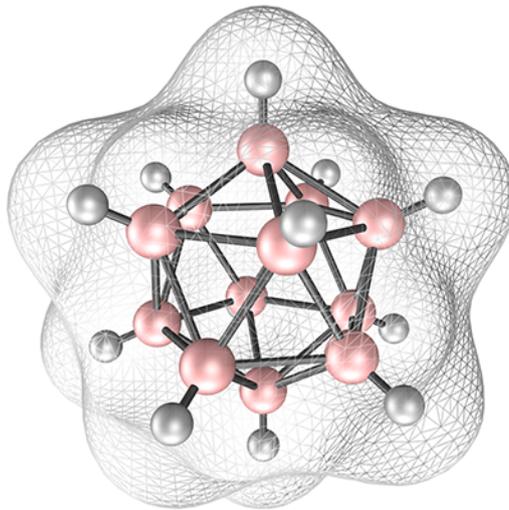


---

# Modèles non linéaires en mécanique quantique

---



2022-2024  
École Normale Supérieure PSL

David Gontier

(version : 29 janvier 2024).



<b>1</b>	<b>L'équation de Schrödinger</b>	<b>5</b>
1.1	Introduction . . . . .	5
1.2	L'équation de Schrödinger . . . . .	5
1.2.1	Mécanique classique . . . . .	5
1.2.2	Mécanique statistique . . . . .	6
1.2.3	Mécanique quantique . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Borne supérieure : le modèle de Hartree–Fock</b>	<b>10</b>
2.1	Matrices densités . . . . .	10
2.1.1	Définitions . . . . .	10
2.1.2	La notation $\text{Tr}(-\Delta\gamma)$ . . . . .	11
2.1.3	Malédiction de la dimension (bis) et représentabilité . . . . .	12
2.2	Énergie de Hartree–Fock . . . . .	12
2.2.1	Déterminants de Slater . . . . .	13
2.2.2	Énergie de Hartree–Fock . . . . .	14
2.2.3	Espace de minimisation . . . . .	15
2.2.4	Convexification dans le cas Coulombien . . . . .	15
2.2.5	Énergie de Hartree dans le cas Coulombien . . . . .	16
2.2.6	Exemple : dissociation de l'atome d'hydrogène . . . . .	16
2.3	Hamiltonien non interagissant . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Borne inférieure : quelques inégalités</b>	<b>17</b>
3.1	Inégalités électrostatiques . . . . .	17
3.1.1	Théorème de Newton . . . . .	17
3.1.2	Terme de Hartree . . . . .	18
3.1.3	Inégalité de Lieb–Oxford . . . . .	19
3.1.4	Matrices densités à 1-corps, bornes universelles sur l'énergie quantique . . . . .	21
3.2	Inégalités cinétiques . . . . .	22
3.2.1	Inégalités de Lieb–Thirring . . . . .	22
3.2.2	L'inégalité d'Hoffman-Ostenhoff (*) . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Énergie de Thomas–Fermi</b>	<b>25</b>
4.1	Scalings et existence de minimiseurs . . . . .	26
4.1.1	L'énergie cinétique de Thomas–Fermi . . . . .	26
4.1.2	Scaling en $Z$ de Thomas–Fermi . . . . .	26
4.1.3	Existence de minimiseurs . . . . .	27
4.2	Équation de Thomas–Fermi . . . . .	28

<b>5</b>	<b>Atomes lourds</b>	<b>31</b>
5.1	États cohérents . . . . .	31
5.1.1	Résolution de l'identité . . . . .	31
5.1.2	De l'espace des phases aux opérateurs 1-corps . . . . .	32
5.1.3	Des matrices densités 1-corps à l'espace des phases . . . . .	33
5.2	Borne supérieure . . . . .	34
5.3	Preuve de la borne inférieure . . . . .	36
5.3.1	Scaling . . . . .	36
5.3.2	Découpage de l'énergie . . . . .	36
5.3.3	Borne inférieure de la 2ème partie . . . . .	37
5.3.4	Fin de la démonstration . . . . .	38
<b>6</b>	<b>Stabilité de la matière</b>	<b>39</b>
6.1	Stabilité dans Thomas–Fermi . . . . .	39
6.1.1	Propriété de monotonie . . . . .	40
6.1.2	Le théorème «no-binding» . . . . .	40
6.1.3	«Stabilité» de la matière dans Thomas–Fermi . . . . .	41
6.2	Le cas général . . . . .	42
<b>A</b>	<b>Opérateurs Hilbert-Schmidt et à trace</b>	<b>43</b>
A.1	Premières définitions . . . . .	43
A.2	Opérateurs symétriques à trace . . . . .	44
A.3	Opérateurs de Hilbert-Schmidt . . . . .	46
<b>B</b>	<b>Projets</b>	<b>48</b>
B.1	Représentabilité de la densité . . . . .	48
B.2	Algorithmes pour Hartree–Fock . . . . .	48
B.3	Re-arrangement, inégalité de Riesz et applications . . . . .	48
B.4	Inégalité de Lieb-Oxford . . . . .	49
B.5	Stabilité de la matière relativiste . . . . .	49
B.6	Stabilité gravitationnelle des étoiles (projet en binôme) . . . . .	49
B.7	Champs magnétique auto-généré . . . . .	49
B.8	La ionisation des atomes . . . . .	49
B.9	Concentration compacité . . . . .	50
B.10	Modèles périodiques . . . . .	50
B.11	Condensats de Bose-Einstein . . . . .	50
B.12	Feynman-Kac et Cristallisation de Wigner . . . . .	50

# CHAPITRE 1

## L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER

### 1.1 Introduction

Dans ces notes de cours (donné en 2022 et 2023 à l'ENS PSL), nous nous intéressons à la question suivante :

*Comment étudier l'équation **linéaire** de Schrödinger avec des modèles **non linéaires**.*

Nous commençons par introduire l'équation de Schrödinger. Dans ces notes, nous parlons de "*équation de Schrödinger*" pour parler du problème de minimisation permettant de trouver l'énergie fondamentale d'un système quantique.

Nous étudions spécifiquement au cas des systèmes *fermioniques* (les particules sont des électrons), à température nulle. Nous montrerons que le problème de minimisation peut être approché par au dessous et par en dessous avec des modèles non-linéaires plus simples. Nous illustrerons cette approche avec deux cas importants :

- **L'atome lourd**, c'est à dire le cas d'un atome de charge  $Z \gg 1$ , avec  $N = Z$  électrons (atome neutre) ;
- **La stabilité de la matière**. Nous montrerons que l'énergie d'un système quantique avec  $M$  atomes est bornée inférieurement par  $-cM$  (l'énergie est linéaire en le nombre d'atomes).

Ce cours est fortement inspiré des travaux d'Elliott Lieb. Les sujets et les preuves données dans ce cours sont fortement de ces articles et livres. Nous recommandons en particulier le livre [LS10], et la compilation d'articles (*selecta*) dans [Lie05].

Je remercie Mathieu Lewin pour les nombreuses notes et «preuves simples» qu'il a partagé avec moi.

### 1.2 L'équation de Schrödinger

Pour commencer, nous dérivons l'équation de Schrödinger. Nous montrons le lien avec la mécanique classique et la mécanique statistique.

#### 1.2.1 Mécanique classique

En *mécanique classique*, un système de  $N$  particules dans  $\mathbb{R}^d$  ( $d$  est la dimension physique) est décrit par les positions  $x_i \in \mathbb{R}^d$  des particules, et leurs moments  $p_i \in \mathbb{R}^d$ . On décrit donc le système par un couple  $(X, P) \in (\mathbb{R}^d)^N \times (\mathbb{R}^d)^N$ , avec

$$X = (x_1, \dots, x_N) \in (\mathbb{R}^d)^N, \quad P = (p_1, \dots, p_N) \in (\mathbb{R}^d)^N,$$

L'énergie *classique* de  $N$  particules est donnée par une énergie de type

$$\mathcal{E}^{\text{cl}}(X, P) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^N V(x_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} W(x_i - x_j).$$

La fonction  $V : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{R}$  est le *potentiel extérieur*, et  $W$  est le *potentiel d'interaction* entre les particules<sup>1</sup>. Le premier terme de cet énergie s'appelle *l'énergie cinétique*, le deuxième *l'énergie potentielle (extérieure)*, et le troisième *l'énergie d'interaction*.

Le modèle classique a des défauts lorsqu'on cherche à **minimiser l'énergie**. Pour commencer, on trouve  $p_i = \mathbf{0}$  (toutes les particules sont au repos). Ensuite, en prenant par exemple

$$V(\mathbf{x}) = \frac{-Z}{|\mathbf{x}|},$$

qui apparaît lorsqu'on étudie des électrons d'un atome de charge  $Z$ , on trouve que l'énergie classique vaut  $-\infty$ . Cela signifierait que n'importe quel atome a une énergie infinie, et serait donc une source infinie d'énergie...

### 1.2.2 Mécanique statistique

En mécanique statistique, on considère que les positions et vitesses ne sont connus qu'approximativement. On note  $d\mu_x(X)$  la probabilité de voir les particules en position  $X$ , et  $d\mu_p(P)$  la probabilité qu'elles ont les moments  $P$ . En particulier, on a  $d\mu_X \geq 0$ ,  $d\mu_P \geq 0$  et

$$\int_{(\mathbb{R}^d)^N} d\mu_x(X) = \int_{(\mathbb{R}^d)^N} d\mu_p(P) = 1.$$

La configuration d'un système est donnée par le couple des probabilités  $(d\mu_x, d\mu_p)$ . En prenant  $d\mu_x = \delta_{x_1} \otimes \cdots \otimes \delta_{x_N}$  et  $d\mu_p = \delta_{p_1} \otimes \cdots \otimes \delta_{p_N}$ , on retrouve le modèle classique. L'énergie d'un tel système est de la forme

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_0^{\text{stat}}(d\mu_x, d\mu_m) &:= \iint_{(\mathbb{R}^d)^N \times (\mathbb{R}^d)^N} \mathcal{E}^{\text{cl}}(X, P) d\mu_x(X) d\mu_p(P) \\ &= \sum_{i=1}^N \int_{(\mathbb{R}^d)^N} \frac{p_i^2}{2m_i} d\mu_p(P) + \int_{(\mathbb{R}^d)^N} \left( \sum_{i=1}^N V(x_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} W(x_i - x_j) \right) d\mu_x(X). \end{aligned}$$

Malheureusement, sans aucune autre modification, cette énergie a les mêmes défauts que l'énergie classique. Une manière de retirer le premier défaut (la vitesse est toujours nulle) est d'introduire *l'entropie*.

### Particules indistinguables, et entropie

L'entropie est une quantité qui vient du fait que les particules sont *indistinguables*. Cela implique qu'il y a des configurations qui apparaissent plus fréquemment que d'autres. Par exemple si  $N$  particules vivent dans un espace à 2 états  $A$  et  $B$ , il n'y a qu'une seule façon d'avoir toutes les particules en  $A$ , mais  $N$  façons d'avoir  $(N-1)$  particules en  $A$  et 1 en  $B$ . En particulier, il est très improbable en physique d'avoir toutes les particules avec vitesse nulle.

1. Nous nous considérons ici que des interactions particules/particules, ou interaction 2-corps.

**Exercice : entropie de Shannon**

On suppose que  $N$  particules peuvent se trouver dans  $M$  états. Montrer qu'il y a

$$\binom{N}{K_1 K_2 \dots K_M} := \frac{N!}{K_1! \dots K_M!}$$

façon d'avoir  $K_1$  particules dans le premier état,  $K_2$  dans le second, etc.

Soit  $0 \leq p_1, p_2, \dots, p_M \leq 1$  des nombres tels que  $\sum_j p_j = 1$ . Montrer que (on prend  $K_i = p_i N$ )

$$S(p_1, \dots, p_M) := \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log \binom{N}{p_1 N \ p_2 N \ \dots \ p_M N} = - \sum_{j=1}^M p_j \log(p_j).$$

On considère maintenant  $N$  particules indistinguables. En particulier, elles doivent avoir la même masse  $m_i = m$  pour tout  $1 \leq i \leq N$ . Dans la suite, nous fixons  $m = 1$  par simplicité. Pour une permutation  $\sigma \in S_N$ , on note

$$X_\sigma := (x_{\sigma(1)}, \dots, x_{\sigma(N)}) \quad \text{et} \quad P_\sigma := (p_{\sigma(1)}, \dots, p_{\sigma(N)}).$$

L'indistinguabilité se traduit par le fait que  $d\mu_x(X_\sigma) = d\mu_x(X)$  et  $d\mu_p(P_\sigma) = d\mu_p(P)$  pour tout  $\sigma \in S_n$ . On dit que les mesures  $d\mu_x$  et  $d\mu_p$  sont symétriques. Pour un tel état, on définit son *entropie* par

$$S(d\mu_x, d\mu_p) := \iint_{(\mathbb{R}^d)^N \times (\mathbb{R}^d)^N} \log [\mu_x(X) \mu_p(P)] d\mu_x(X) d\mu_p(P).$$

À une température  $T > 0$ , on étudie *l'énergie libre*

$$\mathcal{E}_T^{\text{stat}}(\mu) := \mathcal{E}_0^{\text{stat}}(\mu) + TS(d\mu).$$

Les conventions de signe dépendent des communautés... En revanche, augmenter la température convexifie toujours les problèmes. Ici, on a écrit  $+TS$ , et notre entropie  $S$  est convexe.

**1.2.3 Mécanique quantique**

En mécanique quantique, nous faisons le postulat suivant <sup>2</sup>.

**Postulat de la mécanique quantique**

Un système quantique à  $N$  particules indistinguables est décrit par une fonction  $\Psi \in L^2((\mathbb{R}^d)^N, \mathbb{C})$ , appelée *fonction d'onde*, telle que  $\|\Psi\|_{L^2} = 1$ , et telle que

$$\begin{cases} |\Psi|^2(X) = \mu_x(X) & \text{(probabilité en position),} \\ |\widehat{\Psi}|^2(P) = \mu_p(P) & \text{(probabilité en moment).} \end{cases}$$

Autrement dit, le module de  $\psi$  au carré donne la probabilité en position, et le module de la *transformée de Fourier* de  $\psi$  au carré donne la probabilité en moment.

**Transformée de Fourier**

Pour une fonction  $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{C}$  (dans notre cas,  $n = dN$ ), on définit la transformée de Fourier de  $f$ , notée  $\widehat{f}$  ou  $\mathcal{F}[f]$  ou  $\mathcal{F}_n[f]$ , par

$$\forall P \in \mathbb{R}^n, \quad \widehat{f}(P) := \mathcal{F}[f](P) := \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \int_{\mathbb{R}^n} f(X) e^{-iP \cdot X} dX.$$

2. Dans ce cours nous ne mentionnerons pas le spin.

On rappelle que  $\mathcal{F}$  est d'abord définie pour des fonctions  $f$  lisses à support compact, mais peut être étendue comme opérateur de  $L^2(\mathbb{R}^n, \mathbb{C})$  dans lui-même. Avec notre normalisation, on a l'identité de Parseval

$$\forall f \in L^2(\mathbb{R}^n), \quad \|f\|_{L^2} = \|\widehat{f}\|_{L^2},$$

c'est à dire que la transformée de Fourier est une isométrie. C'est même un unitaire, c'est à dire que  $\mathcal{F}^*\mathcal{F} = \mathcal{F}\mathcal{F}^* = \mathbb{I}_{L^2}$ . En particulier, si  $\int |\Psi|^2 = 1$ , on a automatiquement  $\int |\widehat{\Psi}|^2 = 1$ , et les quantités  $\mu_x$  et  $\mu_p$  sont bien des mesures de probabilités.

### Principe de Pauli

Nous avons vu que les particules sont indistinguables. En particulier, on doit avoir

$$\forall \sigma \in S_N, \quad |\Psi|(X_\sigma) = |\Psi|(X).$$

On aimerait pouvoir retirer les modules, mais on ne peut pas le faire directement, car  $\Psi$  est à valeur complexe. Il existe deux grandes familles de particules, les **bosons** et les **fermions**. On dit qu'une fonction d'onde représente un **boson** si elle est symétrique, c'est à dire si

$$\forall \sigma \in S_N, \quad \Psi(X_\sigma) = \Psi(X) \quad (\text{bosons}).$$

Au contraire, on dit qu'une fonction d'onde représente des **fermions** (ou vérifie le *principe de Pauli*) si

$$\forall \sigma \in S_N, \quad \Psi(X_\sigma) = \varepsilon(\sigma)\Psi(X) \quad (\text{fermions}),$$

ou  $\varepsilon(\sigma)$  est la signature de la permutation. Cela signifie qu'un signe  $-1$  apparaît lorsqu'on échange deux particules.

On note parfois

$$\bigvee^N L^2(\mathbb{R}^d) := \left\{ \Psi \in L^2((\mathbb{R}^d)^N, \mathbb{C}), \quad \forall \sigma \in S_N, \quad \Psi(X_\sigma) = \Psi(X) \right\} \quad (\text{espace bosonique}).$$

$$\bigwedge^N L^2(\mathbb{R}^d) := \left\{ \Psi \in L^2((\mathbb{R}^d)^N, \mathbb{C}), \quad \forall \sigma \in S_N, \quad \Psi(X_\sigma) = \varepsilon(\sigma)\Psi(X) \right\} \quad (\text{espace fermionique}).$$

Ces espaces sont des sous-espaces vectoriels fermés de  $L^2((\mathbb{R}^d)^N)$ , et peuvent donc être vu comme des espaces de Hilbert (avec le produit scalaire usuel de  $L^2$ ).

Dans ce cours, nous nous intéresserons principalement au cas des *fermions*. C'est le cas par exemple lorsqu'on étudie des électrons. On introduit alors l'ensemble des **fonctions d'ondes fermioniques**  $\mathcal{W}_N$  comme la sphère unité de  $\bigwedge^N L^2(\mathbb{R}^d)$ , c'est à dire

$$\boxed{\mathcal{W}_N := \left\{ \Psi \in L^2((\mathbb{R}^d)^N), \quad \|\Psi\|_{L^2} = 1, \quad \forall \sigma \in S_N, \quad \Psi(X_\sigma) = \varepsilon(\sigma)\Psi(X) \right\}.} \quad (1.1)$$

### Opérateur de Schrödinger

L'état d'un système quantique est décrit par l'unique objet  $\Psi$  (à partir de laquelle on retrouve  $d\mu_x$  et  $d\mu_p$ ). L'énergie d'un état  $\Psi$  est donnée par

$$\mathcal{E}^{\text{qu}}(\Psi) := \frac{1}{2} \int_{(\mathbb{R}^d)^N} \left( \sum_{i=1}^N p_i^2 \right) |\widehat{\Psi}|^2(P) dP + \int_{(\mathbb{R}^d)^N} \left( \sum_{i=1}^N V(x_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} W(x_i - x_j) \right) |\Psi|^2(X) dX.$$

En utilisant que  $\widehat{\nabla_{x_i} f}(P) = p_i \widehat{f}(P)$ , et la relation de Parseval, on a

$$\int_{\mathbb{R}^n} |p_i|^2 |\widehat{\Psi}|^2 = \left\| p_i \widehat{\Psi} \right\|_{L^2}^2 = \|\nabla_i \Psi\|_{L^2}^2.$$

Cela permet de ré-écrire le premier terme de l'énergie. On obtient

$$\mathcal{E}^{\text{qu}}(\Psi) := \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \|\nabla_i \Psi\|_{L^2}^2 + \int_{(\mathbb{R}^d)^N} \left( \sum_{i=1}^N V(x_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} W(x_i - x_j) \right) |\Psi|^2(X) dX.$$

En introduisant le **Laplacien**  $\Delta_i := \sum_{\alpha=1}^d \partial_{x_{i,\alpha}}^2$  on a

$$\|\nabla_i \Psi\|_{L^2}^2 = \langle \nabla_i \Psi, \nabla_i \Psi \rangle_{L^2} = \langle \Psi, (-\Delta_i) \Psi \rangle_{L^2}.$$

On a donc

$$\mathcal{E}^{\text{qu}}(\Psi) = \langle \Psi, H \Psi \rangle_{L^2((\mathbb{R}^d)^N)} \quad \text{avec} \quad H := \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} (-\Delta_i) + V(\mathbf{x}_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} W(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j).$$

L'opérateur  $H$  s'appelle le **Hamiltonien** (ou **opérateur de Schrödinger**). L'étude de cet opérateur sort du cadre de ce cours. Très formellement, il faut se représenter  $H$  comme une immense matrice hermitienne (ce sera le cas si on *projette*  $H$  dans une base finie).

### État fondamental

Notre but est de minimiser l'énergie  $\mathcal{E}^{\text{qu}}$  sur l'espace fermionique  $\mathcal{W}_N$ , c'est à dire qu'on veut calculer

$$E_N := \min_{\Psi \in \mathcal{W}_N} \mathcal{E}^{\text{qu}}(\Psi).$$

La quantité  $E_N$  s'appelle **l'énergie de l'état fondamentale**, et une fonction d'onde qui minimise cette énergie s'appelle **l'état fondamental**.

Le principe du min-max (Courant–Fisher) montre que

$$E_N = \min \frac{\langle \Psi, H \Psi \rangle_{L^2}}{\|\Psi\|_{L^2}} = \lambda_1(H). \quad (1.2)$$

Autrement dit, notre but est de calculer la **première valeur propre** de l'opérateur  $H$ , vu comme un opérateur agissant sur l'espace fermionique  $\bigwedge^N L^2(\mathbb{R}^d)$ . C'est donc un problème fondamentalement **linéaire** (dans le sens où  $\Psi \mapsto \mathcal{E}^{\text{qu}}(\Psi)$  est une fonction quadratique...).

Le but de ce cours est d'étudier l'énergie de l'état fondamental  $E_N$ .

### Malédiction de la dimension

On peut alors se demander pourquoi ce cours parle de modèles non-linéaires. En fait, il se trouve que le problème linéaire est trop complexe à résoudre. Pour citer Dirac [Dir29] :

*The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.*

En effet, l'espace dans lequel  $\Psi$  vit est beaucoup trop grand. Rappelons que  $\Psi \in L^2((\mathbb{R}^d)^N)$ . En dimension  $d = 3$ , et avec  $N = 10$  particules (molécule d'eau par exemple), on a  $(\mathbb{R}^d)^N = \mathbb{R}^{30}$ . On veut donc minimiser sur des fonctions avec 30 variables. Le simple fait d'évaluer  $\Psi$  sur les sommets de l'hypercube  $\{0, 1\}^{dN}$  demande de retenir  $2^{30} \approx 1\,073\,741\,824$  valeurs... L'équation de Schrödinger ne permet donc pas de calculer numériquement (ni théoriquement) l'énergie  $E_N$ .

Notons que la dimension  $dN$  augmente avec le nombre d'électrons  $N$ . On appelle ce phénomène la **malédiction de la dimension**. L'idée de ce cours est de présenter une succession d'approximations qui permettra de simplifier le calcul de l'état fondamental. On va chercher des bornes inférieures et supérieures, qui sont calculables. C'est en faisant ces approximations que des non-linéarités vont émerger.

## CHAPITRE 2

# BORNE SUPÉRIEURE : LE MODÈLE DE HARTREE-FOCK

## 2.1 Matrices densités

### 2.1.1 Définitions

Avant de commencer notre étude, nous introduisons quelques objets. Pour une fonction d'onde  $\Psi \in \mathcal{W}_N$ , et pour  $0 \leq k \leq N$ , nous définissons la *matrice densité à  $k$ -corps* par

$$\begin{aligned} \gamma_{\Psi}^{(k)}(x_1, \dots, x_k; y_1, \dots, y_k) \\ := \binom{N}{k} \int_{(\mathbb{R}^d)^{N-k}} \Psi(x_1, \dots, x_k, x_{k+1}, \dots, x_N) \bar{\Psi}(y_1, \dots, y_k, x_{k+1}, \dots, x_N) dx_{k+1} \cdots dx_N, \end{aligned} \quad (2.1)$$

et sa *densité*

$$\begin{aligned} \rho_{\Psi}^{(k)}(x_1, \dots, x_k) &:= \gamma_{\Psi}^{(k)}(x_1, \dots, x_k; x_1, \dots, x_k) \\ &= \binom{N}{k} \int_{(\mathbb{R}^d)^{N-k}} |\Psi|^2(x_1, \dots, x_k, x_{k+1}, \dots, x_N) dx_{k+1} \cdots dx_N. \end{aligned}$$

La **densité électronique** est la fonction  $\rho_{\Psi} := \rho_{\Psi}^{(1)}$ . Avec la normalisation de  $\Psi$ , on a  $\int_{\mathbb{R}^d} \rho_{\Psi} = N$ . La quantité  $\rho_{\Psi}(x)$  représente en quelque sorte la densité de présence des particules en  $x$ . Quand on parle de *nuage électronique*, c'est généralement la quantité qu'on se représente intuitivement <sup>1</sup>.

### Théorème 2.1

Pour tout  $\Psi \in \mathcal{W}_N$ , on a

$$\mathcal{E}^{\text{qu}}(\Psi) = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^d} (\nabla_x \cdot \nabla_y \gamma_{\Psi}^{(1)})(x, x) dx + \int_{\mathbb{R}^d} V(x) \rho_{\Psi}(x) + \frac{1}{2} \iint_{\mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d} W(x_1 - x_2) \rho_{\Psi}^{(2)}(x_1, x_2) dx_1 dx_2.$$

*Démonstration.* Commençons par regarder l'énergie cinétique. En utilisant l'antisymétrie de  $\Psi$ , on a

$$(\nabla_i \Psi)(x_1, \dots, x_i, \dots, x_N) = -(\nabla_1 \Psi)(x_i, x_2, \dots, x_1, \dots, x_N).$$

1. La fonction d'onde  $\Psi$  ne peut pas se représenter dans l'espace physique  $\mathbb{R}^d$ , car elle a  $N$  variables...

Avec la définition de  $\gamma_{\Psi}^{(1)}(x, y)$ , on obtient

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \|\nabla_i \Psi\|_{L^2}^2 &= \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^d} \nabla_i \Psi(x_1, \dots, x_N) \cdot \nabla_i \bar{\Psi}(x_1, \dots, x_N) dx_1 \cdots dx_N \\ &= \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^d} \nabla_1 \Psi(x_1, \dots, x_N) \cdot \nabla_1 \bar{\Psi}(x_1, \dots, x_N) dx_1 \cdots dx_N = \int_{\mathbb{R}^d} (\nabla_x \cdot \nabla_y \gamma_{\Psi}^{(1)})(x, x) dx. \end{aligned}$$

Un calcul similaire montre que

$$\sum_{i=1}^N \int_{(\mathbb{R}^d)^N} V(x_i) |\Psi|^2(x_1, \dots, x_N) dx_1 \cdots dx_N = \int_{\mathbb{R}^d} V(x) \rho_{\Psi}^{(1)}(x) dx.$$

Il reste à calculer le terme d'interaction. En utilisant de nouveau l'antisymétrie de  $\Psi$ , on obtient

$$\begin{aligned} &\sum_{1 \leq i < j \leq N} \int_{(\mathbb{R}^d)^N} W(x_i - x_j) |\Psi|^2(x_1, \dots, x_N) dx_1 \cdots dx_N \\ &= \binom{N}{2} \int_{(\mathbb{R}^d)^N} W(x_1 - x_2) |\Psi|^2(x_1, \dots, x_N) dx_1 \cdots dx_N \\ &= \int_{(\mathbb{R}^d)^N} W(x_1 - x_2) \rho_{\Psi}^{(2)}(x_1, x_2) dx_1 dx_2. \end{aligned}$$

□

L'énergie de  $\Psi$  ne dépend donc que des trois quantités  $\gamma_{\Psi}^{(1)}$ ,  $\rho_{\Psi}$  et  $\rho_{\Psi}^{(2)}$ . En fait, ces trois quantités ne dépendent toutes que de  $\gamma_{\Psi}^{(2)}(x, y; x', y')$ , qui ne dépend plus que de 4 variables dans  $\mathbb{R}^d$ , (indépendamment de  $N$ ).

### 2.1.2 La notation $\text{Tr}(-\Delta\gamma)$ .

Avec un abus de notations, nous notons  $\gamma : L^2(\mathbb{R}^d) \rightarrow L^2(\mathbb{R}^d)$  l'opérateur défini par

$$\forall f \in L^2(\mathbb{R}^d), \quad (\gamma f)(x) := \int_{\mathbb{R}^d} \gamma(x, y) f(y) dy,$$

ou, de manière équivalente,

$$\forall f, g \in L^2(\mathbb{R}^d), \quad \langle f, \gamma g \rangle_{L^2} = \iint_{(\mathbb{R}^d)^2} \bar{f}(x) \gamma(x, y) g(y) dx dy.$$

Autrement dit, on voit la **fonction**  $\gamma(x, y)$  comme le noyau de l'**opérateur**  $\gamma$ . En particulier, si on note  $P_{\alpha} := -i\partial_{x_{\alpha}}$  l'impulsion selon la  $\alpha$ -ème coordonnée, on a, avec une intégration par partie,

$$\begin{aligned} \iint_{(\mathbb{R}^d)^2} \bar{f}(x) [\nabla_x \cdot \nabla_y \gamma(x, y)] g(y) dx dy &= - \iint_{(\mathbb{R}^d)^2} \bar{f}(x) [\nabla_x \gamma(x, y)] \cdot (\nabla_y g)(y) dx dy \\ &= \sum_{\alpha=1}^d \iint_{(\mathbb{R}^d)^2} \bar{f}(x) [P_{x_{\alpha}} \gamma(x, y)] (P_{y_{\alpha}} g)(y) dx dy \\ &= \sum_{\alpha=1}^d \langle f, P_{\alpha} \gamma P_{\alpha} g \rangle_{L^2}. \end{aligned}$$

Ainsi, on peut identifier la fonction  $\nabla_x \cdot \nabla_y \gamma(x, y)$  comme le noyau de l'opérateur  $\sum_{\alpha=1}^d P_{\alpha} \gamma P_{\alpha}$ . On rappelle en Appendix A que si  $A(x, y)$  est le noyau d'un opérateur  $A$  positif à trace, alors

$$\text{Tr}(A) = \int_{\mathbb{R}^d} A(x, x) dx.$$

On obtient, en utilisant la linéarité et la cyclicité de la trace, et le fait que  $-\Delta = \sum_{\alpha=1}^N P_\alpha^2$  que

$$\int_{\mathbb{R}^d} (\nabla_x \cdot \nabla_y \gamma)(x, x) dx = \text{Tr} \left( \sum_{\alpha=1}^d P_\alpha \gamma P_\alpha \right) = \sum_{\alpha=1}^N \text{Tr}(P_\alpha \gamma P_\alpha) = \text{Tr} \left( \sum_{\alpha=1}^N P_\alpha^2 \gamma \right) = \text{Tr}(-\Delta \gamma).$$

En réalité, en dimension infinie, la trace n'est pas toujours cyclique... Nous utiliserons dans la suite la **notation**  $\text{Tr}(-\Delta \gamma)$  pour  $\sum_{\alpha=1}^N \text{Tr}(P_\alpha \gamma P_\alpha)$ , avec  $P_\alpha := -i\partial_{x_\alpha}$ .

Avec cette notation, nous pouvons écrire l'énergie quantique sous la forme condensée suivante :

$$\mathcal{E}^{\text{qu}}(\Psi) := \frac{1}{2} \text{Tr}(-\Delta \gamma_\Psi^{(1)}) + \int_{\mathbb{R}^d} V(x) \rho_\Psi(x) + \frac{1}{2} \iint_{\mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d} W(x_1 - x_2) \rho_\Psi^{(2)}(x_1, x_2) dx_1 dx_2. \quad (2.2)$$

### 2.1.3 Malédiction de la dimension (bis) et représentabilité

L'énergie quantique ne dépend que de la quantité  $\gamma_\Psi^{(2)}$ , à partir de laquelle on retrouve  $\rho_\Psi^{(2)}$ ,  $\gamma_\Psi^{(1)}$  et  $\rho_\Psi$ . On pourrait donc écrire

$$E_N = \min \{ \mathcal{E}^{\text{qu}}(\Psi), \Psi \in \mathcal{W}_N \} = \min \left\{ \tilde{\mathcal{E}}(\gamma^{(2)}), \gamma^{(2)} \in \mathcal{P}_N^{(2)} \right\},$$

où  $\tilde{\mathcal{E}}$  est l'énergie apparaissant dans le membre de droite de (2.2), et où on a défini l'espace

$$\mathcal{P}_N^{(2)} := \left\{ \gamma_\Psi^{(2)}, \Psi \in \mathcal{W}_N \right\}.$$

La quantité  $\gamma_\Psi^{(2)}(x_1, x_2; y_1, y_2)$  ne dépend que de 4 variables, indépendamment du nombre d'électrons  $N$ . Il semblerait donc qu'on puisse contourner la malédiction de la dimension avec cette manipulation.

Malheureusement, il y a conservation des difficultés. Il se trouve que l'espace  $\mathcal{P}_N^{(2)}$  est très compliqué à décrire. On peut le voir comme l'ensemble des fonctions  $\gamma^{(2)}(x_1, x_2; y_1, y_2)$  qui satisfont un certain nombre de contraintes. Malheureusement, ce nombre de contraintes croît exponentiellement avec  $N$ , de sorte qu'il est de plus en plus difficile de savoir si une fonction  $\gamma^{(2)}$  est **représentable**, c'est à dire s'il existe  $\Psi \in \mathcal{W}_N$  telle que  $\gamma^{(2)} = \gamma_\Psi^{(2)}$ .

En fait, il a été démontré que le calcul de  $E_N$  avec une précision  $\varepsilon$  est un problème QMA-difficile [SV09] (QMA = Quantum Merlin–Arthur, l'équivalent de NP-difficile pour des ordinateurs quantiques). L'idée est que si on savait calculer  $E_N$  en temps polynomial en  $N$ , alors on pourrait simuler un ordinateur quantique avec un ordinateur classique, en temps polynomial. Ainsi, on ne peut pas espérer vaincre la malédiction de la dimension, de quelques manières que ce soit (ou alors, on démontre  $P = \text{QMA}$ , et, en particulier  $P = \text{NP}$ ...).

Cela n'empêche pas de trouver des bornes à  $E_N$ , qui sont précises pour la plupart des cas courants (les cas chimiques), et qui permettent de démontrer des théorèmes dans certaines limites (par exemple  $Z \rightarrow \infty$ ).

La question de la **représentabilité** est l'objet du Projet B.1.

## 2.2 Énergie de Hartree–Fock

Nous commençons par calculer une borne supérieure à l'état fondamental. L'idée principale de cette section est de restreindre l'espace de minimisation dans la formulation min–max de Courant–Fisher (1.2).

### 2.2.1 Déterminants de Slater

On rappelle que notre ensemble de minimisation est l'espace fermionique défini en (1.1) par

$$\mathcal{W}_N := \left\{ \Psi \in L^2((\mathbb{R}^d)^N, \mathbb{C}), \quad \|\Psi\|_{L^2} = 1, \quad \forall \sigma \in S_N, \quad \Psi(X_\sigma) = \varepsilon(\sigma)\Psi(X) \right\}.$$

L'idée de Hartree–Fock [Foc30; HH35] (raffinée par Slater [Sla51]) est de considérer un sous ensemble de  $\mathcal{W}_N$ , plus facile à représenter. Pour  $(\phi_1, \dots, \phi_N)$  une famille orthonormée de  $L^2(\mathbb{R}^d, \mathbb{C})$ , on introduit la fonctions d'onde  $\Phi = \Phi[\phi_1, \dots, \phi_N]$  par

$$\Phi(X) := \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_i(x_j))_{1 \leq i, j \leq N}.$$

**Lemma 2.2.** *Si  $(\phi_1, \dots, \phi_N)$  est une famille orthonormée de  $L^2(\mathbb{R}^d, \mathbb{C})$ , alors  $\Phi \in \mathcal{W}_N$ .*

*Démonstration.* Par les propriétés de déterminant, la fonction  $\Phi(x_1, \dots, x_N)$  vérifie le principe de Pauli. Il reste à vérifier la normalisation. On a

$$\begin{aligned} \|\Phi\|_{L^2}^2 &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in S_N} \sum_{\sigma' \in S_N} \varepsilon(\sigma\sigma') \int_{(\mathbb{R}^d)^N} \overline{\phi_{\sigma(1)}(x_1)} \phi_{\sigma'(1)}(x_1) \cdots \overline{\phi_{\sigma(N)}(x_N)} \phi_{\sigma'(N)}(x_N) dx_1 \cdots dx_N \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in S_N} \sum_{\sigma' \in S_N} \varepsilon(\sigma\sigma') \left( \int_{\mathbb{R}^d} \overline{\phi_{\sigma(1)}(x_1)} \phi_{\sigma'(1)}(x_1) dx_1 \right) \cdots \left( \int_{\mathbb{R}^d} \overline{\phi_{\sigma(N)}(x_N)} \phi_{\sigma'(N)}(x_N) dx_N \right) \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in S_N} \sum_{\sigma' \in S_N} \varepsilon(\sigma\sigma') \langle \phi_{\sigma(1)}, \phi_{\sigma'(1)} \rangle_{L^2} \cdots \langle \phi_{\sigma(N)}, \phi_{\sigma'(N)} \rangle_{L^2}. \end{aligned}$$

Comme la famille  $(\phi_1, \dots, \phi_N)$  est orthonormale, chaque produit scalaire vaut 0 si  $\sigma(i) \neq \sigma'(i)$ . Les seuls termes non nuls correspondent donc à  $\sigma = \sigma'$ , et on obtient  $\|\Phi\|_{L^2}^2 = 1$ .  $\square$

Une telle fonction  $\Phi$  s'appelle un **déterminant de Slater**. L'ensemble des déterminants de Slater est

$$\mathcal{S}_N := \left\{ \Phi[\phi_1, \dots, \phi_N], \quad (\phi_1, \dots, \phi_N) \text{ famille orthonormale de } L^2(\mathbb{R}^d) \right\}.$$

Le précédent lemme montre que

$$\mathcal{S}_N \subset \mathcal{W}_N.$$

La *magie* des déterminants de Slater est que les matrices densités ont une forme simple. On a le résultat suivant.

#### Théorème 2.3

Si  $\Phi = \Phi[\phi_1, \dots, \phi_N] \in \mathcal{S}_N$  est un déterminant de Slater, alors

$$\begin{aligned} \gamma_\Phi^{(1)}(x, y) &= \sum_{j=1}^N \phi_j(x) \overline{\phi_j(y)}, \quad \rho_\Phi^{(1)}(x) = \sum_{j=1}^N |\phi_j|^2(x), \\ \rho_\Phi^{(2)}(x_1, x_2) &= \frac{1}{2} \left( \rho_\Phi^{(1)}(x_1) \rho_\Phi^{(1)}(x_2) - |\gamma_\Phi^{(1)}(x_1, x_2)|^2 \right) \end{aligned}$$

*Démonstration.* On fait un calcul similaire à la preuve du Lemme 2.2. On obtient

$$\begin{aligned} \gamma_\Phi(x, y) &= N \int_{(\mathbb{R}^d)^{N-1}} \Phi(x, x_2, \dots, x_N) \overline{\Phi(y, x_2, \dots, x_N)} dx_2 \cdots dx_N \\ &= \frac{N}{N!} \sum_{\sigma, \sigma' \in S_N} \varepsilon(\sigma\sigma') \phi_{\sigma(1)}(x) \overline{\phi_{\sigma'(1)}(y)} \langle \phi_{\sigma(2)}, \phi_{\sigma'(2)} \rangle \cdots \langle \phi_{\sigma(N)}, \phi_{\sigma'(N)} \rangle. \end{aligned}$$

De nouveau, les seuls termes non nuls correspondent à  $\sigma(j) = \sigma'(j)$ , pour tout  $2 \leq j \leq N$ . Cela implique  $\sigma(1) = \sigma'(1)$ , et finalement  $\sigma = \sigma'$ . En notant  $j := \sigma(1)$ , on obtient

$$\gamma_{\Phi}^{(1)}(x, y) = \frac{1}{(N-1)!} \sum_{\sigma \in \mathcal{S}_N} \phi_{\sigma(1)}(x) \overline{\phi_{\sigma(1)}(y)} = \sum_{j=1}^N \phi_j(x) \overline{\phi_j(y)}.$$

Pour la densité électronique, on utilise le fait que  $\rho_{\Phi}(x) = \gamma_{\Phi}(x, x)$ . Il reste à calculer  $\rho_{\Phi}^{(2)}(x_1, x_2)$ . On a

$$\begin{aligned} \rho_{\Phi}^{(2)}(x, x') &= \frac{N(N-1)}{2} \int_{(\mathbb{R}^d)^{N-2}} \overline{\Phi}(x, x', x_3, \dots, x_N) \Phi(x, x', x_3, \dots, x_N) dx_3 \cdots dx_N \\ &= \frac{N(N-1)}{2N!} \sum_{\sigma, \sigma' \in \mathcal{S}_N} \varepsilon(\sigma\sigma') [\phi_{\sigma(1)}(x) \overline{\phi_{\sigma'(1)}(x)} \phi_{\sigma(2)}(x') \overline{\phi_{\sigma'(2)}(x')}] \langle \phi_{\sigma(3)}, \phi_{\sigma'(3)} \rangle \cdots \langle \phi_{\sigma(N)}, \phi_{\sigma'(N)} \rangle. \end{aligned}$$

Les termes non nuls correspondent à  $\sigma(k) = \sigma'(k)$ , pour tout  $3 \leq k \leq N$ . Si on note  $\{i, j\} = \{\sigma(1), \sigma(2)\}$ , il ne reste que deux possibilités, à savoir  $\sigma' = \sigma$  ou  $\sigma' = \tau_{ij}\sigma$  (la transposition). On obtient donc

$$\begin{aligned} \rho_{\Phi}^{(2)}(x, x') &= \frac{1}{2(N-2)!} \sum_{\sigma \in \mathcal{S}_N} [|\phi_{\sigma(1)}|^2(x) |\phi_{\sigma(2)}|^2(x') - \phi_{\sigma(1)}(x) \overline{\phi_{\sigma(1)}(x')} \phi_{\sigma(2)}(x') \overline{\phi_{\sigma(2)}(x)}] \\ &= \sum_{1 \leq i < j \leq N} [|\phi_i|^2(x) |\phi_j|^2(x') - \phi_i(x) \overline{\phi_i(x')} \phi_j(x') \overline{\phi_j(x)}]. \end{aligned}$$

On remarque qu'on peut remettre les termes  $i = j$  dans la somme (le terme s'annule). On obtient, avec  $\sum_{i \leq j} = \frac{1}{2} \sum_{i, j}$ , que

$$\rho_{\Phi}^{(2)}(x, x') = \frac{1}{2} \left[ \left( \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2(x) \right) \left( \sum_{j=1}^N |\phi_j|^2(x') \right) - \left( \sum_{i=1}^N \phi_i(x) \overline{\phi_i(x')} \right)^2 \right] = \frac{1}{2} \left( \rho(x) \rho(x') - |\gamma_{\Phi}^{(1)}(x, x')|^2 \right).$$

□

Ainsi, pour un déterminant de Slater, les trois quantités  $\gamma_{\Phi}^{(1)}$ ,  $\rho_{\Phi}^{(1)}$  et  $\rho_{\Phi}^{(2)}$  ne dépendent que de  $\gamma_{\Phi}^{(1)}$ .

### 2.2.2 Énergie de Hartree–Fock

En utilisant la formule de l'énergie (2.2), on trouve que si  $\Phi$  est un état de Hartree-Fock, alors  $\mathcal{E}^{\text{qu}}(\Phi)$  est de la forme  $\mathcal{E}^{\text{qu}}(\Phi) = \mathcal{E}^{\text{HF}}(\gamma_{\Phi}^{(1)})$ , avec

$$\mathcal{E}^{\text{HF}}(\gamma) := \frac{1}{2} \text{Tr}(-\Delta \gamma) + \int_{\mathbb{R}^d} V(x) \rho_{\gamma}(x) dx + \frac{1}{2} \iint_{(\mathbb{R}^d) \times (\mathbb{R}^d)} W(x-y) [\rho_{\gamma}(x) \rho_{\gamma}(y) - |\gamma(x, y)|^2] dx dy,$$

avec  $\rho_{\gamma}(x) := \gamma(x, x)$ . Le premier terme est l'énergie cinétique et le deuxième est l'énergie potentiel. On appelle le troisième terme (avec  $\rho(x) \rho(y)$ ) l'énergie de Hartree, et le dernier (avec  $|\gamma|^2$ ) l'énergie de Fock. On définit l'énergie de Hartree–Fock par

$$E_N^{\text{HF}} := \inf \{ \mathcal{E}^{\text{qu}}(\Phi), \Phi \in \mathcal{S}_N \} = \inf \{ \mathcal{E}^{\text{HF}}(\gamma), \gamma \in \mathcal{P}_N^{\text{Slater}} \}, \quad (2.3)$$

où on a noté

$$\mathcal{P}_N^{\text{Slater}} := \{ \gamma_{\Phi}, \Phi \in \mathcal{S}_N \} \quad (2.4)$$

l'ensemble des matrices densité à 1-corps qui proviennent d'un déterminant de Slater. Comme  $\mathcal{S}_N \subset \mathcal{W}_N$ , on minimise la fonctionnelle  $\mathcal{E}^{\text{qu}}$  sur un plus petit espace. On en déduit que l'énergie de Hartree–Fock est plus grande que l'énergie de l'état fondamentale. Autrement dit, on a trouvé une borne supérieure :

$$E_N \leq E_N^{\text{HF}}.$$

### 2.2.3 Espace de minimisation

Intéressons nous à l'espace de minimisation  $\mathcal{P}_N^{\text{Slater}} = \left\{ \gamma_{\Phi}^{(1)}, \Phi \in \mathcal{S}_N \right\}$  défini en (2.4). On a vu au Théorème 2.3 que  $\gamma_{\Phi}^{(1)}(x, y) = \sum_{j=1}^N \phi_j(x) \overline{\phi_j(y)}$ . Cela signifie que l'opérateur  $\gamma : L^2(\mathbb{R}^d) \rightarrow L^2(\mathbb{R}^d)$  de noyau  $\gamma(x, y)$  est

$$\gamma_{\Phi}^{(1)} = \sum_{j=1}^N |\phi_j\rangle\langle\phi_j|, \quad \text{dans le sens} \quad \left( \gamma_{\Phi}^{(1)} f \right) (x) = \sum_{j=1}^N \phi_j(x) \langle\phi_j, f\rangle_{L^2}.$$

L'opérateur  $\gamma$  est donc le projecteur orthogonal sur  $\text{Vect}\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\}$ , de rang  $N$ . Réciproquement, si  $\gamma$  est un projecteur de rang  $N$ , et si  $\{\phi_1, \dots, \phi_N\}$  est une famille orthonormale de son image, alors  $\gamma = \gamma_{\Phi}$  avec  $\Phi = \Phi[\phi_1, \dots, \phi_N]$ . Cela montre que

$$\mathcal{P}_N^{\text{Slater}} = \left\{ \gamma \in \mathcal{S}(L^2(\mathbb{R}^d)), \quad \gamma^2 = \gamma, \quad \text{Tr}(\gamma) = N \right\}.$$

L'espace  $\mathcal{P}_N^{\text{Slater}}$  est donc très simple à décrire, c'est un ensemble de projecteurs.

### 2.2.4 Convexification dans le cas Coulombien

Dans la théorie et dans la pratique, il est souvent plus aisé de minimiser des fonctionnelles sur des ensembles **convexes**. Malheureusement, ni l'ensemble  $\mathcal{W}_N$ , ni l'ensemble  $\mathcal{P}_N^{\text{Slater}}$  ne sont convexes. Cela peut entraîner des instabilités numériques lors de la minimisation de  $\mathcal{E}^{\text{HF}}$  (voir [Can00]).

On aimerait «convexifier» l'ensemble  $\mathcal{P}_N^{\text{Slater}}$ . On note  $\mathcal{P}_N$  l'enveloppe convexe de  $\mathcal{P}_N^{\text{Slater}}$ . Un opérateur  $\gamma$  est un projecteur de rang  $N$  ssi toutes ses valeurs propres sont 0 ou 1 et  $\text{Tr}(\gamma) = N$ . On trouve explicitement l'enveloppe convexe  $\mathcal{P}_N$  comme étant

$$\mathcal{P}_N = \left\{ \gamma \in \mathcal{S}(L^2(\mathbb{R}^d)), \quad \gamma = \gamma^*, \quad 0 \leq \gamma \leq 1, \quad \text{Tr}(\gamma) = N \right\}.$$

Notons  $\widetilde{E}_N^{\text{HF}}$  le minimum de l'énergie sur son convexifié, c'est à dire (comparer avec (2.3))

$$\widetilde{E}_N^{\text{HF}} := \inf \left\{ \mathcal{E}^{\text{HF}}(\gamma), \gamma \in \mathcal{P}_N \right\}.$$

Comme  $\mathcal{P}_N^{\text{Slater}} \subset \mathcal{P}_N$ , on a  $\widetilde{E}_N^{\text{HF}} \leq E_N^{\text{HF}}$ .

Dans le cas **Coulombien**, on a  $d = 3$ ,  $W(x) = \frac{1}{|x|}$  (répulsion Coulombienne entre les électrons), et un potentiel  $V$  de la forme

$$V(x) = - \sum_{i=1}^M \frac{z_i}{|x - R_i|}.$$

Ce potentiel représente une molécule où des atomes de charge  $z_i \in \mathbb{N}^*$  sont placés en  $R_i \in \mathbb{R}^3$ . On note  $Z := \sum_{i=1}^M z_i \in \mathbb{N}^*$  la **charge atomique totale** de la molécule.

#### Théorème 2.4

Dans le cas Coulombien, si  $N \leq Z$  (atome neutre ou positivement chargé), le problème de minimisation définissant  $\widetilde{E}_N^{\text{HF}}$  a des minimiseurs.

De plus, si  $\gamma \in \mathcal{P}_N$  est un minimiseur de  $\mathcal{E}^{\text{HF}}$ , alors  $\gamma \in \mathcal{P}_N^{\text{Slater}}$ .

En particulier,  $E_N^{\text{HF}} = \widetilde{E}_N^{\text{HF}}$ .

La première partie de ce théorème est démontrée dans [LS77a], et la deuxième partie dans [Bac+94]. La preuve de ce théorème, et son application algorithmique, est le sujet du Projet B.2.

### 2.2.5 Énergie de Hartree dans le cas Coulombien

Toujours dans le cas Coulombien, on a  $W(x) = \frac{1}{|x|} \geq 0$  positif. En particulier, le terme de Fock est négatif :  $-\iint W|\gamma|^2 < 0$ . En négligeant ce terme, on obtient une nouvelle borne supérieure (pire), de la forme

$$\widetilde{E}_N^{\text{HF}} \leq E_N^{\text{H}},$$

où  $E_N^{\text{H}} := \inf \{ \mathcal{E}^{\text{H}}(\gamma), \gamma \in \mathcal{P}_N \}$  est l'**énergie de Hartree**, définie par

$$E_N^{\text{H}} := \inf \{ \mathcal{E}^{\text{H}}(\gamma), \gamma \in \mathcal{P}_N \}$$

avec

$$\mathcal{E}^{\text{H}}(\gamma) := \frac{1}{2} \text{Tr}(-\Delta\gamma) + \int_{\mathbb{R}^d} V(x)\rho_\gamma(x)dx + \frac{1}{2} \iint_{(\mathbb{R}^d)^2} \frac{\rho_\gamma(x)\rho_\gamma(y)}{|x-y|} dx dy.$$

Comme nous le verrons plus tard, l'avantage de cette énergie est que, toujours dans le cas Coulombien, elle est convexe en  $\gamma$ .

En conclusion, dans le cas Coulombien (le cas important en pratique), on a montré la succession d'inégalités

$$E_N^{\text{qu}} \leq E_N^{\text{HF}} = \widetilde{E}_N^{\text{HF}} \leq E_N^{\text{H}}.$$

Pour calculer  $E_N^{\text{HF}}$  ou  $E_N^{\text{H}}$ , il faut résoudre un problème de minimisation **non linéaire** sur  $\mathcal{P}_N$  (qui est un ensemble convexe). C'est un problème qui est accessible numériquement !

### 2.2.6 Exemple : dissociation de l'atome d'hydrogène

TODO

## 2.3 Hamiltonien non interagissant

# CHAPITRE 3

## BORNE INFÉRIEURE : QUELQUES INÉGALITÉS

Dans ce chapitre, nous démontrons des inégalités qui nous permettront de borner inférieurement l'énergie. On s'intéresse principalement au cas Coulombien

### 3.1 Inégalités électrostatiques

Commençons par rappeler quelques résultats sur le potentiel Coulombien en trois dimensions. Pour  $f \in L^1(\mathbb{R}^3)$ , on s'intéresse à la fonction

$$\left(f * \frac{1}{|\cdot|}\right)(x) = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{f(y)}{|y-x|} dy,$$

qui représente le **potentiel électrique** généré par une distribution de charge  $f$ . Par exemple, pour une mesure

$$m(x) := \sum_{i=1}^M z_i \delta(x - R_i), \quad (3.1)$$

représentant une distribution de charges atomiques (des charges  $z_i$  en  $R_i$ ), le potentiel électrostatique généré par  $m$  est (le signe  $-$  vient du fait que les électrons sont chargés négativement)

$$V_m(x) := - \left(f * \frac{1}{|\cdot|}\right)(x) = - \sum_{i=1}^M \frac{z_i}{|x - R_i|}. \quad (3.2)$$

#### 3.1.1 Théorème de Newton

##### **Théorème 3.1 : Newton**

Soit  $f \in L^1(\mathbb{R}^3)$  une fonction radiale. On a

$$\left(f * \frac{1}{|\cdot|}\right)(x) = \frac{1}{|x|} \int_{|y| \leq |x|} f(y) dy + \int_{|y| > |x|} \frac{f(y)}{|y|} dy.$$

On en déduit plusieurs corollaires importants :

- Si  $f \in L^1(\mathbb{R}^3)$  est radiale et est à support dans  $B(0, R)$ , alors

$$\forall |x| > R, \quad \left(f * \frac{1}{|\cdot|}\right)(x) = \frac{1}{|x|} \left(\int_{\mathbb{R}^3} f\right).$$

- Si  $f \in L^1(\mathbb{R}^3)$  est radiale et si  $f \geq 0$ , on a toujours l'inégalité (on utilise ici que pour  $|y| > |x|$ , on a  $|y|^{-1} < |x|^{-1}$ )

$$\left(f * \frac{1}{|\cdot|}\right)(x) \leq \frac{1}{|x|} \left(\int_{\mathbb{R}^3} f\right).$$

- Si  $f \in L^1(\mathbb{R}^3)$  est radiale, on a, par le théorème de convergence dominée,

$$\lim_{x \rightarrow \infty} |x| \left(f * \frac{1}{|\cdot|}\right)(x) = \int_{\mathbb{R}^3} f.$$

*Démonstration.* On passe en coordonnées radiales. Sans perte de généralités, on peut supposer que  $x$  est selon l'axe  $x_3$ , c'est à dire  $x = |x|e_3$ . On trouve, en posant  $y = (r \sin(\phi) \sin(\theta), r \cos(\phi) \sin(\theta), r \cos(\theta))$ ,

$$\int_{\mathbb{R}^3} \frac{f(y)}{|y-x|} dy = 2\pi \int_0^\infty r^2 f(r) dr \int_0^\pi \frac{\sin(\theta) d\theta}{|x^2 + r^2 - 2|x|r \cos(\theta)|^{1/2}}.$$

On fait le changement de variable  $u(\theta) = (x^2 + r^2 - 2|x|r \cos(\theta))^{1/2}$ , de sorte que  $du = \frac{|x|r \sin(\theta) d\theta}{u}$ , et on obtient

$$\int_0^\pi \frac{\sin(\theta) d\theta}{|x^2 + r^2 - 2|x|r \cos(\theta)|^{1/2}} = \frac{1}{|x|r} \int_{|x-r|}^{|x+r|} du = \frac{1}{|x|r} \min\{|x|, r\} = \min\left\{\frac{1}{|x|}, \frac{1}{r}\right\},$$

et le résultat suit. □

### 3.1.2 Terme de Hartree

On note dans la suite, par simplicité

$$D(f, g) := \iint_{(\mathbb{R}^3) \times (\mathbb{R}^3)} \frac{\bar{f}(x)g(y)}{|x-y|} dx dy.$$

Ce terme s'appelle **le terme de Hartree**. Cette définition est au départ pour des fonctions  $C_0^\infty(\mathbb{R}^3)$ , mais peut être étendue par exemple pour des fonctions dans  $L^{6/5}(\mathbb{R}^3)$ .

**Lemma 3.2.** *Pour tout  $f, g \in L^{6/5}(\mathbb{R}^3)$ , la fonction  $\bar{f}(x)g(y)|x-y|^{-1}$  est intégrable sur  $\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3$ , et il existe une constante  $C > 0$  telle que*

$$\forall f, g \in L^{6/5}(\mathbb{R}^3), \quad |D(f, g)| \leq C \|f\|_{L^{6/5}} \|g\|_{L^{6/5}}.$$

La démonstration est une application directe de l'inégalité de Hardy-Littlewood-Sobolev [LL01, Theorem 4.3].

L'application  $D(\cdot, \cdot)$  est une forme sesquilinéaire. Montrons qu'elle est définie positive.

#### Théorème 3.3

Pour tout  $f \in L^{6/5}(\mathbb{R}^3)$ , on a  $D(f, f) \geq 0$  avec égalité ssi  $f = 0$ .  
En particulier, l'application  $f \mapsto D(f, f)$  est strictement convexe.

*Démonstration.* Nous admettrons qu'on a, au sens des distributions,  $-\Delta \left(\frac{1}{|\cdot|}\right) = 4\pi\delta_0$ . En prenant la transformée de Fourier au sens des distributions, et en rappelant  $\widehat{\delta}_0 = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}$ , cela implique que

$$\widehat{\frac{1}{|\cdot|}}(k) = \frac{4\pi}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{|k|^2}.$$

En utilisant Parseval et le fait que  $\widehat{a * b} = (2\pi)^{3/2} \widehat{a} \widehat{b}$ , on obtient

$$\begin{aligned} D(f, f) &= \int_{\mathbb{R}^d} \bar{f}(x) \left( f * \frac{1}{|\cdot|} \right) (x) dx = \left\langle f, f * \frac{1}{|\cdot|} \right\rangle_{L^2} = \left\langle \widehat{f}, \widehat{f * \frac{1}{|\cdot|}} \right\rangle = 4\pi \left\langle \widehat{f}, \widehat{f} \frac{1}{|k|^2} \right\rangle \\ &= 4\pi \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\widehat{f}|^2(k)}{|k|^2} dk \geq 0. \end{aligned}$$

On a égalité ssi  $\widehat{f} \equiv 0$ , ssi  $f \equiv 0$ . Montrons maintenant la convexité. On pose  $\mathcal{D}(f) := D(f, f)$ . Pour  $0 < t < 1$  et  $f_1 \neq f_2$ , on a

$$\mathcal{D}(tf_1 + (1-t)f_2) - t\mathcal{D}(f_1) - (1-t)\mathcal{D}(f_2) = -t(1-t)\mathcal{D}(f_1 - f_2) < 0,$$

donc  $f \mapsto D(f, f)$  est strictement convexe.  $\square$

Quand cela fait sens, on étend parfois cette définition lorsque  $f = m$  est une distribution de charges comme dans (3.1). Par exemple, on a (on rappelle que le potentiel  $V_m$  est défini en (3.2))

$$D(m, f) = \int_{\mathbb{R}^3} \left( m * \frac{1}{|\cdot|} \right) f = - \int_{\mathbb{R}^3} V_m f.$$

### 3.1.3 Inégalité de Lieb–Oxford

Dans cette section, on borne inférieurement l'énergie électrostatique  $\langle \Psi, W\Psi \rangle$ . Dans la suite, on s'intéresse uniquement au cas où  $W$  est le potentiel de Coulomb  $W(x) = \frac{1}{|x|}$ . Notre but est d'évaluer, pour  $\Psi \in \mathcal{W}_N$ , la quantité

$$\mathcal{I}(\Psi) := \left\langle \Psi, \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|}, \Psi \right\rangle_{L^2(\mathcal{H}^N)}.$$

#### Théorème 3.4 : Inégalité de Lieb-Oxford

Il existe une constante  $c_{\text{LO}} > 0$  telle que, pour tout  $\Psi \in \mathcal{W}_N$ , on a

$$\mathcal{I}(\Psi) \geq \frac{1}{2} D(\rho_\Psi, \rho_\Psi) - C_{\text{LO}} \int_{\mathbb{R}^d} \rho_\Psi(x)^{4/3} dx.$$

La meilleure constance  $C_{\text{LO}}$  connue actuellement est  $C_{\text{LO}} \approx 1.68$ .

Cette inégalité permet d'avoir une borne inférieure qui ne dépend que de la densité  $\rho_\Psi$ . La puissance  $4/3$  est la puissance qui a la bonne propriété de scaling. La preuve initiale de ce résultat est due à Lieb [Lie79] (voir le Project B.4). Nous en donnons une preuve légèrement différente.

#### Exercice 3.5

Soit  $\Psi \in \mathcal{W}_N$  et soit  $\Psi_\lambda(X) := \lambda^{3N/2} \Psi(\lambda X)$  pour  $\lambda > 0$ .

Montrer que  $\mathcal{I}(\Psi_\lambda) = \lambda \mathcal{I}(\Psi)$ , que  $D(\rho_\lambda, \rho_\lambda) = \lambda D(\rho, \rho)$ , et que  $\int \rho_\lambda^{4/3} = \lambda \int \rho^{4/3}$ .

*Démonstration.* Nous donnons une preuve «simple», qui ne donne pas la meilleure constante. L'amélioration de cette constante est l'objet du Projet B.4.

L'idée est d'utiliser l'identité suivante, due à Fefferman et de la Llave :

$$\frac{1}{|x - y|} = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{dr}{r^5} \int_{\mathbb{R}^3} \mathbb{1}_{B_r(z)}(x) \mathbb{1}_{B_r(z)}(y) dz.$$

Montrons cette formule. On note  $F(x, y)$  le membre de droite. On remarque pour commencer que  $F$  ne dépend que de la distance  $|x - y|$  (faire un dessin), de la forme  $F(|x - y|)$ . Ensuite, on vérifie que ce terme a le bon scaling. En remarquant que  $x \in B_r(z)$  ssi  $\alpha x \in B_{\alpha r}(\alpha z)$ , on a, en notant  $r' = r/\alpha$  et  $z' = z/\alpha$ ,

$$\begin{aligned} F(\alpha|x - y|) &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{dr}{r^5} \int_{\mathbb{R}^3} \mathbb{1}_{B_r(z)}(\alpha x) \mathbb{1}_{B_r(z)}(\alpha y) dz \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\alpha dr'}{(r')^5 \alpha^5} \int_{\mathbb{R}^3} \mathbb{1}_{B_{\alpha r'}(\alpha z')}(\alpha x) \mathbb{1}_{B_{\alpha r'}(\alpha z')}(\alpha y) \alpha^3 dz' = \frac{1}{\alpha} F(|x - y|), \end{aligned}$$

ce qui montre que  $F$  est de la forme  $F(|x - y|) = \frac{C}{|x - y|}$ . Le fait que  $C = 1$  est un calcul qu'on admettra. Nous n'aurons pas besoin de la valeur exacte de cette constante dans la suite.

On note  $\langle F \rangle_\Psi := \int F(X) |\Psi|^2(X) dX$  dans la suite. On en déduit que

$$\mathcal{I}(\Psi) - \frac{1}{2} D(\rho_\Psi, \rho_\Psi) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{dr}{r^5} \int_{\mathbb{R}^3} dz \left( \left\langle \sum_{1 \leq i < j \leq N} \mathbb{1}_{B_r(z)}(x_i) \mathbb{1}_{B_r(z)}(x_j) \right\rangle_\Psi - \frac{1}{2} \left( \int_{B_r(z)} \rho_\Psi \right)^2 \right). \quad (3.3)$$

On rappelle que pour toute fonction  $V$ , on a  $\int V \rho = \langle \sum_i V(x_i) \rangle_\Psi$ . De plus, l'inégalité de Cauchy-Schwarz montre que  $\langle F \rangle_\Psi^2 = \langle F \cdot 1 \rangle_\Psi^2 \leq \langle F^2 \rangle_\Psi \langle 1 \rangle_\Psi = \langle F^2 \rangle_\Psi$ . On obtient

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left( \int_{B_r(z)} \rho_\Psi \right)^2 &= \frac{1}{2} \left\langle \sum_i \mathbb{1}_{B_r(z)}(x_i) \right\rangle_\Psi^2 \leq \frac{1}{2} \left\langle \left( \sum_i \mathbb{1}_{B_r(z)}(x_i) \right)^2 \right\rangle_\Psi \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \mathbb{1}_{B_r(z)}(x_i) \mathbb{1}_{B_r(z)}(x_j) \rangle_\Psi + \frac{1}{2} \left\langle \sum_i \mathbb{1}_{B_r(z)}(x_i) \right\rangle_\Psi \\ &= \sum_{i < j} \langle \mathbb{1}_{B_r(z)}(x_i) \mathbb{1}_{B_r(z)}(x_j) \rangle_\Psi + \frac{1}{2} \int_{B_r(z)} \rho_\Psi, \end{aligned}$$

où on utilisé à la deuxième ligne le fait que  $\mathbb{1}_{B_r(z)}(x_i) \mathbb{1}_{B_r(z)}(x_i) = \mathbb{1}_{B_r(z)}(x_i)$ . Cette inégalité et le fait que la fonction  $\mathbb{1}_{B_r(z)}(x_i) \mathbb{1}_{B_r(z)}(x_j)$  est positive montre que

$$\sum_{i < j} \langle \mathbb{1}_{B_r(z)}(x_i) \mathbb{1}_{B_r(z)}(x_j) \rangle_\Psi - \frac{1}{2} \left( \int_{B_r(z)} \rho_\Psi \right)^2 \geq -\frac{1}{2} \min \left\{ \int_{B_r(z)} \rho_\Psi, \left( \int_{B_r(z)} \rho_\Psi \right)^2 \right\}.$$

On introduit la fonction maximale de Hardy-Littlewood

$$M(z) := \sup_{r > 0} \frac{1}{|B_r|} \int_{B_r(z)} \rho_\Psi, \quad \text{de sorte que} \quad \int_{B_r(z)} \rho_\Psi \leq |B_r| M(z).$$

En combinant ces inégalités dans (3.3), on obtient

$$\begin{aligned} \mathcal{I}(\Psi) - \frac{1}{2} D(\rho_\Psi, \rho_\Psi) &\geq -\frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{dr}{r^5} \int_{\mathbb{R}^3} dz \min \{ |B_r| M(z), |B_r|^2 M(z)^2 \} \\ &= -\frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}^3} dz M(z) \int_0^\infty \frac{|B_r|}{r^5} \min \{ 1, |B_r| M(z) \} dr, \end{aligned}$$

où on a utilisé Fubini pour intervertir les intégrales. En dimension  $d = 3$ , on a  $|B_r| = \frac{4}{3} \pi r^3$ . Donc

$$1 \leq |B_r| M(z) \quad \text{ssi} \quad r \leq \left( \frac{3}{4\pi M(z)} \right)^{1/3}.$$

La dernière intégrale vaut donc

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{|B_r|}{r^5} \min\{1, |B_r|M(z)\} &= M(z) \int_0^{\left(\frac{3}{4\pi M(z)}\right)^{1/3}} \frac{|B_r|^2}{r^5} dr + \int_{\left(\frac{3}{4\pi M(z)}\right)^{1/3}}^\infty \frac{|B_r|}{r^5} dr \\ &= M(z) \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \int_0^{\left(\frac{3}{4\pi M(z)}\right)^{1/3}} r dr + \frac{4\pi}{3} \int_{\left(\frac{3}{4\pi M(z)}\right)^{1/3}}^\infty \frac{dr}{r^2} = \frac{3}{2} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{4/3} M^{1/3}(z). \end{aligned}$$

Cela montre que

$$\mathcal{I}(\Psi) - \frac{1}{2}\mathcal{D}(\rho_\Psi) \geq -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \int_{\mathbb{R}^3} M(z)^{4/3} dz.$$

Le théorème *maximale* de Hardy-Littlewood affirme qu'il existe une constant  $C$  telle que  $\|M(z)\|_{L^{4/3}} \leq C\|\rho_\Psi\|_{L^{4/3}}$ , ce qui prouve le résultat.  $\square$

### 3.1.4 Matrices densités à 1-corps, bornes universelles sur l'énergie quantique

Dans cette section, on applique l'inégalité de Lieb-Oxford pour trouver une borne inférieure de l'énergie quantique, ne faisant intervenir que la matrice densité à 1-corps  $\gamma_\Psi^{(1)}$ . On rappelle que pour  $\Psi \in \mathcal{W}_N$ ,  $\gamma_\Psi^{(1)}$  est l'opérateur de  $L^2(\mathbb{R}^3)$  dont le noyau est

$$\gamma_\Psi^{(1)}(x, y) = N \int_{(\mathbb{R}^3)^{N-1}} \Psi(x, x_2, \dots, x_N) \bar{\Psi}(y, x_2, \dots, x_N) dx_2 \cdots dx_N.$$

On rappelle aussi que pour un déterminant de Slater  $\Phi \in \mathcal{S}_N$ , on a que  $\gamma_\Phi^{(1)} \in \mathcal{P}_N^{\text{Slater}}$  l'ensemble des projecteurs de rang  $N$ , et que l'enveloppe convexe de  $\mathcal{P}_N^{\text{Slater}}$  est

$$\mathcal{P}_N := \{\gamma \in \mathcal{S}(L^2(\mathbb{R}^3)), \quad 0 \leq \gamma \leq 1, \quad \text{Tr}(\gamma) = N\}.$$

#### Théorème 3.6

Pour tout  $\Psi \in \mathcal{W}_N$ , on a  $\gamma_\Psi^{(1)} \in \mathcal{P}_N$ .

*Démonstration.* Soit  $\Psi \in \mathcal{W}_N$ , de matrice densité  $\gamma_\Psi^{(1)}$ . Il est facile de voir que  $\text{Tr}(\gamma_\Psi^{(1)}) = N$ . On veut montrer que  $0 \leq \gamma_\Psi^{(1)} \leq 1$ . Soit  $f \in \mathcal{H}_1 \setminus \{0\}$  un vecteur non nul quelconque. On pose  $\phi_1 = f/\|f\|_{L^2}$  de norme 1, et on complète  $\{\phi_1\}$  en une base orthonormale  $\{\phi_1, \phi_2, \dots\}$  de  $\mathcal{H}_1$ . On admet que la famille  $\{\Phi[\phi_{i_1}, \phi_{i_2}, \dots, \phi_{i_N}], 1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_N\}$  est une base de l'espace fermionique  $\mathcal{H}_N$ .

On note  $I = (i_1, \dots, i_N)$  avec  $i_1 < \dots < i_N$ ,  $\Phi_I := \Phi[\phi_{i_1}, \phi_{i_2}, \dots, \phi_{i_N}]$  et  $\mathcal{I}$  l'ensemble de ces multi-indices. On décompose  $\Psi$  dans cette base. Il existe des coefficients  $c_I \in \mathbb{C}$

$$\Psi = \sum_{I \in \mathcal{I}} c_I \Phi_I, \quad \text{et} \quad 1 = \|\Psi\|_{L^2}^2 = \sum_{I \in \mathcal{I}} |c_I|^2.$$

On a donc  $\Gamma_\Psi := |\Psi\rangle\langle\Psi| = \sum_{I, J \in \mathcal{I}} c_I \bar{c}_J |\Phi_I\rangle\langle\Phi_J|$ . En passant à la matrice densité à 1-corps, on obtient, avec un calcul similaire à (2.3), que

$$\langle f, \gamma_\Psi^{(1)} f \rangle = \frac{N}{N!} \sum_{I, J \in \mathcal{I}} c_I \bar{c}_J \sum_{\sigma, \sigma' \in S_N} \varepsilon(\sigma\sigma') \langle f, \phi_{i_{\sigma(1)}} \rangle \langle f, \phi_{j_{\sigma'(1)}} \rangle \langle \phi_{i_{\sigma(2)}}, \phi_{j_{\sigma(2)}} \rangle \cdots \langle \phi_{i_{\sigma(N)}}, \phi_{j_{\sigma(N)}} \rangle.$$

Comme  $f$  est orthogonale à  $\phi_a$  pour  $a \geq 2$ , le terme qui apparaît est non nul seulement si  $i_{\sigma(1)} = j_{\sigma'(1)} = 1$  et si  $i_{\sigma(a)} = j_{\sigma'(a)}$  pour tout  $a \geq 2$ . En particulier, on doit  $\Phi_I = \Phi_J$  (les deux Slaters

comportent les mêmes orbitales), et donc  $I = J$ . De plus, on doit avoir  $\sigma = \sigma'$ . Enfin, on doit avoir  $1 \in I$  et  $\sigma(1) = 1$ . Cela donne au final

$$\langle f, \gamma_{\Psi}^{(1)} f \rangle = \frac{1}{(N-1)!} \sum_{\substack{I \in \mathcal{I} \\ 1 \in I}} |c_I|^2 \sum_{\substack{\sigma \in S_N \\ \sigma(1)=1}} \langle f, \phi_1 \rangle = \sum_{\substack{I \in \mathcal{I} \\ 1 \in I}} |c_I|^2 \|f\|_{L^2}^2.$$

Cela montre que  $0 \leq \langle f, \gamma_{\Psi}^{(1)} f \rangle$ . Ceci étant vrai pour tout  $f \in \mathcal{H}_1$ , on a  $0 \leq \gamma_{\Psi}^{(1)} \leq 1$ , et donc  $\gamma_{\Psi}^{(1)} \in \mathcal{P}_N$ , comme souhaité.  $\square$

On rappelle que

$$\mathcal{E}^{\text{qu}}(\Psi) = \frac{1}{2} \text{Tr} \left( -\Delta \gamma_{\Psi}^{(1)} \right) + \int_{\mathbb{R}^3} V(x) \rho_{\Psi}^{(1)}(x) + \mathcal{I}(\Psi).$$

Avec l'inégalité de Lieb–Oxford, on obtient

$$\mathcal{E}^{\text{qu}}(\Psi) \geq \frac{1}{2} \text{Tr} \left( -\Delta \gamma_{\Psi}^{(1)} \right) + \int_{\mathbb{R}^3} V(x) \rho_{\Psi}^{(1)}(x) + \frac{1}{2} \mathcal{D}(\rho_{\Psi}^{(1)}) - C_{\text{LO}} \int_{\mathbb{R}^3} \left( \rho_{\Psi}^{(1)} \right)^{4/3}.$$

En minimisant sur  $\Psi \in \mathcal{W}_N$ , en utilisant le théorème précédent, et en rappelant que Hartree-Fock est une borne supérieure, on obtient un encadrement de l'énergie quantique, de la forme

$$\boxed{\inf_{\gamma \in \mathcal{P}_N} \left\{ \mathcal{E}^{\text{H}}(\gamma) - C_{\text{LO}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho_{\gamma}^{4/3} \right\} \leq E_N^{\text{qu}} \leq \inf_{\gamma \in \mathcal{P}_N} \left\{ \mathcal{E}^{\text{H}}(\gamma) - \frac{1}{2} \iint_{(\mathbb{R}^3)^2} \frac{|\gamma(x,y)|^2}{|x-y|} dx dy \right\}},$$

où on rappelle que  $\mathcal{E}^{\text{H}}(\gamma)$  est l'énergie de Hartree

$$\mathcal{E}^{\text{H}}(\gamma) := \frac{1}{2} \text{Tr}(-\Delta \gamma) + \int_{\mathbb{R}^3} V \rho_{\gamma} + \frac{1}{2} \mathcal{D}(\rho_{\gamma}).$$

Ainsi, on a borné inférieurement et supérieurement l'énergie quantique par deux problèmes de minimisation non-linéaires, posés sur l'espace (convexe)  $\mathcal{P}_N$ . La seule différence entre ces deux énergies est sur le dernier terme. On a le terme d'échange (ou terme de Fock) pour la borne supérieure, et le terme  $-\int \rho^{4/3}$ , appelé parfois **terme de Dirac**, pour la borne inférieure.

## 3.2 Inégalités cinétiques

On s'intéresse maintenant à borner inférieurement l'énergie cinétique  $\text{Tr}(-\Delta \gamma)$ . On aimerait avoir une énergie qui ne dépendent que de la densité  $\rho$ .

### 3.2.1 Inégalités de Lieb-Thirring

Dans la suite, on note

$$\mathcal{P} := \left\{ \gamma \in \mathcal{S}(L^2(\mathbb{R}^d)), 0 \leq \gamma \leq 1, \text{Tr}(\gamma) < \infty \right\}$$

l'espace des fonctions à 1-corps fermionique. On rappelle que  $\mathcal{P}_N = \mathcal{P} \cap \{\gamma, \text{Tr}(\gamma) = N\}$ .

#### **Théorème 3.7 : Inégalité de Lieb-Thirring**

Pour toute dimensions  $d$ , il existe une constante  $K_d > 0$  telle que, pour tout  $\gamma \in \mathcal{P}$ , on a

$$\frac{1}{2} \text{Tr}(-\Delta \gamma) \geq K_d \int_{\mathbb{R}^d} \rho_{\gamma}^{\frac{d+2}{d}}.$$

De nouveau, la puissance  $\frac{d+2}{d}$  est la seule qui conserve les bonnes propriétés de scaling. Cette inégalité est indépendante du nombre de particules  $N$ .

La preuve originale de ce théorème se trouve dans [LT75 ; LT76]. Nous présentons ici une preuve courte due à Rumin [Rum10].

*Démonstration.* Pour commencer, on remarque qu'il suffit de démontrer le résultat pour  $\gamma$  un projecteur. En effet, la fonctionnelle

$$\gamma \mapsto \frac{1}{2} \text{Tr}(-\Delta\gamma) - K_d \int_{\mathbb{R}^d} \rho_\gamma^{\frac{d+2}{d}}$$

est concave en  $\gamma$ , donc atteint son minimum sur le bord de  $\mathcal{P}$ , c'est à dire sur un projecteur. L'idée de la preuve de Rumin est de remarquer que pour toute fonction  $f \geq 0$ , on a

$$f(x) = \int_0^\infty \mathbf{1}(f(x) \geq e) de \quad (\text{layer cake representation}).$$

Nous allons appliquer cette représentation à l'opérateur  $(-\Delta)$ . En notant  $\mathcal{F}$  la transformée de Fourier, on a

$$(-\Delta) = \mathcal{F}^*(k^2)\mathcal{F}$$

(le Laplacien est une multiplication par  $f(k) = k^2$  en Fourier). On en déduit que

$$(-\Delta) = \int_0^\infty P_e de, \quad \text{avec} \quad P_e = \mathcal{F}^*(\mathbf{1}(k^2 \geq e))\mathcal{F} =: \mathbf{1}(-\Delta \geq e).$$

Les opérateurs  $P_e$  sont des projecteurs : ils vérifient  $P_e^2 = P_e$ . On a donc

$$\text{Tr}(-\Delta\gamma) = \int_0^\infty \text{Tr}(P_e\gamma)de = \int_0^\infty \text{Tr}(P_e\gamma P_e)de. \quad (3.4)$$

Les opérateurs  $P_e\gamma P_e$  sont à trace, et positifs. On note  $\rho_e$  la densité de  $P_e$ , et on a

$$\text{Tr}(P_e\gamma P_e) = \int_{\mathbb{R}^d} \rho_e(x) dx.$$

On trouve maintenant une borne inférieure pour  $\rho_e(x)$ . Par définition de la densité, on a, pour tout Borélien  $A \subset \mathbb{R}^d$ , (dans la ligne suivante, on utilise les seules inégalités de la preuve)

$$\begin{aligned} \int_A \rho_e(x) dx &= \text{Tr}(\mathbf{1}_A P_e \gamma P_e \mathbf{1}_A) = \text{Tr}(\mathbf{1}_A P_e \gamma^2 P_e \mathbf{1}_A) = \|\mathbf{1}_A P_e \gamma\|_{\mathfrak{S}_2}^2 \geq \left( \|\mathbf{1}_A \gamma\|_{\mathfrak{S}_2} - \|\mathbf{1}_A P_e^\perp \gamma\|_{\mathfrak{S}_2} \right)_+^2 \\ &\geq \left( \|\mathbf{1}_A \gamma\|_{\mathfrak{S}_2} - \|\mathbf{1}_A P_e^\perp\|_{\mathfrak{S}_2} \right)_+^2 = \left( \sqrt{\text{Tr}(\mathbf{1}_A \gamma)} - \|\mathbf{1}_A P_e^\perp\|_{\mathfrak{S}_2} \right)_+^2. \end{aligned}$$

On évalue les deux termes qui apparaissent. Le premier est  $\int_A \rho_\gamma$  par définition de la densité de  $\gamma$ . Pour le second, on utilise le Théorème A.5 de l'Appendix, avec  $f(x) = \mathbf{1}_A(x)$  et  $g(k) = \mathbf{1}(|k|^2 < e)$ , et on obtient

$$\|\mathbf{1}_A P_e^\perp\|_{\mathfrak{S}_2}^2 = \frac{1}{(2\pi)^d} \|f\|_{L^2}^2 \|g\|_{L^2}^2 = \frac{|A|}{(2\pi)^d} \int_{|k|^2 \leq e} dk = \frac{|A|}{(2\pi)^d} |\mathbb{S}^{d-1}| \int_0^{\sqrt{e}} r^{d-1} dr = \frac{|A|}{(2\pi)^d} \frac{|\mathbb{S}^{d-1}|}{d} e^{\frac{d}{2}}$$

En prenant  $A$  une petite boule centré autour d'un point  $x$ , on obtient l'inégalité

$$\forall x \in \mathbb{R}^d, \quad \rho_e(x) \geq \left( \sqrt{\rho_\gamma(x)} - C e^{d/4} \right)_+^2, \quad \text{avec} \quad C = \left( \frac{|\mathbb{S}^{d-1}|}{d(2\pi)^d} \right)^{1/2}.$$

On injecte cette inégalité dans (3.4) et on utilise Fubini pour obtenir

$$\frac{1}{2} \text{Tr}(-\Delta\gamma) = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^d} dx \int_0^\infty \left( \sqrt{\rho_\gamma(x)} - C e^{d/4} \right)_+^2 de.$$

Calculons l'intégrale en  $e$ . On a, avec un changement de variable

$$\int_0^\infty \left( \sqrt{\rho_\gamma} - C e^{d/4} \right)_+^2 de = \rho_\gamma \int_0^\infty \left( 1 - \left( \frac{C^{4/d} e}{\rho_\gamma^{2/d}} \right)^{d/4} \right)_+^2 d \left( \frac{C^{4/d} e}{\rho_\gamma^{2/d}} \right) \frac{\rho_\gamma^{2/d}}{C^{4/d}} = K_d \rho_\gamma^{\frac{d+2}{d}},$$

ce qui donne le résultat, avec la constante

$$K_d = \frac{1}{2} C^{-4/d} \left( \int_0^\infty (1 - y^{d/4})_+^2 dy \right) = \left( \frac{d}{|\mathbb{S}^{d-1}|} \right)^{2/d} \frac{(2\pi d)^2}{2(d+2)(d+4)} > 0.$$

□

En dimension 3, on trouve  $K_3 \approx 1.95$ . Cette valeur est à comparer avec la constante de Thomas–Fermi  $c_{\text{TF}} \approx 4.56$  (voir le chapitre suivant). La valeur de  $K_3$  trouvée dans la preuve n'est pas optimale. Dans la suite, on notera

$$c_{\text{LT}}(d) := \inf_{\gamma \in \mathcal{P}} \frac{\frac{1}{2} \text{Tr}(-\Delta \gamma)}{\int_{\mathbb{R}^d} \rho_\gamma^{\frac{d+2}{d}}}$$

la meilleure constante dans cette inégalité. On peut montrer qu'on a  $c_{\text{LT}}(d) \leq c_{\text{TF}}(d)$ . Une conjecture célèbre est qu'en dimensions  $d = 3$ , on a l'égalité  $c_{\text{LT}}(3) = c_{\text{TF}}$ .

### 3.2.2 L'inégalité d'Hoffman-Ostenhoff (\*)

Nous montrons maintenant une autre inégalité cinétique, que nous n'utiliserons pas dans ce cours, mais qui a de nombreuses applications.

#### **Théorème 3.8**

Pour tout  $\gamma \in \mathcal{P}$ , on a

$$\text{Tr}(-\Delta \gamma) \geq \int_{\mathbb{R}^d} |\nabla \sqrt{\rho_\gamma}|^2.$$

*Démonstration.* L'opérateur  $\gamma$  est un opérateur à trace symétrique, donc est auto-adjoint compact. On peut écrire sa décomposition spectrale, sous la forme

$$\gamma = \sum_{i=1}^{\infty} n_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i|, \quad 0 \leq n_i \leq 1, \quad \{\phi_i\}_{i \in \mathbb{N}^*} \text{ base orthonormale.}$$

Avec cette décomposition, l'énergie cinétique de  $\gamma$  est  $\text{Tr}(-\Delta \gamma) = \sum_i n_i \|\nabla \phi_i\|_{L^2}^2$ , et la densité de  $\gamma$  est  $\rho_\gamma = \sum_{i=1}^{\infty} n_i |\phi_i|^2$ . Calculons  $|\nabla \rho|^2$ . On a, avec l'inégalité de Cauchy-Schwarz,

$$|\nabla \rho|^2 = \left( \sum_{i=1}^{\infty} 2n_i \text{Re}(\overline{\phi_i} \nabla \phi_i) \right)^2 = 4 \left( \sum_{i=1}^{\infty} n_i |\phi_i|^2 \right) \left( \sum_{i=1}^{\infty} n_i |\nabla \phi_i|^2 \right) \leq 4\rho \left( \sum_{i=1}^{\infty} n_i |\nabla \phi_i|^2 \right).$$

Par ailleurs, on  $|\nabla \sqrt{\rho}|^2 = \frac{|\nabla \rho|^2}{4\rho}$ . En intégrant cette relation et en utilisant l'inégalité précédente, on obtient le résultat. □

Contrairement à l'inégalité de Lieb-Thirring, l'inégalité d'Hoffman-Ostenhoff n'utilise pas le caractère *fermionique* de  $\gamma$ , c'est à dire le fait que ses valeurs propres sont comprises entre 0 et 1.

## CHAPITRE 4

## ÉNERGIE DE THOMAS–FERMI

Dans ce chapitre, on s'intéresse au modèle Thomas–Fermi, qui donne une approximation de l'énergie ne dépendant que de la densité électronique  $\rho$ . Dans la suite, on considère le potentiel atomique

$$V(x) := -\frac{Z}{|x|},$$

représentant un atome de charge  $Z$  situé à l'origine. On pose

$$\mathcal{R} := \left\{ \rho \in L^{5/3}(\mathbb{R}^3) \cap L^1(\mathbb{R}^3), \quad \rho \geq 0 \right\},$$

et, pour  $\rho \in \mathcal{R}$ , on définit l'énergie de Thomas–Fermi de  $\rho$  par

$$E_Z^{\text{TF}}(\rho) := c_{\text{TF}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3} - Z \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)}{|x|} dx + \frac{1}{2} D(\rho, \rho).$$

Pour  $\lambda \geq 0$ , on note,

$$\mathcal{R}_\lambda := \left\{ \rho \in \mathcal{R}, \quad \int_{\mathbb{R}^3} \rho = \lambda \right\}, \quad \text{and} \quad \mathcal{R}_{\leq \lambda} := \left\{ \rho \in \mathcal{R}, \quad \int_{\mathbb{R}^3} \rho \leq \lambda \right\}.$$

Dans ce chapitre, on s'intéresse principalement à l'énergie de Thomas–Fermi «sous contrainte de charge relâchée»

$$\mathcal{E}_Z^{\text{TF}}(\lambda) := \inf \{ E_Z^{\text{TF}}(\rho), \quad \rho \in \mathcal{R}_{\leq \lambda} \}.$$

Le théorème principal que nous montrons dans cette section est le suivant.

### Théorème 4.1 : Énergie de Thomas–Fermi

Pour tout  $\lambda > 0$ , le problème de minimisation  $\mathcal{E}_Z^{\text{TF}}(\lambda)$  a un unique minimiseur  $\rho_\lambda$ .

- Si  $0 < \lambda < Z$ , on a  $\rho_\lambda \in \mathcal{R}_\lambda$ ,  $\rho_\lambda$  est à support compact, et  $\lambda \mapsto \mathcal{E}_Z^{\text{TF}}(\lambda)$  est strictement décroissante sur  $(0, Z)$ .
- Si  $\lambda > Z$ , on a  $\rho_\lambda = \rho_Z \in \mathcal{R}_Z$ ,  $\rho_Z > 0$  partout, et  $\mathcal{E}_Z^{\text{TF}}(\lambda) = \mathcal{E}_Z^{\text{TF}}(Z)$  est constante sur  $[Z, \infty)$ .

En particulier, le problème de Thomas–Fermi sans contrainte de charge

$$\inf \{ E_Z^{\text{TF}}(\rho), \quad \rho \in \mathcal{R} \}$$

a un unique minimiseur, égale à  $\rho_Z$ .

## 4.1 Scalings et existence de minimiseurs

### 4.1.1 L'énergie cinétique de Thomas–Fermi

Avant de commencer, on peut se demander pourquoi l'énergie cinétique est de la forme  $\int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3}$  (pourquoi cette puissance?). Il se trouve que c'est la seule puissance pour laquelle on a la bonne propriété de *scaling*. En effet, soit  $\gamma \in \mathcal{P}_N$  de densité  $\rho$ . Pour  $\lambda > 0$ , on pose  $\gamma_\lambda = \lambda^3 \gamma(\lambda x, \lambda y)$  et  $\rho_\lambda = \rho_{\gamma_\lambda} = \lambda^3 \rho(\lambda x)$ . On a

$$\int_{\mathbb{R}^3} \rho_\lambda(x) = \lambda^3 \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\lambda x) \frac{d(\lambda x)}{\lambda^3} = N, \quad (4.1)$$

donc  $\text{Tr}(\gamma_\lambda) = N$ , ce qui implique  $\gamma_\lambda \in \mathcal{P}_N$  pour tout  $\lambda > 0$ . Par ailleurs, l'énergie cinétique de  $\gamma_\lambda$  est

$$\text{Tr}(-\Delta \gamma_\lambda) = \lambda^3 \int_{\mathbb{R}^3} (\nabla_x \cdot \nabla_y \gamma_\lambda)(x, x) dx = \lambda^5 \int_{\mathbb{R}^3} (\nabla_x \cdot \nabla_y \gamma)(\lambda x, \lambda x) \frac{d(\lambda x)}{\lambda^3} = \lambda^2 \text{Tr}(-\Delta \gamma).$$

Donc l'énergie cinétique scale comme  $\lambda^2$ . Par ailleurs, pour une puissance  $p > 0$  quelconque, on a

$$\int_{\mathbb{R}^3} \rho_\lambda^p = \lambda^{3p} \int_{\mathbb{R}^3} \rho^p(\lambda x) \frac{d(\lambda x)}{\lambda^3} = \lambda^{3p-3} \int_{\mathbb{R}^3} \rho,$$

qui scale aussi en  $\lambda^2$  ssi  $p = \frac{5}{3}$ .

### 4.1.2 Scaling en $Z$ de Thomas–Fermi

#### Théorème 4.2

On a le scaling  $\mathcal{E}_Z^{\text{TF}} = Z^{7/3} \mathcal{E}_{Z=1}^{\text{TF}}$ .

Ainsi, il suffit d'étudier le problème de Thomas–Fermi pour  $Z = 1$  dans la suite. Cependant, on gardera la notation avec  $Z$  dans la suite.

*Démonstration.* Pour  $\rho \in \mathcal{R}_1$ , et  $\lambda > 0$ , on pose

$$\rho_\lambda(x) := Z \lambda^3 \rho(\lambda x).$$

La norme de  $\rho_\lambda$  est, en utilisant le changement de variable  $y = \lambda x$ ,

$$\int_{\mathbb{R}^3} \rho_\lambda(x) = Z \lambda^3 \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\lambda x) \frac{d(\lambda x)}{\lambda^3} = Z,$$

donc  $\rho_\lambda \in \mathcal{R}_Z$ , indépendamment de  $\lambda > 0$ . Par ailleurs, en utilisant le même changement de variable, on trouve que l'énergie de  $\rho_\lambda$  est

$$E_Z^{\text{TF}}(\rho_\lambda) = \lambda^2 Z^{5/3} \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3} - \lambda Z^2 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)}{|x|} dx + \lambda Z^2 \frac{1}{2} \mathcal{D}(\rho).$$

On choisit  $\lambda$  de telle sorte que  $\lambda^2 Z^{5/3} = \lambda Z^2$ , ce qui donne  $\lambda = Z^{1/3}$ , et on trouve

$$E_Z^{\text{TF}}(\rho_{Z^{1/3}}) = Z^{7/3} E_1^{\text{TF}}(\rho).$$

Le résultat se déduit en prenant les infima. □

D'après la preuve, on voit que  $\rho \in \mathcal{R}_1$  est un minimum de  $E_1^{\text{TF}}$  ssi  $Z^2 \rho(Z^{1/3} x)$  est un minimum de  $E_Z^{\text{TF}}$ . On s'attend ainsi que pour des atomes lourds, la densité  $\rho_Z$  se concentre à l'échelle  $Z^{-1/3}$ .

### 4.1.3 Existence de minimiseurs

On commence par montrer que l'énergie de Thomas–Fermi contrôle la norme  $L^{5/3}$  de  $\rho$ .

**Lemma 4.3.** *Il existe une constante  $c \geq 0$  telle que, pour tout  $\lambda > 0$  et tout  $\rho \in \mathcal{R}_\lambda$ , on a*

$$E_1^{\text{TF}}(\rho) \geq c_{\text{TF}} \|\rho\|_{L^{5/3}}^{5/3} - c \|\rho\|_{L^{5/3}} - \lambda.$$

*Démonstration.* On écrit  $\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)}{|x|} dx = I_1 + I_2$  où  $I_1$  est l'intégrale sur  $x \in B(0,1)$ , et  $I_2$  celle sur  $x \in B(0,1)^c$ . Pour  $I_2$ , on a  $\frac{1}{|x|} \leq 1$ , donc  $I_2 \leq \int \rho \leq \lambda$ . Pour  $I_1$ , on utilise que  $\frac{1}{|x|} \in L^{5/2}$  (le dual de  $L^{5/3}$ ). Avec l'inégalité de Hölder, on obtient

$$\int_{B(0,1)} \frac{\rho(x)}{|x|} dx \leq \|\rho\|_{L^{5/3}} \left( \int_{B(0,1)} \frac{dx}{|x|^{5/2}} \right)^{2/5} \leq c \|\rho\|_{L^{5/3}}.$$

En utilisant le fait que  $\mathcal{D}(\rho) \geq 0$ , on obtient le résultat.  $\square$

Nous utiliserons aussi le Lemme suivant.

**Lemma 4.4.** *La fonctionnelle  $\rho \mapsto E_1^{\text{TF}}(\rho)$  est fortement continue dans  $L^{5/3}(\mathbb{R}^3) \cap L^{6/5}(\mathbb{R}^3)$  :*

$$\text{si } \|\rho_n - \rho\|_{L^{5/3}} + \|\rho_n - \rho\|_{L^{6/5}} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0, \quad \text{alors } E_1^{\text{TF}}(\rho_n) \rightarrow E_1^{\text{TF}}(\rho).$$

*Démonstration.* Pour l'énergie cinétique, on a  $\int \rho_n^{5/3} \rightarrow \int \rho^{5/3}$  par convergence de  $\rho_n$  vers  $\rho$  dans  $L^{5/3}$ . Pour l'énergie de Hartree, on a, avec le Lemme 3.2,

$$\mathcal{D}(\rho) - \mathcal{D}(\rho_n) = \mathcal{D}(\rho - \rho_n, \rho + \rho_n) \leq c \|\rho - \rho_n\|_{L^{6/5}} \|\rho + \rho_n\|_{L^{6/5}}.$$

Comme la suite  $(\rho + \rho_n)$  converge (vers  $2\rho$ ) dans  $L^{6/5}$ , elle est bornée. Ainsi, on a bien  $\mathcal{D}(\rho_n) \rightarrow \mathcal{D}(\rho)$ . Enfin, pour l'énergie potentielle, on écrit

$$\int_{\mathbb{R}^3} \frac{(\rho_n - \rho)(x)}{|x|} dx = \int_{|x| \leq 1} \frac{(\rho_n - \rho)(x)}{|x|} dx + \int_{|x| > 1} \frac{(\rho_n - \rho)(x)}{|x|} dx.$$

La fonction  $|x|^{-1} \mathbf{1}(|x| \leq 1)$  est dans  $L^p(\mathbb{R}^3)$  pour tout  $p < 3$ , donc en particulier dans  $L^{5/2}(\mathbb{R}^3)$  (l'espace dual de  $L^{5/3}(\mathbb{R}^3)$ ). De même, la fonction  $|x|^{-1} \mathbf{1}(|x| > 1)$  est dans  $L^p(\mathbb{R}^3)$  pour tout  $p > 3$ , donc dans  $L^6(\mathbb{R}^3)$  (le dual de  $L^{6/5}(\mathbb{R}^3)$ ). On en déduit

$$\left| \int_{\mathbb{R}^3} \frac{(\rho_n - \rho)(x)}{|x|} dx \right| \leq C (\|\rho_n - \rho\|_{L^{6/5}} + \|\rho_n - \rho\|_{L^{5/3}}).$$

$\square$

#### Théorème 4.5

Pour tout  $\lambda > 0$ , le problème de minimisation  $\widetilde{\mathcal{E}}_1^{\text{TF}}(\lambda) := \inf \{E_1^{\text{TF}}(\rho), \rho \in \mathcal{R}_{\leq \lambda}\}$  admet un unique minimiseur. Ce minimiseur est radial symétrique décroissant.

*Démonstration.* Soit  $(\rho_n)_{n \in \mathbb{N}} \in \mathcal{R}_{\leq \lambda}$  une suite minimisante. Comme  $E_1^{\text{TF}}(\rho_n)$  est une suite bornée, il existe  $C \in \mathbb{R}$  telle que  $E_1^{\text{TF}}(\rho_n) \leq C$ . En utilisant le fait que  $X \mapsto c_{\text{TF}} X^{5/3} - cX$  est coercif sur  $\mathbb{R}^+$  et le Lemme précédent, on en déduit que la suite  $(\rho_n)$  est bornée dans l'espace (réflexif)  $L^{5/3}(\mathbb{R}^3)$ . Comme  $\|\rho_n\|_{L^1} \leq \lambda$ , elle est aussi bornée dans  $L^1(\mathbb{R}^3)$ , et par Hölder, elle est bornée dans tous les  $L^p(\mathbb{R}^3)$  pour tout  $1 \leq p \leq 5/3$ .

Par le théorème de Banach–Alaoglu, on en déduit qu’il existe une sous-suite, encore notée  $n$ , et une fonction  $\rho \in L^{5/3}(\mathbb{R}^3)$  telle que  $(\rho_n)$  converge faiblement vers  $\rho$  dans tous les  $L^p(\mathbb{R}^3)$  avec  $1 < p \leq 5/3$  (attention, l’espace  $L^1(\mathbb{R}^3)$  n’est pas réflexif : on doit retirer le point  $p = 1$  pour Banach–Alaoglu).

La fonctionnelle  $\rho \mapsto E_1^{\text{TF}}(\rho)$  est convexe, et fortement continue dans  $L^{5/3}(\mathbb{R}^3)$ . Elle est donc aussi faiblement continue dans  $L^{5/3}(\mathbb{R}^3)$  par le théorème de Mazur. On en déduit que

$$E_1^{\text{TF}}(\rho) = \lim_{n \rightarrow \infty} E_1^{\text{TF}}(\rho_n) = \mathcal{E}_1^{\text{TF}}.$$

Il reste à montrer que  $\rho \in \mathcal{R}_1$ . On a  $\rho_n \geq 0$ , donc  $\rho \geq 0$ . Par ailleurs, on a  $\int_{\mathbb{R}^3} \rho_n \leq \lambda$ . Cela implique par convergence faible que  $\int_{\mathbb{R}^3} \rho \leq \lambda$  aussi. Plus exactement, pour tout  $R \geq 0$ , on a  $\mathbf{1}(x \in B_R) \in L^p(\mathbb{R}^3)$  pour tout  $1 \leq p \leq \infty$ . Donc

$$\lambda \geq \int_{B_R} \rho_n = \int_{\mathbb{R}^3} \mathbf{1}(x \in B_R) \rho_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \int_{\mathbb{R}^3} \mathbf{1}(x \in B_R) \rho.$$

Par convergence monotone, en faisant  $R \rightarrow \infty$ , on obtient  $\int \rho \leq \lambda$ . Ainsi,  $\rho \in \mathcal{R}_{\leq \lambda}$ , et  $\rho$  est bien un minimiseur.

L’unicité de  $\rho$  vient de la stricte convexité de  $\rho \mapsto E_1^{\text{TF}}(\rho)$ . En particulier, comme le problème est invariant par rotation, le minimiseur est radial.  $\square$

## 4.2 Équation de Thomas–Fermi

Notons  $\rho_\lambda$  le minimiseur de Thomas–Fermi dans  $\mathcal{R}_{\leq \lambda}$ , et  $\rho_{\text{TF}} = \rho_Z$ . Dans la suite, on s’intéresse principalement au cas  $\lambda \geq Z$  (le cas  $\lambda < Z$  peut-être traité de manière similaire).

### Théorème 4.6

Pour tout  $\lambda \geq Z$ , on a  $\rho_\lambda = \rho_{\text{TF}}$  indépendamment de  $\lambda \geq Z$ . La fonction  $\rho_{\text{TF}}$  est strictement positive partout, est dans  $\mathcal{R}_Z$ , et est solution de l’équation

$$\rho_{\text{TF}} = \frac{3}{5c_{\text{TF}}} \left( \frac{Z}{|x|} - \rho_{\text{TF}} * \frac{1}{|\cdot|} \right)^{3/2}.$$

D’après le théorème de Newton, comme  $\rho_{\text{TF}}$  est radiale symétrique, d’intégrale  $Z$ , le terme entre parenthèse est positif, et la puissance  $3/2$  de ce terme est en effet bien défini.

*Démonstration.* Soit  $\lambda > 0$ . Montrons pour commencer que  $\rho_\lambda \neq 0$ . Soit  $\rho \in \mathcal{R}_\lambda$  une fonction quelconque non nulle. Pour  $0 < \varepsilon < 1$ , on pose  $\rho_\varepsilon(x) = \varepsilon \rho \in \mathcal{R}_{\leq \lambda}$ , et on a

$$E_1^{\text{TF}}(\rho_\varepsilon) = \varepsilon^{5/3} \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3} - \varepsilon \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)}{|x|} dx + \varepsilon^2 \mathcal{D}(\rho) = -\varepsilon \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)}{|x|} dx + o(\varepsilon).$$

Donc pour  $\varepsilon$  suffisamment petit, on a  $E_1^{\text{TF}}(\rho_\varepsilon) < 0$ , et donc  $\mathcal{E}_1^{\text{TF}}(\lambda) < 0$ . Cela montre que le minimiseur  $\rho_\lambda$  n’est pas nul.

Notons  $\alpha := \int_{\mathbb{R}^3} \rho_\lambda$ . On rappelle que  $0 < \alpha \leq \lambda$ . Soit  $h \in \mathcal{R}_\alpha$ . Pour  $0 \leq t \leq 1$ , on pose  $h_t := (1-t)\rho_\lambda + th = \rho_\lambda + t(h - \rho_\lambda)$ . Comme  $\rho_\lambda$  et  $h$  sont dans  $\mathcal{R}_\alpha$ , qui est convexe, on a  $h_t \in \mathcal{R}_\alpha \subset \mathcal{R}_{\leq \lambda}$  pour tout  $0 \leq t \leq 1$ . En particulier, on doit avoir  $E_1^{\text{TF}}(h_t) \geq E_1^{\text{TF}}(h_0)$ . On fait un développement limité de cette inégalité en  $t = 0^+$ . En utilisant que

$$D(\rho + tg, \rho + tg) = D(\rho, \rho) + 2tD(\rho, g) + t^2D(g, g)$$

avec  $D(\rho, g) = \int (\rho * |\cdot|^{-1})g$ , et en posant

$$W := c_{\text{TF}} \frac{5}{3} \rho_\lambda^{2/3} - \frac{Z}{|x|} + \rho_\lambda * \frac{1}{|\cdot|},$$

on obtient que  $\int_{\mathbb{R}^3} W (h - \rho_\lambda) \geq 0$ . En notant  $\mu := \frac{1}{\alpha} \int_{\mathbb{R}^3} W \rho_\lambda$  et en rappelant que  $\int h = \alpha$ , on obtient

$$\forall h \in \mathcal{R}_\alpha, \quad \int_{\mathbb{R}^3} (W - \mu) h \geq 0.$$

En particulier, la fonction entre parenthèse est positive partout, c'est à dire  $W \geq \mu$ . On en déduit pour commencer que

$$\forall x \in \mathbb{R}^3, \quad \rho_\lambda(x) = 0 \implies -\frac{Z}{|x|} + \rho_\lambda * \frac{1}{|\cdot|} \geq \mu.$$

Par ailleurs,  $\mu$  est la moyenne de  $W$  contre la mesure  $\frac{1}{\alpha} \rho_\lambda$ . L'inégalité  $W \geq \mu$  implique que  $W = \mu$  sur le support de la mesure  $\frac{1}{\alpha} \rho_\lambda$ , c'est à dire

$$\forall x \in \mathbb{R}^3, \quad \rho_\lambda(x) > 0 \implies c_{\text{TF}} \frac{5}{3} \rho_\lambda^{2/3} - \frac{1}{|x|} + \rho_\lambda * \frac{1}{|\cdot|} = \mu.$$

Dans les deux cas,  $\rho_\lambda$  vérifie l'équation non linéaire suivante

$$\boxed{\rho_\lambda = \frac{3}{5c_\lambda} \left( \frac{Z}{|x|} - \rho_\lambda * \frac{1}{|\cdot|} + \mu \right)_+^{3/2}}.$$

Pour tout  $f \in L^{5/3}(\mathbb{R}^3) \cap L^1(\mathbb{R}^3)$ , la fonction  $f * \frac{1}{|\cdot|}$  est continue. En particulier, la fonction  $\rho_\lambda$  est continue.

Comme  $\rho_\lambda$  est radial et intégrable, on a  $\lim_{|x| \rightarrow \infty} \rho_\lambda(x) = 0$ . De même, le théorème de Newton montre que

$$\left( \frac{Z}{|x|} - \rho_\lambda * \frac{1}{|\cdot|} \right) \sim_{|x| \rightarrow \infty} \frac{Z - \alpha}{|x|}.$$

Ainsi, en prenant la limite  $|x| \rightarrow \infty$ , on trouve que  $\mu \leq 0$ .

On pose dans la suite

$$\Phi := \frac{Z}{|x|} - \rho_\lambda * \frac{1}{|\cdot|},$$

et on se place dans le cas où  $\lambda > Z$ . Montrons que  $\Phi \geq 0$  sur  $\mathbb{R}^3$ . On pose

$$A := \{x \in \mathbb{R}^3, \quad \Phi(x) < 0\}.$$

Comme  $\rho_\lambda * \frac{1}{|\cdot|}$  est continue, on a  $\Phi(x) \sim \frac{Z}{|x|}$  proche de 0, donc  $0 \notin A$ . De plus, comme  $\Phi$  est continue en dehors de 0,  $A = \Phi^{-1}(\mathbb{R}_-^*)$  est un ouvert de  $\mathbb{R}^3$ . D'après l'équation d'Euler–Lagrange pour  $\rho_\lambda$  et le fait que  $\mu \leq 0$ , on a  $\rho_\lambda = 0$  sur  $A$ . En particulier, on trouve

$$\forall x \in A, \quad \Delta \Phi = \rho_\lambda = 0.$$

Ainsi,  $\Phi$  est une fonction harmonique négative sur l'ouvert  $A$ . Par le principe du maximum, comme  $A \neq \mathbb{R}^3$ , on a  $A = \emptyset$ , et donc  $\Phi \geq 0$  sur  $\mathbb{R}^3$ . En particulier, en regardant la limite  $\Phi \rightarrow \infty$ , on trouve que  $\alpha \leq Z$ , et en particulier,  $\alpha < \lambda$ . Ceci montre en particulier que le minimiseur  $\rho_\lambda$  appartient à  $\mathcal{R}_Z$  pour tout  $\lambda \geq Z$ . Par unicité dans  $\mathcal{R}_Z$ , c'est le même pour toute valeur de  $\lambda$ .

En on déduit que  $\rho_Z$  est le minimiseur global, *sans contrainte de charge*. On en déduit que  $\mu = 0$ .

TO REMOVE

Montrons enfin que  $\mu = 0$ . Supposons par l'absurde  $\mu < 0$ . Dans ce cas, la fonction  $(\Phi + \mu)_+$  s'annule pour  $|x| > R$  suffisamment grand. En particulier,  $\rho$  est à support compact dans  $\mathcal{B}(0, R)$ . Soit

$g$  une fonction quelconque dans  $\mathcal{R}_{\leq \lambda - \alpha}$  à support dans  $B(0, R)^c$ . Pour  $0 < \varepsilon < 1$ , on pose  $g_\varepsilon := \rho_\lambda + \varepsilon g$ . On a  $g_\varepsilon \in \mathcal{R}_{\leq \lambda}$ , et comme  $\rho_\lambda$  et  $g$  ont des supports disjoints, on a

$$\begin{aligned} E_1^{\text{TF}}(g_\varepsilon) &= E_1^{\text{TF}}(\rho_\lambda) + \varepsilon^{5/3} c_{\text{TF}} \int_{\mathbb{R}^3} g^{5/3} - \varepsilon Z \int_{\mathbb{R}^3} \frac{g(x)}{|x|} dx + \varepsilon D(\rho_\lambda, g) + \frac{\varepsilon^2}{2} D(g, g) \\ &= E_1^{\text{TF}}(\rho_\lambda) - \varepsilon \int_{\mathbb{R}^3} \left( \frac{Z}{|x|} - \rho_\lambda * \frac{1}{|\cdot|} \right) g(x) dx + o(\varepsilon). \text{NON} \end{aligned}$$

Comme  $\alpha \leq Z$ , le théorème de Newton montre que la fonction entre parenthèse est positive partout. Cela implique que pour  $\varepsilon$  suffisamment petit, on a  $E_1(g_\varepsilon) < E_1^{\text{TF}}(\rho_{\text{TF}})$ , ce qui contredit la minimalité de  $\rho_\lambda$ . Donc  $\rho_\lambda > 0$  partout.

Si  $\mu < 0$  ou si  $\alpha > 1$ , la fonction  $\frac{Z}{|x|} - \rho_\lambda * \frac{1}{|\cdot|} + \mu$  devient négative à l'infini, ce qui implique que  $\rho_\lambda$  s'annule, une contradiction. Donc  $\mu = 0$ , et  $\alpha \leq 1$ . En particulier, on a  $\int_{\mathbb{R}^3} \rho_\lambda \leq 1$ , donc  $\rho_\lambda \in \mathcal{R}_{\leq 1}$ , et  $\rho_\lambda = \rho_{\lambda=1} = \rho_{\text{TF}}$ . Comme cette fonction est positive partout, on a

$$\rho_{\text{TF}} = \frac{3}{5c_{\text{TF}}} \left( \frac{Z}{|x|} - \rho_{\text{TF}} * \frac{1}{|\cdot|} \right)^{3/2}.$$

Si  $\alpha < 1$ , on en déduit que  $\rho_{\text{TF}}(x) \approx \frac{3}{5c_{\text{TF}}} \left( \frac{Z-\alpha}{|x|} \right)^{3/2}$ , qui n'est pas dans  $L^1(\mathbb{R}^3)$ , une contradiction. Donc  $\alpha = Z$ , et  $\rho_{\text{TF}} \in \mathcal{R}_Z$ .  $\square$

#### Exercice 4.7

Montrer que si  $\lambda < Z$ , alors au contraire,  $\alpha = \lambda$ , et  $\rho_\lambda$  est à support compact.

En d'autres termes, on a montré que dans le modèle de Thomas-Fermi, les atomes étaient soit positivement chargés, soit neutres, mais jamais négativement chargé. Le fait d'ajouter des électrons ne permet pas de baisser l'énergie.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons au cas des **atomes lourds** *i.e.* au cas où

$$V(x) = -\frac{Z}{|x|}, \quad \text{avec } Z \text{ grand.}$$

Notre but est de comprendre l'énergie des atomes *neutres* ( $N = Z$ ) dans la limite  $Z \rightarrow \infty$ .

Notre énergie quantique est

$$\mathcal{E}_Z^{\text{qu}}(\Psi) := \frac{1}{2} \text{Tr}(-\Delta \gamma_{\Psi}^{(1)}) - Z \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_{\Psi}^{(1)}(x)}{|x|} dx + \frac{1}{2} \iint_{(\mathbb{R}^3) \times (\mathbb{R}^3)} \frac{\rho_{\Psi}^{(2)}(x, y)}{|x - y|} dx dy,$$

qu'on veut minimiser sur l'espace  $\mathcal{W}_N$  avec  $N = Z$  (neutralité). On note  $\mathcal{E}_Z := \min \{ \mathcal{E}_Z^{\text{qu}}(\Psi), \Psi \in \mathcal{W}_Z \}$ .

Le fil rouge de ce chapitre sera de démontrer le théorème suivant [LS77b; Lie97].

### Théorème 5.1

On a  $\lim_{Z \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{E}_Z}{Z^{7/3}} = \mathcal{E}^{\text{TF}}$ , où  $\mathcal{E}^{\text{TF}}$  est l'énergie de Thomas–Fermi, définie par

$$\mathcal{E}^{\text{TF}} = \inf \left\{ c_{\text{TF}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3} - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)}{|x|} dx + \frac{1}{2} \iint_{(\mathbb{R}^3) \times (\mathbb{R}^3)} \frac{\rho(x)\rho(y)}{|x - y|} dx dy, \quad \rho \in L^1(\mathbb{R}^3), \rho \geq 0 \right\},$$

avec la **constante de Thomas–Fermi**  $c_{\text{TF}} := \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3}$ .

À la limite, on obtient l'énergie de Thomas–Fermi, qui ne dépend que de la densité électronique  $\rho$ .

## 5.1 États cohérents

### 5.1.1 Résolution de l'identité

Soit  $g \in L^2(\mathbb{R}^d)$  une fonction fixée une fois pour toute, telle que  $\|g\|_{L^2} = 1$ . On appelle cette fonction la fonction *mère*. Pour  $x, k \in \mathbb{R}^d$ , on définit la fonction

$$g_{x,k}(y) := g(y - x) e^{ik \cdot y} \quad \in L^2(\mathbb{R}^d).$$

Sa transformée de Fourier de  $g_{x,k}$  est  $\widehat{g_{x,k}}(p) = \widehat{g}(k - p) e^{i(k-p) \cdot x}$ . Ainsi, si  $g$  est une fonction localisée en 0 en espace et en Fourier, la fonction  $g_{x,k}$  est localisée en  $x$  en espace, et en  $k$  en Fourier.

**Théorème 5.2 : Résolution de l'identité**

Pour tout  $f_1, f_2 \in L^2(\mathbb{R}^d)$ , on a

$$\langle f_1, f_2 \rangle_{L^2} = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{(\mathbb{R}^d) \times (\mathbb{R}^d)} \langle f_1, g_{x,k} \rangle \langle g_{x,k}, f_2 \rangle dx dk.$$

On écrira dans la suite la *résolution de l'identité*

$$\frac{1}{(2\pi)^d} \int_{(\mathbb{R}^d) \times (\mathbb{R}^d)} |g_{x,k} \rangle \langle g_{x,k}| dx dk = \mathbb{I}_{L^2}. \quad (5.1)$$

*Démonstration.* Il suffit de montrer le résultat pour  $f_1 = f_2 = f \in L^2(\mathbb{R}^d)$  (on conclut par polarisation). Pour  $x \in \mathbb{R}^d$ , on pose  $h_x(y) := \overline{f}(y)g(y-x)$ . On a

$$\langle f, g_{x,k} \rangle = \int_{\mathbb{R}^d} \overline{f}(y) e^{ik \cdot y} g(y-x) dy = \int_{\mathbb{R}^d} h_x(y) e^{ik \cdot y} dy = (2\pi)^{d/2} \widehat{h_x}(k).$$

Comme l'intégrande est positive, on peut appliquer le théorème de Fubini. En faisant l'intégration en  $k$  en premier, en utilisant Parseval et le fait que  $\|g\| = 1$ , on obtient

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{(\mathbb{R}^d)^2} |\langle g_{x,k}, f \rangle|^2 dk dx &= \int_{\mathbb{R}^d} \left( \int_{\mathbb{R}^d} |\widehat{h_x}(k)|^2 dk \right) dx = \int_{\mathbb{R}^d} \|h_x\|_{L^2}^2 dx \\ &= \iint_{(\mathbb{R}^d) \times (\mathbb{R}^d)} |g|(y-x) |f|^2(y) dy dx = \|f\|_{L^2}^2. \end{aligned}$$

□

**5.1.2 De l'espace des phases aux opérateurs 1-corps**

Soit  $m(x, k) : L^\infty(\mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d, \mathbb{R})$  une fonction à valeurs réelles qui vérifie

$$\forall x, k \in \mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d, \quad 0 \leq m(x, k) \leq 1.$$

L'espace  $(x, k) \in \mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d$  est parfois appelé **l'espace des phases**. On voit la fonction  $m$  comme une densité de présence d'avoir des particules en  $x$  avec un moment  $k$  (vision classique). On introduit la *quantification* de  $m$  comme l'opérateur quantique

$$\gamma_m := \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{(\mathbb{R}^d)^2} m(x, k) |g_{x,k} \rangle \langle g_{x,k}| dx dk.$$

Cela donne une application  $m \mapsto \gamma_m$ . Regardons les propriétés de cette application.

**Lemma 5.3.** *L'opérateur  $\gamma_m$  est symétrique (auto-adjoint), et vérifie  $0 \leq \gamma_m \leq 1$  au sens des opérateurs, c'est à dire*

$$\forall f \in L^2(\mathbb{R}^d), \quad 0 \leq \langle f, \gamma_m f \rangle \leq \|f\|_{L^2}^2.$$

La preuve est directe, et on la laisse au lecteur. On définit la **densité** et la **densité d'énergie cinétique** de  $m$  respectivement par

$$\rho_m(x) := \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathbb{R}^d} m(x, k) dk, \quad \text{et} \quad \tau_m(x) := \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathbb{R}^d} k^2 m(x, k) dk.$$

La quantité  $\frac{1}{2} \int \tau_m$  est appelé **énergie cinétique** de l'état  $m$ . On rappelle que la densité d'un opérateur  $\gamma(y_1, y_2)$  est  $\rho_\gamma(y) = \gamma(y, y)$ , et que l'énergie cinétique est  $\text{Tr}(-\Delta\gamma) = \sum_{\alpha=1}^d \text{Tr}(P_\alpha \gamma P_\alpha)$ , voir Section 2.1.2.

**Théorème 5.4**

On a  $\rho_{\gamma_m} = \rho_m * |g|^2$ , donc  $\text{Tr}(\gamma_m) = \int_{\mathbb{R}^d} \rho_m(x) dx$  (conservation de la masse). De plus,

$$\text{Tr}(-\Delta\gamma_m) = \int_{\mathbb{R}^d} \tau_m(x) dx + \left( \int_{\mathbb{R}^d} \rho_m \right) \|\nabla g\|_{L^2}^2.$$

Ainsi, notre quantification conserve la positivité ( $m \geq 0 \implies \gamma \geq 0$ ) et la trace. En revanche, la densité est «polluée» par une convolution par  $g$ , et l'énergie cinétique a un terme d'erreur faisant intervenir  $\|\nabla g\|_{L^2}^2$ .

*Démonstration.* On a, en faisant l'intégration en  $k$  en premier,

$$\gamma_m(y, y) = \frac{1}{(2\pi)^d} \iint_{(\mathbb{R}^d)^2} |g|^2(y-x) m(x, k) dx dk = \int_{\mathbb{R}^d} |g|^2(y-x) \rho_m(x) dx = \rho_m * |g|^2(y),$$

ce qui donne le premier résultat. On a formellement (on rappelle que  $P_\alpha := -i\partial_{y_\alpha}$ )

$$\begin{aligned} \text{Tr}(P_\alpha \gamma_m P_\alpha) &= \text{Tr} \left( \frac{1}{(2\pi)^d} \iint_{(\mathbb{R}^d) \times (\mathbb{R}^d)} m(x, k) |P_\alpha g_{x,k}\rangle \langle P_\alpha g_{x,k}| dx dk \right) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^d} \iint_{(\mathbb{R}^d) \times (\mathbb{R}^d)} m(x, k) \|P_\alpha g_{x,k}\|_{L^2}^2 dx dk. \end{aligned}$$

Calculons la norme  $\|P_\alpha g_{x,k}\|$ . On a  $P_\alpha g_{x,k} = -i\partial_{y_\alpha} (g(y-x)e^{ik \cdot y}) = ((P_\alpha g) + k_\alpha g)(y-x)e^{iky}$ , donc, en développant

$$\|P_\alpha g_{x,k}\|_{L^2}^2 = \|P_\alpha g\|_{L^2}^2 + k_\alpha^2 \|g\|_{L^2}^2 + 2k_\alpha \text{Re} \left( \int_{\mathbb{R}^d} \overline{(P_\alpha g)} g \right).$$

L'intégrande du dernier terme est aussi  $P_\alpha(|g|^2)/2$ , et ce terme s'annule dans l'intégration. On obtient

$$\sum_{\alpha=1}^d \text{Tr}(P_\alpha \gamma_m P_\alpha) = \frac{1}{(2\pi)^d} \iint_{(\mathbb{R}^d) \times (\mathbb{R}^d)} m(x, k) (\|\nabla g\|_{L^2}^2 + k^2) dx dk = \|\nabla g\| \left( \int_{\mathbb{R}^d} \rho_m \right) + \int_{\mathbb{R}^d} \tau_m.$$

□

**5.1.3 Des matrices densités 1-corps à l'espace des phases**

Nous introduisons maintenant une sorte de réciproque des états cohérents : à partir d'un état fermionique  $\gamma \in \mathcal{P} := \{\gamma \in \mathcal{S}(L^2(\mathbb{R}^d)), 0 \leq \gamma \leq 1\}$ , on pose

$$m_\gamma(x, k) := \langle g_{x,k}, \gamma g_{x,k} \rangle_{L^2(\mathbb{R}^d)}.$$

Comme  $0 \leq \gamma \leq 1$ , on a  $0 \leq m_\gamma(x, k) \leq 1$  partout. Calculons la densité de  $m_\gamma$  et l'énergie cinétique de  $m_\gamma$  en fonction de celle de  $\gamma$  (comparer avec le Théorème 5.4).

**Théorème 5.5**

On a  $\rho_{m_\gamma}(x) = \rho_\gamma * |g|^2$ , donc  $\int_{\mathbb{R}^d} \rho_{m_\gamma}(x) dx = \text{Tr}(\gamma)$  (conservation de la masse). De plus,

$$\int_{\mathbb{R}^d} \tau_{m_\gamma} = \text{Tr}(-\Delta\gamma) + \left( \int_{\mathbb{R}^d} \rho_\gamma \right) \|\nabla g\|^2.$$

En particulier, pour tout  $\gamma \in \mathcal{P}_N$ , on a l'égalité

$$\text{Tr}(-\Delta\gamma) + \int_{\mathbb{R}^d} V * |g|^2 \rho_\gamma = \frac{1}{(2\pi)^d} \iint_{(\mathbb{R}^d)^2} \left( \frac{1}{2} k^2 + V(x) \right) m_\gamma(x, k) dx dk - N \frac{1}{2} \|\nabla g\|^2. \quad (5.2)$$

*Démonstration.* En utilisant le noyau  $\gamma(x, y)$  de  $\gamma$ , on a

$$m_\gamma(x, k) = \iint_{(\mathbb{R}^3)^2} \bar{g}(x - y_1) e^{ik \cdot y_1} \gamma(y_1, y_2) g(x - y_2) e^{-ik \cdot y_2} dy_1 dy_2.$$

En intégrant par rapport  $k$ , et en rappelant que, du moins formellement,  $\int_{\mathbb{R}^3} e^{ik \cdot (y_1 - y_2)} = (2\pi)^d \delta_{y_1 - y_2}$ , on obtient

$$\rho_\gamma(x) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathbb{R}^d} m_\gamma(x, k) dk = \int_{\mathbb{R}^3} \gamma(y, y) |g|^2(x - y) dy = \rho_\gamma * |g|^2(x).$$

Pour l'énergie cinétique, on utilise le fait que  $|k|^2 e^{ik \cdot (y_1 - y_2)} = \nabla_{y_1} \cdot \nabla_{y_2} e^{ik \cdot (y_1 - y_2)}$ . En faisant des intégrations par partie, on obtient, pour des fonction  $F(y_1, y_2)$  suffisamment régulières,

$$\begin{aligned} \iint_{(\mathbb{R}^d)^3} F(y_1, y_2) |k|^2 e^{ik \cdot (y_1 - y_2)} dk dy_1 dy_2 &= \iint_{(\mathbb{R}^d)^3} F(y_1, y_2) [\nabla_{y_1} \cdot \nabla_{y_2} e^{ik \cdot (y_1 - y_2)}] dk dy_1 dy_2 \\ &= \iint_{(\mathbb{R}^d)^3} [\nabla_{y_1} \cdot \nabla_{y_2} F](y_1, y_2) e^{ik \cdot (y_1 - y_2)} dk dy_1 dy_2 \\ &= (2\pi)^d \int_{\mathbb{R}^d} [\nabla_{y_1} \cdot \nabla_{y_2} F](y, y) dy. \end{aligned}$$

Dans notre cas, on a  $F(y_1, y_2) = \bar{g}(x - y_1) \gamma(y_1, y_2) g(x - y_2)$ , ce qui donne

$$(\nabla_{y_1} \cdot \nabla_{y_2} F)(y, y) = |\nabla g|^2(x - y) \rho(y) + |g|^2(x - y) [\nabla_1 \cdot \nabla_2 \gamma](y, y) - \frac{1}{2} \nabla |g|^2(x - y) (\nabla_1 + \nabla_2) \gamma(y, y).$$

On remarque que le dernier terme s'annule lorsqu'on l'intègre par rapport à  $x$ . Cela donne

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi)^d} \iint_{(\mathbb{R}^d)^2} k^2 m(x, k) dx dk &= \int_{(\mathbb{R}^d)^2} |\nabla g|^2(x - y) \rho(y) dx dy + \int_{(\mathbb{R}^d)^2} |g|^2(x - y) [\nabla_1 \cdot \nabla_2 \gamma](y, y) dx dy \\ &= \left( \int \rho_\gamma \right) \|\nabla g\|^2 + \text{Tr}(-\Delta \gamma), \end{aligned}$$

ce qui est le résultat souhaité. □

## 5.2 Borne supérieure

Dans le chapitre précédent, nous avons déjà montré que l'énergie de l'état fondamental était borné supérieurement par l'énergie de Hartree

$$E_N^{\text{qu}} \leq E_N^{\text{H}} := \{ \mathcal{E}^{\text{H}}(\gamma), \gamma \in \mathcal{P}_N \};$$

où on rappelle que  $\mathcal{P}_N = \{ \gamma \in \mathcal{S}(L^2(\mathbb{R}^3)), 0 \leq \gamma = \gamma^* \leq 1, \text{Tr}(\gamma) = N \}$ , et où, dans le cas Coulombien, on a

$$\mathcal{E}^{\text{H}}(\gamma) = \frac{1}{2} \text{Tr}(-\Delta \gamma) - Z \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_\gamma(x)}{|x|} dx + \frac{1}{2} D(\rho_\gamma, \rho_\gamma).$$

La seule différence avec l'énergie de Thomas–Fermi est l'énergie cinétique.

Soit  $\rho_{\text{TF}} \in \mathcal{R}_1$  la densité de Thomas–Fermi pour  $Z = 1$ . Notre but est de construire un bon état test  $\gamma \in \mathcal{P}_Z$  pour l'énergie de Hartree. On rappelle que la densité de Thomas–Fermi pour  $Z$  est

$$\rho(x) := Z^2 \rho_{\text{TF}}(Z^{1/3} x) \in \mathcal{R}_Z.$$

On définit la fonction

$$m(x, k) := \mathbf{1} \left( |k| \leq c \rho^{1/3}(x) \right) \quad \text{avec} \quad c = (6\pi^2)^{1/3}.$$

Calculons la densité de  $m$ . On a, en passant en coordonnées radiales,

$$\rho_m = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} \mathbf{1}(|k| \leq c\rho^{1/3}) dk = \frac{|\mathbb{S}^2|}{(2\pi)^3} \int_0^{c\rho^{1/3}} r^2 dr = \frac{4\pi}{8\pi^3} \frac{c^3}{3} \rho = \rho,$$

où la dernière égalité vient de notre définition de  $c$ . De même, la densité d'énergie cinétique de  $m(x, k)$  est

$$\tau_m = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} \mathbf{1}(|k| \leq c\rho^{1/3}) k^2 dk = \frac{|\mathbb{S}^2|}{(2\pi)^3} \int_0^{c\rho^{1/3}} r^4 dr = \frac{1}{10\pi^2} c^5 \rho^{5/3} = 2c_{\text{TF}} \rho^{5/3},$$

avec notre définition de  $c_{\text{TF}}$  dans le Théorème 5.1.

Soit  $g \in C_0^\infty$  une fonction radiale décroissante satisfaisant  $\|g\|_{L^2} = 1$ . Pour  $R > 0$ , on pose

$$g_R(x) := R^{-3/2} g(R^{-1}x),$$

où  $R$  est un rayon qu'on optimisera à la fin. Nous utilisons  $g_R$  comme fonction mère pour les états cohérents. On pose  $\gamma := \gamma_m$ . Comme  $0 \leq m \leq 1$ , on a  $0 \leq \gamma \leq 1$ , et comme  $\text{Tr}(\gamma) = Z$ , on a bien  $\gamma \in \mathcal{P}_Z$ . Notre opérateur  $\gamma$  est donc un bon candidat pour notre énergie.

On a, d'après le Théorème 5.4,

$$\rho_\gamma = \rho * |g_R|^2, \quad \text{et} \quad \frac{1}{2} \text{Tr}(-\Delta\gamma) = c_{\text{TF}} \int_{\mathbb{R}^d} \rho^{5/3} + \frac{Z}{2} \|\nabla g_R\|_{L^2}^2 = c_{\text{TF}} \int_{\mathbb{R}^d} \rho^{5/3} + \frac{Z}{2R^2} \|\nabla g\|_{L^2}^2.$$

Ainsi, l'énergie de Hartree de  $\gamma$  est

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_Z^{\text{H}}(\gamma) &= c_{\text{TF}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3} - Z \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho * |g_R|^2(x)}{|x|} + \frac{1}{2} \mathcal{D}(\rho * |g_R|^2, \rho * |g_R|^2) + \frac{Z}{2R^2} \|\nabla g\|_{L^2}^2 \\ &= \mathcal{E}_Z^{\text{TF}}(\rho) + Z \int_{\mathbb{R}^3} \rho(x) \left( \frac{1}{|x|} - \frac{1}{|\cdot|} * |g_R|^2 \right) dx \\ &\quad + \frac{1}{2} (\mathcal{D}(\rho * |g_R|^2, \rho * |g_R|^2) - \mathcal{D}(\rho, \rho)) + \frac{Z}{2R^2} \|\nabla g\|_{L^2}^2. \end{aligned}$$

Par le théorème de Newton, comme  $|g_R|^2$  est radial positive avec  $\int |g_R|^2 = 1$ , on a

$$\frac{1}{|x|} \geq |g_R|^2 * \frac{1}{|x|}, \quad \text{et donc} \quad \frac{1}{|x|} \geq |g_R|^2 * \frac{1}{|\cdot|} * |g_R|^2.$$

Cela montre que  $\mathcal{D}(\rho * |g_R|^2, \rho * |g_R|^2) - \mathcal{D}(\rho, \rho) \leq 0$ . Trouvons maintenant une borne supérieure pour le deuxième terme. D'après le théorème de Newton, on a  $\frac{1}{|x|} - |g_R|^2 * \frac{1}{|\cdot|}(x) = 0$  pour tout  $x > R$ . On obtient

$$Z \int_{\mathbb{R}^d} \rho(x) \left( \frac{1}{|x|} - \frac{1}{|\cdot|} * |g_R|^2 \right) dx = Z \int_{B(0,R)} \rho(x) \left( \frac{1}{|x|} - \frac{1}{|\cdot|} * |g_R|^2 \right) dx \leq Z \int_{B(0,R)} \frac{\rho(x)}{|x|} dx.$$

D'après (4.6), on a  $\rho_{\text{TF}}(x) \leq c \frac{1}{|x|}$ . Cela implique  $\rho(x) = Z^2 \rho_{\text{TF}}(Z^{1/3}x) \lesssim \frac{Z^2}{|Z^{1/3}x|^{3/2}} = \frac{Z^{3/2}}{|x|^{3/2}}$ , et donc

$$Z \int_{B(0,R)} \frac{\rho(x)}{|x|} dx \lesssim Z^{5/2} \int_{B(0,R)} \frac{1}{|x|^{5/2}} \lesssim Z^{5/2} R^{1/2}.$$

On obtient donc

$$\boxed{\mathcal{E}_Z^{\text{H}}(\gamma) \leq \mathcal{E}_Z^{\text{TF}}(\rho) + c \left( Z^{5/2} R^{1/2} + \frac{Z}{R^2} \right).}$$

On optimise enfin  $R$  en fonction de  $Z$ . On choisit  $R$  tel que  $Z^{5/2}R^{1/2} = ZR^{-2}$ , ce qui donne  $R \approx Z^{-3/5}$ . Cela montre enfin

$$E_Z^H \leq E_Z^{\text{TF}} + O(Z^{11/5}) = Z^{7/3}E_1^{\text{TF}} + O(Z^{11/5}),$$

ce qu'on voulait démontrer (on remarquera que  $11/5 < 7/3$ ).

### Exercice 5.6

En dimensions  $d$  quelconque, soit  $\rho : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{R}$  une densité. On pose  $m(x, k) := \mathbb{1}(|k| \leq c\rho^{1/d})$ . Calculez  $c$  pour que  $\rho_m = \rho$ , et montrer que l'énergie cinétique de  $m$  est

$$\frac{1}{2} \iint k^2 m(x, k) dx dk = c_{\text{TF}}(d) \rho^{\frac{d+2}{d}} \quad \text{avec} \quad c_{\text{TF}}(d) = 2\pi^2 \left( \frac{d}{|\mathbb{S}^{d-1}|} \right)^{2/d} \frac{d}{d+2}.$$

## 5.3 Preuve de la borne inférieure

Nous montrons maintenant la borne inférieure. Soit  $\Psi \in \mathcal{W}_N$ . On rappelle la borne inférieure (??), qui montre que

$$E_Z^{\text{qu}} \geq E_Z(1) := \inf \{ \mathcal{E}_Z(1, \gamma), \gamma \in \mathcal{P}_N \},$$

où on a introduit, pour  $\alpha \geq 0$ , l'énergie de type Hartree (avec un terme de type Dirac)

$$\mathcal{E}_Z(\alpha, \gamma) := \frac{\alpha}{2} \text{Tr}(-\Delta \gamma) - Z \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_\gamma(x)}{|x|} dx + \frac{1}{2} D(\rho_\gamma, \rho_\gamma) - c_{\text{LO}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho_\gamma^{4/3}.$$

Le problème qui nous intéresse est pour  $\alpha = 1$ , mais, comme nous le verrons, il est intéressant d'étudier le problème en  $\alpha = 1 + \varepsilon$ . Nous bornons maintenant inférieurement l'énergie  $\mathcal{E}_Z(\alpha, \gamma)$ .

### 5.3.1 Scaling

Pour commencer, on remarque que la fonction  $\alpha \mapsto E_Z(\alpha)$  est explicite en fonction de  $\alpha$ . En effet, pour  $\gamma \in \mathcal{P}_Z$  et  $\lambda > 0$ , on introduit l'opérateur  $\gamma_\lambda$  la version dilatée de  $\gamma$ . En terme de noyau, cela donne

$$\gamma_\lambda(x, y) := \lambda^3 \gamma(\lambda x, \lambda y).$$

On trouve que  $\gamma_\lambda \in \mathcal{P}_N$  aussi, et que

$$\mathcal{E}_Z(\alpha, \gamma_\lambda) = \lambda^2 \frac{\alpha}{2} \text{Tr}(-\Delta \gamma) + \lambda \left( -Z \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_\gamma(x)}{|x|} dx + \frac{1}{2} D(\rho_\gamma, \rho_\gamma) - c_{\text{LO}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho_\gamma^{4/3} \right).$$

(comme d'habitude, les termes cinétiques sont multipliés par un facteur  $\lambda^2$ , et les termes Coulombiens par un facteur  $\lambda$ ). En particulier, en prenant  $\lambda = \alpha^{-1}$ , on trouve

$$\mathcal{E}_Z(\alpha, \gamma_{\alpha^{-1}}) = \alpha^{-1} \mathcal{E}_Z(1, \gamma), \quad \text{et donc} \quad E_Z(\alpha) = \frac{1}{\alpha} E_Z(\alpha = 1).$$

### 5.3.2 Découpage de l'énergie

On borne maintenant l'énergie  $\mathcal{E}_Z(1 + \varepsilon, \gamma)$  inférieurement. Pour cela, on introduit  $\rho_{\text{TF}}$  la densité de Thomas-Fermi, minimum du problème

$$\rho_{\text{TF}} = \text{argmin} \left\{ c_{\text{TF}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3} - Z \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)}{|x|} dx + \frac{1}{2} D(\rho, \rho), \quad \rho \in \mathcal{R} \right\}.$$

On rappelle que  $\rho_{\text{TF}}$  est l'unique solution des équations de Thomas-Fermi

$$\frac{5}{3} \rho_{\text{TF}}^{2/3} = \left( \frac{Z}{|x|} - \rho_{\text{TF}} * \frac{1}{|\cdot|} \right).$$

Notre preuve, inspirée de [TODO; Lie81], utilise de nouveau les états cohérents. On introduit une fonction mère  $g_R(x)$  de la forme  $g_R(x) = R^{-3/2}g(x/R)$ , où  $g \in C_0^\infty$  est une fonction radiale décroissante, à support dans  $\mathcal{B}(0, 1)$ , et satisfaisant  $\|g\|_{L^2} = 1$ , et  $R$  est un rayon qu'on optimisera à la fin.

En rappelant que  $D(\rho_{\text{TF}}, \rho) = \int_{\mathbb{R}^3} \left( \rho_{\text{TF}} * \frac{1}{|\cdot|} \right) \rho$ , on a

$$\mathcal{E}_Z(1 + \varepsilon, \gamma) = \mathcal{E}_Z^{(1)}(\gamma) + \mathcal{E}_Z^{(2)}(\gamma) + \mathcal{E}_Z^{(3)}(\gamma),$$

avec

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_Z^{(1)}(\gamma) &:= \frac{1}{2} \text{Tr}(-\Delta \gamma) + \int_{\mathbb{R}^3} \left( \rho_{\text{TF}} * \frac{1}{|\cdot|} - \frac{Z}{|x|} \right) * |g_R|^2 \rho_\gamma \\ \mathcal{E}_Z^{(2)}(\gamma) &:= \frac{\varepsilon}{2} \text{Tr}(-\Delta \gamma) + \int_{\mathbb{R}^3} \left\{ \left( \rho_{\text{TF}} * \frac{1}{|\cdot|} - \frac{Z}{|x|} \right) - \left( \rho_{\text{TF}} * \frac{1}{|\cdot|} - \frac{Z}{|x|} \right) * |g_R|^2 \right\} \rho_\gamma - c_{\text{LO}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho_\gamma^{4/3} \\ \mathcal{E}_Z^{(3)}(\gamma) &:= \frac{1}{2} D(\rho_\gamma, \rho_\gamma) - D(\rho_{\text{TF}}, \rho_\gamma). \end{aligned}$$

En particulier, on a

$$\inf_{\gamma \in \mathcal{P}_Z} \mathcal{E}_Z(\gamma) \geq \inf_{\gamma \in \mathcal{P}_Z} \mathcal{E}_Z^{(1)}(\gamma) + \inf_{\gamma \in \mathcal{P}_Z} \mathcal{E}_Z^{(2)}(\gamma) + \inf_{\gamma \in \mathcal{P}_Z} \mathcal{E}_Z^{(3)}(\gamma).$$

Il suffit maintenant de borner inférieurement ces trois énergies, vues comme des énergies indépendantes les unes des autres.

Pour  $\mathcal{E}_Z^{(3)}$ , on a simplement

$$\mathcal{E}_Z^{(3)}(\gamma) = \frac{1}{2} D(\rho_\gamma, \rho_\gamma) - D(\rho_{\text{TF}}, \rho_\gamma) = \frac{1}{2} D(\rho_\gamma - \rho_{\text{TF}}, \rho_\gamma - \rho_{\text{TF}}) - D(\rho_{\text{TF}}, \rho_{\text{TF}}) \geq -D(\rho_{\text{TF}}, \rho_{\text{TF}}).$$

### 5.3.3 Borne inférieure de la 2ème partie

On borne maintenant  $\mathcal{E}_Z^{(2)}$ . Pour commencer, comme  $|g_R|^2$  est radiale décroissante, d'intégrale 1, on a, par le théorème de Newton, que

$$\frac{1}{|x|} - \left( \frac{1}{|\cdot|} * |g_R|^2 \right) (x) \geq 0, \quad \text{et donc} \quad \left( \rho_{\text{TF}} * \frac{1}{|\cdot|} \right) - \left( \rho_{\text{TF}} * \frac{1}{|\cdot|} \right) * |g_R|^2 \geq 0,$$

car  $\rho_{\text{TF}} \geq 0$ . On peut donc oublier ce terme dans  $\mathcal{E}_Z^{(2)}$  pour une borne inférieure. En utilisant l'inégalité de Lieb-Thirring, on obtient

$$\mathcal{E}_Z^{(2)}(\gamma) \geq \varepsilon_{\text{CLT}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho_\gamma^{5/3} - Z \int_{\mathbb{R}^3} \left( \frac{1}{|x|} - \frac{1}{|\cdot|} * |g_R|^2 \right) \rho_\gamma - c_{\text{LO}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho_\gamma^{4/3}.$$

D'après le théorème de Newton, la fonction  $\frac{1}{|x|} - \frac{1}{|\cdot|} * |g_R|^2$  est nulle en dehors d'un rayon  $R$ . De plus, comme la fonction  $\frac{1}{|x|}$  est dans  $L^p(\mathcal{B}_R)$  pour tout  $p < 3$ , donc en particulier pour  $p = 5/2$  (qui est l'exposant dual de  $5/3$ ), on a

$$\begin{aligned} -Z \int_{\mathbb{R}^3} \left( \frac{1}{|x|} - \frac{1}{|\cdot|} * |g_R|^2 \right) \rho &= -Z \int_{\mathcal{B}_R} \left( \frac{1}{|x|} - \frac{1}{|\cdot|} * |g_R|^2 \right) \rho \geq -Z \int_{\mathcal{B}_R} \frac{\rho(x)}{|x|} dx \\ &\geq -Z \|\rho\|_{5/3} \left( \int_{\mathcal{B}_R} \frac{dx}{|x|^{5/2}} \right)^{2/5} \geq -cZ \|\rho\|_{5/3} R^{1/5}. \end{aligned}$$

De plus, pour  $\rho$  d'intégrale  $N = Z$ , on a, avec l'inégalité d'Hölder,

$$\|\rho\|_{4/3} \leq \|\rho\|_{5/3}^{5/8} \|\rho\|_1^{3/8} = \|\rho\|_{5/3}^{5/8} Z^{3/8}, \quad \text{et donc} \quad \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{4/3} \leq \|\rho\|_{5/3}^{5/6} Z^{1/2}.$$

Donc, en notant  $X := \|\rho\|_{L^{5/3}}$ , on obtient

$$\mathcal{E}_Z^{(2)} \geq \inf_{X \geq 0} \left\{ \varepsilon X^{5/3} - c_Z R^{1/5} X - c_{\text{LO}} Z^{1/2} X^{5/6} \right\}.$$

Évaluons ce minimum (on prend les constantes  $c = c_{\text{LO}} = 1$  pour simplifier). En posant  $X = \lambda Y$ , on a

$$\varepsilon X^{5/3} - Z R^{1/5} X - Z^{1/2} X^{5/6} = \lambda^{5/3} \varepsilon Y^{5/3} - Z \lambda R^{1/5} Y - Z^{1/2} \lambda^{5/6} Y.$$

On choisit  $\lambda$  tel que  $\lambda^{5/3} \varepsilon = Z \lambda R^{1/5}$ , c'est à dire  $\lambda = R^{3/10} Z^{3/2} \varepsilon^{-3/2}$ , et on obtient

$$\inf_{X \geq 0} \left\{ \varepsilon X^{5/3} - Z R^{1/5} X - Z^{1/2} X^{5/6} \right\} = \frac{R^{1/2} Z^{5/2}}{\varepsilon^{3/2}} \inf_{Y \geq 0} \left\{ Y^{5/3} - Y - \left( \frac{\varepsilon^{1/4}}{R^{1/4} Z^{3/4}} \right) Y^{5/6} \right\}.$$

Dans un régime où  $\varepsilon^{1/4} \ll R^{1/4} Z^{3/4}$  (ce qui sera le cas en pratique), on voit que le minimum est d'ordre  $\frac{R^{1/2} Z^{5/2}}{\varepsilon^{3/2}}$ . Ainsi,

$$\mathcal{E}_Z^{(2)} \geq -c_2 \frac{R^{1/2} Z^{5/2}}{\varepsilon^{3/2}}.$$

Enfin, il reste à borner le troisième terme  $\mathcal{E}_Z^{(3)}$ . Pour cela, on utilise des états cohérents.

### 5.3.4 Fin de la démonstration

D'après (5.2), on a, pour  $\gamma \in \mathcal{P}_{N=Z}$ ,

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1(\gamma) &= \frac{1}{2} \text{Tr}(-\Delta \gamma) + \int_{\mathbb{R}^d} \left( \rho_{\text{TF}} * \frac{1}{|\cdot|} - \frac{Z}{|x|} \right) * |g_R|^2 \rho_\gamma \\ &= \frac{1}{(2\pi)^d} \iint_{(\mathbb{R}^d)^2} \left\{ \frac{1}{2} k^2 + \left( \rho_{\text{TF}} * \frac{1}{|\cdot|} - \frac{Z}{|x|} \right) \right\} m_\gamma(x, k) dx dk - \frac{Z}{2} \|\nabla g_R\|_{L^2}^2 \\ &\geq \inf_{\rho \in \mathcal{R}_{N=Z}} \left\{ c_{\text{TF}} \int_{\mathbb{R}^d} \rho^{5/3}(x) dx + \int_{\mathbb{R}^d} \left( \rho_{\text{TF}} * \frac{1}{|\cdot|} - \frac{Z}{|x|} \right) \rho \right\} - \frac{Z}{2R^2} \|\nabla g\|_{L^2}^2, \end{aligned}$$

où on a utilisé (??) pour la deuxième inégalité.

Le dernier problème est convexe en  $\rho$ , et il est facile de montrer qu'il admet un minimiseur dans  $\mathcal{R}_Z$  (reprendre la preuve de Thomas-Fermi). Les équations d'Euler-Lagrange montre que ce minimiseur vérifie

$$\frac{5}{3} \rho^{2/3} = \left( \rho_{\text{TF}} * \frac{1}{|\cdot|} - \frac{Z}{|x|} \right) + \mu, \quad \text{avec } \mu \leq 0.$$

En comparant avec (??), et comme  $\int \rho = Z = \int \rho_{\text{TF}}$ , on a  $\mu = 0$  et  $\rho = \rho_{\text{TF}}$ . Cela donne

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1(\gamma) &\geq c_{\text{TF}} \int_{\mathbb{R}^d} \rho_{\text{TF}}^{5/3}(x) dx + \int_{\mathbb{R}^d} \left( \rho_{\text{TF}} * \frac{1}{|\cdot|} - \frac{Z}{|x|} \right) \rho_{\text{TF}} - \frac{Z}{2R^2} \|\nabla g\|_{L^2}^2 \\ &= c_{\text{TF}} \int_{\mathbb{R}^d} \rho_{\text{TF}}^{5/3}(x) dx + \mathcal{D}(\rho_{\text{TF}}) - Z \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_{\text{TF}}(x)}{|x|} dx - \frac{Z}{2R^2} \|\nabla g\|_{L^2}^2 \\ &= E_Z^{\text{TF}} + \frac{1}{2} \mathcal{D}(\rho_{\text{TF}}) - \frac{Z}{2R^2} \|\nabla g\|_{L^2}^2. \end{aligned}$$

En réunissant toutes nos inégalités, nous avons montré que

$$\mathcal{E}_Z(\gamma) \geq (1 + \varepsilon) \mathcal{E}_Z(1 + \varepsilon, \gamma) \geq (1 + \varepsilon) \left\{ E_Z^{\text{TF}} - c_2 \frac{R^{1/2} Z^{5/2}}{\varepsilon^{3/2}} - \frac{Z}{2R^2} \|\nabla g\|_{L^2}^2 \right\}.$$

Il reste à choisir  $\varepsilon$  et  $R$ . On fait le choix  $R = Z^{-1/2}$ , et  $\varepsilon = Z^{-1/30}$  (ce choix vérifie bien le régime souhaité pour  $\mathcal{E}_2$ ). On rappelle aussi que  $E_Z^{\text{TF}} = Z^{7/3} E_1^{\text{TF}}$ . On obtient  $Z R^{-2} = O(1)$  et  $Z^{5/2} R^{1/2} \varepsilon^{-3/2} = Z^{46/20}$  avec  $46/20 < 7/3$  (car  $138 < 140$ ). Cela montre comme voulu que

$$E_Z^{\text{qu}} \geq \inf_{\gamma \in \mathcal{P}_Z} \mathcal{E}_Z(\gamma) \geq Z^{7/3} E_1^{\text{TF}} (1 + o(1)).$$

Dans ce chapitre, nous montrons que pour un système quelconque ayant  $M$  atomes de charge  $Z$ , l'énergie totale du système ne peut pas être plus petite que  $-cM$ .

On note, pour  $M \in \mathbb{N}$ ,

$$\mathcal{M}_{M,Z} := \left\{ m(x) = \sum_{j=1}^M z_j \delta(x - R_j), \quad 0 < z_j < Z, \quad R_j \in \mathbb{R}^3, \quad R_i \neq R_j \right\},$$

l'ensemble des distributions de charges représentant des molécules ayant  $M$  atomes de charge maximale  $Z$ . Dans la suite, on considèrera deux distributions  $m_1$  et  $m_2$ , et on supposera toujours que les atomes ne sont pas superposés. Le potentiel généré  $m \in \mathcal{M}_{M,Z}$  est

$$V_m(x) = - \left( m * \frac{1}{|\cdot|} \right) = - \sum_{j=1}^M \frac{z_j}{|x - R_j|}.$$

L'énergie **totale** du système avec  $N$  électrons (représenté par une fonction d'onde  $\Psi \in \mathcal{W}_N$ ) et ces  $M$  atomes (représenté par une distribution  $m \in \mathcal{M}_{M,2}$ ) est

$$F(m, \Psi) = \langle \Psi, (-\frac{1}{2}\Delta + V_m + W)\Psi \rangle + \sum_{1 \leq i < j \leq M} \frac{z_i z_j}{|R_i - R_j|}.$$

Le deuxième terme est l'interaction Coulombienne classique entre les atomes. Nous montrons le théorème suivant.

**Théorème 6.1**

Il existe une constante  $0 < C < \infty$  telle que, pour tout  $M \in \mathbb{N}$ , tout  $Z > 0$  et tout  $N \in \mathbb{N}$ , on a

$$\inf \{ F_{M,Z}(m, \Psi), \quad m \in \mathcal{M}_{M,Z}, \quad \Psi \in \mathcal{W}_N \} \geq -CMZ^{7/3}.$$

En pratique, la charge maximale  $Z$  est bornée (on ne connaît pas d'atome de charges plus grande que  $Z = 116$ ), ce qui montre que l'énergie d'un système ayant  $M$  atomes est minorée par  $-cM$ .

**6.1 Stabilité dans Thomas–Fermi**

Nous commençons par montrer le résultat dans le cas de l'énergie de Thomas–Fermi. Autrement dit, on regarde l'énergie

$$F^{\text{TF}}(m, \rho) = \left[ c_{\text{TF}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3} + \int_{\mathbb{R}^3} V_m \rho + \frac{1}{2} D(\rho, \rho) \right] + \sum_{1 \leq i < j \leq M} \frac{z_i z_j}{|R_i - R_j|},$$

et on montre que

$$F^{\text{TF}}(m, \rho) \geq -CMZ^{7/3}.$$

On admettra que pour tout  $m \in \mathcal{M}_{M,Z}$ , il existe un unique minimiseur  $\rho_m$  de Thomas-Fermi dans  $\mathcal{R}$ . De plus, ce minimiseur vérifie  $\int \rho_m = \int m = \sum_{j=1}^M z_j$  (neutralité de charge), et les équations de Thomas–Fermi

$$\frac{5}{3}\rho_m^{2/3}(x) = \left( -V_m(x) - \rho_m * \frac{1}{|\cdot|}(x) \right) =: \Phi_m(x),$$

La fonction  $\Phi_m$  est parfois appelée **potentiel de Thomas–Fermi**.

La preuve est similaire au cas atomique traitée au chapitre 4, la différence étant qu'on n'est pas dans un cas radiale (il faut utiliser un théorème de Newton non radiale...).

### 6.1.1 Propriété de monotonie

On commence par démontrer le résultat suivant.

**Lemma 6.2.** *Soit  $m_1, m_2 \in \mathcal{M}_{M,Z}$  et soit  $(\rho_1, \Phi_1)$  et  $(\rho_2, \Phi_2)$  les densités et potentiels de Thomas–Fermi correspondant. Si  $m_1 \leq m_2$ , alors  $\rho_1 \leq \rho_2$  et  $\Phi_1 \leq \Phi_2$ .*

*Démonstration.* En rappelant que, au sens des distributions, on a  $-\Delta \left( \frac{1}{|\cdot|} \right) = 4\pi\delta_0$ , on obtient

$$-\Delta\Phi_i = 4\pi(m_i - \rho_i), \quad \text{et donc} \quad -\Delta(\Phi_2 - \Phi_1) = 4\pi(m_2 - m_1) + 4\pi(\rho_1 - \rho_2).$$

Posons  $\Psi := (\Phi_2 - \Phi_1)$ , et  $\Omega := \{x \in \mathbb{R}^3, \Psi < 0\}$ . Comme  $\Phi_2 - \Phi_1 = \frac{5}{3}c_{\text{TF}}(\rho_2^{2/3} - \rho_1^{2/3})$ , on a aussi  $\Omega = \{x \in \mathbb{R}^3, \rho_1 > \rho_2\}$ . En particulier, comme  $\rho_1$  et  $\rho_2$  sont des fonctions continues,  $\Omega$  est un ouvert de  $\mathbb{R}^3$ .

Pour  $x \in \Omega$ , on a  $-\Delta\Psi \geq 0$ , donc  $\Psi$  est super-harmonique sur  $\Omega = \{\Psi < 0\}$ . Supposons que  $\Omega \neq \emptyset$ . Par continuité de  $\Psi$ , on doit avoir  $\Psi(x) = 0$  sur  $\partial\Omega$  (dans le cas où  $\Omega$  est non bornée dans une direction, on rappelle que  $\Psi(x) \rightarrow 0$  lorsque  $|x| \rightarrow 0$ ). Donc d'après le principe du maximum, on a  $\Psi > 0$  sur  $\Omega$ , une contradiction.

On en déduit que  $\Omega = \emptyset$ . Ceci prouve que  $\Phi_1 \leq \Phi_2$  et  $\rho_1 \leq \rho_2$ .  $\square$

### 6.1.2 Le théorème «no-binding»

On note, pour  $m \in \mathcal{M}_{M,Z}$ ,

$$\mathcal{E}^{\text{TF}}(m) := \inf \{E^{\text{TF}}(m, \rho), \quad \rho \in \mathcal{R}\}, \quad \text{avec} \quad E^{\text{TF}}(m, \rho) := c_{\text{TF}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3} + \int_{\mathbb{R}^3} V_m \rho + \frac{1}{2}D(\rho, \rho).$$

#### **Théorème 6.3 : Théorème «no-binding»**

Soit  $m_1$  et  $m_2$  deux distributions de charges (avec des noyaux non superposés), et soit  $m_{12} := m_1 + m_2$ . Alors

$$0 > \mathcal{E}^{\text{TF}}(m_{12}) - \mathcal{E}^{\text{TF}}(m_1) - \mathcal{E}^{\text{TF}}(m_2) > -D(m_1, m_2).$$

En particulier,

$$F^{\text{TF}}(m_{12}, \rho_{12}) > F^{\text{TF}}(m_1, \rho_1) + F^{\text{TF}}(m_2, \rho_2).$$

La distribution  $m_{12}$  représente une molécule composée des atomes de  $m_1$  et de ceux de  $m_2$ . Ce théorème dit que l'énergie totale d'une molécule composée est toujours plus grande que l'énergie de ces parties séparées. Autrement dit, dans le modèle de Thomas–Fermi, il est énergétiquement favorable pour une molécule d'avoir tous ses atomes infiniment loin les uns des autres (on dit que les atomes ne «bind» pas).

*Démonstration.* Pour  $\alpha > 0$ , on note  $\rho_{1,\alpha}$  le minimiseur de Thomas–Fermi du problème  $\mathcal{E}^{\text{TF}}(\alpha m_1)$ . On a donc  $\mathcal{E}^{\text{TF}}(\alpha m_1) = E^{\text{TF}}(\alpha m_1, \rho_{1,\alpha})$ . En dérivant par rapport à  $\alpha$ , on obtient

$$\partial_\alpha [\mathcal{E}^{\text{TF}}(\alpha m_1)] = (\partial_\alpha E^{\text{TF}})(\alpha, \rho_\alpha) + (\partial_\rho E^{\text{TF}})(\alpha, \rho_\alpha) \cdot (\partial_\alpha \rho_\alpha).$$

Comme  $\rho_\alpha$  est le minimiseur de  $E^{\text{TF}}(\alpha, \cdot)$  «sans contrainte», on a  $(\partial_\rho E^{\text{TF}})(\alpha, \rho_\alpha) = 0$ , et le deuxième terme s’annule. On a donc

$$\partial_\alpha [\mathcal{E}^{\text{TF}}(\alpha m_1)] = (\partial_\alpha E^{\text{TF}})(\alpha, \rho_\alpha) = \int_{\mathbb{R}^3} V_1 \rho_{1,\alpha}.$$

De même, si on regarde le problème de Thomas–Fermi  $\mathcal{E}^{\text{TF}}(\alpha m_1 + m_2)$ , et qu’on note  $\rho_{12,\alpha}$  le minimiseur correspondant, on a

$$\partial_\alpha [\mathcal{E}^{\text{TF}}(\alpha m_1 + m_2)] = (\partial_\alpha E^{\text{TF}})(\alpha, \rho_\alpha) = \int_{\mathbb{R}^3} V_1 \rho_{12,\alpha}.$$

Ainsi, on obtient

$$\partial_\alpha [\mathcal{E}^{\text{TF}}(\alpha m_1 + m_2) - \mathcal{E}^{\text{TF}}(\alpha m_1) - \mathcal{E}^{\text{TF}}(m_2)] = \int_{\mathbb{R}^3} V_1 [\rho_{12,\alpha} - \rho_{1,\alpha}].$$

Comme  $\alpha m_1 + m_2 > \alpha m_1$ , on a  $\rho_{12,\alpha} > \rho_{1,\alpha}$ . De plus, on a  $V_1 < 0$  partout, donc ce terme est négatif. En intégrant entre  $\alpha \in [0, 1]$ , on obtient

$$\mathcal{E}^{\text{TF}}(m_1 + m_2) < \mathcal{E}^{\text{TF}}(m_1) + \mathcal{E}^{\text{TF}}(m_2),$$

ce qui est la première partie de notre inégalité. Pour la seconde partie, on regarde cette fois

$$\begin{aligned} & \partial_\alpha [\mathcal{E}^{\text{TF}}(\alpha m_1 + m_2) - \mathcal{E}^{\text{TF}}(\alpha m_1) - \mathcal{E}^{\text{TF}}(m_2) + D(\alpha m_1, m_2)] \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} V_1 [\rho_{12,\alpha} - \rho_{1,\alpha}] + D(m_1, m_2) = \int_{\mathbb{R}^3} m_1 \left( V_2 - \rho_{12,\alpha} * \frac{1}{|\cdot|} - \rho_{1,\alpha} * \frac{1}{|\cdot|} \right) \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} m_1 \left( \left[ \alpha V_1 + V_2 - \rho_{12,\alpha} * \frac{1}{|\cdot|} \right] + \left[ \alpha V_1 - \rho_{1,\alpha} * \frac{1}{|\cdot|} \right] \right) = \int_{\mathbb{R}^3} m_1 (\Phi_{12,\alpha} - \Phi_{1,\alpha}) > 0, \end{aligned}$$

où on a utilisé que  $\Phi_{12,\alpha} > \Phi_{1,\alpha}$  dans la dernière inégalité.

On rajoute maintenant l’énergie d’interaction des atomes. On remarque que

$$\sum_{1 \leq i < j \leq M_1 + M_2} \frac{z_i z_j}{|R_i - R_j|} - \sum_{1 \leq i < j \leq M_1} \frac{z_i z_j}{|R_i - R_j|} - \sum_{M_1 + 1 \leq i < j \leq M_1 + M_2} \frac{z_i z_j}{|R_i - R_j|} = \sum_{\substack{1 \leq i \leq M_1 \\ M_1 + 1 \leq j \leq M_2}} \frac{z_i z_j}{|R_i - R_j|},$$

et donc

$$F^{\text{TF}}(m_{12}, \rho_{12}) - F^{\text{TF}}(m_1, \rho_1) - F^{\text{TF}}(m_2, \rho_2) = \mathcal{E}^{\text{TF}}(m_{12}) - \mathcal{E}^{\text{TF}}(m_1) - \mathcal{E}^{\text{TF}}(m_2) + D(m_1, m_2).$$

Ceci conclut la preuve du théorème 6.3 □

### 6.1.3 «Stabilité» de la matière dans Thomas–Fermi

On peut maintenant montrer la stabilité de la matière dans Thomas–Fermi

#### Théorème 6.4 : P

ur tout  $M \in \mathbb{N}$ , tout  $Z > 0$ , on a

$$\inf \{ F_{M,Z}^{\text{TF}}(m, \rho), \quad m \in \mathcal{M}_{M,Z}, \rho \in \mathcal{R} \} \geq \mathcal{E}_1^{\text{TF}} M Z^{7/3}.$$

On remarque qu'il n'y a pas besoin d'imposer de contraintes de charge dans Thomas–Fermi (les atomes sont naturellement neutres).

Ce théorème est une simple conséquence du théorème précédent, et du cas atomique. Si on écrit  $m \in \mathcal{M}_{M,Z} = \sum_{j=1}^M m_j$ , avec  $m_j := z_j \delta(\cdot - R_j)$ , on a, en appliquant plusieurs fois le théorème précédent,

$$F^{\text{TF}}(m) \geq \sum_{j=1}^M F^{\text{TF}}(m_j),$$

et par scaling pour le cas atomique,  $F^{\text{TF}}(m_j) = \mathcal{E}^{\text{TF}}(m_j) = z_j^{7/3} \mathcal{E}_1^{\text{TF}} > Z^{7/3} \mathcal{E}_1^{\text{TF}}$  (on rappelle que  $\mathcal{E}_1^{\text{TF}} < 0$ ).

## 6.2 Le cas général

Dans la suite, on admettra que  $M$  atomes de charge au plus  $Z$  ne peuvent pas attirer plus de  $cMZ$  électrons, avec par exemple  $c = 3$ . Ce résultat, appelé **conjecture de ionisation**, est le sujet du projet B.8. Ce résultat implique qu'on peut se restreindre au cas  $N < cMZ$ .

On a, en utilisant l'inégalité de Lieb–Thirring et de Lieb–Oxford,

$$\begin{aligned} F^{\text{qu}}(m, \Psi) &= \frac{1}{2} \text{Tr}(-\Delta \gamma_{\Psi}^{(1)}) + \int_{\mathbb{R}^3} V_m \rho_{\Psi} + \mathcal{I}(\Psi) + \sum_{1 \leq i < j \leq M} \frac{z_i z_j}{|R_i - R_j|} \\ &\geq c_{\text{LT}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho_{\Psi}^{5/3} + \int_{\mathbb{R}^3} V_m \rho_{\Psi} + D(\rho_{\Psi}, \rho_{\Psi}) - c_{\text{LO}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho_{\Psi}^{4/3} + \sum_{1 \leq i < j \leq M} \frac{z_i z_j}{|R_i - R_j|}. \end{aligned}$$

En coupant l'énergie cinétique en deux, on obtient

$$F^{\text{qu}}(m, \Psi) = \tilde{F}^{\text{TF}}(m, \rho_{\Psi}) + F^{(2)}(\rho_{\Psi})$$

avec

$$\begin{aligned} \tilde{F}^{\text{TF}}(m, \rho) &:= \frac{1}{2} c_{\text{LT}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3} + \int_{\mathbb{R}^3} V_m \rho + D(\rho_{\Psi}, \rho) + \sum_{1 \leq i < j \leq M} \frac{z_i z_j}{|R_i - R_j|} \\ F^{(2)}(\rho) &:= \frac{1}{2} c_{\text{LT}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3} - c_{\text{LO}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{4/3}. \end{aligned}$$

Le premier terme est l'énergie de Thomas–Fermi étudié à la section précédente, avec une fonction  $c_{\text{LT}}/2$  au lieu de  $c_{\text{TF}}$ . En raisonnant comme dans la section précédente, on obtient que

$$\inf \left\{ \tilde{F}^{\text{TF}}(m, \Psi), \quad m \in \mathcal{M}_{M,Z}, \quad \rho \in \mathcal{R} \right\} \geq \tilde{\mathcal{E}}_1^{\text{TF}} M Z^{7/3}, \quad \text{avec} \quad \tilde{\mathcal{E}}_1^{\text{TF}} < 0.$$

Pour le deuxième terme, on utilise le fait qu'il existe  $C > 0$  telle que la fonction  $f(x) := \frac{1}{2} c_{\text{LT}} x^{5/3} - c_{\text{LO}} x^{4/3} + Cx \geq 0$  pour tout  $x \geq 0$  (faire un dessin). De plus, comme pour  $\Psi \in \mathcal{W}_N$ , on a  $\rho_{\Psi} \in \mathcal{R}_N$ , on a

$$\inf_{\rho \in \mathcal{R}_N} F^{(2)}(\rho) = \inf_{\rho \in \mathcal{R}_N} \left\{ \int_{\mathbb{R}^3} f(\rho) - C \int_{\mathbb{R}^3} \rho \right\} \geq -CN \geq -CcMZ.$$

Comme  $Z > 1$ , on a  $Z < Z^{7/3}$ , on en déduit que

$$\inf \{ F^{\text{qu}}(m, \Psi), \quad m \in \mathcal{M}_{M,Z}, \quad \Psi \in \mathcal{W}_N \} \geq -cMZ^{7/3}.$$

# ANNEXE A

## OPÉRATEURS HILBERT-SCHMIDT ET À TRACE

Nous rappelons dans cet annexe quelques notions de bases pour les opérateurs Hilbert-Schmidt et les opérateurs à trace. Le lecteur qui veut approfondir ces notions pourra consulter [Sim05].

Dans la suite, on s'intéresse aux opérateurs agissant sur l'espace de Hilbert  $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^d)$ .

### A.1 Premières définitions

Un **opérateur borné** est une application linéaire  $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$  telle que

$$\exists C \geq 0, \quad \forall f \in \mathcal{H}, \quad \|Af\|_{\mathcal{H}} \leq C\|f\|_{\mathcal{H}}.$$

La plus petite constante  $C$  pour cette inégalité est la **norme d'opérateur** de  $A$ , notée

$$\|A\|_{\text{op}} := \inf_{f \in \mathcal{H} \setminus \{0\}} \frac{\|Af\|_{\mathcal{H}}}{\|f\|_{\mathcal{H}}} = \inf_{f \in \mathcal{H}, \|f\|=1} \|Af\|_{\mathcal{H}},$$

où on a utilisé la linéarité de  $A$  pour la dernière égalité. On note  $\mathcal{B}(\mathcal{H})$  l'ensemble des opérateurs bornés de  $\mathcal{H}$  dans  $\mathcal{H}$ . Un tel opérateur est toujours continu, dans le sens où si  $f_n \rightarrow f$  dans  $\mathcal{H}$ , alors  $Af_n \rightarrow Af$  dans  $\mathcal{H}$ . La norme d'opérateur vérifie

$$\forall A, B \in \mathcal{B}(\mathcal{H}), \quad \|AB\|_{\text{op}} \leq \|A\|_{\text{op}} \|B\|_{\text{op}}.$$

L'**adjoint** de  $A$ , noté  $A^*$  est l'opérateur de  $\mathcal{H}$  dans  $\mathcal{H}$  tel que

$$\forall f, g \in \mathcal{H}, \quad \langle f, Ag \rangle_{\mathcal{H}} = \langle A^*f, g \rangle_{\mathcal{H}}.$$

La notion d'adjoint dépend du produit scalaire de  $\mathcal{H}$ . On dit qu'un opérateur borné  $A$  est **symétrique** (ou **auto-adjoint**) si  $A^* = A$ . On note  $\mathcal{S}(\mathcal{H})$  l'ensemble des opérateurs bornés symétriques. Si  $A \in \mathcal{S}(\mathcal{H})$ , on a, pour tout  $f \in \mathcal{H}$ , (on rappelle que  $\langle x, y \rangle = \overline{\langle y, x \rangle}$ )

$$\langle f, Af \rangle = \overline{\langle Af, f \rangle} = \overline{\langle f, Af \rangle}.$$

On a donc  $\langle f, Af \rangle \in \mathbb{R}$ . Pour  $a$  et  $b$  des nombres réels, on note  $a \leq A$  (resp.  $A \leq b$ ) si

$$\forall f \in \mathcal{H}, \quad a\|f\|_{\mathcal{H}}^2 \leq \langle f, Af \rangle_{\mathcal{H}} \quad (\text{resp. } \langle f, Af \rangle_{\mathcal{H}} \leq b\|f\|_{\mathcal{H}}^2)$$

#### Exercice A.1

Montrer que si  $A \in \mathcal{S}(\mathbb{R})$  est positif ( $A \geq 0$ ) et  $B \in \mathcal{B}(\mathbb{R})$ , alors  $BAB^* \geq 0$ .

L'inégalité de Cauchy-Schwarz montre que  $-\|A\|_{\text{op}} \leq A \leq \|A\|_{\text{op}}$ , car

$$\forall f \in \mathcal{H}, \quad |\langle f, Af \rangle| \leq \|f\|_{\mathcal{H}} \cdot \|Af\|_{\mathcal{H}} \leq \|A\|_{\text{op}} \|f\|_{\mathcal{H}}^2.$$

Un opérateur  $A$  est **compact** si l'ensemble

$$AB(0, 1) := \{Ax, \quad x \in \mathcal{H}, \quad \|x\| < 1\}$$

est (relativement) compact dans  $\mathcal{H}$ . Autrement dit, si  $A$  est compact, et si  $(f_n)$  est une suite bornée, il existe une sous-suite  $\phi : \mathbb{N} \rightarrow \mathbb{N}$  et un élément  $g \in \mathcal{H}$  tel que  $Af_{\phi(n)} \rightarrow g$  dans  $\mathcal{H}$  (on retiendra qu'un opérateur compact transforme des suites bornées en des suites convergentes, à sous-suite près). Les opérateurs de rang fini sont compacts.

Le lemme de Riesz dit qu'on peut identifier  $\mathcal{H}$  avec son dual  $\mathcal{H}^*$ , avec l'identification suivante : si  $f \in \mathcal{H}$ , on a  $M_f \in \mathcal{H}^*$ , où  $M_f : g \mapsto \langle f, g \rangle_{\mathcal{H}}$ . Avec les **notations de Dirac**, on note  $|f\rangle = f \in \mathcal{H}$  (ket) et  $\langle f| := M_f \in \mathcal{H}^*$  (bra). On a, par définition,  $\langle f|g\rangle = \langle f, g \rangle_{\mathcal{H}}$ , ce qui rend cette notation particulièrement pratique.

Si  $\phi \in \mathcal{H}$  est de norme 1, la **projection orthogonale** sur  $\text{Vect}\{\phi\}$  est  $|\phi\rangle\langle\phi|$ . En effet, on a

$$(|\phi\rangle\langle\phi|)^2 = |\phi\rangle \underbrace{\langle\phi, \phi\rangle_{\mathcal{H}}}_{=1} \langle\phi| = |\phi\rangle\langle\phi|,$$

donc  $|\phi\rangle\langle\phi|$  est projecteur. De plus, pour tout  $f \in \mathcal{H}$ ,  $|\phi\rangle\langle\phi|f = \langle\phi, f\rangle_{\mathcal{H}}\phi \in \text{Vect}\{\phi\}$ , donc son image est  $\text{Vect}\{\phi\}$ , et si  $\langle\phi, f\rangle = 0$ , on a  $|\phi\rangle\langle\phi|f = 0$ , donc cette projection est orthogonale.

On rappelle le théorème spectral.

**Théorème A.2 : Théorème spectral pour les opérateurs compacts symétriques**

Si  $A \in \mathcal{S}(\mathcal{H})$  est un opérateur compact et symétrique, alors il existe une suite  $(\lambda_n)_{n \in \mathbb{N}^*} \in \mathbb{R}$  qui converge vers 0 et une base orthonormale  $\{\phi_1, \phi_2, \dots\}$  de  $\mathcal{H}$  telles que

$$A = \sum_{j=1}^{\infty} \lambda_j |\phi_j\rangle\langle\phi_j|, \quad \text{dans le sens} \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \left\| A - \sum_{j=1}^N \lambda_j |\phi_j\rangle\langle\phi_j| \right\|_{\text{op}} = 0.$$

Les valeurs  $\lambda_j$  sont les **valeurs propres** de  $A$ , et les  $\phi_j$  sont les **vecteurs propres** associés.

Si  $\mathcal{H} = \mathbb{C}^N$  est un espace de dimension finie,  $\mathcal{S}(\mathcal{H})$  s'identifie comme l'ensemble des matrices hermitiennes, et on retrouve le théorème spectral *classique*. Une façon de lire le théorème spectral est la suivante : un opérateur compact symétrique  $A$  est une somme pondérée (par  $\lambda_j$ ) de projections orthogonales de rang 1 (les projections  $|\phi_j\rangle\langle\phi_j|$ ).

Un opérateur  $A$  compact symétrique est positif ( $A \geq 0$ ) ssi toutes ses valeurs propres sont positives  $\lambda_j \geq 0$ .

## A.2 Opérateurs symétriques à trace

Dans cet annexe, on ne parlera que des opérateurs à trace *symétriques*. Le cas général peut se trouver dans [Sim05].

On dit qu'un opérateur symétrique  $A \in \mathcal{S}(\mathcal{H})$  est **à trace** s'il est compact, et si la série de ses valeurs propres est (absolument) convergente, c'est à dire

$$\sum_{j=1}^{\infty} |\lambda_j| < \infty.$$

On note  $\mathfrak{S}_{1,\text{sym}}$  l'ensemble de ces opérateurs. Pour  $A \in \mathfrak{S}_{1,\text{sym}}$ , on pose,

$$\|A\|_{\mathfrak{S}_1} := \sum_{j=1}^{\infty} |\lambda_j|, \quad \text{et} \quad \text{Tr}(A) := \sum_{j=1}^{\infty} \lambda_j.$$

En particulier, si  $A \in \mathcal{S}(\mathcal{H})$  est un opérateur positif, on a  $\lambda_j \geq 0$  pour tout  $j$ , et donc  $\text{Tr}(A) = \|A\|_{\mathfrak{S}_1}$ . On admettra que la trace est cyclique : si  $AB$  et  $BA$  sont deux opérateurs à trace, alors  $\text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA)$ . En particulier,

$$\text{Tr}(|\phi_j\rangle\langle\phi_j|) = \text{Tr}(\langle\phi_j, \phi_j\rangle) = \langle\phi_j, \phi_j\rangle_{\mathcal{H}} = 1.$$

On s'intéresse maintenant au cas particulier où  $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^d)$ . Le **noyau** de  $A \in \mathfrak{S}_{1,\text{sym}}$  est la fonction

$$a(x, y) := \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n \phi_n(x) \overline{\phi_n(y)}, \quad \text{dans le sens} \quad Af = \int_{\mathbb{R}^d} a(\cdot, y) f(y) dy.$$

En effet, on a, formellement du moins,

$$\int_{\mathbb{R}^d} a(x, y) f(y) dy = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n \phi_n(x) \underbrace{\int_{\mathbb{R}^d} \overline{\phi_n(y)} f(y) dy}_{=\langle\phi_n, f\rangle} = \left( \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| \right) f = Af.$$

La fonction  $a$  peut-être vue comme une fonction de  $L^2(\mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d)$ , car

$$\|a\|_{L^2(\mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d)} = \left\| \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n \phi_n(x) \overline{\phi_n(y)} \right\|_{L^2(\mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d)} \leq \sum_{n=1}^{\infty} |\lambda_n| \cdot \|\phi_n(x) \overline{\phi_n(y)}\|_{L^2(\mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d)} = \sum_{n=1}^{\infty} |\lambda_n|.$$

On appelle **densité** de  $A$  la fonction

$$\rho_A(x) := \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n |\phi_n|^2(x) = a(x, x),$$

où l'égalité fait sens dans  $L^1(\mathbb{R}^d)$ . Comme les fonctions  $\phi_n$  sont normées, on a

$$\text{Tr}(A) = \int_{\mathbb{R}^d} \rho_A(x) dx = \int_{\mathbb{R}^d} a(x, x) dx.$$

La densité satisfait la propriété suivante (c'est en fait la définition de la densité dans le cas général). Pour tout  $V \in L^\infty(\mathbb{R}^d)$ , on note, avec un abus de notations,  $V$  l'opérateur de multiplication de  $L^2(\mathbb{R}^d)$  dans  $L^2(\mathbb{R}^d)$ , défini par  $f \mapsto Vf$ . Alors, pour tout  $V \in L^\infty(\mathbb{R}^d)$ ,

$$\text{Tr}(AV) = \int_{\mathbb{R}^d} \rho_A(x) V(x) dx.$$

En effet, on a formellement, en utilisant la linéarité et la cyclicité de la trace,

$$\text{Tr}(AV) = \sum_{j=1}^{\infty} \lambda_j \text{Tr}(|\phi_j\rangle\langle\phi_j|V) = \sum_{j=1}^{\infty} \lambda_j \text{Tr}(\langle\phi_j|V\phi_j\rangle) = \sum_{j=1}^{\infty} \lambda_j \int_{\mathbb{R}^d} V |\phi_j|^2 = \int_{\mathbb{R}^d} \rho_A V.$$

**Lemma A.3.** *Soit  $A \in \mathcal{S}(\mathcal{H})$  un opérateur compact symétrique. Alors  $A$  est à trace ssi  $\int_{\mathbb{R}^d} \rho_A < \infty$ .*

Cela vient de l'égalité  $\int_{\mathbb{R}^d} \rho_A = \text{Tr}(A) = \|A\|_{\mathfrak{S}_{1,\text{sym}}}$ .

### A.3 Opérateurs de Hilbert-Schmidt

On dit qu'un opérateur  $A : L^2(\mathbb{R}^d) \rightarrow L^2(\mathbb{R}^d)$  est **Hilbert-Schmidt** s'il existe une fonction  $a = a(x, y) \in L^2(\mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d)$ , appelée **noyau** de  $A$ , telle que

$$\forall f \in L^2(\mathbb{R}^d), \quad Af = \int_{\mathbb{R}^d} a(\cdot, y)f(y)dy, \quad \text{dans } L^2(\mathbb{R}^d).$$

On note  $\mathfrak{S}_2 := \mathfrak{S}_2(L^2(\mathbb{R}^d))$  l'ensemble des opérateurs Hilbert-Schmidt, et  $\mathfrak{S}_{2,\text{sym}}$  le sous ensemble des opérateurs Hilbert-Schmidt symétriques. Pour  $A \in \mathfrak{S}_2$ , on note

$$\|A\|_{\mathfrak{S}_2} := \|a\|_{L^2(\mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d)} = \left( \iint_{\mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d} |a|^2(x, y) dx dy \right)^{1/2}.$$

**Lemma A.4.** *Un opérateur  $A$  borné symétrique est Hilbert-Schmidt ssi  $\sum_{j=1}^{\infty} |\lambda_j|^2$ , ssi  $A^*A$  est à trace. Dans ce cas, on a*

$$\|A\|_{\mathfrak{S}_2}^2 = \sum_{j=1}^{\infty} |\lambda_j|^2 = \text{Tr}(A^*A).$$

C'est l'extension en dimension infinie de la norme de Frobenius. On rappelle que si  $M = (m_{ij})$  est une matrice symétrique, alors

$$\|M\|_F := \sum_{ij} |m_{ij}|^2 = \sum_n |\lambda_n|^2 = \text{Tr}(M^*M).$$

*Démonstration.* Sois  $B = A^*A = A^2$ . La décomposition spectrale de  $A$  montre que

$$B = \sum_{n=1}^{\infty} |\lambda_j|^2 |\phi_j\rangle\langle\phi_j|,$$

et le noyau de  $B$  est

$$b(x, y) = \int_{\mathbb{R}^d} \bar{a}(x, z)a(y, z)dz.$$

On a donc

$$\text{Tr}(B) = \sum_{n=1}^{\infty} |\lambda_j|^2 = \int_{\mathbb{R}^d} \rho_B(x)dx = \iint_{\mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d} |a(x, y)|^2 dx dy = \|A\|_{\mathfrak{S}_2}^2.$$

□

On conclut avec un Lemme très utile en pratique. On rappelle que  $\mathcal{F} : L^2(\mathbb{R}^d) \rightarrow L^2(\mathbb{R}^d)$  est la transformée de Fourier. Pour une fonction  $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ , on note  $f(-i\nabla)$  l'opérateur  $\mathcal{F}^*f\mathcal{F}$ . Autrement dit, on a, lorsque cela fait sens,

$$\forall \phi \in L^2(\mathbb{R}^d), \quad \mathcal{F}[f(-i\nabla)\phi](k) = f(k)\widehat{\phi}(k).$$

#### Théorème A.5

Soit  $f, g \in L^2(\mathbb{R}^d)$ . L'opérateur  $A_{f,g} := f(x)g(-i\nabla)$  est Hilbert-Schmidt, et

$$\|f(x)g(-i\nabla)\|_{\mathfrak{S}_2} = \frac{1}{(2\pi)^{d/2}} \|f\|_{L^2} \|g\|_{L^2}.$$

Soit  $f \in L^2(\mathbb{R}^d)$  et  $h \in L^1(\mathbb{R}^d, \mathbb{R}^+)$ . L'opérateur  $B_{f,h} := f(x)h(-i\nabla)\bar{f}(x)$  est dans  $\mathfrak{S}_{1,\text{sym}}$ , et

$$\|B_{f,h}\|_{\mathfrak{S}_1} = \text{Tr}(B_{f,h}) = \frac{1}{(2\pi)^d} \|f\|_{L^2}^2 \|h\|_{L^1}.$$

*Démonstration.* On remarque que le noyau de  $A_{f,g}$  est

$$a(x, y) = f(x) \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathbb{R}^d} g(k) e^{ik \cdot (y-x)} dk = \frac{1}{(2\pi)^{d/2}} f(x) \widehat{g}(x-y).$$

Cela donne

$$\iint_{\mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d} |a(x, y)|^2 dx dy = \frac{1}{(2\pi)^d} \iint_{\mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d} |f|^2(x) |g|^2(x-y) dx dy = \frac{1}{(2\pi)^d} \|f\|_{L^2}^2 \|\widehat{g}\|_{L^2}^2 = \frac{1}{(2\pi)^d} \|f\|_{L^2}^2 \|g\|_{L^2}^2,$$

où on a utilisé Parseval pour la dernière identité.

Pour l'opérateur  $B_{f,h}$ , on remarque que comme  $h \geq 0$ , l'opérateur  $B_{f,h}$  est positif. Donc, s'il est à trace, on a  $\|B\|_{\mathfrak{S}_1} = \text{Tr}(B)$ . Le noyau de  $B$  est

$$B_{f,h}(x, y) = f(x) \left( \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathbb{R}^d} h(k) e^{ik \cdot (y-x)} dk \right) \bar{f}(y) = \frac{1}{(2\pi)^{d/2}} f(x) \widehat{h}(x-y) \bar{f}(y).$$

On a donc

$$\text{Tr}(B) = \int_{\mathbb{R}^d} B_{f,h}(x, x) dx = \frac{1}{(2\pi)^{d/2}} \left( \int_{\mathbb{R}^d} |f|^2(x) dx \right) \widehat{h}(0) = \frac{1}{(2\pi)^d} \|f\|_{L^2}^2 \int_{\mathbb{R}^d} h(x) dx = \frac{1}{(2\pi)^d} \|f\|_{L^2}^2 \|h\|_{L^1},$$

où on a re-utilisé le fait que  $h \geq 0$  dans la dernière égalité.  $\square$

## B.1 Représentabilité de la densité

On pose

$$\mathcal{R}_N := \{\rho_\Psi, \Psi \in \mathcal{W}_N, \|\nabla\Psi\|_{H^1} < \infty\}$$

l'ensemble des densités admissibles, c'est à dire venant d'une fonction d'onde fermionique, d'énergie cinétique finie. Le but de ce projet est de montrer que, en dimension 3 par exemple,

$$\mathcal{R}_N = \left\{ \rho \in L^1(\mathbb{R}^3) \cap L^3(\mathbb{R}^3), \rho \geq 0, \sqrt{\rho} \in H^1(\mathbb{R}^d) \right\}.$$

Ce théorème a été montré par Lieb [Lie83] (suivant des travaux de Gilbert et Harriman). Dans ce projet, on montrera plutôt la démonstration «amusante» venant du théorème d'Hobby-Rice, en suivant

- La preuve de Pinkus [Pin76] pour le théorème d'Hobby-Rice,
- Sa relaxation par Lazarev-Lieb [LL13],
- Son application pour l'ensemble  $\mathcal{R}_N$  dans [LS13].

## B.2 Algorithmes pour Hartree–Fock

Ce projet se base sur trois articles :

Dans [LS77a], Lieb et Simon montrent que le problème de minimisation définissant Hartree–Fock sur l'enveloppe convexe  $\mathcal{P}_N$  admet des minimiseurs.

Dans [Bac+94], Bach, Lieb, Loss et Solovej démontrent que ces minimiseurs de Hartree–Fock appartiennent en fait à l'espace des projecteurs  $\mathcal{P}_N^{\text{Slater}}$ .

Cette propriété est utilisée dans [Can00] pour en déduire un algorithme efficace (*Optimal Damping Algorithm*) pour calculer un minimiseur de Hartree–Fock.

## B.3 Re-arrangement, inégalité de Riesz et applications

Le but de ce projet est d'introduire la théorie de base du réarrangement symétrique. Un bon livre de référence est [LL01, Chapitre 3]. En particulier, il faudra démontrer le théorème de Riesz (Lemme 3.6) en une dimension, et si possible le théorème en dimensions quelconque (Théorème 3.7).

En application, il faudra démontrer le Lemme 7.17, qui stipule que  $\|\nabla u^*\|_{L^2} \leq \|\nabla u\|_{L^2}$ . Pour cela, il faudra introduire le noyau de la chaleur...

## B.4 Inégalité de Lieb-Oxford

Le but de ce projet est de démontrer l'inégalité de Lieb-Oxford avec une autre méthode, plus physique (sans passer par la formule de Fefferman-de la Llave). La preuve dans ce cours donne la constante  $C = 8.52$ .

La référence principale de ce projet est l'article de Benguria, Bley, Loss [BBL11], qui donne la constante  $C = 1.68$ ).

On pourra cependant regarder les travaux antérieurs [LO81] (preuve de Lieb-Oxford, avec  $C = 1.68$ ), [CH99] (avec  $C = 1.64$ ). Une autre bonne référence qui résume ces travaux est [LL15].

## B.5 Stabilité de la matière relativiste

Dans ce projet, on montre la stabilité de la matière *relativiste*. Dans le modèle relativiste considéré, l'opérateur  $-\Delta$  est remplacé par l'opérateur non local  $\sqrt{-\Delta}$ .

Le projet s'appuiera essentiellement sur le chapitre 8 du livre [LS10], suivant [LLS96].

Le projet est assez long, et il faudra *trier* quoi raconter... une autre option serait de parler de la stabilité d'une molécule ayant 2 atomes, suivant [DL83].

## B.6 Stabilité gravitationnelle des étoiles (projet en binôme)

Dans ce projet, on s'intéresse à la stabilité de l'énergie lorsqu'on remplace les forces électrostatiques (répulsives) par des forces gravitationnelles (attractives). Ce modèle est utilisé pour comprendre la taille des étoiles (naines blanches) par exemple.

On pourra regarder l'article de Lieb-Thirring [LT84] ou bien Lieb-Yau [LY87] (que la partie fermionique). Les deux articles étant très intéressants et assez similaires, ce projet peut se faire en binôme.

On pourra aussi regarder le Chapitre 13 de [LS10].

## B.7 Champs magnétique auto-généré

Dans ce projet, on s'intéresse à l'effet d'un champ magnétique *auto-généré* sur un modèle de type Hartree. Le but est de montrer que si la constante de la lumière est trop petite, ou que les atomes sont trop lourds, les atomes sont instables : un champ électro-magnétique (champ photonique) peut se créer pour rendre les énergies arbitrairement petites.

On pourra regarder la présentation dans [GL19] (seulement la partie non-périodique), suivant les articles de référence [FLL86; LL86; LY86]. Voir aussi le chapitre 9 dans [LS10].

## B.8 La ionisation des atomes

Le but de ce projet est de montrer qu'un atome de charge  $Z$  ne peut pas accueillir plus de  $N_c$  électrons. Le premier article, assez simple est [Lie84] (avec  $N_c \leq 2Z + 1$ ). Ce résultat a été raffiné par Nam dans [Nam12] (avec  $N_c \leq 1.22Z + 3Z^{1/3}$ ).

On rappelle que dans le cas de Thomas-Fermi, un atome de charge  $Z$  ne peut pas accueillir plus de  $Z$  électrons. Si le temps le permet, on pourra regarder ce qui passe dans le modèle de Thomas-Fermi-von Weizsäcker [BL91].

## B.9 Concentration compacité

Dans ce projet, on s'intéresse au principe de la concentration-compacité de Lions pour montrer l'existence de minimiseurs dans des problèmes non-linéaires.

On pourra lire le premier article de Lions [Lio84]. Il existe sur le net plusieurs résumés très bien écrits, par exemple [les notes de Lewin](#).

## B.10 Modèles périodiques

Dans des problèmes de matière condensée, on s'intéresse à des systèmes infinis où les atomes sont placés sur un réseau *périodique*. Il n'existe pas d'équivalent infini des fonctions d'ondes (il faudrait prendre  $N = \infty$ ), mais on peut proposer des équivalents infinis périodiques pour des modèles de type Hartree-Fock (en prenant  $\gamma$  des opérateurs de rang infini).

Ce projet s'appuie sur l'article [GL16], suivant [CDL08] (seulement la partie sans défaut).

## B.11 Condensats de Bose-Einstein

Dans ce projet, on s'intéresse aux modèles non-linéaires qui apparaissent lorsqu'on étudie des systèmes **bosoniques** (où la fonctions d'ondes est symétrique). On pourra par exemple regarder la review [Lew15], qui étudie le cas des systèmes bosoniques lorsque le nombre  $N$  de particules tend vers  $\infty$ .

## B.12 Feynman-Kac et Cristallisation de Wigner

Le but de ce projet est d'introduire la notion d'intégrale de chemins, ou formule de Feynman-Kac, et d'utiliser ce résultat pour démontrer la cristallisation de Wigner quantique en 1d.

On pourra se reporter à [Sim79] pour une introduction à la formule de Feynman-Kac, et à [JJ14] pour la cristallisation de Wigner quantique (voir aussi [Kun74] pour le cas classique).

- [Bac+94] V. BACH, E. H. LIEB, M. LOSS et J. P. SOLOVEJ. « There are no unfilled shells in unrestricted Hartree-Fock theory ». In : *Physical Review Letters* 72.19 (1994), p. 2981-2983.
- [BBL11] R. D. BENGURIA, G. A. BLEY et M. LOSS. « A new estimate on the indirect Coulomb energy ». In : *International Journal of Quantum Chemistry* 112.6 (2011), p. 1579-1584.
- [BL91] R. BENGURIAT et E. H. LIEB. « The most negative ion in the Thomas-Fermi-von Weizsäcker theory of atoms and molecules ». In : *The Stability of Matter : From Atoms to Stars*. Springer Berlin Heidelberg, 1991, p. 305-319.
- [Can00] E. CANCÈS. « SCF algorithms for HF electronic calculations ». In : *Lecture Notes in Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg, 2000, p. 17-43.
- [CDL08] É. CANCÈS, A. DELEURENCE et M. LEWIN. « A New Approach to the Modeling of Local Defects in Crystals : The Reduced Hartree-Fock Case ». In : *Communications in Mathematical Physics* 281.1 (2008), p. 129-177.
- [CH99] G. K.-L. CHAN et N. C. HANDY. « Optimized Lieb-Oxford bound for the exchange-correlation energy ». In : *Physical Review A* 59.4 (1999), p. 3075-3077.
- [Dir29] P. DIRAC. « Quantum Mechanics of Many-Electron Systems ». In : *Proc. R. Soc. Lond. A* 123.792 (1929), p. 714-733.
- [DL83] I. DAUBECHIES et E. H. LIEB. « One-electron relativistic molecules with Coulomb interaction ». In : *Communications in Mathematical Physics* 90.4 (1983), p. 497-510.
- [FLL86] J. FRÖHLICH, E. H. LIEB et M. LOSS. « Stability of coulomb systems with magnetic fields ». In : *Communications in Mathematical Physics* 104.2 (1986), p. 251-270.
- [Foc30] V. FOCK. « Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems ». In : *Zeitschrift für Physik* 61.1-2 (1930), p. 126-148.
- [GL16] D. GONTIER et S. LAHBABI. « Convergence rates of supercell calculations in the reduced Hartree-Fock model ». In : *ESAIM : Mathematical Modelling and Numerical Analysis* 50.5 (2016), p. 1403-1424.
- [GL19] D. GONTIER et S. LAHBABI. « The reduced Hartree-Fock model with self-generated magnetic fields ». In : *Journal of Mathematical Physics* 60.8 (2019), p. 081902.
- [HH35] D. HARTREE et W. HARTREE. « Self-consistent field, with exchange, for beryllium ». In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences* 150.869 (1935), p. 9-33.
- [JJ14] S. JANSEN et P. JUNG. « Wigner Crystallization in the Quantum 1D Jellium at All Densities ». In : *Communications in Mathematical Physics* 331.3 (2014), p. 1133-1154.

- [Kun74] H KUNZ. « The one-dimensional classical electron gas ». In : *Annals of Physics* 85.2 (1974), p. 303-335.
- [Lew15] M. LEWIN. « Mean-field limit of Bose systems : rigorous results ». In : *arXiv preprint arXiv:1510.04407* (2015).
- [Lie05] E. H. LIEB. *The Stability of Matter : From Atoms to Stars*. Sous la dir. de W. THIRRING. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [Lie79] E. H. LIEB. « A lower bound for Coulomb energies ». In : *Physics Letters A* 70.5-6 (1979), p. 444-446.
- [Lie81] E. H. LIEB. « Thomas-fermi and related theories of atoms and molecules ». In : *Reviews of Modern Physics* 53.4 (1981), p. 603-641.
- [Lie83] E. H. LIEB. « Density functionals for coulomb systems ». In : *International Journal of Quantum Chemistry* 24.3 (1983), p. 243-277.
- [Lie84] E. H. LIEB. « Bound on the maximum negative ionization of atoms and molecules ». In : *Physical Review A* 29.6 (1984), p. 3018-3028.
- [Lie97] E. H. LIEB. « Thomas-fermi and related theories of atoms and molecules ». In : *The Stability of Matter : From Atoms to Stars*. Springer Berlin Heidelberg, 1997, p. 259-297.
- [Lio84] P. LIONS. « The concentration-compactness principle in the Calculus of Variations. The locally compact case, part 1. » In : *Annales de l'Institut Henri Poincaré C, Analyse non linéaire* 1.2 (1984), p. 109-145.
- [LL01] E. LIEB et M. LOSS. *Analysis, second edition*. American Mathematical Society, 2001.
- [LL13] O. LAZAREV et E. H. LIEB. « A smooth, complex generalization of the Hobby-Rice theorem ». In : *Indiana University Mathematics Journal* (2013), p. 1133-1141.
- [LL15] M. LEWIN et E. H. LIEB. « Improved Lieb-Oxford exchange-correlation inequality with a gradient correction ». In : *Physical Review A* 91.2 (2015).
- [LL86] E. H. LIEB et M. LOSS. « Stability of Coulomb systems with magnetic fields ». In : *Communications in Mathematical Physics* 104.2 (1986), p. 271-282.
- [LLS96] E. H. LIEB, M. LOSS et H. SIEDENTOP. « Stability of Relativistic Matter via Thomas-Fermi Theory ». In : *The Stability of Matter : From Atoms to Stars*. Springer-Verlag, 1996, p. 523-533.
- [LO81] E. H. LIEB et S. OXFORD. « Improved lower bound on the indirect Coulomb energy ». In : *International Journal of Quantum Chemistry* 19.3 (1981), p. 427-439.
- [LS10] E. H. LIEB et R. SEIRINGER. *The stability of matter in quantum mechanics*. Cambridge University Press, 2010.
- [LS13] E. H. LIEB et R. SCHRADER. « Current densities in density-functional theory ». In : *Physical Review A* 88.3 (2013).
- [LS77a] E. H. LIEB et B. SIMON. « The Hartree-Fock theory for Coulomb systems ». In : *Communications in Mathematical Physics* 53.3 (1977), p. 185-194.
- [LS77b] E. H. LIEB et B. SIMON. « The Thomas-Fermi theory of atoms, molecules and solids ». In : *Advances in Mathematics* 23.1 (1977), p. 22-116.
- [LT75] E. H. LIEB et W. E. THIRRING. « Bound on kinetic energy of fermions which proves stability of matter ». In : *Phys. Rev. Lett.* 35 (1975), p. 687-689.
- [LT76] E. H. LIEB et W. E. THIRRING. « Inequalities for the moments of the eigenvalues of the Schrödinger hamiltonian and their relation to Sobolev inequalities ». In : *Studies in Mathematical Physics*. Princeton University Press, 1976, p. 269-303.

- [LT84] E. H. LIEB et W. E. THIRRING. « Gravitational collapse in quantum mechanics with relativistic kinetic energy ». In : *Annals of Physics* 155.2 (1984), p. 494-512.
- [LY86] M. LOSS et H.-T. YAU. « Stability of coulomb systems with magnetic fields ». In : *Communications in Mathematical Physics* 104.2 (1986), p. 283-290.
- [LY87] E. H. LIEB et H.-T. YAU. « The Chandrasekhar theory of stellar collapse as the limit of quantum mechanics ». In : *Communications in Mathematical Physics* 112.1 (1987), p. 147-174.
- [Nam12] P. T. NAM. « New Bounds on the Maximum Ionization of Atoms ». In : *Communications in Mathematical Physics* 312.2 (2012), p. 427-445.
- [Pin76] A. PINKUS. « A simple proof of the Hobby-Rice theorem ». In : *Proceedings of the American Mathematical Society* 60.1 (1976), p. 82-82.
- [Rum10] M. RUMIN. « Spectral density and Sobolev inequalities for pure and mixed states ». In : *Geom. Funct. Anal.* 20.3 (2010), p. 817-844. ISSN : 1016-443X.
- [Sim05] B. SIMON. *Trace ideals and their applications*. 120. American Mathematical Soc., 2005.
- [Sim79] B. SIMON. *Functional integration and quantum physics*. T. 86. American Mathematical Soc., 1979.
- [Sla51] J. SLATER. « A Simplification of the Hartree-Fock method ». In : *Phys. Rev.* 81 (3 1951), p. 385-390.
- [SV09] N. SCHUCH et F. VERSTRAETE. « Computational complexity of interacting electrons and fundamental limitations of density functional theory ». In : *Nature Physics* 5.10 (2009), p. 732-735.