

FRANCK DAUMER

Équations de Hartree-Fock dans l'approximation des liaisons fortes

Journées Équations aux dérivées partielles (1991), p. 1-5

http://www.numdam.org/item?id=JEDP_1991____A5_0

© Journées Équations aux dérivées partielles, 1991, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Journées Équations aux dérivées partielles » (<http://www.math.sciences.univ-nantes.fr/edpa/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

**EQUATIONS DE HARTREE-FOCK
DANS L'APPROXIMATION DES LIAISONS FORTES**

par

Franck DAUMER

Université de Nantes

§I. Introduction

L'objet de cet exposé est d'étudier les niveaux d'énergie stables de certaines molécules en ionisation. Des problèmes assez voisins concernant certains cristaux en ionisation ont déjà été traités par C. Albanèse (cf. [Al]). Nous nous inspirons ici des techniques de B. Helffer et J. Sjöstrand concernant l'analyse spectrale des opérateurs de Schrödinger (cf. [He], [He,Sj]₁, [He,Sj]₂ et [He,Sj]₃). L'hamiltonien du système est supposé a priori de la forme :

$$(I.1) \quad H = \sum_{1 \leq i \leq N} (-\Delta_i + V(x_i)) + \sum_{i < j} W(x_i - x_j)$$

où N est le nombre d'électrons libres, Δ_i est le laplacien par rapport à la variable $x_i \in \mathbb{R}^3$, V et $W \in L^\infty(\mathbb{R}^3)$ sont respectivement les potentiels d'interaction d'un électron avec l'ensemble des noyaux et d'un électron avec un autre électron. Dans le cas $W = 0$, l'étude spectrale de H se déduit de celle de $-\Delta_i + V(x_i)$ qui a été traitée dans [Da]₁ sous des hypothèses de régularité et de décroissance à l'infini sur les potentiels. Cependant, dans le cas $W \geq 0$ ou bien dans le cas où les opérateurs de Schrödinger correspondant à chaque noyau isolé ne résonnent pas, ces mêmes techniques permettent d'obtenir des résultats semblables (au moins dans le cas où le nombre d'électrons est inférieur au nombre de noyaux).

Nous choisissons d'adopter l'approximation de Hartree-Fock. Pour cela, on suppose de plus que

$$(I.2) \quad W(-x) = W(x)$$

H opère alors sur l'espace des fermions (cas des électrons) défini par :

$$\mathcal{F} = \{u \in L^2(\mathbb{R}^{3N}), u(x_{\sigma(1)}, \dots, x_{\sigma(N)}) = (-1)^{|\sigma|} u(x_1, \dots, x_N), \forall \sigma \in \mathcal{S}_N\}$$

et H défini ainsi un opérateur autoadjoint non borné sur \mathcal{F} de domaine

$\mathcal{F}^2 = \mathcal{F} \cap H^2(\mathbb{R}^{3N})$. Les valeurs propres de cet opérateur sont alors données par les extréma faibles (condition d'ordre 1) de la fonction d'énergie

$$(I.3) \quad \mathcal{E}(u) = \langle Hu, u \rangle$$

quand u décrit \mathcal{F}^2 et est soumise à la condition de normalisation

$$(I.4) \quad \|u\| = 1 \text{ dans } L^2(\mathbb{R}^{3N}).$$

L'approximation de Hartree-Fock consiste alors à minimiser l'énergie \mathcal{E} sur le sous-espace \mathcal{F}_{H-F}^2 de \mathcal{F}^2 des fonctions u s'écrivant sous forme d'un déterminant de Slater :

$$(I.5) \quad u = (N!)^{-1/2} u_1 \wedge \dots \wedge u_N, \quad u_i \in H^2(\mathbb{R}^3), \quad \langle u_i, u_j \rangle = \delta_{i,j}$$

Ces conditions d'orthogonalité assurent que u vérifie (4). Si $u \in \mathcal{F}_{H-F}^2$, l'énergie s'écrit alors

$$(I.6) \quad \mathcal{E}(u) = \int_{\mathbb{R}^3} \tau(x) dx + \int_{\mathbb{R}^3} V(x) \rho(x) dx + \frac{1}{2} \iint_{\mathbb{R}^6} \rho(x) W(x-y) \rho(y) dx dy \\ - \frac{1}{2} \iint_{\mathbb{R}^6} \rho(x,y) W(x-y) dx dy$$

où $\tau(x) = \sum_1^N |\nabla u_i(x)|^2$ représente la densité d'énergie cinétique, $\rho(x) = \sum_1^N |u_i(x)|^2$

représente la densité et $\rho(x, y) = \sum_1^N u_i(x) u_i(y)$ représente la matrice de densité. On

en déduit que si $u \in \mathcal{F}_{H-F}^2$ est un extréma faible de $\mathcal{E}/\mathcal{F}_{H-F}^2$, il existe une matrice symétrique $(e_{i,j})_{1 \leq i,j \leq N}$ de multiplicateurs de Lagrange telle que :

$$(I.7) \quad (-\Delta + V + \rho * W - K)u_i = \sum_1^N e_{i,j} u_j$$

où K est l'opérateur intégral (de classe Hilbert-Schmidt) de noyau $W(x-y) \rho(x, y) \in L^2(\mathbb{R}^6)$. Et en diagonalisant la matrice $(e_{i,j})$ dans une base orthonormée de \mathbb{R}^N (ce qui laisse $u(x)$, $\tau(x)$, $\rho(x)$ et $\rho(x, y)$ invariants) on obtient alors (avec des nouvelles fonctions u_i) les conditions du premier ordre suivantes :

$$(I.8) \quad (-\Delta + V + \rho * W - K)u_i = e_i u_i, \quad \langle u_i, u_j \rangle = \delta_{i,j}$$

Ce sont les équations de Hartree-Fock. Dans le cas où les "valeurs propres" e_i sont toutes distinctes, l'orthogonalité des fonctions d'onde u_i est automatique.

Remarque. L'écriture sous forme d'un déterminant de Slater n'est pas unique. Le

passage d'une écriture à l'autre se fait par l'intermédiaire d'une matrice unitaire :

$$(N!)^{-1/2} u_1 \wedge \dots \wedge u_N = (N!)^{-1/2} v_1 \wedge \dots \wedge v_N$$

avec

$$\begin{pmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_N \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} u_1 \\ \vdots \\ u_N \end{pmatrix} \quad M \in \mathcal{SO}(N), \langle u_i, u_j \rangle = \delta_{i,j}$$

Les nouvelles fonctions v_i sont orthonormées et l'expression des densités $\tau(x), \rho(x)$ et $\rho(x,y)$ en fonction des v_i est inchangée.

§2 Résolution des équations de Hartree-Fock.

On suppose que les noyaux sont placés en $a_1, \dots, a_M \in \mathbb{R}^3$ et on note V_j ($1 \leq j \leq M$) les potentiels d'interaction de ces noyaux avec un électron. On a alors

$$(II.1) \quad V(x) = \sum_1^M V_k(x - a_k)$$

On suppose de plus que $N \leq M$ et que

$$(II.2) \quad |V_k(x)| + |W(x)| \leq C \langle x \rangle^{-\sigma} \quad \forall x \in \mathbb{R}^3, \text{ avec } \sigma > 0$$

Et on se propose de produire des solutions de (I.8) dans l'approximation des liaisons fortes; c'est à dire pour $R = \frac{1}{2} \text{Min} \{|a_k - a_\ell|, k \neq \ell\}$ assez grand.

Soient $u_j^0 \in H^2(\mathbb{R}^3)$ ($1 \leq j \leq N$) des fonctions propres normalisées de $-\Delta + V_{k_j}$ associées à des valeurs propres $e_j^0 < 0$ simples et deux à deux distinctes, ($j \mapsto k_j$ étant une injection de $\{1, \dots, N\}$ dans $\{1, \dots, M\}$). On se place dans le cas "générique" suivant :

$$(II.3) \quad e_i^0 \notin \text{Sp}(-\Delta + V_k), \quad \forall k \notin \{k_j, 1 \leq j \leq M\}$$

$$(II.4) \quad e_i^0 \notin \text{Sp}(-\Delta + V_{k_j} + W * u_j^0 - K(u_j^0)), \quad \forall 1 \leq j \leq N, j \neq i$$

où $K(u_j^0)$ désigne l'opérateur intégral (de classe Hilbert-Schmidt) de noyau $W(x-y)u_j^0(x)u_j^0(y)$. On a alors le

Théorème II.1

1° Pour tout $\varepsilon > 0$ assez petit, il existe $R_\varepsilon > 0$ tel que pour tout $R \geq R_\varepsilon$, le système (I.8) admette une solution unique $(u_i)_{1 \leq i \leq N} \in H^2(\mathbb{R}^3)^N$ telle que

$$(II.5) \quad |e_i - e_i^0| \leq \varepsilon \text{ et } \|u_i - u_i^0(\cdot - a_{k_j})\|_0 \leq \varepsilon, \quad \forall 1 \leq i \leq N$$

2° Une telle solution vérifie alors

$$(II.6) \quad \begin{cases} \langle u_i, u_j \rangle = \delta_{i,j} \\ u_i - u_i^0(\cdot - a_{k_i}) = O(R^{-\sigma}) \text{ dans } H^2(\mathbb{R}^3), \forall 1 \leq i \leq N \\ e_i - e_i^0 = O(R^{-\sigma}) \quad \forall 1 \leq i \leq N. \end{cases}$$

Remarque II.2 : Dans le cas où les valeurs propres e_i^0 ne sont pas toutes distinctes, le théorème reste valable, mais il se peut que certaines valeurs propres e_i soient égales et dans ce cas les fonctions u_i ne sont pas nécessairement orthogonales. Toutefois, on a toujours $\langle u_i, u_j \rangle = \delta_{i,j} + O(R^{-\sigma})$. Il s'agit d'un cas physiquement intéressant; par exemple $M = N$, $V_k = V_\ell \quad \forall k, \forall \ell$ (dans ce cas, l'hypothèse II.3 est vide).

Remarque II.3 : Dans le cas où $W = 0$, les équations de Hartree-Fock sont en fait des équations de Schrödinger à variables séparées. Il suffit alors de les étudier dans le cas où $N = 1$. Dans ce cas, on a en fait un résultat plus précis :

Soit I , un intervalle compact de $(-\infty, 0)$ tel que :

$$\text{Sp} \left(\bigoplus_{1 \leq k \leq M} (-\Delta_i + V_k) \right) \cap \partial I = \emptyset.$$

Alors, pour $R \geq R_1$ (avec R_1 suffisamment grand), il existe une bijection :

$$\gamma : \text{Sp } H \cap I \xrightarrow{\sim} \text{Sp} \left(\bigoplus_{1 \leq k \leq M} (-\Delta + V_k) \right) \cap I$$

telle que :

$$\gamma(\lambda) = \lambda + o(1) \text{ quand } R \text{ tend vers l'infini.}$$

Ce résultat est démontré dans $[Da]_1$. Pour la démonstration du théorème II.1, nous renvoyons le lecteur à $[Da]_2$.

Bibliographie

- [Al] C. Albanese, *Localised solutions of Hartree equations for narrow-band crystals*, Comm. Math. Phys. 120, 97–103 (1988).
- [Da]₁ F. Daumer, *Equation de Schrödinger dans l'approximation du tight-binding*, Thèse, Université de Nantes, 2 février 1990.
- [Da]₂ F. Daumer, *Equation de Hartree-Fock dans l'approximation des liaisons fortes*, Préprint, à paraître, 1991.
- [He] B. Helffer, *Semi-classical analysis of the Schrödinger operator and application*, Springer Lecture Notes in Math., n° 1336, 1988.
- [He,Sj]₁ B. Helffer, J Sjöstrand, *Multiple wells in the semi-classical limit I*, Comm. P.D.E., vol 9, (4), 1984, p. 337–408.
- [He,Sj]₂ B. Helffer, J Sjöstrand, *Puits multiples en limite semi-classique II. Interaction moléculaire. Symétries. Perturbation*, Ann. I.H.P., vol 42, n°2, 1985, 127–212.
- [He,Sj]₃ B. Helffer, J Sjöstrand, *Multiple wells in the semi-classical limit III. interaction through non-resonant wells*, Math. Nachr, 124 (1985), 263–313.