



Centre de
Mathématiques
Laurent Schwartz



ÉCOLE
POLYTECHNIQUE

SEMINAIRE

Equations aux Dérivées Partielles

1997-1998

Maria J.Esteban et Eric Séré

Les équations de Dirac-Fock

Séminaire É. D. P. (1997-1998), Exposé n° V, 10 p.

<http://sedp.cedram.org/item?id=SEDP_1997-1998____A5_0>

U.M.R. 7640 du C.N.R.S.
F-91128 PALAISEAU CEDEX

Fax : 33 (0)1 69 33 49 49

Tél : 33 (0)1 69 33 49 99

cedram

*Article mis en ligne dans le cadre du
Centre de diffusion des revues académiques de mathématiques*
<http://www.cedram.org/>

Les équations de Dirac-Fock.

Maria J. Esteban

Ceremade (URA CNRS 749)
CNRS et Université Paris-Dauphine
Place Maréchal Lattre de Tassigny
F-75775 Paris Cedex 16

Eric Séré

Département de Mathématiques
Université de Cergy-Pontoise
2, Av. Adolphe Chauvin
F-95302 Cergy-Pontoise Cedex

Résumé. Les équations de Dirac-Fock sont l'analogue relativiste des équations de Hartree-Fock. Elles sont utilisées dans les calculs numériques de la chimie quantique, et donnent des résultats sur les électrons dans les couches profondes des atomes lourds. Ces résultats sont en très bon accord avec les données expérimentales. Par une méthode variationnelle, nous montrons l'existence d'une infinité de solutions des équations de Dirac-Fock "sans projecteur", pour des systèmes coulombiens d'électrons dans des atomes, des ions ou des molécules, avec $Z \leq 124$, $N \leq 41$, $N \leq Z$. Ici, Z est la somme des charges nucléaires dans la molécule, N est le nombre d'électrons.

En mécanique quantique relativiste [2], l'état d'un électron libre est représenté par une fonction d'onde $\Psi(t, x)$ avec $\Psi(t, \cdot) \in L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^4)$ pour tout t . Cette fonction est solution de l'équation de Dirac libre :

$$(1.1) \quad i \partial_t \Psi = H_0 \Psi, \quad \text{avec } H_0 = -i \sum_{k=1}^3 \alpha_k \partial_k + \beta .$$

Ici, nous avons choisi un système d'unités tel que $\hbar = c = 1$, et que la masse m_e de l'électron soit égale à 1.

Dans l'équation de Dirac, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ et β sont des matrices complexes

4×4 , représentées en blocs 2×2 par

$$\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad \alpha_k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_k \\ \sigma_k & 0 \end{pmatrix} \quad (k = 1, 2, 3).$$

Les σ_k sont les matrices 2×2 de Pauli :

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Les matrices $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ et β sont auto-adjointes et vérifient les relations

$$(1.2) \quad \alpha_k \alpha_\ell + \alpha_\ell \alpha_k = 2\delta_{k\ell}, \quad \alpha_k \beta + \beta \alpha_k = 0$$

Ces conditions algébriques assurent que H_0 soit un opérateur symétrique, tel que

$$(1.3) \quad H_0^2 = -\Delta + 1.$$

Considérons maintenant un électron près d'un noyau de numéro atomique Z . Supposons que le noyau soit ponctuel et situé à l'origine des coordonnées, et plaçons-nous dans le système d'unités de l'équation (1.1). Le Hamiltonien de l'électron, dans le champ coulombien du noyau, est alors

$$(1.4) \quad H_Z = H_0 - \alpha Z V(x), \quad \text{avec} \quad V(x) = \frac{1}{|x|}.$$

Ici, α est une constante positive sans dimension. Sa valeur physique est $\alpha \approx \frac{1}{137}$.

Dans la suite, nous noterons (X, X') le produit scalaire Hermitien de deux vecteurs X, X' dans \mathbb{C}^4 , et le produit Hermitien dans $L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^4)$ sera noté

$$(1.5) \quad (\varphi, \psi)_{L^2} = \int_{\mathbb{R}^3} (\varphi(x), \psi(x)) d^3x.$$

Énonçons quelques propriétés de H_0 et $V(x)$:

(P1) H_0 est un opérateur auto-adjoint dans $L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^4)$, de domaine $\mathcal{D}(H_0) = H^1(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^4)$. Son spectre est $(-\infty, -1] \cup [1, +\infty)$. On peut construire deux projecteurs orthogonaux de $L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^4)$, Λ^+ et $\Lambda^- = 1_{L^2} - \Lambda^+$, de rang infini, et tels que

$$(1.6) \quad \begin{cases} H_0 \Lambda^+ = \Lambda^+ H_0 = \sqrt{1 - \Delta} \Lambda^+ = \Lambda^+ \sqrt{1 - \Delta} \\ H_0 \Lambda^- = \Lambda^- H_0 = -\sqrt{1 - \Delta} \Lambda^- = -\Lambda^- \sqrt{1 - \Delta} \end{cases}.$$

(P2) Le potentiel coulombien $V(x) = \frac{1}{|x|}$ vérifie les inégalités suivantes de type Hardy:

$$(1.7) \quad (\varphi, V(x)\varphi)_{L^2} \leq \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2} + \frac{2}{\pi} \right) (\varphi, |H_0|\varphi)_{L^2}, \quad \forall \varphi \in \Lambda^+(H^{1/2}) \cup \Lambda^-(H^{1/2})$$

$$(1.8) \quad (\varphi, V(x)\varphi)_{L^2} \leq \frac{\pi}{2} (\varphi, |H_0|\varphi)_{L^2}, \quad \forall \varphi \in H^{1/2}$$

$$(1.9) \quad \|V(x)\varphi\|_{L^2} \leq 2\|\nabla\varphi\|_{L^2}, \quad \forall \varphi \in H^1$$

L'inégalité (1.7) a été récemment démontrée par Tix [19]. Nous renvoyons à [11] pour l'inégalité (1.8). Le livre de Thaller [18] rassemble nombreux résultats sur l'opérateur de Dirac, y compris (P1) et la classique inégalité (1.9), avec des références.

Pour $\varphi \in L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^4)$, soit $\varphi^+ = \Lambda^+\varphi$, $\varphi^- = \Lambda^-\varphi$. Soient

$$E = H^{1/2}(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^4), \quad E^+ = \Lambda^+E, \quad E^- = \Lambda^-E.$$

E est un espace de Hilbert muni du produit scalaire Hermitien

$$(1.10) \quad (\varphi, \psi)_E = (\varphi, \sqrt{1 - \Delta} \psi)_{L^2} = (\varphi^+, \psi^+)_E + (\varphi^-, \psi^-)_E.$$

La fonctionnelle de Dirac-Fock (DF) a été introduite pour la première fois par Swirles [17] comme approximation de l'énergie d'un système de N électrons au voisinage d'un noyau de grand numéro atomique Z . Dans de tels atomes, les électrons profonds ont des énergies relativistes, et le modèle de Hartree-Fock classique (HF), basé sur l'équation de Schrödinger non relativiste, cesse d'être valide. Ecrivons la fonctionnelle de Dirac-Fock dans le cas général d'une molécule, avec:

- une densité de charge nucléaire $Z\mu$, où $Z > 0$ est la charge nucléaire totale et μ est une mesure de probabilité sur \mathbb{R}^3 , fixée. Dans le cas particulier de m noyaux ponctuels fixes, chacun étant placé au point x_i et ayant numéro atomique Z_i , on a $Z\mu = \sum_{i=1}^m Z_i \delta_{x_i}$ et $Z = \sum_{i=1}^m Z_i$.
- N électrons relativistes.

Les N électrons sont représentés par un déterminant de Slater de N fonctions $\varphi_k \in E$, sujettes aux contraintes de normalisation

$$(1.11) \quad \left(\varphi_\ell, \varphi_k \right)_{L^2} = \delta_{k\ell} .$$

Notons $\Phi = (\varphi_1, \dots, \varphi_N)$. Les contraintes (1.11) deviennent Gram $\Phi = \mathbf{I}$, avec

$$(1.12) \quad [\text{Gram } \Phi]_{k\ell} := \left(\varphi_\ell, \varphi_k \right)_{L^2} .$$

Si l'on suppose, en première approximation, que les constituants de la molécule n'interagissent que par la loi de Coulomb, alors l'énergie DF des N électrons dans la molécule est

$$(1.13) \quad \begin{aligned} \mathcal{E}_{DF}(\Phi) = & \sum_{\ell=1}^N \left(\varphi_\ell, H_0 \varphi_\ell \right)_{L^2} - \alpha Z \sum_{\ell=1}^N \left(\varphi_\ell, \left(\mu * \frac{1}{|x|} \right) \varphi_\ell \right)_{L^2} \\ & + \frac{\alpha}{2} \int \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \left[\rho(x)\rho(y) - \text{tr}(R(x,y)R(y,x)) \right] \frac{d^3x d^3y}{|x-y|} \end{aligned}$$

Ici, ρ est un scalaire et R une matrice complexe 4×4 , donnée par

$$(1.14) \quad \rho(x) = \sum_{\ell=1}^N \left(\varphi_\ell(x), \varphi_\ell(x) \right), \quad R(x,y) = \sum_{\ell=1}^N \varphi_\ell(x) \otimes \varphi_\ell^*(y),$$

ρ est la densité électronique, R est la matrice d'échange qui vient de l'antisymétrie du déterminant de Slater. Remarquons que $R(y,x) = R(x,y)^*$, de sorte que $\text{tr}(R(x,y)R(y,x)) = \sum_{i,j} |R(x,y)_{ij}|^2$.

La principale différence avec la fonctionnelle HF non relativiste [13, 14], est que le terme d'énergie cinétique $(\varphi_k, -\Delta \varphi_k)_{L^2}$ de HF est remplacé par $(\varphi_k, H_0 \varphi_k)_{L^2}$ dans DF. Ceci change complètement la nature de la fonctionnelle, qui devient fortement indéfinie: elle n'est pas bornée inférieurement, et tous ses points critiques ont un indice de Morse infini.

La fonctionnelle DF est invariante par l'action du groupe $\mathcal{U}(N)$:

$$(1.15) \quad u \cdot \Phi = \left(\sum_{\ell} u_{1\ell} \varphi_\ell, \dots, \sum_{\ell} u_{N\ell} \varphi_\ell \right), \quad u \in \mathcal{U}(N), \quad \Phi \in E^N .$$

Soit

$$(1.16) \quad \Sigma = \left\{ \Phi \in E^N / \text{Gram } \Phi = \mathbf{I} \right\}.$$

A l'aide de l'inégalité (1.8), on peut facilement prouver que la fonctionnelle de Dirac-Fock \mathcal{E}_{HF} est de classe C^∞ sur E^N . Un point critique de \mathcal{E}_{HF} restreinte à Σ est solution faible des équations d'Euler-Lagrange suivantes :

$$(1.17) \quad \overline{H}_\Phi \varphi_k = \sum_{\ell=1}^N \lambda_{k\ell} \varphi_\ell, \quad k = 1, \dots, N.$$

Ici,

$$(1.18) \quad \overline{H}_\Phi \psi = H_0 \psi - \alpha Z \left(\mu * \frac{1}{|x|} \right) \psi + \alpha (\rho * V) \psi - \alpha \int_{\mathbb{R}^3} R(x, y) \psi(y) \frac{d^3 y}{|x-y|}.$$

L'opérateur \overline{H}_Φ est auto-adjoint de $H^{1/2}$ dans son dual $H^{-1/2}$. La matrice $\Lambda = (\lambda_{k\ell})$ est donc une matrice auto-adjointe ($N \times N$). C'est la matrice des multiplicateurs de Lagrange associés aux contraintes $(\varphi_\ell, \varphi_k)_{L^2} = \delta_{k\ell}$.

Pour $\Phi \in \Sigma$ un point critique dont la matrice de multiplicateurs est Λ , et $u \in \mathcal{U}(N)$, la matrice de multiplicateurs du point critique $\tilde{\Phi} = u \cdot \Phi$ est $\tilde{\Lambda} = u\Lambda u^*$. Donc toute $U(N)$ -orbite de points critiques de $\mathcal{E}|_\Sigma$ contient une solution faible du système suivant de problèmes aux valeurs propres non linéaires, qui forment les équations de Dirac-Fock :

$$(1.19) \quad \overline{H}_\Phi \varphi_k = \epsilon_k \varphi_k, \quad k = 1, \dots, N.$$

Physiquement, \overline{H}_Φ représente le Hamiltonien d'un électron dans le champ moyen dû aux noyaux et aux électrons. Les valeurs propres $\epsilon_1, \dots, \epsilon_N$ sont les énergies de chaque électron dans ce champ moyen.

Dans le modèle HF non relativiste, les équations d'Euler-Lagrange ont une forme similaire à (1.19), avec $-\Delta$ à la place de H_0 dans l'expression de \overline{H}_Φ . Les états physiquement intéressants [14] correspondent à $\epsilon_1 \leq \dots \leq \epsilon_N < 0$, et l'état fondamental [13] minimise \mathcal{E}_{HF} sur Σ , ce qui implique que $\epsilon_1, \dots, \epsilon_N$ sont les N premières valeurs propres de \overline{H}_Φ . Dans le modèle DF, les états physiquement intéressants correspondent à $0 < \epsilon_k < 1$: une énergie positive, inférieure à l'énergie de masse de l'électron. La définition de l'état fondamental est moins claire : comme nous l'avons déjà signalé, la fonctionnelle

DF n'est pas bornée inférieurement sur Σ . Ce fait est à l'origine de sérieuses difficultés dans la résolution numérique et l'interprétation des équations de Dirac-Fock (voir [5] pour des références détaillées). Une manière de traiter ce problème, est de restreindre la fonctionnelle d'énergie à l'espace $(\Lambda^+ E)^N$, Λ^+ étant le projecteur sur l'espace des états positifs de l'opérateur de Dirac libre [16]: ceci correspond à une réduction Hartree-Fock du modèle dit de "Brown-Ravenhall" [3]. Les équations d'Euler-Lagrange sont les équations de Dirac-Fock "projetées"

$$(1.20) \quad \Lambda^+ \overline{H}_\Phi \Lambda^+ \varphi_k = \epsilon_k \varphi_k .$$

Notons que, dans le cas $\epsilon_k > 0$, (1.19) peut s'écrire formellement

$$(1.21) \quad \Lambda_\Phi^+ \overline{H}_\Phi \Lambda_\Phi^+ \varphi_k = \epsilon_k \varphi_k .$$

Ici, Λ_Φ^+ est le projecteur sur l'espace positif associé à \overline{H}_Φ . Les calculs numériques utilisant (1.19) au lieu de (1.20), donnent des résultats en très bon accord avec les données expérimentales (voir par exemple [12, 9]). Ce fait n'est pas très surprenant: en présence de champs électriques forts, le projecteur Λ_Φ^+ semble physiquement plus adéquat que le projecteur "libre" Λ^+ (voir [10]). Dans [15] Mittleman dérive les équations de DF avec "projecteur auto-consistant" (1.21), d'une procédure variationnelle appliquée au Hamiltonien de l'électrodynamique quantique, suivie de l'approximation Hartree-Fock classique.

D'importants résultats d'existence sont connus pour les équations de Hartree-Fock non relativistes. Lieb et Simon [13] ont montré l'existence d'un état fondamental de \mathcal{E}_{HF} sur Σ , pourvu que $N < Z + 1$, avec Z la charge nucléaire totale. P.-L. Lions [14] a montré l'existence d'une infinité d'états excités si $N \leq Z$. A l'aide de l'inégalité (1.7), on peut facilement étendre les résultats de [13, 14] aux équations projetées (1.20), en supposant que

$$\alpha \max(Z, N) < \frac{2}{\pi/2 + 2/\pi}, \quad N < Z + 1 .$$

La seule différence est que $\frac{1}{|x|}$ n'est pas une perturbation compacte de H_0 , mais cela ne crée pas de difficulté importante.

Dans [6], nous donnons le premier résultat d'existence de solutions pour les équations "sans projecteur" (1.19). Nos hypothèses sont

$$\alpha \max(Z, 3N - 1) < \frac{2}{\pi/2 + 2/\pi}, \quad N < Z + 1 .$$

Comme nous trouvons des valeurs propres positives ϵ_k , les équations que nous résolvons sont formellement équivalentes aux équations de DF avec “projecteur auto-consistant” (1.21).

La condition $\alpha(3N - 1) < \frac{2}{\pi/2+2/\pi}$ est assez restrictive, et nous n’avons pas de définition simple de l’état fondamental. Mais nous espérons que cette première étude stimulera d’autres travaux. Notre principal résultat est le suivant :

Théorème [6]. *Supposons que $\alpha \max(Z, 3N - 1) < \frac{2}{\pi/2+2/\pi}$, $N < Z + 1$, avec $Z > 0$ la charge nucléaire totale. La densité de charge nucléaire est $Z\mu$, avec μ une mesure de probabilité sur \mathbb{R}^3 fixée. Alors, il existe une suite infinie $(\Phi^j)_{j \geq 0}$ de points critiques de la fonctionnelle \mathcal{E} sur*

$$\Sigma = \left\{ \Phi \in E^N / \text{Gram } \Phi = \mathbf{I} \right\}.$$

Les fonctions $\varphi_1^j, \dots, \varphi_N^j$ sont C^∞ en dehors du support de μ , et si ce support est compact, elles décroissent exponentiellement, ainsi que leurs dérivées, lorsque $|x|$ tend vers l’infini. Elles satisfont aux contraintes de normalisation (1.11), et sont solutions fortes, dans $H^{1/2}(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^4) \cap \bigcap_{1 \leq q < 3/2} W^{1,q}(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^4)$, des équations de Dirac-Fock

$$(1.22) \quad \overline{H}_{\Phi^j} \varphi_k^j = \epsilon_k^j \varphi_k^j, \quad 1 \leq k \leq N,$$

$$(1.23) \quad 0 < \epsilon_1^j \leq \dots \leq \epsilon_N^j < 1.$$

De plus,

$$(1.24) \quad 0 < \mathcal{E}(\Phi^j) < N,$$

$$(1.25) \quad \lim_{j \rightarrow \infty} \mathcal{E}(\Phi^j) = N.$$

Remarque 1 : En prenant la valeur physique $\alpha \approx \frac{1}{137}$ et Z étant un entier, nos conditions deviennent

$$Z \leq 124, \quad N \leq 41, \quad N \leq Z.$$

Remarque 2 : Puisque μ est une mesure quelconque, nos hypothèses contiennent le cas de noyaux ponctuels ainsi que de potentiels nucléaires plus réalistes, de la forme $-\alpha \sum_i \rho_i(x) * \frac{1}{|x|}$, où $\rho_i \in L^\infty \cap L^1$, $\rho_i \geq 0$, $\sum_i \int_{\mathbb{R}^3} \rho_i = Z$.

Remarque 3 : Bien que nous ayons peu d'informations sur la première solution Φ^0 , il nous semble raisonnable de l'appeler "état fondamental". En effet, dans la limite non relativiste ($\alpha \rightarrow 0$), elle converge, après changement d'échelle, vers un état fondamental de Hartree-Fock (travail en préparation).

Notre théorème principal est l'analogie, pour le modèle DF, du résultat de P.-L. Lions sur HF [14]. Pour contrôler les multiplicateurs de Lagrange ϵ_k (qu'on veut négatifs dans le cas HF), Lions utilise une estimation sur l'indice de Morse des points critiques. Une telle estimation s'obtient pour des points critiques associés à des min-max de "dimension finie" [1, 7].

Pour DF, nous avons également besoin de contrôler ϵ_k : $0 < \epsilon_k < 1$. Donc une approche naturelle est d'adapter les idées de [14] à DF. Pour réaliser ce programme, nous avons rencontré deux difficultés principales.

La première difficulté est que les estimations sur l'indice de Morse ne peuvent donner que des bornes supérieures sur les multiplicateurs dans [14]. Mais dans le cas DF, nous voulons aussi nous assurer que $\epsilon_k > 0$. Pour résoudre ce problème, nous remplaçons la contrainte Gram $(\Phi) = \mathbf{I}$ par un terme de pénalisation $\pi_p(\Phi)$, soustrait de la fonctionnelle d'énergie \mathcal{E}_{DF} . Les nouvelles équations d'Euler sont $\overline{H}_\Phi \varphi_k = \partial_{\varphi_k} \pi_p$ (plus de multiplicateurs de Lagrange). La valeur propre ϵ_k est maintenant une fonction explicite de φ_k , qui apparaît dans l'expression de la dérivée $\partial_{\varphi_k} \pi_p$. Cette fonction est à valeurs positives, donc nous obtenons automatiquement $\epsilon_k > 0$.

La seconde difficulté avec DF, est que tous ses points critiques ont un indice de Morse infini. Cette situation se rencontre souvent en théorie des systèmes hamiltoniens et dans certaines EDP elliptiques. Une manière de s'en sortir, est d'utiliser une propriété de concavité de la fonctionnelle, pour se débarrasser des "directions négatives": voir par exemple [4]. Nous utilisons cette méthode. Nous obtenons une fonctionnelle réduite I_p , dont les points critiques sont en bijection avec ceux de $\mathcal{E}_{DF} - \pi_p$. Un min-max de "dimension finie" nous donne un point critique de I_p . En adaptant les arguments de [14], nous montrons que les " ϵ_k " de ce point critique sont bornés indépendamment de p , par une constante inférieure à 1. Puis nous passons à la limite $p \rightarrow \infty$, et obtenons les solutions de (1.19) recherchées, avec $0 < \epsilon_k < 1$, et Gram $\Phi = \mathbf{I}$.

Notre argument de concavité fonctionne grâce à l'inégalité (1.7), à condition que $\alpha(3N - 1) < \frac{2}{\pi/2 + 2/\pi}$. Cependant, il existe une méthode très puissante, due à Floer [8], qui permet d'étendre la théorie de Morse à cer-

taines fonctionnelles fortement indéfinies, sans hypothèses de concavité. Ceci suggère qu'il devrait être possible d'affaiblir les hypothèses sur N dans notre théorème.

References

- [1] A. Bahri. *Une méthode perturbative en théorie de Morse*. Thèse d'Etat, Université P. et M. Curie, Paris 1981.
- [2] J.D. Bjorken, S.D. Drell. *Relativistic quantum mechanics*. McGraw-Hill, 1964.
- [3] G. E. Brown, D.G. Ravenhall. On the interaction of two electrons. Proc. Roy. Soc. London. **A208** (1951), p. 552.
- [4] B. Buffoni, L. Jeanjean. Minimax characterization of solutions for a semi-linear elliptic equation with lack of compactness. Ann. Inst. H. Poincaré **10(4)** (1993), p. 377-404.
- [5] P. Chaix, D. Iracane. The Bogoliubov-Dirac-Fock formalism. J. Phys. At. Mol. Opt. Phys. **22** (1989), p. 3791-3814.
- [6] M.J. Esteban, E. Séré. Solutions of the Dirac-Fock equations for atoms and molecules. Preprint mp-arc 97-609 (1997).
- [7] G. Fang, N. Ghoussoub. Morse-type information on Palais-Smale sequences obtained by min-max principles. Manuscripta Math. **75** (1992), p. 81-95.
- [8] A. Floer. A relative Morse index for the symplectic action. CPAM **41** (1988), p. 393-407.
- [9] I.P. Grant. Relativistic Calculation of Atomic Structures. Adv. Phys. **19** (1970), p. 747.

- [10] J.L. Heully, I. Lindgren, E. Lindroh, A.M. Martensson-Pendrill. Comment on relativistic wave equations and negative-energy states. *Phys. Rev. A* **33** (1986), p. 4426.
- [11] T. Kato. *Perturbation theory for linear operators*. Springer, 1966.
- [12] Y.K. Kim. *Phys. Rev.* **154** (1967), p. 17.
- [13] E. H. Lieb, B. Simon. The Hartree-Fock theory for Coulomb systems. *Comm. Math. Phys.*, **53** (1977) p. 185-194.
- [14] P.-L. Lions. Solutions of Hartree-Fock equations for Coulomb systems. *Comm. Math. Phys.*, **109** (1987) p. 33-97.
- [15] M.H. Mittleman. Theory of relativistic effects on atoms: Configuration-space Hamiltonian. *Phys. Rev. A* **24(3)** (1981), p. 1167-1175.
- [16] J. Sucher. *Phys. Rev. A* **22** (1980), p. 348.
- [17] B. Swirles. The relativistic self-consistent field. *Proc. Roy. Soc. A* **152** (1935), p. 625-649.
- [18] B. Thaller. *The Dirac equation*. Springer-Verlag, 1992.
- [19] C. Tix. Strict positivity of a relativistic Hamiltonian due to Brown and Ravenhall. *Bull. London Math. Soc.*, submitted, 1997.