrons, quarks.
- **Exemples de bosons** : photons, gluons.

Comme nous voulons étudier des électrons, nous devons donc toujours supposer que la fonction d'onde décrivant notre système est *antisymétrique* par rapport aux échanges de ses variables $x_i \in \mathbb{R}^3$.

Fermions ou bosons indiscernables avec degré interne de liberté

Si le système est constitué de N particules toutes identiques, mais avec un degré interne de liberté pouvant prendre d valeurs, on doit alors représenter le système par une fonction d'onde

$$\Psi(x_1, \sigma_1, \dots, x_N, \sigma_N) \in L_{a/s}^2(\mathbb{R}^3 \times \{1, \dots, d\}, \mathbb{C})$$

c'est-à-dire qui sera symétrique ou antisymétrique par rapport aux échanges des variables (x_i, σ_i) .



Cela n'a aucun sens physique de considérer des permutations des x_i indépendamment des σ_i .

Plusieurs types de particules

Dans le cas où le système est constitué de N_1 particules du type 1 (des bosons ou des fermions ayant d_1 degrés internes de liberté), ..., N_K particules du type K (des bosons ou des fermions ayant d_K degrés internes de liberté), on doit alors représenter l'état du système par une fonction d'onde

$$\begin{aligned} \Psi(x_1^1, \sigma_1^1, \dots, x_{N_1}^1, \sigma_{N_1}^1, \dots, x_1^K, \sigma_1^K, \dots, x_{N_K}^K, \sigma_{N_K}^K) \\ \in L^2((\mathbb{R}^3 \times \{1, \dots, d_1\})^{N_1} \times \dots \times (\mathbb{R}^3 \times \{1, \dots, d_K\})^{N_K}, \mathbb{C}) \end{aligned} \quad (2)$$

symétrique ou antisymétrique par rapport aux échanges des $(x_1^k, \sigma_1^k) \dots (x_{N_k}^k, \sigma_{N_k}^k)$ entre eux (mais aucune symétrie n'est supposée pour les autres échanges de variables).

1.3 Produit tensoriel, bases des espaces à N corps

Dans cette section, nous rappelons quelques propriétés bien connues du produit tensoriel de fonctions dans L^2 .

Cas sans symétrie

Pour $\varphi_1, \varphi_2 \in L^2(\mathbb{R}^3)$ on définit¹

$$(\varphi_1 \otimes \varphi_2)(x_1, x_2) := \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)$$

qui est une fonction de $L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)$, d'après le théorème de Fubini. On utilise généralement la notation $L^2(\mathbb{R}^3) \otimes L^2(\mathbb{R}^3)$ pour désigner l'adhérence dans $L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)$ de l'espace vectoriel constitué de toutes les combinaisons linéaires finies de produits tensoriels de la forme $\varphi_1 \otimes \varphi_2$. Or on a le

Lemme 1. *On a*

$$L^2(\mathbb{R}^3) \otimes L^2(\mathbb{R}^3) = L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3) = L^2(\mathbb{R}^6).$$

De plus, si $(\varphi_i)_{i \geq 1}$ est une base orthonormée de $L^2(\mathbb{R}^3)$, alors $(\varphi_i \otimes \varphi_j)_{i, j \geq 1}$ est une base orthonormée de $L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)$.

1. Le contenu de ce paragraphe est bien sûr similaire en toute dimension et même dans $L^2(M, d\mu)$ pour n'importe quel ensemble μ -mesurable M .

Quelques remarques culturelles concernant les constituants fondamentaux de la matière.

La physique contemporaine a permis d'identifier des "particules élémentaires" qui décrivent tout le comportement microscopique de la matière usuelle.

La matière est exclusivement constituée de fermions. Il y a 24 fermions élémentaires (en fait 12 plus 12 anti-particules) dont celles qui nous intéressent le plus sont l'*électron* et les *quarks*. Tous ces 24 fermions ont un spin $1/2$ (c'est-à-dire qui peut prendre les deux valeurs \uparrow et \downarrow) et ils interagissent entre eux via différentes forces. L'électron est une particule chargée qui interagit avec un champ électromagnétique. Les quarks sont aussi chargés mais ils interagissent en plus via une force appelée *force forte* que l'électron lui ne ressent pas.

Les bosons élémentaires servent eux de particules médiatrices décrivant les échanges d'énergie entre les fermions composant la matière. La théorie prévoit 6 bosons élémentaires. Le *boson de Higgs* a été récemment découvert au CERN en 2012 mais le *graviton* n'a lui jamais été observé. Les 4 bosons élémentaires connus ont un spin 1 (qui peut prendre 3 valeurs). Les *photons* sont les bosons les plus simples. Ils décrivent les échanges d'énergie électromagnétique entre les particules chargées et/ou possédant un moment magnétique intrinsèque. Ce sont des particules sans masse qui voyagent donc à la vitesse de la lumière. Les *gluons* sont eux des particules qui décrivent la force forte entre les quarks et ils ont aussi une masse égale à zéro. Les deux autres types de bosons connus décrivent eux des *forces faibles* auxquelles sont soumises toutes les particules. Enfin, le graviton est supposé décrire la force gravitationnelle.

Souvent on ne désire pas décrire un système de façon aussi précise et on a tendance à regrouper plusieurs particules élémentaires pour n'en modéliser qu'une seule. Ceci permet d'éviter d'introduire des forces et des interactions très compliquées. On parle alors de *particules composites*. Des exemples typiques de particules composites sont les *protons* et les *neutrons*. Chaque proton et chaque neutron contient seulement trois quarks. Les protons ont une charge $+1$ (ils contiennent deux quarks de charge $2/3$ et un de charge $-1/3$) alors que les neutrons sont neutres (ils contiennent un quark de charge $2/3$ et deux de charge $-1/3$). La "force forte" entre les quarks porte bien son nom : il est impossible de séparer les quarks d'un proton ou d'un neutron, cela réclamerait une énergie colossale que nous n'avons pas à notre disposition. Mais parfois les quarks d'un nucléon peuvent changer de type en émettant de l'énergie. La désintégration d'un neutron en proton est l'une des réactions de base expliquant le rayonnement radioactif.

Une particule composite peut se comporter comme un boson (si elle est composée d'un nombre pair de fermions) ou comme un fermion (si elle est composée d'un nombre impair de fermions). Les bosons peuvent donc aussi entrer dans la composition de la matière mais cela vient du fait qu'on ne traite pas en détail leur structure interne qui elle n'est composée que de fermions. Les protons et les neutrons sont des fermions car ils contiennent trois quarks. Par contre, un noyau atomique qui est constitué de protons et de neutrons peut se comporter comme un boson ou comme un fermion, selon le nombre de nucléons qui le composent. Par exemple le noyau de carbone contient 6 protons et 6 neutrons donc il se comporte comme un boson. Le noyau du carbone 13 contient lui un neutron de plus et il se comporte donc comme un fermion.

De même si on désire étudier un système comprenant beaucoup d'atomes, on pourra avoir envie de modéliser chaque atome comme un élément unique en oubliant sa structure interne. Il pourra alors être un boson ou un fermion, selon le nombre de protons, de neutrons et d'électrons qui le composent.

Démonstration. Soit (φ_i) une base orthonormée de $L^2(\mathbb{R}^3)$ et soit $\Psi \in (L^2(\mathbb{R}^3) \otimes L^2(\mathbb{R}^3))^\perp$, c'est-à-dire telle que

$$\int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \Psi(x_1, x_2) \overline{f(x_1)g(x_2)} dx_1 dx_2 = 0$$

pour tout $f, g \in L^2(\mathbb{R}^3)$. En prenant $f = \varphi_i$ et $g = \varphi_j$, on déduit que l'on a, d'après le théorème de Fubini,

$$\int_{\mathbb{R}^3} dx_2 \overline{\varphi_j(x_2)} \left(\int_{\mathbb{R}^3} \Psi(x_1, x_2) \overline{\varphi_i(x_1)} dx_1 \right) = 0.$$

Donc nécessairement

$$\int_{\mathbb{R}^3} \Psi(x_1, x_2) \overline{\varphi_i(x_1)} dx_1 = 0$$

pour presque tout x_2 . En répétant l'argument, on trouve que $\Psi = 0$. Nous avons donc montré que $\overline{\text{Vect}(\varphi_i \otimes \varphi_j)} = L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)$. Ceci implique donc $L^2(\mathbb{R}^3) \otimes L^2(\mathbb{R}^3) = L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3) = L^2(\mathbb{R}^6)$. Comme les $(\varphi_i \otimes \varphi_j)_{i,j}$ forment un système orthonormé (le vérifier!), on déduit qu'il s'agit d'une base orthonormée. \square

Évidemment, ce que nous avons dit s'étend aisément à des produits tensoriels de N copies de $L^2(\mathbb{R}^3)$, notés $\bigotimes_1^N L^2(\mathbb{R}^3) = L^2((\mathbb{R}^3)^N)$.

Cas fermionique

Maintenant nous définissons le produit tensoriel antisymétrique, pour $\varphi_1, \dots, \varphi_N \in L^2(\mathbb{R}^3)$:

$$\begin{aligned} (\varphi_1 \wedge \dots \wedge \varphi_N)(x_1, \dots, x_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_N} \epsilon(\sigma) \varphi_{\sigma(1)}(x_1) \dots \varphi_{\sigma(N)}(x_N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\varphi_j(x_i)). \end{aligned}$$

Bien sûr par définition on a toujours

$$\varphi_1 \wedge \dots \wedge \varphi_N \in L_a^2((\mathbb{R}^3)^N),$$

c'est-à-dire c'est une fonction antisymétrique par rapport aux échanges des x_i .

Comme précédemment, l'espace $\bigwedge_1^N L^2(\mathbb{R}^3)$ est par définition l'adhérence dans $L_a^2((\mathbb{R}^3)^N)$ (ou dans $L^2((\mathbb{R}^3)^N)$) de l'espace vectoriel engendré par les fonctions sous cette forme. Tout comme précédemment, on peut montrer le

Lemme 2. *On a*

$$\bigwedge_1^N L^2(\mathbb{R}^3) = L_a^2((\mathbb{R}^3)^N).$$

De plus, si $(\varphi_i)_{i \geq 1}$ est une base orthonormée de $L^2(\mathbb{R}^3)$, alors $(\varphi_{i_1} \wedge \cdots \wedge \varphi_{i_N})_{i_1 < \cdots < i_N}$ est une base orthonormée de $L_a^2((\mathbb{R}^3)^N)$.

Démonstration. Commençons par vérifier que $(\varphi_{i_1} \wedge \cdots \wedge \varphi_{i_N})_{i_1 < \cdots < i_N}$ forme bien un système orthonormé lorsque $(\varphi_i)_{i \geq 1}$ est une base orthonormée de $L^2(\mathbb{R}^3)$. Tout d'abord, nous écrivons

$$\begin{aligned} \|\varphi_{i_1} \wedge \cdots \wedge \varphi_{i_N}\|_{L^2}^2 &= \frac{1}{N!} \int \cdots \int \left| \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_N} \varphi_{i_{\sigma(1)}}(x_1) \cdots \varphi_{i_{\sigma(N)}}(x_N) \right|^2 dx_1 \cdots dx_N \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma, \sigma' \in \mathfrak{S}_N} \langle \varphi_{i_{\sigma(1)}}, \varphi_{i_{\sigma'(1)}} \rangle \cdots \langle \varphi_{i_{\sigma(N)}}, \varphi_{i_{\sigma'(N)}} \rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_N} 1 = 1 \end{aligned}$$

puisque $\langle \varphi_i, \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ par hypothèse. Ceci montre que la constante $(N!)^{-1/2}$ est la bonne! La preuve que les $(\varphi_{i_1} \wedge \cdots \wedge \varphi_{i_N})_{i_1 < \cdots < i_N}$ sont orthogonaux deux à deux est tout à fait similaire.

Soit maintenant $\Psi \in L_a^2((\mathbb{R}^3)^N) \subset L^2((\mathbb{R}^3)^N)$ et $\epsilon > 0$. D'après le Lemme 1, nous savons qu'il existe une combinaison linéaire finie des φ_i qui est aussi proche que l'on veut de Ψ :

$$\left\| \Psi - \sum_{i_1, \dots, i_N=1}^K c_{i_1 \dots i_N} \varphi_{i_1} \otimes \cdots \otimes \varphi_{i_N} \right\|_{L^2} \leq \epsilon.$$

Pour chaque permutation $\sigma \in \mathfrak{S}_N$, introduisons l'opérateur S_σ agissant sur $L^2((\mathbb{R}^3)^N)$, qui permute les variables :

$$(S_\sigma \Psi)(x_1, \dots, x_N) = \Psi(x_{\sigma(1)}, \dots, x_{\sigma(N)}).$$

On vérifie simplement en changeant de variable que S_σ est une isométrie pour tout $\sigma \in \mathfrak{S}_N$. Donc par l'inégalité triangulaire

$$\left\| (N!)^{-1} \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_N} \epsilon(\sigma) S_\sigma \left(\Psi - \sum_{i_1, \dots, i_N=1}^K c_{i_1 \dots i_N} \varphi_{i_1} \otimes \cdots \otimes \varphi_{i_N} \right) \right\|_{L^2} \leq \epsilon.$$

En utilisant le fait que Ψ est antisymétrique, et la définition du produit tensoriel, on trouve que

$$\left\| \Psi - \sum_{i_1, \dots, i_N=1}^K (N!)^{-1/2} c_{i_1 \dots i_N} \varphi_{i_1} \wedge \cdots \wedge \varphi_{i_N} \right\|_{L^2} \leq \epsilon$$

qui démontre bien que $\text{Vect}(\varphi_{i_1} \wedge \cdots \wedge \varphi_{i_N})$ est dense, donc finalement que $(\varphi_{i_1} \wedge \cdots \wedge \varphi_{i_N})_{i_1 < \cdots < i_N}$ est une base orthonormée de $L_a^2((\mathbb{R}^3)^N)$. Ceci implique l'égalité $\bigwedge_1^N L^2(\mathbb{R}^3) = L_a^2((\mathbb{R}^3)^N)$. \square

Nous voyons donc que toute fonction d'onde (normalisée) décrivant des fermions $\Psi \in L_a^2((\mathbb{R}^3)^N)$ peut s'écrire

$$\Psi = \sum_{i_1 < \cdots < i_N} c_{i_1 \dots i_N} \varphi_{i_1} \wedge \cdots \wedge \varphi_{i_N}$$

avec

$$\sum_{i_1 < \cdots < i_N} |c_{i_1 \dots i_N}|^2 = 1,$$

dès que $(\varphi_i)_i$ est une base orthonormée quelconque de $L^2(\mathbb{R}^3)$.

Les fonctions d'onde de la forme $\varphi_{i_1} \wedge \cdots \wedge \varphi_{i_N}$ sont donc des fonctions particulières très utiles dans l'espace des fonctions d'onde fermioniques. Celles-ci sont appelées dans la littérature de chimie quantique *déterminants de Slater*, du nom de celui qui a le premier noté leur grande utilité pour le calcul de fonctions d'onde approchées. Nous verrons plus tard l'importance de ces fonctions, en particulier lorsque nous étudierons le modèle de Hartree-Fock.

Cas bosonique

De façon tout à fait similaire, on peut définir le produit tensoriel *symétrique* (parfois noté aussi \otimes_s au lieu de \vee) par

$$(\varphi_1 \vee \cdots \vee \varphi_N)(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_N} \varphi_{\sigma(1)}(x_1) \cdots \varphi_{\sigma(N)}(x_N).$$

Noter que nous avons pris comme normalisation $1/N!$ et non pas $1/\sqrt{N!}$ de sorte que $\varphi \vee \cdots \vee \varphi = \varphi \otimes \cdots \otimes \varphi$, mais ce n'est qu'une convention. Tout comme précédemment, on peut montrer le

Lemme 3. *On a*

$$\bigvee_1^N L^2(\mathbb{R}^3) = L_s^2((\mathbb{R}^3)^N).$$

De plus, si $(\varphi_i)_{i \geq 1}$ est une base orthonormée de $L^2(\mathbb{R}^3)$, alors $(\varphi_{i_1} \vee \cdots \vee \varphi_{i_N})_{i_1 \leq \dots \leq i_N}$ est une base orthogonale de $L_s^2((\mathbb{R}^3)^N)$.

Interprétation

Nous voyons que dans le cas bosonique, nous pouvons prendre comme fonction d'onde $\Psi = \varphi \otimes \cdots \otimes \varphi$. Intuitivement, ceci correspond à mettre N électrons dans le même état φ .

Dans le cas fermionique, une telle fonction d'onde est interdite car elle n'est pas antisymétrique. La fonction la plus "compacte" que l'on puisse prendre est $\varphi_1 \wedge \cdots \wedge \varphi_N$ avec $\langle \varphi_i, \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$. Ceci correspond intuitivement à mettre un électron dans l'état φ_1 , un autre dans l'état φ_2 , etc. On voit que deux électrons différents sont toujours dans des états différents, ce qui correspond à ce que les physiciens appellent le *principe de Pauli* (plusieurs fermions ne peuvent se mettre dans le même état).

Intuitivement, les bosons vont avoir tendance à tous se concentrer sur le même état, tandis que les fermions sont obligés de "s'étaler un peu" à cause du principe de Pauli.

Nous pouvons formaliser ces remarques de façon très simple. Nous le faisons en dimension finie pour simplifier, mais un résultat similaire est bien sûr vrai en dimension infinie.

Considérons l'espace de dimension finie $V = \mathbb{C}^d$ et A une matrice autoadjointe $d \times d$. L'espace V décrit un espace où une particule quantique peut prendre seulement d états. L'énergie d'une particule dans l'état $v \in V$ est alors juste $\langle Av, v \rangle$. Nous appellerons $\lambda_1 \leq \cdots \leq \lambda_d$ les valeurs propres de A (comptées avec leur multiplicité) et v_1, \dots, v_d une base orthonormée de vecteurs propres correspondants.

On introduit maintenant l'espace à N corps (avec $N < d$)

$$\mathfrak{H} := \bigotimes_1^N V$$

qui contient l'espace bosonique

$$\mathfrak{H}_s := \bigvee_1^N V$$

et l'espace fermionique

$$\mathfrak{H}_a := \bigwedge_1^N V.$$

Ce dernier est de dimension C_d^N . Nous pouvons définir à partir de A un opérateur agissant sur \mathfrak{H} et qui fournit l'énergie totale du système. Nous le notons $B = \sum_{i=1}^N A_i$ et il est défini sur une base quelconque (e_i) par

$$B(e_1 \otimes \cdots \otimes e_N) = (Ae_1) \otimes e_2 \otimes \cdots \otimes e_N + e_1 \otimes (Ae_2) \otimes \cdots \otimes e_N + \cdots + e_1 \otimes e_2 \otimes \cdots \otimes (Ae_N).$$

En prenant $e_i = v_i$ qui est une base orthonormée particulière, nous voyons que B est diagonal dans la base des $v_{i_1} \otimes \cdots \otimes v_{i_N}$ et que

$$B(v_{i_1} \otimes \cdots \otimes v_{i_N}) = \left(\sum_{k=1}^N \lambda_{i_k} \right) v_{i_1} \otimes \cdots \otimes v_{i_N}.$$

Le spectre de B sur \mathfrak{H} est donc l'ensemble des sommes de N valeurs propres :

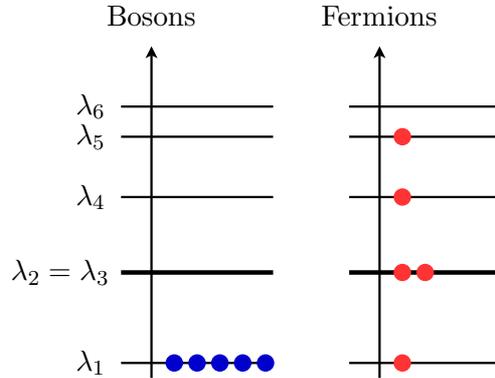
$$\sigma(B)_{\mathfrak{H}} = \left\{ \sum_{k=1}^N \lambda_{i_k}, \quad 1 \leq i_1, \dots, i_N \leq d \right\}.$$

Chaque valeur propre est de multiplicité assez grande car les $v_{\sigma(i_1)} \otimes \dots \otimes v_{\sigma(i_N)}$ avec $\sigma \in \mathfrak{S}_N$ fournissent tous des vecteurs propres correspondant à la même valeur propre $\sum_{k=1}^N \lambda_{i_k}$. La multiplicité dépendra donc du nombre de i_k tels qu'il existe $k' \neq k$ tel que $\lambda_{i_k} = \lambda_{i_{k'}}$. Si tous les λ_{i_k} sont simples, la multiplicité est au moins égale à $N!$.

Il est facile de voir que B stabilise les deux sous-espaces \mathfrak{H}_s et \mathfrak{H}_a . Le spectre de B sur \mathfrak{H}_s est le même que sur tout l'espace : $\sigma(B)_{\mathfrak{H}} = \sigma(B)_{\mathfrak{H}_s}$ mais les valeurs propres ont une multiplicité bien inférieure. Le spectre de B sur \mathfrak{H}_a est un sous-ensemble strict de $\sigma(B)_{\mathfrak{H}}$ (à moins que B ne soit une homothétie) égal à

$$\sigma(B)_{\mathfrak{H}_a} = \left\{ \sum_{k=1}^N \lambda_{i_k}, \quad 1 \leq i_1 < \dots < i_N \leq d \right\}.$$

Si la première valeur propre λ_1 de A est simple, l'état fondamental bosonique est unique (à une phase près) et il correspond à mettre toutes les particules dans l'état $v_1 : v_1 \otimes \dots \otimes v_1$. Si $\lambda_{N+1} > \lambda_N$ on peut voir que l'état fermionique est aussi unique (à une phase près) et il correspond à répartir les N particules dans les N états d'énergie la plus basse : $v_1 \wedge \dots \wedge v_N$.



2 Etude du gaz d'électrons libres

Considérons un domaine borné $\Omega \subset \mathbb{R}^3$, dans lequel on place N électrons. On désire savoir quel est l'état du système "à l'équilibre". Pour cela nous supposons que

- les électrons n'interagissent pas ;

- la température est nulle ;
- les électrons ne sont soumis à aucune force extérieure.

Pour simplifier nous négligeons aussi le spin des électrons. Dans ce cas, les électrons vont juste chercher à minimiser leur énergie cinétique, tout en respectant le principe de Pauli. C'est donc un modèle extrêmement simple. Notons que posé dans tout \mathbb{R}^3 , ce problème n'a pas d'état fondamental (pourquoi?) et il est donc nécessaire de "confiner" les particules dans un domaine borné Ω .

Comme nous l'avons vu, l'énergie cinétique d'un seul électron dans l'état $\varphi \in L^2(\Omega)$ est formellement donnée par

$$\mathcal{E}_1(\varphi) = \frac{1}{2} \langle (-\Delta)\varphi, \varphi \rangle.$$

Nous devons donc choisir une réalisation de $-\Delta$ comme opérateur autoadjoint sur $L^2(\Omega)$. Contrairement au cas de tout \mathbb{R}^3 où $-\Delta$ est essentiellement autoadjoint sur $C_0^\infty(\mathbb{R}^3)$ et autoadjoint sur $H^2(\Omega)$, nous avons ici plusieurs choix possibles et naturels (une infinité, en fait). Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre de théorie spectrale, ces choix d'extensions autoadjointes de $-\Delta$ correspondent intuitivement à différents choix de conditions au bord du domaine Ω . Nous pouvons par exemple prendre

- le Laplacien de Dirichlet ;
- le Laplacien de Neumann ;
- le Laplacien périodique si Ω est une boîte.

Cela dépend en principe du modèle physique que l'on désire décrire. Cependant la limite que nous voulons calculer ne dépend pas de la condition au bord, donc pour simplifier nous allons travailler avec le Laplacien périodique et prendre $\Omega = [-L/2; L/2]^3$ car dans ce cas tout est explicite.

Décomposition de Fourier et Laplacien périodique

Nous posons donc $\Omega_L := [-L/2; L/2]^3$. Les fonctions de $\varphi \in L^2(\Omega_L)$ peuvent être développées sur la base de Fourier

$$\varphi(x) = \sum_{k \in (2\pi/L)\mathbb{Z}^3} c_k(\varphi) \frac{e^{ik \cdot x}}{L^{3/2}} \quad \text{avec} \quad \sum_{k \in (2\pi/L)\mathbb{Z}^3} |c_k(\varphi)|^2 < \infty.$$

Nous noterons

$$e_k(x) := \frac{e^{ik \cdot x}}{L^{3/2}}$$

la base orthonormée de Fourier. Le domaine du Laplacien périodique est

$$\mathcal{D}(-\Delta_{\text{per}}) = H_{\text{per}}^2(\Omega_L) = \{\varphi \in H^2(\Omega_L) \mid \varphi \text{ est périodique au bord}\}$$

et celui-ci est défini par

$$(-\Delta_{\text{per}}\varphi)(x) = (-\Delta\varphi)(x) = \sum_{k \in (2\pi/L)\mathbb{Z}^3} |k|^2 c_k(\varphi) e_k(x).$$

À une isométrie près, $-\Delta_{\text{per}}$ est donc l'opérateur de multiplication par $|k|^2$ pour les coefficients de Fourier. Nous savons alors que $-\Delta_{\text{per}}$ est auto-adjoint sur $\mathcal{D}(-\Delta_{\text{per}})$ et que son spectre vaut

$$\sigma(-\Delta_{\text{per}}) = \{|k|^2 \mid k \in (2\pi/L)\mathbb{Z}^3\}.$$

Il est discret et nous connaissons même ses fonctions propres, qui sont simplement les e_k . Chaque valeur propre est dégénérée (sauf 0 qui est simple) et sa multiplicité dépend du nombre de points $k \in (2\pi/L)\mathbb{Z}^3$ qui sont sur la sphère de rayon $|k|$.

Comme il n'y a pas d'ambiguïté sur la définition du Laplacien que nous choisissons, nous noterons maintenant pour simplifier $-\Delta := -\Delta_{\text{per}}$.

Énergie pour N électrons

Considérons maintenant un système de N électrons dans Ω . Leur état est représenté par une fonction d'onde normalisée $\Psi \in \bigwedge_1^N L^2(\Omega)$. L'énergie cinétique totale est juste donnée par la somme des énergie de chaque électron :

$$\mathcal{E}_N(\Psi) := \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle (-\Delta)_{x_i} \Psi, \Psi \rangle$$

où $(-\Delta)_{x_i}$ désigne le Laplacien appliqué à le i ème variable x_i de Ψ . L'infimum sur tous les Ψ normalisés vaut la première valeur propre de l'opérateur $\sum_{i=1}^N (-\Delta)_{x_i}$ multipliée par 1/2 (normalement c'est $1/(2m)$ où m est la masse de l'électron, que nous avons normalisée à 1).

Rappelons que les $e_{k_1} \wedge \dots \wedge e_{k_N}$ forment une base orthonormée de l'espace fermionique $\bigwedge_1^N L^2(\Omega)$. Cependant nous devons prendre $k_1 \neq \dots \neq k_N$ (sinon la fonction vaut zéro) et de plus nous ne devons pas autoriser deux choix k_1, \dots, k_N et k'_1, \dots, k'_N qui sont égaux à permutation près (les deux fonctions obtenues sont alors égales à un signe près). Donc nous devons considérer toutes les parties $K = \{k_1, \dots, k_N\}$ de taille N dans $(2\pi/L)\mathbb{Z}^3$. Pour simplifier l'écriture, nous pouvons définir

$$e_K(x_1, \dots, x_N) := e_{k_1} \wedge \dots \wedge e_{k_N}(x_1, \dots, x_N)$$

où $K \subset (2\pi/L)\mathbb{Z}^3$ avec $\#K = N$, $K = \{k_1, \dots, k_N\}$ où les k_i sont par exemple rangés dans l'ordre lexicographique.

Toute fonction Ψ normalisée peut donc s'écrire

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \sum_{\substack{K \subset (2\pi/L)\mathbb{Z}^3, \\ \#K=N}} c_K(\Psi) e_K(x_1, \dots, x_N), \quad \sum_{\substack{K \subset (2\pi/L)\mathbb{Z}^3, \\ \#K=N}} |c_K(\Psi)|^2 = 1.$$

Bien sûr on vérifie aisément que l'opérateur $\sum_{i=1}^N (-\Delta)_{x_i}$ agit de la façon suivante

$$\left(\sum_{i=1}^N (-\Delta)_{x_i} \right) e_K = \left(\sum_{k \in K} |k|^2 \right) e_K.$$

Son domaine est donc

$$\mathcal{D} \left(\sum_{i=1}^N (-\Delta)_{x_i} \right) = \left\{ \Psi \in \bigwedge_1^N L^2(\Omega_L) \mid \sum_{\substack{K \subset (2\pi/L)\mathbb{Z}^3, \\ \#K=N}} \left(\sum_{k \in K} |k|^2 \right)^2 |c_K(\Psi)|^2 < \infty \right\}.$$

On vérifie facilement que c'est en fait juste celui du Laplacien périodique par rapport à toutes les variables, restreint aux fonctions antisymétriques par rapport aux échanges des x_i :

$$\mathcal{D} \left(\sum_{i=1}^N (-\Delta)_{x_i} \right) = H_{\text{per}}^2([-L/2, L/2]^{3N}) \cap \bigwedge_1^N L^2(\Omega).$$

Puisque c'est un opérateur de multiplication en Fourier, l'opérateur d'énergie cinétique $\sum_{i=1}^N (-\Delta)_{x_i}$ que nous avons défini sur l'espace fermionique est bien autoadjoint sur son domaine et son spectre est discret, constitué des sommes de N valeurs propres λ_{k_i} possédant des k_i distincts :

$$\sigma \left(\sum_{i=1}^N (-\Delta)_{x_i} \right) = \left\{ \sum_{k \in K} |k|^2 \mid K \subset (2\pi/L)\mathbb{Z}^3, \#K = N \right\}.$$

L'énergie minimale de N électrons dans la boîte de taille L est donc

$$E_L(N) = \inf_{\substack{K \subset (2\pi/L)\mathbb{Z}^3, \\ \#K=N}} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{k \in K} |k|^2 \right\}.$$

Il est clair que cet infimum est atteint lorsque tous les points k sont choisis le plus proche possible de 0, mais comme ils doivent tous être distincts, on va choisir essentiellement tous les points dans une boule de rayon donné, voir la Figure 3.

Limite thermodynamique

Nous voulons décrire un gaz d'électrons qui comprend un très grand nombre de particules. Pour cette raison, nous allons maintenant considérer la limite $N \rightarrow \infty$, appelée limite thermodynamique. Nous allons en même temps faire croître la taille du domaine L . Le comportement de $E_L(N)$ va bien sûr dépendre de la façon dont L et N tendent vers l'infini. Il est naturel de considérer la quantité suivante

$$\rho(N, L) := \frac{N}{L^3}$$

qui est la densité moyenne d'électrons dans la boîte Ω_L et de considérer une limite où cette densité est constante.

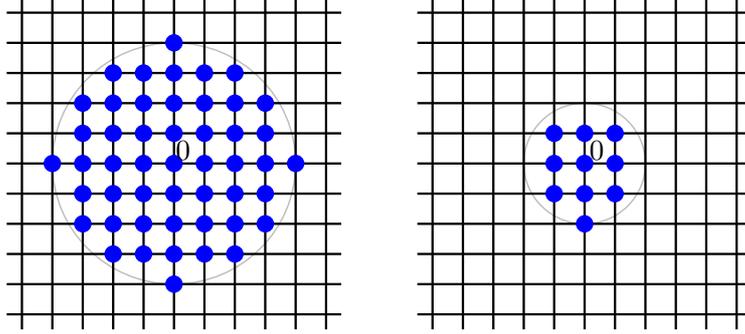


FIGURE 3 – Deux configurations des k_i qui fournissent $E_L(N)$ pour deux valeurs différentes de N , en deux dimensions d’espace. Dans le cas de gauche, la première valeur propre est simple alors que dans le cas de droite, elle est de multiplicité quatre (qui correspond aux quatre choix possibles pour le point k le plus éloigné de zéro ; en 3D elle serait de multiplicité six).

Théorème 1 (Limite thermodynamique du gaz d’électrons libre). *On suppose que $N \rightarrow \infty$, $L \rightarrow \infty$ et $N/L^3 \rightarrow \rho \in \mathbb{R}$. Alors on a*

$$\lim_{\substack{N \rightarrow \infty, \\ L \rightarrow \infty, \\ N/L^3 \rightarrow \rho}} \frac{E_L(N)}{L^3} = \frac{3}{5} c_{\text{TF}} \rho^{5/3}$$

avec

$$c_{\text{TF}} = \pi^{4/3} 2^{-1/3} 3^{2/3}.$$

Ce théorème s’interprète en disant que l’énergie volumique d’un gaz d’électrons libres de densité uniforme ρ est égale à $(3/5)c_{\text{TF}}\rho^{5/3}$. Ce résultat est purement quantique et il ne peut pas être obtenu par des arguments classiques.

Remarque 2. *Parfois, on désire décrire un système quantique complexe par un objet plus simple comme la densité électronique $\rho(x)$ au lieu de la fonction d’onde Ψ . Pour un système dans l’état $\Psi \in \bigwedge_1^N L^2(\mathbb{R}^3)$, la densité électronique associée est définie par*

$$\rho_{\Psi}(x) := N \int_{\mathbb{R}^3} |\Psi(x, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_2 \cdots dx_N.$$

Une approximation consiste à considérer que la densité ρ_{Ψ} varie très lentement en espace et à utiliser l’énergie du gaz d’électrons libre localement. On obtient donc l’approximation

$$\frac{1}{2} \left\langle \left(\sum_{i=1}^N (-\Delta)_{x_i} \right) \Psi, \Psi \right\rangle \simeq \frac{3}{5} c_{\text{TF}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho_{\Psi}(x)^{5/3} dx$$

qui est celle du modèle de Thomas-Fermi que nous avons étudié au chapitre précédent. Cette approximation a été introduite par Thomas et Fermi indépendamment en 1927. Von Weisecker a trouvé le terme correctif dépendant du gradient de $\sqrt{\rho}$ en 1935.

L'approximation de Thomas-Fermi peut être justifiée pour beaucoup de modèles (tenant même compte des interactions) dans la limite où le nombre d'électrons tend vers l'infini. Ceci a été fait dans différents cas par Lieb et ses collaborateurs dans les années 70. Voir par exemple [5] qui résume les différents résultats obtenus ainsi que les propriétés des modèles de type Thomas-Fermi.

Lieb et Thirring ont démontré en 1975 qu'il y avait une inégalité fonctionnelle prenant la forme [6]

$$\forall \Psi \in \bigwedge_1^N L^2(\mathbb{R}^3), \quad \frac{1}{2} \left\langle \left(\sum_{i=1}^N (-\Delta)_{x_i} \right) \Psi, \Psi \right\rangle \geq \frac{3}{5} c_{\text{LT}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho_{\Psi}(x)^{5/3} dx$$

mais la meilleure constante c_{LT} pour cette inégalité est encore inconnue et l'égalité $c_{\text{LT}} = c_{\text{TF}}$ n'est encore qu'une conjecture.

Donnons maintenant la

Preuve du Théorème. Soit R un réel strictement positif. Nous appellerons $N_R(L)$ le nombre de points du réseau $(2\pi/L)\mathbb{Z}^3$ qui sont dans la boule $B(0, R)$:

$$N_R(L) := \#\{k \in (2\pi/L)\mathbb{Z}^3 \mid |k| \leq R\}.$$

On peut associer de façon unique à chaque point k du réseau un cube de côté $2\pi/L$ dont k est un sommet, par exemple le cube $C_k := [k_1; k_1 + 2\pi/L) \times [k_2; k_2 + 2\pi/L) \times [k_3; k_3 + 2\pi/L)$. Si $|k| \leq R$, alors on a $|k'| \leq R + \sqrt{3}(2\pi/L)$ pour tout $k' \in C_k$, par l'inégalité triangulaire. Nous déduisons donc que tous les cubes C_k pour $|k| \leq R$ sont dans la boule de rayon $R + \sqrt{3}(2\pi/L)$. Comme ces cubes sont distincts par hypothèse, nous avons donc l'inégalité sur les volumes

$$(2\pi/L)^3 N_R(L) \leq \frac{4}{3} \pi (R + 2\pi\sqrt{3}/L)^3.$$

De même, considérons un point x de la boule de centre 0 et de rayon $R - 2\pi\sqrt{3}/L$. Ce point appartient à un certain C_k (ils forment une partition de tout l'espace). Or deux points de C_k sont à une distance au plus $2\pi\sqrt{3}/L$ l'un de l'autre. Donc on doit avoir $|x - k| \leq 2\pi\sqrt{3}/L$. Finalement, on déduit que $|k| \leq R$. Ceci montre que $B(0, R - 2\pi\sqrt{3}/L) \subseteq \cup_{k \in (2\pi/L)\mathbb{Z}^3, |k| \leq R} C_k$ et on a donc l'inégalité suivante

$$\frac{4}{3} \pi (R - 2\pi\sqrt{3}/L)^3 \leq (2\pi/L)^3 N_R(L).$$

Nous pouvons résumer les deux inégalités précédentes en

$$\frac{1}{6\pi^2}(R - 2\pi\sqrt{3}/L)^3 \leq \frac{N_R(L)}{L^3} \leq \frac{1}{6\pi^2}(R + 2\pi\sqrt{3}/L)^3. \quad (3)$$

Choisissons maintenant R tel que $R^3/(6\pi^2) = \rho$, c'est-à-dire $R = 6^{1/3}\pi^{2/3}\rho^{1/3}$.

Commençons par traiter le cas où $N = N_R(L)$. Alors on a

$$\frac{E_L(N_R(L))}{L^3} = \frac{1}{L^3} \sum_{\substack{k \in (2\pi/L)\mathbb{Z}^3, \\ |k| \leq R}} \frac{|k|^2}{2}.$$

On reconnaît une somme de Riemann qui converge vers

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{E_L(N_R(L))}{L^3} = (2\pi)^{-3} \int_{|k| \leq R} \frac{|k|^2}{2} dk = \frac{4\pi R^5}{10(2\pi)^3} = \frac{3}{5} c_{\text{TF}} \rho^{5/3}.$$

Si maintenant N est une suite quelconque telle que $N \rightarrow \infty$ et $NL^{-3} \rightarrow \rho$, fixons $\epsilon > 0$. Pour N et L assez grand on a d'après l'inégalité (3) et comme $NL^{-3} \rightarrow \rho$

$$N_{R-\epsilon}(L) \leq N \leq N_{R+\epsilon}(L).$$

Donc

$$\frac{E_L(N_{R-\epsilon}(L))}{L^3} \leq \frac{E_L(N)}{L^3} \leq \frac{E_L(N_{R+\epsilon}(L))}{L^3}$$

et il suffit d'utiliser la convergence des termes de droite et de gauche pour conclure. \square

Dans cette étude, il est essentiel de tenir compte du caractère fermionique des électrons. Si on le fait pour des bosons avec la même condition (périodique) au bord, alors on trouve simplement $E_L^{\text{bos}}(N) = 0$ pour tous N et tout L : l'état fondamental est obtenu en mettant toutes les particules dans l'état e_0 .

Mais ceci est un accident dû au fait que 0 est valeur propre de la représentation autoadjointe de $-\Delta$ que nous avons choisie (i.e. la fonction constante est fonction propre). Prenons maintenant pour voir le Laplacien de Dirichlet dans une boule $\Omega = B(0, R)$. La première valeur propre $\lambda_1(R)$ de $-\Delta_{\text{Dir}}$ est maintenant strictement positive, d'après l'inégalité de Poincaré. Pour des bosons on aura alors

$$E_R^{\text{bos}}(N) = N\lambda_1(R).$$

Rappelons que

$$\lambda_1(R) = \inf_{\substack{\varphi \in H_0^1(B(0,R)) \\ \int_{B(0,R)} \varphi^2 = 1}} \int_{B(0,R)} |\nabla \varphi(x)|^2 dx$$

Un simple scaling montre alors que

$$\lambda_1(R) = R^{-2}\lambda_1(1).$$

Si nous fixons la densité comme précédemment, $N/(4\pi R^3/3) = \rho$, nous obtenons donc l'énergie de N bosons libres

$$E^{\text{bos}}(N) = (3/(4\pi\rho))^{-2/3}\lambda_1(1)N^{1/3}.$$

Imaginons maintenant que nous prenions deux systèmes identiques de densité ρ et comprenant chacun $N \gg 1$ bosons. Si nous les mettons ensemble, la différence d'énergie entre les deux systèmes réunis et les deux systèmes séparés vaut

$$E^{\text{bos}}(2N) - 2E^{\text{bos}}(N) = (3/(4\pi\rho))^{-2/3}(2^{1/3} - 2)\lambda_1(1)N^{1/3} = -cN^{1/3}.$$

Or N est très grand par hypothèse, donc nous voyons que l'énergie des deux systèmes réunis est énormément plus petite que celle des deux systèmes séparés. Ceci modélise le fait que les systèmes de bosons comprenant un très grand nombre de particules vont avoir tendance à "imploser", à cause du fait que rien ne les empêche d'être tous dans le même état.

Ce phénomène n'a pas lieu pour des fermions dont l'énergie se comporte comme le volume, ou de façon équivalente comme N .

3 Opérateurs de Schrödinger à N corps

Dans cette section, nous étudions les atomes et les molécules. C'est un système posé dans tout l'espace et qui comprend

- M **noyaux** traités classiquement, comme des particules ponctuelles (on parle d'*approximation de Born-Oppenheimer*). Les noyaux, de charges $z_1, \dots, z_M > 0$, sont placés en $R_1, \dots, R_M \in \mathbb{R}^3$;
- N **électrons non relativistes** décrits par une *fonction d'onde*

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) \in \bigwedge_1^N L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}) \text{ telle que } \int_{(\mathbb{R}^3)^N} \Psi^2 = 1.$$

Nous noterons $R = (R_1, \dots, R_M)$ et $z = (z_1, \dots, z_M)$ les vecteurs contenant les coordonnées et les charges des noyaux et nous appellerons

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

la charge totale des noyaux. En principe nous devons prendre des charges entières $z_m \in \mathbb{N}^*$ mais comme cela ne pose aucune difficulté mathématique particulière, nous prendrons $z_m \in (0; \infty)$ pour tout $m = 1 \dots M$.

Comme pour l'atome d'hydrogène (qui correspond au cas où $M = 1$, $z_1 = 1$ et $N = 1$), en écrivant le Hamiltonien classique on trouve que l'énergie du système dans l'état Ψ est (formellement) donnée par la formule

$$\mathcal{E}(\Psi) = \langle H^N(R, z)\Psi, \Psi \rangle_{L_a^2((\mathbb{R}^3)^N, \mathbb{C})}$$

où $H^N(R, z)$ est le Hamiltonien du système, c'est-à-dire

$$H^N(R, z) = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\Delta_{x_i}}{2} + V_{R,z}(x_i) \right) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|}. \quad (4)$$

Dans cette formule $\sum_{i=1}^N -\frac{\Delta_{x_i}}{2}$ est l'observable fournissant la somme des énergies cinétiques des N électrons. Le terme $\sum_{i=1}^N V_{R,z}(x_i)$ décrit l'interaction de chaque électron i avec les noyaux. La fonction $V_{R,z}$ est le potentiel de Coulomb créé par les M protons :

$$V_{R,z}(x) = \sum_{m=1}^M \frac{-z_m}{|x - R_m|}.$$

Enfin, le dernier terme de (4) décrit la somme des interactions entre les électrons.

Remarque 3. *Nous n'avons pas compté la somme les interactions entre les protons qui est une constante, ceux-ci étant traités comme des particules fixes. Nous avons aussi négligé le spin pour simplifier. Tenir compte du spin n'apporte pas de difficulté particulière.*

3.1 Auto-adjonction

Premièrement nous devons définir $H^N(R, z)$ comme opérateur autoadjoint sur $L_a^2((\mathbb{R}^3)^N)$. Ceci a été fait par Kato en 1951 [3].

Théorème 2 (Auto-adjonction de $H^N(R, z)$). *L'opérateur $H^N(R, z)$ est auto-adjoint sur le domaine*

$$\mathcal{D}(H^N(R, z)) = H^2((\mathbb{R}^3)^N, \mathbb{C}) \cap L_a^2((\mathbb{R}^3)^N, \mathbb{C}) = \bigwedge_1^N H^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}).$$

Démonstration. L'opérateur

$$T := \sum_{i=1}^N -\frac{\Delta_{x_i}}{2}$$

est un opérateur de multiplication dans le domaine de Fourier, qui est donc auto-adjoint sur

$$\mathcal{D}(T) = \left\{ \Psi \in L_a^2((\mathbb{R}^3)^N) \mid \left(\sum_{i=1}^N |p_i|^2 \right) \widehat{\Psi}(p_1, \dots, p_N) \in L_a^2((\mathbb{R}^3)^N) \right\}.$$

Il est facile de vérifier que $\mathcal{D}(T) = \bigwedge_1^N H^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$. Introduisons maintenant la fonction

$$W(x_1, \dots, x_N) := \sum_{i=1}^N V_{R,z}(x_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|}.$$

Nous allons prouver qu'il existe des constantes $0 \leq a < 1$ et $b \geq 0$ telles que pour tout $\Psi \in \bigwedge_1^N H^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$,

$$\|W\Psi\|_{L^2} \leq a \|T\Psi\|_{L^2} + b \|\Psi\|_{L^2}. \quad (5)$$

Il suffira alors d'appliquer le théorème de Rellich vu en cours de théorie spectrale.

Nous commençons par traiter

$$\left\| \frac{1}{|x_1 - R_1|} \Psi \right\|_{L^2}^2 = \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2}{|x_1 - R_1|^2} dx_1 \dots dx_N. \quad (6)$$

Rappelons l'inégalité de Hardy dans \mathbb{R}^3

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

Remarque 4. L'inégalité précédente peut s'écrire $1/|x|^2 \leq 4(-\Delta)$ au sens des opérateurs autoadjoints.

Dans l'inégalité précédente, si on remplace $\varphi(x)$ par $\varphi(x + R)$, un changement de variable fournit l'inégalité

$$\forall R \in \mathbb{R}^3, \quad \forall \varphi \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\varphi(x)|^2}{|x - R|^2} dx \leq 4 \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \varphi(x)|^2 dx. \quad (7)$$

Nous pouvons maintenant appliquer cette inégalité à (6) dans la variable x_1 en fixant toutes les autres variables. Nous obtenons

$$\left\| \frac{1}{|x_1 - R_1|} \Psi \right\|_{L^2}^2 \leq 4 \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla_{x_1} \Psi(x_1, \dots, x_N)|^2 dx_1 \dots dx_N. \quad (8)$$

De même, nous avons pour presque tout x_2, \dots, x_N

$$\int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2}{|x_1 - x_2|^2} dx_1 \leq 4 \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla_{x_1} \Psi(x_1, \dots, x_N)|^2 dx_1 \quad (9)$$

Donc, en prenant la racine carrée et en symétrisant ensuite par rapport à x_1 et x_2 nous obtenons

$$\begin{aligned} \left(\int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2}{|x_1 - x_2|^2} dx_1 \dots dx_N \right)^{1/2} \\ \leq \left(\|\nabla_{x_1} \Psi\|_{L^2} + \|\nabla_{x_2} \Psi\|_{L^2} \right). \quad (10) \end{aligned}$$

Bien sûr les inégalités précédentes sont similaires si x_1 et x_2 sont remplacés par n'importe quelle autre variable. Finalement, en utilisant l'inégalité triangulaire nous trouvons

$$\begin{aligned} \|W\Psi\|_{L^2} &\leq 2Z \sum_{i=1}^N \|\nabla_{x_i}\Psi\|_{L^2} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} (\|\nabla_{x_i}\Psi\|_{L^2} + \|\nabla_{x_j}\Psi\|_{L^2}) \\ &= (2Z + N - 1) \sum_{i=1}^N \|\nabla_{x_i}\Psi\|_{L^2} \end{aligned}$$

La preuve n'est pas terminée car nous voulons une estimée en fonction de $\|-\Delta_{x_i}\Psi\|_{L^2}$ et non $\|\nabla_{x_i}\Psi\|_{L^2}$. Pour cela, il suffit de remarquer que l'on a

$$\forall \epsilon > 0, \quad |p|^2 = 2\epsilon|p|^2 \times 1/(2\epsilon) \leq \epsilon^2|p|^4 + 1/(4\epsilon^2)$$

donc en écrivant ce que valent les normes $\|-\Delta_{x_i}\Psi\|_{L^2}$ et $\|\nabla_{x_i}\Psi\|_{L^2}$ en Fourier, nous obtenons

$$\|\nabla_{x_i}\Psi\|_{L^2} \leq \epsilon \|-\Delta_{x_i}\Psi\|_{L^2} + \frac{1}{2\epsilon} \|\Psi\|_{L^2}.$$

Il est alors clair que l'inégalité (5) est obtenue en prenant ϵ suffisamment petit. \square

3.2 Spectre

Nous savons que $H^N(R, z)$ est un opérateur auto-adjoint sur son domaine. Nous pouvons alors définir l'énergie fondamentale

$$E^N(R, z) := \inf \sigma(H^N(R, z)). \quad (11)$$

Nous introduisons aussi une notation pour le bas du spectre essentiel

$$\Sigma^N(R, z) := \inf \sigma_{\text{ess}}(H^N(R, z)). \quad (12)$$

Maintenant nous allons énoncer deux théorèmes qui fournissent des informations importantes sur le spectre de $H^N(R, z)$. Le premier concerne le spectre essentiel et le second le spectre discret.

Théorème 3 (Spectre essentiel de $H^N(R, z)$: Théorème HVZ). *On a*

$$\sigma_{\text{ess}}(H^N(R, z)) = [\Sigma^N(R, z), \infty) \quad (13)$$

où

$$\Sigma^N(R, z) = E^{N-1}(R, z). \quad (14)$$

Ce théorème a été démontré indépendamment par Hunziker [2], Van Winter [12] et Zhislin [15] dans les années 60.

La première partie du théorème nous dit que le spectre essentiel est nécessairement un intervalle. La seconde est la plus difficile et elle identifie

le bas du spectre essentiel comme étant l'énergie fondamentale d'un système identique mais comprenant un électron de moins. Intuitivement cela signifie que pour que le système puisse atteindre l'énergie $\Sigma^N(R, z)$, il faut lui arracher au moins un électron. Dit autrement, toute suite de Weyl (Ψ_n) telle que $\Psi_n \rightarrow 0$ et $(H^N(R, z) - \Sigma^N(R, z))\Psi_n \rightarrow 0$ doit décrire un processus au cours duquel un électron part à l'infini alors que $N - 1$ électrons restent proche des noyaux et se placent dans leur état fondamental.

La version originelle du théorème HVZ est la suivante

$$\Sigma^N(R, z) = \inf \left\{ E^{N-N'}(R, z) + E^{N'}(0), \quad N' = 1, \dots, N \right\}$$

c'est-à-dire elle exprime que $\Sigma^N(R, z)$ est l'énergie minimale que l'on obtient en plaçant un nombre N' d'électrons à l'infini (ils ne voient alors plus le potentiel des noyaux) et en laissant $N - N'$ électrons proche des noyaux. Or on peut démontrer que $E^{N'}(0) = 0$ pour tout N' et que $N \mapsto E^N(R, z)$ est décroissante par rapport à N (le faire en exercice!) . On obtient alors l'égalité (14) énoncée dans le théorème.

La preuve du théorème 3 est assez subtile et nous ne la donnerons pas ici. Nous montrerons juste le théorème pour $N = 2$ un peu plus loin. Pour $N = 2$, on obtient $\Sigma^2(R, z) = E^1(R, z)$ qui est la première valeur propre d'un opérateur simple sans interaction (il n'y a qu'un seul électron). La preuve pour $N = 2$ contient donc déjà quelques idées générales mais elle est bien plus simple que la preuve du cas général.

Nous donnons maintenant un second résultat qui concerne l'existence ou non de valeurs propres (spectre discret) en dessous du spectre essentiel. Rappelons que les fonctions propres associées, quand elles existent, sont appelées *états excités* et qu'elles décrivent les états quantifiés dans lesquels les électrons de la molécule peuvent se placer. Ce sont des états *stables* dans lesquels les électrons peuvent rester un certain temps. Lorsque les électrons passent d'un état à l'autre ils émettent ou absorbent de l'énergie, sous forme de photons dont la longueur d'onde dépend des différences d'énergie $\lambda_i - \lambda_j$. C'est tout comme pour l'atome d'hydrogène, le spectre de raies observées lors des expériences de spectroscopie.

On s'attend à ce que l'existence ou non de valeurs propres sous le spectre essentiel soit liée au nombre d'électrons que l'on met dans le système, comparativement à la charge totale positive $Z = \sum_{m=1}^M z_m$. Clairement on a la propriété

$$\left. \begin{array}{l} H^N(R, z) \text{ possède au moins une} \\ \text{valeur propre sous son spectre essentiel} \end{array} \right\} \iff E^N(R, z) < \Sigma^N(R, z).$$

Si on place trop d'électrons dans la molécule, intuitivement les noyaux ne seront pas capables de tous les maintenir près d'eux et le système sera instable. Dans ce cas, il n'y aura pas de valeur propre au dessous du spectre

essentiel et on aura donc $E^N(R, z) = \Sigma^N(R, z) = E^{N-1}(R, z)$. Intuitivement N' électrons vont être éjectés à l'infini de sorte que l'inégalité stricte $E^{N-N'}(R, z) < \Sigma^{N-N'}(R, z) = E^{N-N'-1}(R, z)$ ait lieu. En revanche, si la charge positive totale est suffisamment grande, le système constitué des N électrons sera stable et on aura existence d'un état fondamental, i.e. $E^N(R, z) < \Sigma^N(R, z)$.

Remarque 5. *Notons que la condition pour avoir l'existence d'un état fondamental peut s'écrire*

$$E^N(R, z) < \inf \left\{ E^{N-N'}(R, z) + E^{N'}(0), \quad N' = 1, \dots, N \right\}.$$

Ce type d'inégalité est très souvent rencontré dans l'étude de problèmes non linéaires, par exemple en utilisant la méthode de concentration-compacité de Pierre-Louis Lions [7].

Voici maintenant un théorème qui résume plusieurs propriétés connues pour le spectre discret du Hamiltonien $H^N(R, z)$.

Théorème 4 (Spectre discret de $H^N(R, z)$). *Rappelons que $Z = \sum_{m=1}^M z_m$ est la charge totale des noyaux.*

(Existence [15, 16]) Si $N < Z + 1$, alors $H^N(R, z)$ possède une infinité de valeurs propres de multiplicité finie sous son spectre essentiel. Il s'agit d'une suite qui tend vers le bas du spectre essentiel $\Sigma^N(R, z)$.

(Spectre des molécules chargées négativement [13, 14, 10]) Si $N \geq Z + 1$, alors $H^N(R, z)$ possède au plus un nombre fini de valeurs propres de multiplicité finie sous son spectre essentiel.

(Non-existence si N est grand [9, 10, 11]) Il existe N_c tel que $H^N(R, z)$ ne possède aucune valeur propre sous son spectre essentiel pour tout $N \geq N_c$.

(Estimée sur N_c [4]) On a $N_c \leq 2Z + M$.

Remarque 6. *Si Z est un entier, la condition $N < Z + 1$ devient $N \leq Z$. Le théorème précédent fournit donc l'existence (ou plus précisément la stabilité) de tous les atomes et de toutes les molécules neutres ou chargées positivement. Une conjecture naturelle est que pour les atomes $N_c = Z + 1$ ou $Z + 2$ au maximum. Mais ceci n'a pu être prouvé pour aucun atome à ce jour. La meilleure estimée connue à ce jour a été démontrée récemment dans [8] et elle stipule que $N_c < 1.22Z + 3Z^{1/3}$, pour $M = 1$.*

3.3 Modèles approchés

L'énoncé des propriétés du Hamiltonien $H^N(R, z)$ pourrait laisser penser que tout a été résolu concernant les atomes et les molécules : il suffit

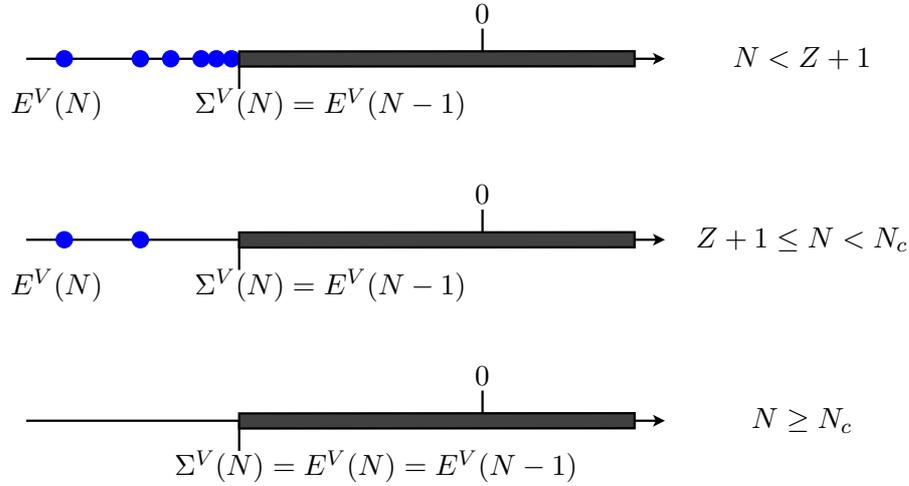


FIGURE 4 – Les différents cas possibles pour le spectre de $H^N(R, z)$, en fonction du nombre d'électrons N .

de trouver le spectre de $H^N(R, z)$ pour tout savoir sur le comportement du système quantique associé. Malheureusement la situation est bien plus délicate.

Le spectre de $H^N(R, z)$ ne peut être calculé explicitement sauf pour $N = 1$. Il est donc nécessaire d'avoir recours à des méthodes numériques pour en calculer une approximation. Or il s'agit d'un problème posé dans l'espace fonctionnel $L^2((\mathbb{R}^3)^N, \mathbb{C})$ qui devient très rapidement gigantesque. Par exemple, pour une simple molécule d'eau H_2O qui contient 10 électrons, on doit travailler dans $L^2(\mathbb{R}^{30})$! Si on discrétise l'espace en prenant simplement 10^2 points dans chaque direction (ou de façon équivalente si on utilise une base de Galerkin comprenant 10^2 fonctions pour $L^2(\mathbb{R})$), on se trouve avec un problème aux valeurs propres en dimension 100^{30} ! L'utilisation des symétries de la fonction d'onde ne réduit pas sensiblement cette dimension.

Ce problème est donc infaisable avec les techniques actuelles. En pratique, on arrive à calculer avec une précision raisonnable l'état fondamental de systèmes comprenant moins de 10 électrons (c'est plus simple que de calculer tout le spectre).

Au delà ou pour calculer tout le spectre, on doit donc avoir recours à des approximations. Plusieurs des approximations utilisées en Chimie et Physique Quantique sont non linéaires, alors que le problème initial est lui un problème linéaire. Nous décrivons rapidement deux approximations très courantes et qui réduisent sensiblement le coût de calcul. Ces deux approximations ne servent que pour calculer l'état fondamental du système (une approximation de la première fonction propre et de la première valeur propre de $H^N(R, z)$).

3.3.1 L'approximation Hartree-Fock

Rappelons que l'énergie fondamentale d'un système à N électrons est donnée par la formule

$$E^N(R, z) := \inf_{\substack{\Psi \in \mathcal{D}(H^N(R, z)) \\ \|\Psi\|=1}} \langle H^N(R, z)\Psi, \Psi \rangle. \quad (15)$$

L'approximation de Hartree-Fock consiste à réduire l'ensemble sur lequel on effectue la minimisation par rapport à Ψ . On introduit l'ensemble suivant :

$$\mathcal{M} := \{ \Psi = \varphi_1 \wedge \cdots \wedge \varphi_N \mid \varphi_1, \dots, \varphi_N \in L^2(\mathbb{R}^3), \langle \varphi_i, \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \}.$$

Il est facile de voir que \mathcal{M} est un sous-ensemble de la sphère unité de $\bigwedge_1^N L^2(\mathbb{R}^3)$. En fait on peut même montrer que c'est une sous-variété. On pose

$$E_{\text{HF}}^N(R, z) := \inf_{\substack{\Psi \in \mathcal{D}(H^N(R, z)) \\ \Psi \in \mathcal{M}}} \langle H^N(R, z)\Psi, \Psi \rangle. \quad (16)$$

On a alors $E_{\text{HF}}^N(R, z) \geq E^N(R, z)$ (on peut montrer que l'inégalité est stricte). Pour chaque $\Psi \in \mathcal{M}$, on peut calculer l'énergie $\langle H^N(R, z)\Psi, \Psi \rangle$ en fonction des φ_i qui composent Ψ . On trouve une énergie qui est la somme d'un terme quadratique et d'un terme quartique (nous ferons ce calcul dans le chapitre suivant). Le problème de minimisation (16) se ramène donc à la minimisation d'une fonctionnelle non linéaire en les φ_i , sous la contrainte $\langle \varphi_i, \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$.

D'un point de vue du coût de calcul, on a maintenant un problème posé en dimension $N \times 100^3$ si on utilise comme précédemment une base comprenant 100 éléments par dimension. Pour la molécule d'eau, on obtient donc un problème en dimension $10 \times 10^6 = 10^7$ qui est bien plus abordable que le problème à N corps. Évidemment le problème obtenu est non linéaire donc bien plus difficile à résoudre numériquement. Mais des stratégies spécifiques existent pour le modèle Hartree-Fock. Nous en parlerons au chapitre suivant.

Remarque 7. *En pratique on utilise en chimie des bases bien spéciales pour lesquelles il n'est pas nécessaire d'utiliser 10^6 éléments pour obtenir une bonne approximation.*

3.3.2 L'approximation de la fonctionnelle de la densité

Soit $\Psi \in \bigwedge_1^N L^2(\mathbb{R}^3)$. Rappelons que la densité électronique associée à Ψ est une fonction $\rho_\Psi \in L^1(\mathbb{R}^3)$ telle que $\rho_\Psi \geq 0$ et $\int_{\mathbb{R}^3} \rho_\Psi = N$, et qui est définie par

$$\rho_\Psi(x) := N \int_{\mathbb{R}^3} |\Psi(x, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_2 \cdots dx_N.$$

Or nous avons le lemme important :

Lemme 4. Soit V une fonction dans $L^\infty(\mathbb{R}^3)$ et $\Psi \in \bigwedge_1^N L^2(\mathbb{R}^3)$ ou $\in \bigvee_1^N L^2(\mathbb{R}^3)$. Alors on a l'égalité :

$$\left\langle \left(\sum_{i=1}^N V(x_i) \right) \Psi, \Psi \right\rangle_{L^2} = \int_{\mathbb{R}^3} V(x) \rho_\Psi(x) dx.$$

Remarque 8. Nous avons supposé pour simplifier que $V \in L^\infty(\mathbb{R}^3)$. Mais il est clair que si on prend Ψ plus régulière, on pourra prendre V dans un autre espace. Si par exemple $\Psi \in H^2((\mathbb{R}^3)^N)$, alors la même égalité a lieu avec $V \in L^2(\mathbb{R}^3) + L^\infty(\mathbb{R}^3)$, par densité.

Démonstration. En utilisant la symétrie de $|\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2$, nous trouvons

$$\begin{aligned} \left\langle \left(\sum_{i=1}^N V(x_i) \right) \Psi, \Psi \right\rangle_{L^2} &= N \langle V(x_1) \Psi, \Psi \rangle_{L^2} \\ &= N \int_{\mathbb{R}^3} \cdots \int_{\mathbb{R}^3} V(x_1) |\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2 dx_1 \cdots dx_N \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} V(x) \rho_\Psi(x) dx. \end{aligned}$$

□

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le résultat important suivant, appelé théorème de représentabilité.

Théorème 5 (Représentabilité de la densité électronique [1]). *On a l'égalité suivante*

$$\begin{aligned} &\left\{ \rho_\Psi \mid \Psi \in \bigwedge_1^N L^2(\mathbb{R}^3), \|\Psi\|_{L^2} = 1 \right\} \\ &= \left\{ \rho_\Psi \mid \Psi \in \bigvee_1^N L^2(\mathbb{R}^3), \|\Psi\|_{L^2} = 1 \right\} \\ &= \left\{ \rho \in L^1(\mathbb{R}^3) \mid \rho \geq 0, \int_{\mathbb{R}^3} \rho = N \right\}. \end{aligned}$$

Démonstration. La preuve dans le cas bosonique est très simple. Elle consiste à noter que si $\Psi = \varphi \otimes \cdots \otimes \varphi$ pour une certaine fonction normalisée $\varphi \in L^2(\mathbb{R}^3)$, alors on a $\rho_\Psi(x) = N|\varphi(x)|^2$. Si ρ est une fonction quelconque de $L^1(\mathbb{R}^3)$ avec $\rho \geq 0$ et $\int_{\mathbb{R}^3} \rho = N$, alors on peut poser $\varphi(x) = \sqrt{\rho(x)/N}$ et on a immédiatement $\rho = \rho_{\varphi \otimes \cdots \otimes \varphi}$.

La preuve dans le cas fermionique est légèrement plus subtile. Cette fois on remarque que si Ψ est un état Hartree-Fock, $\Psi = \varphi_1 \wedge \cdots \wedge \varphi_N$ avec $\langle \varphi_i, \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$, alors on a $\rho_\Psi(x) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(x)|^2$ (faire le calcul!). Considérons une fonction quelconque de $L^1(\mathbb{R}^3)$ avec $\rho \geq 0$ et $\int_{\mathbb{R}^3} \rho = N$ et

introduisons la fonction $n : R \mapsto \int_{B(0,R)} \rho(x) dx$. C'est une fonction croissante et continue telle que $n(0) = 0$ et $\lim_{R \rightarrow \infty} n(R) = N$. Il existe donc une suite strictement croissante $R_1 < R_2 < \dots < R_{N-1}$ telle que $n(R_i) = i$. On pose alors $\varphi_i(x) = \mathbb{1}_{R_{i-1} \leq |x| \leq R_i} \sqrt{\rho(x)}$ avec $R_0 = 0$ et pour $i = 1, \dots, N-1$. On pose aussi $\varphi_N(x) = \mathbb{1}_{|x| \geq R_{N-1}} \sqrt{\rho(x)}$. On a alors clairement $\rho = \rho_\Psi$ avec $\Psi = \varphi_1 \wedge \dots \wedge \varphi_N$. Bien noter que les φ_i vérifient par construction $\langle \varphi_i, \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ (ils ont des supports disjoints). \square

L'idée de la théorie de la fonctionnelle de la densité est alors de réécrire le principe de minimisation fournissant la première valeur propre de $H^N(R, z)$ en utilisant la densité ρ_Ψ comme intermédiaire :

$$\begin{aligned} E^N(R, z) &= \inf_{\substack{\rho \in L^1(\mathbb{R}^3) \\ \int_{\mathbb{R}^3} \rho = N}} \inf_{\substack{\Psi \in \Lambda_1^N L^2(\mathbb{R}^3) \\ \rho = \rho_\Psi}} \langle H^N(R, z) \Psi, \Psi \rangle \\ &= \inf_{\substack{\rho \in L^1(\mathbb{R}^3) \\ \int_{\mathbb{R}^3} \rho = N}} \left(\int_{\mathbb{R}^3} V_{R,z}(x) \rho(x) dx + \inf_{\substack{\Psi \in \Lambda_1^N L^2(\mathbb{R}^3) \\ \rho = \rho_\Psi}} \langle H^N(0) \Psi, \Psi \rangle \right) \end{aligned}$$

où nous avons utilisé le Lemme 4. On peut maintenant définir

$$F_N(\rho) := \inf_{\substack{\Psi \in \Lambda_1^N L^2(\mathbb{R}^3) \\ \rho = \rho_\Psi}} \langle H^N(0) \Psi, \Psi \rangle$$

qui est un problème qui ne dépend plus du système particulier considéré (les positions et charges des noyaux). Il ne dépend que du nombre N d'électrons. On voit alors que l'on peut réécrire

$$E^N(R, z) = \inf_{\substack{\rho \in L^1(\mathbb{R}^3) \\ \int_{\mathbb{R}^3} \rho = N}} \left(\int_{\mathbb{R}^3} V_{R,z}(x) \rho(x) dx + F_N(\rho) \right)$$

et ramener la recherche de l'énergie fondamentale à la minimisation d'une énergie ne dépendant que de ρ . Le problème est bien sûr que la fonction $F_N(\rho)$ est inconnue (et fortement non linéaire!).

Diverses approximations sont utilisées en pratique. L'exemple le plus simple est celui du modèle de Thomas-Fermi pour lequel on écrit simplement

$$F_N(\rho) \simeq \frac{3}{5} c_{\text{TF}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho(x)^{5/3} dx + \frac{1}{2} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)\rho(y)}{|x-y|} dx dy.$$

Les deux termes correspondent respectivement à l'énergie cinétique obtenue dans le cadre de l'étude d'un gaz d'électrons libres comme nous l'avons expliqué précédemment et à l'interaction Coulombienne classique d'un système chargé.

On peut ajouter le terme de Von Weisecker qui est une correction pour l'énergie cinétique de la forme

$$\frac{c_{\text{VW}}}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \sqrt{\rho}(x)|^2 dx$$

pour obtenir le modèle TFW que nous avons étudié au chapitre précédent (nous l'avons écrit en fonction de $u = \sqrt{\rho}$). On peut aussi utiliser un terme correctif dû à Dirac pour l'énergie d'interaction et qui prend la forme

$$-\frac{3}{4} c_{\text{D}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho(x)^{4/3} dx.$$

En pratique, on utilise des termes correctifs plus complexes et on a également recours à un modèle qui est une sorte de mélange entre Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité, nommé Kohn-Sham, dont nous ne parlerons pas.

3.4 Preuves pour $N = 2$

Nous donnons maintenant des preuves pour quelques points des théorèmes 3 et 4, pour le cas particulier $N = 2$. Nous supposons aussi qu'il n'y a qu'un seul proton pour simplifier ($M = 1$), même si la preuve dans le cas général n'est pas très différente.

3.4.1 Le théorème HVZ

Nous montrons ici le théorème 3 pour $N = 2$. Nous utiliserons la notation

$$H^2(0, Z) = \sum_{i=1}^2 \left(-\frac{\Delta_{x_i}}{2} - \frac{Z}{|x_i|} \right) + \frac{1}{|x_1 - x_2|}. \quad (17)$$

Nous voulons donc montrer que

$$\sigma_{\text{ess}}(H^2(0, Z)) = [E^1(Z), \infty) \quad \text{avec} \quad E^1(Z) = \inf \sigma \left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{|x|} \right).$$

Rappelons que nous savons que l'opérateur $H^1(0, Z) = -\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{|x|}$ possède une plus petite valeur propre négative $E^1(Z)$ (en fait il a une infinité de valeurs propres strictement négatives). La fonction propre φ_1 associée est unique à une phase près. On peut même tout calculer explicitement :

$$\varphi_1(x) = Z^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-Z|x|}, \quad E^1(Z) = -\frac{Z^2}{2}.$$

Étape 1. Nous commençons par démontrer l'inégalité

$$[E^1(Z), \infty) \subset \sigma_{\text{ess}}(H^2(0, Z)). \quad (18)$$

Pour cela nous pouvons construire une suite de Weyl $(\Psi_n) \subset \bigwedge_1^2 L^2(\mathbb{R}^3)$ telle que

$$(H^2(0, Z) - (E^1(Z) + \lambda)) \Psi_n \rightarrow 0 \quad \text{avec} \quad \|\Psi_n\|_{L^2} = 1 \quad \text{et} \quad \lambda \geq 0.$$

Nous utilisons le lemme suivant

Lemme 5. *Soit $\lambda \geq 0$. Il existe une suite de Weyl $(\psi_n) \subset H^2(\mathbb{R}^3)$ telle que*

$$\left(\frac{-\Delta}{2} - \lambda\right) \psi_n \rightarrow 0, \quad \|\psi_n\| = 1$$

et

$$\langle \varphi_1, \psi_n \rangle = 0$$

pour tout n , où φ_1 est l'état fondamental de $H^1(0, Z)$.

Démonstration. L'existence d'une suite de Weyl est évidente puisque $\sigma(-\Delta) = \sigma_{\text{ess}}(-\Delta) = [0; \infty)$. On peut alors modifier un peu ψ_n de sorte que l'on ait l'égalité $\langle \varphi_1, \psi_n \rangle = 0$ pour tout n , en posant par exemple $\psi'_n = (\psi_n - \langle \varphi_1, \psi_n \rangle \varphi_1) \|\psi_n - \langle \varphi_1, \psi_n \rangle \varphi_1\|^{-1/2}$. On a alors

$$\begin{aligned} \left(\frac{-\Delta}{2} - \lambda\right) \psi'_n &= \|\psi_n - \langle \varphi_1, \psi_n \rangle \varphi_1\|^{-1/2} \left(\frac{-\Delta}{2} - \lambda\right) \psi_n \\ &\quad - \|\psi_n - \langle \varphi_1, \psi_n \rangle \varphi_1\|^{-1/2} \langle \varphi_1, \psi_n \rangle \left(\frac{-\Delta}{2} - \lambda\right) \varphi_1. \end{aligned}$$

Comme $\psi_n \rightarrow 0$, on a $\langle \varphi_1, \psi_n \rangle \rightarrow 0$ donc $\|\psi_n - \langle \varphi_1, \psi_n \rangle \varphi_1\| \rightarrow 1$ et le terme la deuxième ligne de l'équation précédente tend vers 0 dans $L^2(\mathbb{R}^3)$ puisque $\varphi_1 \in H^2(\mathbb{R}^3)$ donc $\Delta \varphi_1 \in L^2(\mathbb{R}^3)$. \square

Remarque 9. *On peut aussi construire la suite ψ_n "à la main". On considère le sous-espace $X_n = \chi_{[\lambda; \lambda+1/n]}(-\Delta/2)(L^2(\mathbb{R}^3))$ (nous avons utilisé la notation du calcul fonctionnel vue dans le cours de théorie spectrale). En fait comme $-\Delta$ est un opérateur de multiplication en Fourier, on a simplement*

$$X_n = \left\{ \psi \in L^2(\mathbb{R}^3) \mid \text{Supp}(\widehat{\psi}) \subset B(0, \sqrt{2\lambda + 2/n}) \setminus B(0, \sqrt{2\lambda}) \right\}$$

(le vérifier!). Comme X_n est de dimension infinie, il existe une fonction $\psi_n \in X_n$ normalisée telle que $\psi_n \perp \varphi_1$. On vérifie ensuite aisément que la suite (ψ_n) convient.

Notons que (ψ_n) est bornée dans $H^2(\mathbb{R}^3)$ puisque $\Delta\psi_n = -\lambda\psi_n + o(1)$. Comme $\psi_n \rightharpoonup 0$, on a aussi $\psi_n \rightarrow 0$ faiblement dans $H^2(\mathbb{R}^3)$. Par la compacité des injections de Sobolev, on peut donc supposer que $\psi_n \rightarrow 0$ dans $L^p_{\text{loc}}(\mathbb{R}^3)$ pour tout $p \geq 1$.

Maintenant nous prenons comme suite de Weyl pour le problème à 2 corps :

$$\Psi_n(x_1, x_2) := \varphi_1 \wedge \psi_n(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1(x_1)\psi_n(x_2) - \varphi_1(x_2)\psi_n(x_1)).$$

Remarque 10. *Intuitivement le choix de Ψ_n correspond à mettre un électron dans l'état φ_1 et à mettre l'autre dans l'état ψ_n . Ce second électron 'disparaît' quand $n \rightarrow \infty$ puisque $\psi_n \rightharpoonup 0$.*

Un calcul très simple montre que

$$H^2(0, Z)\Psi_n = (E^1(Z) + \lambda)\Psi_n + \varphi_1 \wedge (H^1(0, Z) - \lambda)\psi_n + \frac{\Psi_n}{|x_1 - x_2|}.$$

Bien sûr nous avons par l'inégalité triangulaire

$$\forall \psi \in L^2(\mathbb{R}^3), \quad \|\varphi_1 \wedge \psi\|_{L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)} \leq \sqrt{2} \|\varphi_1\|_{L^2(\mathbb{R}^3)} \|\psi\|_{L^2(\mathbb{R}^3)}.$$

Or nous savons déjà que $(-\Delta - \lambda)\psi_n \rightarrow 0$ dans $L^2(\mathbb{R}^3)$ fort. Il reste donc à montrer le

Lemme 6. *Nous avons*

$$\psi_n(x)/|x| \rightarrow 0 \quad \text{dans } L^2(\mathbb{R}^3) \text{ fort,}$$

$$\Psi_n(x_1, x_2)/|x_1 - x_2| \rightarrow 0 \quad \text{dans } L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3) \text{ fort.}$$

Démonstration. Nous écrivons

$$\int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\psi_n(x)|^2}{|x|^2} dx = \int_{|x| \leq R} \frac{|\psi_n(x)|^2}{|x|^2} dx + \int_{|x| > R} \frac{|\psi_n(x)|^2}{|x|^2} dx.$$

Soit $\epsilon > 0$. Comme $\|\psi_n\| = 1$, nous avons

$$\int_{|x| > R} \frac{|\psi_n(x)|^2}{|x|^2} dx \leq \frac{1}{R^2}$$

donc nous pouvons fixer R de sorte que $1/R^2 \leq \epsilon/2$. Pour ce R fixé nous avons par l'inégalité de Hölder

$$\int_{|x| \leq R} \frac{|\psi_n(x)|^2}{|x|^2} dx \leq \left(\int_{|x| \leq R} \frac{dx}{|x|^{5/2}} \right)^{8/5} \left(\int_{|x| \leq R} |\psi_n(x)|^{10} dx \right)^{2/5}$$

qui tend vers 0 quand $n \rightarrow \infty$ d'après l'injection compacte de $H^2(B(0, R))$ dans $L^1(B(0, R))$ et le fait que $\psi_n \rightarrow 0$ dans $H^2(\mathbb{R}^3)$. On a donc bien démontré que pour n assez grand $\int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\psi_n(x)|^2}{|x|^2} dx \leq \epsilon$.

La preuve pour le second terme est vraiment similaire. Notons que nous pouvons écrire

$$\iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\varphi_1(x_1)^2 |\psi_n(x_2)|^2}{|x_1 - x_2|^2} = \int_{\mathbb{R}^3} V(x) |\psi_n(x)|^2 dx$$

avec $V(x) = \varphi_1^2 * \frac{1}{|x|^2}$. Or on a $V \in L^\infty(\mathbb{R}^3)$ par l'inégalité de Hardy (7)

$$V(x) = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\varphi_1(y)^2}{|x - y|^2} dy \leq 4 \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \varphi_1(y)|^2 dy.$$

D'autre part on montre facilement que $V(x) \rightarrow 0$ quand $|x| \rightarrow \infty$. Choisissons une fonction de cut-off $\chi \in C_0^\infty$ telle que $\chi(x) = 1$ si $|x| \leq 1$ et $\chi(x) = 0$ si $|x| \geq 2$, $0 \leq \chi \leq 1$. On pose alors $\chi_R(x) = \chi(x/R)$ et $\eta_R(x) = \sqrt{1 - \chi_R^2}$ de sorte que $\chi_R^2 + \eta_R^2 = 1$. Comme $\chi \in C_0^\infty$, on a $\nabla \eta_1 \in L^\infty$ et $\|\nabla \eta_R\|_{L^\infty} \leq C/R$. On écrit alors

$$\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\varphi_1(y)^2}{|x - y|^2} dy = \int_{\mathbb{R}^3} \chi_R(y)^2 \frac{\varphi_1(y)^2}{|x - y|^2} dy + \int_{\mathbb{R}^3} \eta_R(y)^2 \frac{\varphi_1(y)^2}{|x - y|^2} dy.$$

Or si $|x| \geq 3R$ on a

$$\int_{\mathbb{R}^3} \chi_R(y)^2 \frac{\varphi_1(y)^2}{|x - y|^2} dy \leq \frac{1}{R^2} \int_{\mathbb{R}^3} \chi_R(y)^2 \varphi_1(y)^2 dy$$

car χ_R a son support dans $B(0, 2R)$. D'autre part

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^3} \eta_R(y)^2 \frac{\varphi_1(y)^2}{|x - y|^2} dy &\leq 4 \int_{\mathbb{R}^3} |\eta_R(y)(\nabla \varphi_1)(y) + \varphi_1(y)(\nabla \eta_R)(y)|^2 dy \\ &\leq C \int_{|x| \geq R} (|\nabla \varphi_1(x)|^2 + |\varphi_1(x)|^2) dx \end{aligned}$$

car η_R et $\nabla \eta_R$ ont leur support dans $B(0, R)$. Ces termes tendent vers 0 quand $R \rightarrow \infty$.

En utilisant les propriétés $V \in L^\infty(\mathbb{R}^3)$ et $V(x) \rightarrow_{|x| \rightarrow \infty} 0$, on peut suivre la preuve du premier point pour démontrer

$$\int_{\mathbb{R}^3} V(x) |\psi_n(x)|^2 dx \rightarrow 0.$$

quand $n \rightarrow \infty$. □

Étape 2. Nous montrons maintenant l'inégalité inverse

$$[E^1(Z), \infty) \supset \sigma_{\text{ess}}(H^2(0, Z)). \quad (19)$$

Considérons $\lambda \in \sigma_{\text{ess}}(H^2(0, Z))$ et une suite de Weyl (Ψ_n) normalisée dans $L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)$ telle que

$$(H^2(0, Z) - \lambda)\Psi_n \rightarrow 0 \quad \text{dans } L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3) \text{ fort.}$$

Nous devons montrer que nécessairement $\lambda \geq E^1(Z)$. En prenant le produit scalaire avec $\Psi_n \rightarrow 0$, nous obtenons

$$\langle (H^1(0, Z)_{x_1} + H^1(0, Z)_{x_2})\Psi_n, \Psi_n \rangle + \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\Psi_n(x_1, x_2)|^2}{|x_1 - x_2|} = \lambda + o(1)$$

Donc ²

$$\lambda \geq \liminf_{n \rightarrow \infty} \langle (H^1(0, Z)_{x_1} + H^1(0, Z)_{x_2})\Psi_n, \Psi_n \rangle.$$

Nous arrivons maintenant au coeur de la preuve. Nous allons faire ce qui est appelé une *décomposition en clusters*. C'est-à-dire nous voulons essentiellement montrer que Ψ_n décrit un électron qui reste proche des noyaux et un autre qui "s'évanouit". Nous allons donc séparer l'espace \mathbb{R}^3 en utilisant une partition de l'unité $\chi_R^2 + \eta_R^2 = 1$ (définie exactement comme précédemment, avec χ_R à support dans la boule de rayon $2R$ et valant 1 sur la boule de rayon R). Nous voulons en déduire des informations sur Ψ_n qui est elle définie sur $\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3$. Nous allons donc devoir utiliser la partition de l'unité dans chacune des deux variables x_1 et x_2 . Ceci engendre des calculs un peu longs mais pas très compliqués... et qui sont encore pire dans le cas de N quelconque! Le but sera de faire apparaître des produits $\chi_R(x_1)\eta_R(x_2)$ ou $\chi_R(x_2)\eta_R(x_1)$ qui intuitivement signifient qu'un électron vit dans la boule de rayon $2R$ alors que l'autre vit en dehors de celle de rayon R .

Nous commençons par invoquer le lemme suivant, bien pratique lorsque l'on désire localiser le Laplacien dans \mathbb{R}^d :

Lemme 7 (Formule IMS). *On a pour tout $\varphi \in H^1(\mathbb{R}^3)$, pour tous $\chi \in C_0^\infty(\mathbb{R}^3)$ et η telle que $\chi^2 + \eta^2 = 1$,*

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\varphi(x)|^2 dx &= \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla(\chi\varphi)(x)|^2 dx + \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla(\eta\varphi)(x)|^2 dx \\ &\quad - \int_{\mathbb{R}^3} (|\nabla\chi(x)|^2 + |\nabla\eta(x)|^2) |\varphi(x)|^2 dx. \end{aligned} \quad (20)$$

2. Ici nous avons simplement minoré l'énergie d'interaction par 0. Si $N > 2$, nous ne pouvons faire cela car l'interaction entre les électrons qui restent proches du noyau doit être prise en compte.

Remarque 11. Notons que cette égalité s'écrit au niveau opératoirel

$$-\Delta = \chi(-\Delta)\chi + \eta(-\Delta)\eta - |\nabla\chi|^2 - |\nabla\eta|^2$$

où comme d'habitude nous avons utilisé la notation 'f' pour désigner l'opérateur de multiplication par la fonction $x \mapsto f(x)$. La formule IMS est facilement généralisée à une partition de l'unité quelconque $\sum_{i \in I} \chi_i^2 = 1$.

Démonstration. Il suffit de développer le terme de droite, et de remarquer que $\chi\nabla\chi + \eta\nabla\eta = 0$. \square

Rappelons que

$$\begin{aligned} & \langle ((-\Delta)_{x_1} + (-\Delta)_{x_2}) \Psi_n, \Psi_n \rangle \\ &= \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} |\nabla_{x_1} \Psi_n(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 + \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} |\nabla_{x_2} \Psi_n(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2. \end{aligned}$$

En utilisant l'inégalité $|\nabla\chi_R(x)| \leq C/R$ et $|\nabla\eta_R(x)| \leq C/R$ d'après la définition de χ_R et η_R et en écrivant la formule IMS dans la variable x_1 nous obtenons

$$\begin{aligned} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} |\nabla_{x_1} \Psi_n(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 &\geq \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} |\nabla_{x_1} \chi_R(x_1) \Psi_n(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 \\ &\quad + \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} |\nabla_{x_1} \eta_R(x_1) \Psi_n(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 - C/R^2. \end{aligned}$$

En utilisant maintenant que le premier terme de la seconde ligne est ≥ 0 , et que $\eta_R \leq 1$, nous avons même³

$$\begin{aligned} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} |\nabla_{x_1} \Psi_n(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 \\ \geq \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \eta_R(x_2)^2 |\nabla_{x_1} \chi_R(x_1) \Psi_n(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 - C/R^2. \end{aligned}$$

En échangeant les variables x_1 et x_2 , nous obtenons finalement la minoration suivante pour l'énergie cinétique totale :

$$\begin{aligned} & \langle ((-\Delta)_{x_1} + (-\Delta)_{x_2}) \Psi_n, \Psi_n \rangle \\ & \geq \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \eta_R(x_2)^2 |\nabla_{x_1} \chi_R(x_1) \Psi_n(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 \\ & \quad + \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \eta_R(x_1)^2 |\nabla_{x_2} \chi_R(x_2) \Psi_n(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 - C/R^2. \quad (21) \end{aligned}$$

3. Rappelons que nous voulons une minoration et que seuls les termes croisés du type $\chi_R(x_1)\eta_R(x_2)$ (décrivant le cas d'un électron restant proche des noyaux et d'un autre qui part à l'infini) nous intéressent.

Maintenant nous devons faire la même estimée pour le terme d'interaction avec le noyau (attention il y a un '-' devant!). Nous commençons par le terme en x_1 comme précédemment et écrivons simplement

$$\begin{aligned} -Z \left\langle \frac{1}{|x_1|} \Psi_n, \Psi_n \right\rangle &= -Z \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \chi_R(x_1)^2 \chi_R(x_2)^2 \frac{|\Psi_n(x_1, x_2)|^2}{|x_1|} dx_1 dx_2 \\ &\quad - Z \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \chi_R(x_1)^2 \eta_R(x_2)^2 \frac{|\Psi_n(x_1, x_2)|^2}{|x_1|} dx_1 dx_2 \\ &\quad - Z \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \eta_R(x_1)^2 \frac{|\Psi_n(x_1, x_2)|^2}{|x_1|} dx_1 dx_2. \end{aligned}$$

Notons tout d'abord que

$$\iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \eta_R(x_1)^2 \frac{|\Psi_n(x_1, x_2)|^2}{|x_1|} dx_1 dx_2 \leq \frac{1}{R}$$

puisque η_R a son support en dehors de la boule de rayon R . Ensuite nous avons d'après l'inégalité de Cauchy-Schwarz

$$\begin{aligned} &\iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \chi_R(x_1)^2 \chi_R(x_2)^2 \frac{|\Psi_n(x_1, x_2)|^2}{|x_1|} dx_1 dx_2 \\ &\leq \left(\iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\Psi_n(x_1, x_2)|^2}{|x_1|^2} dx_1 dx_2 \right)^{1/2} \times \\ &\quad \times \left(\iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \chi_R(x_1)^4 \chi_R(x_2)^4 |\Psi_n(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 \right)^{1/2}. \quad (22) \end{aligned}$$

Or Ψ_n est bornée dans $H^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)$ donc d'après l'inégalité de Hardy nous avons pour une certaine constante indépendante de n

$$\iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \chi_R(x_1)^2 \chi_R(x_2)^2 \frac{|\Psi_n(x_1, x_2)|^2}{|x_1|} dx_1 dx_2 \leq C \|\Psi_n\|_{L^2(B(0,2R)^2)} \quad (23)$$

où nous avons aussi utilisé le fait que χ_R a son support dans la boule de rayon $2R$. Finalement, en échangeant encore les variables x_1 et x_2 nous avons démontré l'inégalité

$$\begin{aligned} &\left\langle \left(-Z \frac{1}{|x_1|} - Z \frac{1}{|x_2|} \right) \Psi_n, \Psi_n \right\rangle \\ &\geq -Z \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \chi_R(x_1)^2 \eta_R(x_2)^2 \frac{|\Psi_n(x_1, x_2)|^2}{|x_1|} dx_1 dx_2 \\ &\quad - Z \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \chi_R(x_1)^2 \eta_R(x_2)^2 \frac{|\Psi_n(x_1, x_2)|^2}{|x_1|} dx_1 dx_2 \\ &\quad - C \|\Psi_n\|_{L^2(B(0,2R)^2)} - 2Z/R. \end{aligned}$$

Nous pouvons maintenant regrouper nos résultats. Nous trouvons

$$\begin{aligned}
& \langle (H^1(0, Z)_{x_1} + H^1(0, Z)_{x_2})\Psi_n, \Psi_n \rangle \\
& \geq \int_{\mathbb{R}^3} dx_2 \eta_R(x_2)^2 \left\langle \left(-\frac{\Delta_{x_1}}{2} - \frac{Z}{|x_1|} \right) \chi_R(x_1) \Psi_n(x_1, x_2), \chi_R(x_1) \Psi_n(x_1, x_2) \right\rangle_{L^2(\mathbb{R}^3)} \\
& + \int_{\mathbb{R}^3} dx_1 \eta_R(x_1)^2 \left\langle \left(-\frac{\Delta_{x_2}}{2} - \frac{Z}{|x_2|} \right) \chi_R(x_2) \Psi_n(x_1, x_2), \chi_R(x_2) \Psi_n(x_1, x_2) \right\rangle_{L^2(\mathbb{R}^3)} \\
& \quad - C \|\Psi_n\|_{L^2(B(0, 2R)^2)} - 2Z/R - C/R^2.
\end{aligned}$$

L'astuce est maintenant d'utiliser le fait que l'on a $-\frac{\Delta_{x_1}}{2} - \frac{Z}{|x_1|} \geq E^1(Z)$, c'est-à-dire, d'après la caractérisation variationnelle de la première valeur propre,

$$\forall \varphi \in H^2(\mathbb{R}^3), \quad \left\langle \left(-\frac{\Delta_{x_1}}{2} - \frac{Z}{|x_1|} \right) \varphi, \varphi \right\rangle_{L^2(\mathbb{R}^3)} \geq E^1(Z) \|\varphi\|_{L^2(\mathbb{R}^3)}^2.$$

En appliquant cette inégalité pour la fonction $x_1 \mapsto \chi_R(x_1) \Psi_n(x_1, x_2)$ avec x_2 fixée et pour la fonction $x_2 \mapsto \chi_R(x_2) \Psi_n(x_1, x_2)$ avec x_1 fixée, nous déduisons

$$\begin{aligned}
& \langle (H^1(0, Z)_{x_1} + H^1(0, Z)_{x_2})\Psi_n, \Psi_n \rangle \\
& \geq E^1(Z) \left(\iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \eta_R(x_2)^2 \chi_R(x_1)^2 |\Psi_n(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 \right. \\
& \quad \left. + \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \eta_R(x_1)^2 \chi_R(x_2)^2 |\Psi_n(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 \right) \\
& \quad - C \|\Psi_n\|_{L^2(B(0, 2R)^2)} - 2Z/R - C/R^2.
\end{aligned}$$

Or nous avons

$$\iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} (\eta_R(x_2)^2 \chi_R(x_1)^2 + \eta_R(x_1)^2 \chi_R(x_2)^2) |\Psi_n(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 \leq 1$$

car il suffit de compléter la somme en ajoutant les termes avec $\chi_R(x_1)^2 \chi_R(x_2)^2$ et $\eta_R(x_1)^2 \eta_R(x_2)^2$ pour obtenir la norme de Ψ_n , qui vaut 1. Comme $E^1(Z) < 0$, nous obtenons finalement

$$\begin{aligned}
& \langle (H^1(0, Z)_{x_1} + H^1(0, Z)_{x_2})\Psi_n, \Psi_n \rangle \\
& \geq E^1(Z) - C \|\Psi_n\|_{L^2(B(0, 2R)^2)} - 2Z/R - C/R^2.
\end{aligned}$$

Maintenant nous utilisons le fait que $\Psi_n \rightharpoonup 0$ dans $H^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)$ pour déduire que $\|\Psi_n\|_{L^2(B(0, 2R)^2)} \rightarrow 0$ d'après l'injection compacte de $H^2(B(0, 2R)^2)$ dans $L^2(B(0, 2R)^2)$. Donc en passant à la limite quand $n \rightarrow \infty$ (mais R reste fixé), nous avons

$$\liminf_{n \rightarrow \infty} \langle (H^1(0, Z)_{x_1} + H^1(0, Z)_{x_2})\Psi_n, \Psi_n \rangle \geq E^1(Z) - 2Z/R - C/R^2.$$

Il reste à prendre la limite quand $R \rightarrow \infty$ pour conclure. \square

3.5 Preuve du théorème 4

Nous abordons maintenant la description du spectre discret de $H^2(0, Z)$. Nous allons seulement démontrer le premier point du théorème, c'est-à-dire qu'il y a une suite infinie de valeurs propres sous le spectre essentiel dès lors que $2 < Z + 1$. L'idée de la preuve est d'utiliser le principe de min-max vu en cours et de bonnes fonctions test.

Fixons un entier $d \geq 1$ quelconque. Nous définissons

$$\lambda_d = \inf_{\substack{V \text{ ss-ev de } L^2_a(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3) \\ \dim V = d}} \max_{\substack{\Psi \in V \\ \|\Psi\|_{L^2} = 1}} \langle H^2(0, Z)\Psi, \Psi \rangle.$$

Nous savons d'après le cours que si $\lambda_d < \Sigma^2(Z)$ alors λ_d est la d ème valeur propre de $H^2(0, Z)$ sous le spectre essentiel. Si nous pouvons montrer que $\lambda_d < \Sigma^2(Z)$ pour tout $d \geq 1$, ceci montrera *a fortiori* que $H^2(0, Z)$ a une infinité de valeurs propres sous son spectre essentiel.

Pour prouver que $\lambda_d < \Sigma^2(Z)$, nous allons construire une suite d'espaces de dimension d qui serviront de test. L'idée est, comme dans la preuve du théorème précédent (1ère étape), de prendre des fonctions sous la forme $\Psi = \varphi_1 \wedge \psi$ où ψ est orthogonale à φ_1 .

Considérons un espace fixe V de dimension $d+1$, comprenant uniquement des fonctions ψ radiales, dans C_0^∞ et à support dans la boule $B(0, 1)$. Nous posons maintenant

$$V_R := \{\psi_R := R^{-3/2}\psi(\cdot/R) \mid \psi \in V\}$$

qui comprend des dilatations de fonctions de V et est également de dimension $d + 1$. Noter que les fonctions de V_R ont maintenant un support dans la boule de rayon R , donc elles s'étalent dans l'espace. Maintenant dans V_R il existe un sous espace V'_R de dimension d qui est orthogonal à φ_1 (il suffit de prendre l'orthogonal dans V_R de la projection de φ_1 sur V_R). Finalement nous introduisons notre espace test

$$W_R := \{\varphi_1 \wedge \psi_R \mid \psi_R \in V'_R\}.$$

Comme tous les $\psi_R \in V'_R$ sont orthogonaux à φ_1 , il est facile de vérifier que cet espace est de dimension d également. D'autre part, on a

$$\|\varphi_1 \wedge \psi_R\|_{L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)} = \|\psi_R\|_{L^2(\mathbb{R}^3)},$$

donc normaliser $\Psi = \varphi_1 \wedge \psi_R$ revient à normaliser ψ_R .

Nous voulons majorer

$$\max_{\substack{\Psi \in W_R \\ \|\Psi\|_{L^2} = 1}} \langle H^2(0, Z)\Psi, \Psi \rangle.$$

En fait nous allons préciser un peu le calcul que nous avons fait à la première étape de la preuve du théorème HVZ. En reprenant ces calculs, nous voyons que pour tout $\Psi = \varphi_1 \wedge \psi_R \in W_R$

$$\begin{aligned} \langle H^2(0, Z)\Psi, \Psi \rangle &= E^1(Z) + \left\langle \varphi_1 \wedge \left[\left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{|x|} \right) \psi_R \right], \varphi_1 \wedge \psi_R \right\rangle_{L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)} \\ &\quad + \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\varphi_1 \wedge \psi_R(x_1, x_2)|^2}{|x_1 - x_2|} dx_1 dx_2. \end{aligned} \quad (24)$$

En utilisant la définition du produit antisymétrique \wedge et le fait que $\psi_R \perp \varphi_1$, $\|\varphi_1\| = 1$, nous obtenons pour le dernier terme de la première ligne

$$\left\langle \varphi_1 \wedge \left[\left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{|x|} \right) \psi_R \right], \varphi_1 \wedge \psi_R \right\rangle_{L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)} = \left\langle \left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{|x|} \right) \psi_R, \psi_R \right\rangle_{L^2(\mathbb{R}^3)}.$$

Or on a par un argument de scaling

$$\begin{aligned} \left\langle \left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{|x|} \right) \psi_R, \psi_R \right\rangle_{L^2(\mathbb{R}^3)} &= \frac{1}{2R^2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \psi|^2 - \frac{Z}{R} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\psi(x)|^2}{|x|} dx \\ &\leq \frac{C}{R^2} - \frac{Z}{R} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\psi(x)|^2}{|x|} dx \end{aligned}$$

où $C = \sup_{\psi \in V, \|\psi\|=1} \left(\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \psi|^2 \right)$. Nous devons maintenant estimer le terme d'interaction entre les électrons. Nous développons juste le produit antisymétrique pour obtenir

$$\begin{aligned} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\varphi_1 \wedge \psi_R(x_1, x_2)|^2}{|x_1 - x_2|} dx_1 dx_2 &= \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\varphi_1(x_1)^2 \psi_R(x_2)^2}{|x_1 - x_2|} dx_1 dx_2 \\ &\quad - \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\varphi_1(x_1) \psi_R(x_1) \varphi_1(x_2) \psi_R(x_2)}{|x_1 - x_2|} dx_1 dx_2 \end{aligned}$$

Nous avons déjà vu dans le chapitre précédent la formule

$$\iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\varphi_1(x_1) \psi_R(x_1) \varphi_1(x_2) \psi_R(x_2)}{|x_1 - x_2|} dx_1 dx_2 = 4\pi \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\widehat{\varphi_1 \psi_R}(k)|^2}{|k|^2} dk \geq 0.$$

D'autre part nous avons d'après le théorème de Newton vu au chapitre précédent, puisque φ_1 est radiale,

$$\iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\varphi_1(x_1)^2 \psi_R(x_2)^2}{|x_1 - x_2|} dx_1 dx_2 \leq \int_{\mathbb{R}^3} dx_2 \frac{\int_{\mathbb{R}^3} \varphi_1^2}{|x_2|} \psi_R(x_2)^2$$

donc nous obtenons

$$\iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\varphi_1 \wedge \psi_R(x_1, x_2)|^2}{|x_1 - x_2|} dx_1 dx_2 \leq \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\psi_R(x)|^2}{|x|} dx$$

Le résultat final est donc

$$\langle H^2(0, Z)\Psi, \Psi \rangle \leq E^1(Z) + \frac{C}{R^2} + \frac{(1-Z)}{R} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\psi(x)|^2}{|x|} dx. \quad (25)$$

Nous voyons bien apparaître la condition $1 - Z < 0$. Tout d'abord nous notons que puisque V est de dimension finie

$$\min_{\substack{\psi \in V \\ \|\psi\|=1}} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\psi(x)|^2}{|x|} dx = a > 0.$$

Ainsi

$$\max_{\substack{\Psi \in W_R \\ \|\Psi\|_{L^2}=1}} \langle H^2(0, Z)\Psi, \Psi \rangle \leq E^1(Z) + \frac{C}{R^2} + a \frac{(1-Z)}{R} < E^1(Z) \quad (26)$$

pour R assez grand. Ceci termine la preuve de l'existence d'une infinité de valeurs propres sous le spectre essentiel quand $1 < Z$. \square

Références

- [1] A.J. Coleman, *Rev. Mod. Phys.* **35** (1963), 668–687.
- [2] W. Hunziker. On the Spectra of Schrödinger Multiparticle Hamiltonians. *Helv. Phys. Acta* **39** (1966), 451–462.
- [3] T. Kato. Fundamental Properties of Hamiltonian Operators of Schrödinger Type. *Trans. Am. Math. Soc.* **70** (1951), 195–221.
- [4] E.H. Lieb. Bound on the maximum negative ionization of atoms and molecules. *Phys. Rev. A.* **29** (1984), p. 3018–3028.
- [5] E.H. Lieb. Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules. *Rev. Mod. Phys.* **53** (1981), no 4, 603–641.
- [6] E.H. Lieb and W. Thirring. Bound on kinetic energy of fermions which proves stability of matter. *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975), 687–689.
- [7] P.-L. Lions. The concentration-compactness method in the Calculus of Variations. The locally compact case. Part. I : *Anal. non-linéaire, Ann. IHP* **1** (1984), p. 109–145. Part. II : *Anal. non-linéaire, Ann. IHP* **1** (1984), p. 223–283.
- [8] P.T. Nam. New bounds on the maximum ionization of atoms. *Commun. Math. Phys.* **312** (2012), p. 427–445.
- [9] M.B. Ruskai. Absence of discrete spectrum in highly negative ions. II. Extension to fermions. *Comm. Math. Phys.* **85** (1982), no. 2, 325–327.
- [10] I.M. Sigal. Geometric methods in the quantum many-body problem. Nonexistence of very negative ions. *Comm. Math. Phys.* **85** (1982), no. 2, 309–324.

- [11] I.M. Sigal. How many electrons can a nucleus bind? *Annals of Phys.* **157** (1984), p. 307–320.
- [12] C. Van Winter. Theory of Finite Systems of Particles. I. The Green function. *Mat.-Fys. Skr. Danske Vid. Selsk.* **2** (1964), no. 8.
- [13] D. Yafaev. *Math. USSR Izv.* **10** (1976), 861–896.
- [14] S.A. Vugalter and G.M. Zhislin. Finiteness of a discrete spectrum of many-particle Hamiltonians in symmetry spaces (coordinate and momentum representations). *Teoret. Mat. Fiz.* **32** (1977), no. 1, 70–87.
- [15] G. M. Zhislin. Discussion of the spectrum of Schrödinger operators for systems of many particles. (In Russian). *Trudy Moskovskogo matematicheskogo obschestva*, 9 : 81–120, 1960.
- [16] G. M. Zhislin, A.G. Sigalov. The spectrum of the energy operator for atoms with fixed nuclei on subspaces corresponding to irreducible representations of the group of permutations. (Russian) *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Mat.* **29** (1965), p. 835–860. *Transl. A.M.S. Ser. 2* **91**, p. 263–296 (English translation).