

**Modèles mathématiques de la chimie quantique
atomique
dynamique quantique et spectre multifractal**
Jean-Marie Barbaroux

► **To cite this version:**

Jean-Marie Barbaroux. Modèles mathématiques de la chimie quantique atomique
dynamique quantique et spectre multifractal. Mathématiques [math]. Université de Nantes, 2005.
<tel-00010385>

HAL Id: tel-00010385

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00010385>

Submitted on 4 Oct 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

DIPLÔME D'HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

UNIVERSITÉ DE NANTES

Faculté des Sciences et Techniques
Département de Mathématiques
Laboratoire Jean LERAY UMR 6629

**MODÈLES MATHÉMATIQUES
DE LA CHIMIE QUANTIQUE ATOMIQUE
&
DYNAMIQUE QUANTIQUE
ET SPECTRE MULTIFRACTAL**

Jean-Marie **BARBAROUX**

Membres du Jury:

Jean-Michel Combes, Professeur de l'Université du Sud Toulon-Var
Benoît Grébert, Professeur de l'Université de Nantes
Jean-Claude Guillot, Professeur de l'Université Paris Nord
Bernard Helffer, Professeur de l'Université Paris Sud
Didier Robert, Professeur de l'Université de Nantes
Heinz Siedentop, Professeur de l'Université de Munich

Rapporteurs:

Stephan De Bièvre, Professeur de l'Université Lille 1
Laszlo Erdős, Professeur de l'Université de Munich
Timo Weidl, Professeur de l'Université de Stuttgart

Soutenance: le vendredi 1er juillet 2005

à Chloé et Léa

Remerciements.

La recherche est une aventure excitante faite de frustrations et de joies, d'impasses et d'heureuses découvertes. C'est pourquoi c'est si agréable de la vivre à plusieurs: c'est un réconfort de ne pas être seul dans les difficultés, et c'est un plaisir de partager la joie que procurent ses victoires.

Ainsi, mes remerciements vont tout naturellement à tous ceux qui depuis ma thèse de doctorat ont partagé mes recherches et avec qui les discussions scientifiques ont été si enrichissantes: Walter Aschbacher, Volker Bach, Thomas Chen, Mouez Dimassi, Maria Esteban, Walter Farkas, François Germinet, Jean-Claude Guillot, Bernard Helffer, Alain Joye, Hermann Schulz-Baldes, Eric Séré, Heinz Siedentop, Serguei Tcheremchantsev et Semjon Wugalter. J'ai une pensée plus particulière pour deux d'entre eux: tout d'abord pour Serguei Tcheremchantsev, qui, grâce à ses qualités scientifiques mais aussi sa bonne humeur et son enthousiasme communicatifs, m'a permis de poursuivre très en avant mes recherches débutées pendant ma thèse de doctorat. Ensuite pour Heinz Siedentop avec qui je travaille depuis plusieurs années déjà, à qui je dois tant, et qui m'a permis de découvrir un vaste champ de recherches. Faire de la recherche avec lui est devenu un tel plaisir que c'est toujours avec enthousiasme que je lui rend visite à l'université de Munich.

Ce mémoire n'existerait pas si je n'avais pas trouvé un encouragement et un soutien dans tous mes projets scientifiques. Même si j'ai toujours eu la chance d'être aidé par de nombreuses personnes, mes pensées vont plus particulièrement à ceux qui ont été mes anges gardiens dans ce domaine: Bernard Helffer et Didier Robert.

Je remercie Stephan De Bièvre, Laszlo Erdős et Timo Weidl pour avoir eu la gentillesse d'accepter de rapporter cette thèse, mais aussi pour toutes leurs questions, depuis toujours, sur mes travaux scientifiques.

Jean-Michel Combes, Benoît Grébert, Jean-Claude Guillot, Bernard Helffer, Didier Robert et Heinz Siedentop me font l'immense honneur d'être les membres du jury de cette habilitation. Je les en remercie chaleureusement.

Merci à l'équipe toulonnaise et au centre de physique théorique de Luminy pour leur accueil dans leur laboratoire, et toute la vie scientifique à laquelle ils me permettent de participer.

Enfin, je remercie toutes les personnes du département de mathématiques et du laboratoire Jean Leray de l'université de Nantes pour leur aide, car lors de mon séjour chez eux, je me suis senti comme porté et tiré vers le haut pour tout ce qui concerne mon métier d'enseignant-chercheur. Je garderai longtemps un bon souvenir de ce lieu si chaleureux.

TABLE DES MATIÈRES

Partie 1. Modèles d'atomes et de molécules relativistes	1
1. Choix des unités.	2
2. Le problème à un seul électron	2
2.1. L'opérateur de Dirac libre	3
2.2. Un électron en champ électrique et champ magnétique	3
2.3. L'interprétation de Dirac	5
3. Le problème à N électrons: opérateurs à N corps, hamiltonien de Brown et Ravenhall, équations de Dirac-Fock	6
3.1. Le hamiltonien de Brown et Ravenhall	6
3.2. Les équations de Dirac-Fock	7
4. Le problème à N électrons: champ électron-positron	10
4.1. Un modèle simple en électrodynamique quantique	11
4.2. États quasi-libres - Matrice densité - Fonctionnelle de Hartree-Fock	15
4.3. Stabilité	20
4.4. Minimisation de la fonctionnelle énergie à charge totale du système fixée	27
5. Liens entre la fonctionnelle du champ électron/positron \mathcal{E}^{HF} et les équations de Dirac-Fock	34
5.1. Les points critiques vérifient les équations auto-consistantes de Dirac-Fock	34
5.2. Solutions du problème "max-min" et solutions des équations de Dirac-Fock	35
Annexe A. Inégalités fonctionnelles	41
Partie 2. Dynamique quantique et spectre multifractal	43
1. Dynamique quantique - Exposants de diffusion	43
2. Dimensions multifractales des mesures	44
3. Bornes inférieures des exposants de diffusion et dimensions multifractales	46
4. Bornes supérieures des exposants de diffusion et dimensions multifractales	49
4.1. Ensemble de Julia et mesure de Bernoulli	50
4.2. Matrices de Julia	50
4.3. Borne supérieure pour les moments de diffusion des matrices de Julia	51
Partie 3. Etat fondamental pour un modèle en électrodynamique quantique avec coupures ultraviolette et infrarouge [14, 15]	52
1. Construction du hamiltonien	52
2. Résultats principaux	54
Partie 4. Condition de liaison pour un modèle en électrodynamique quantique non relativiste [12]	56
1. Définitions	56
2. Résultats principaux	59
Index	60
Références	61

Présentation générale

Ce mémoire contient mon travail de recherche de ces dernières années, et expose le contenu des articles [4, 5, 22, 14, 23, 19, 18, 20, 21, 12, 15, 17, 16] en vue de l'obtention de l'*Habilitation à Diriger les Recherches*. Il est constitué de quatre parties. Les deux premières présentent une synthèse des thèmes sur lesquels se sont concentrés l'essentiel de mes travaux. Les deux dernières parties résument brièvement des articles dont les sujets, bien que liés à ce qui précède, doivent être traités séparément.

La première partie est consacrée à l'étude d'un modèle mathématique pour les atomes et molécules relativistes, et détaille les résultats obtenus dans les articles [5, 4, 17, 16]. Nous motivons d'abord le problème par le rappel de quelques résultats physiques et mathématiques liés à ce problème (§ 1-3); la suite s'articule autour de la construction de la fonctionnelle énergie de notre système (§ 4), puis de l'énoncé des résultats principaux obtenus (§ 4 et §5), en particulier ceux sur l'existence de minima sans ou avec contraintes pour cette fonctionnelle, et leurs propriétés.

La seconde partie présente un aspect des liens qui existent entre la dynamique pour des modèles quantiques régis par l'équation de Schrödinger, et les propriétés multifractales des mesures spectrales. Nous donnons ici les résultats obtenus dans [22, 23, 19, 18, 20, 21]. Dans les paragraphes § 1 et § 2 nous exposons la problématique et définissons les objets nécessaires à la présentation des divers résultats énoncés dans les paragraphes § 3 et § 4.

La troisième partie résume les résultats obtenus dans [14, 15] et qui concernent l'existence d'un état fondamental pour un modèle d'atome relativiste. Le modèle en question diffère de celui exposé dans la première partie parce que d'une part la problématique est tout autre, et d'autre part le modèle inclut les interactions avec les photons transverses, mais est plus restrictif puisque nous imposons des hypothèses mathématiques supplémentaires.

La dernière partie reprend de manière concise l'article [12] dans lequel nous obtenons un résultat sur la condition de liaison et l'existence d'un état fondamental pour le hamiltonien de Pauli-Fierz qui décrit l'énergie de systèmes atomiques non relativistes couplés au champ de photons.

Partie 1. Modèles d'atomes et de molécules relativistes

Les électrons dans les atomes lourds, en particulier ceux qui sont “proches” du noyau, sont soumis à des effets relativistes importants. Il est nécessaire de prendre en compte ces effets relativistes si l'on veut, par exemple, décrire précisément les niveaux d'énergie des atomes. Ainsi, dans une description non relativiste, l'or n'aurait pas sa couleur jaune, le mercure ne serait pas liquide à température ambiante, etc. (cf. [100, 103, 102]).

L'équation de Dirac trouve son origine dans les premiers travaux en mécanique quantique, comme une tentative d'unifier une description relativiste des particules avec la mécanique quantique. Le but ici n'est pas de donner une introduction historique détaillée, car ce n'est pas dans les compétences de l'auteur. Mais le lecteur n'aura pas attendu cela pour satisfaire sa curiosité dans ce domaine, et pourra relire les nombreux ouvrages qui y sont consacrés (cf. par exemple [122] ou [110]). Nous rappellerons cependant brièvement l'origine de l'équation de Dirac, sa motivation et quelques-unes de ses propriétés, puisqu'elle est au centre de cette première partie.

Il faut noter que la description en mécanique quantique d'une particule relativiste à l'aide de l'équation de Dirac ne reste pas sans ambiguïté. Cela est dû en particulier à l'apparition d'états d'énergies arbitrairement négatives pour l'opérateur de Dirac et à l'interprétation de ces états. Cet opérateur joue cependant un rôle fondamental dans la théorie des champs quantiques.

Cette première partie est organisée comme suit: nous commençons par commenter brièvement le choix des unités du problème physique (§ 1) et nous donnons la définition de l'opérateur de Dirac ainsi que sa motivation physique (§ 2). Nous présentons alors (§ 3) deux modèles pour des systèmes électroniques relativistes à plusieurs particules (hamiltonien de Brown-Ravenhall et Equations de Dirac-Fock) avant de donner le hamiltonien formel $\mathbb{H}_{\text{formel}}$ de l'électrodynamique quantique (§ 4, Equation (1.18)). Nous construisons ensuite, à partir de ce hamiltonien formel, la fonctionnelle \mathcal{E}^{HF} qui est au centre de notre approche. Pour cela, nous commençons par rappeler les définitions nécessaires à la compréhension de $\mathbb{H}_{\text{formel}}$ (§ 4.1), en particulier, pour tout choix de l'espace à un électron \mathfrak{H}_+ , nous construisons l'espace de Fock \mathfrak{F} associé pour les états électroniques et positroniques, les opérateurs de création et d'annihilation sur cet espace \mathfrak{F} et les champs d'électrons/positrons; nous restreignons ensuite notre problème en considérant une approximation de type Hartree-Fock, que l'on construit à l'aide de la notion d'états quasi-libres (§ 4.2.1). Nous décrivons alors (§ 4.2.2) le problème de façon équivalente, mais mathématiquement mieux adapté pour la résolution, en considérant l'ensemble convexe des matrices densité à une particule, ce qui nous permet d'en déduire l'existence d'une famille de fonctionnelles \mathcal{E}^{HF} (Définition 4.14), indexée par le choix de construction de l'espace de Fock fermionique \mathfrak{F} , i.e., par le choix de l'espace à un électron \mathfrak{H}_+ . Nous étudions alors les propriétés générales de ces fonctionnelles (Théorèmes 4.17-4.24), en particulier sa positivité qui est liée à la physique du problème. Nous montrons ensuite dans § 4.4 que sous une contrainte qui correspond physiquement à décrire des systèmes atomiques de charge totale fixée (Définitions 4.31 et 4.32), \mathcal{E}^{HF} admet des minima (Théorème 4.34), dont les propriétés (Théorème 4.36) sont liées à celles des solutions des équations de Dirac-Fock projetées. Nous terminons dans § 5 par la comparaison des solutions d'un problème variationnel (1.66) de type max-min pour \mathcal{E}^{HF} – motivé par des résultats

de Mittleman [92] – avec les solutions des équations de Dirac-Fock (Théorèmes 5.1, 5.4 et 5.5).

1. CHOIX DES UNITÉS.

A priori, dans un travail mathématique, le choix des unités est sans importance. Cependant, comme nous voulons décrire des modèles de la Physique, il est nécessaire de travailler avec certaines constantes pour une description raisonnable du système: vitesse de la lumière, constante de Planck, charge et masse au repos d’une particule, etc. Les équations que nous étudierons incluent ces constantes physiques.

D’autre part nous allons voir que pour les modèles relativistes, les valeurs des constantes sont importantes, aussi bien pour des notions mathématiques “usuelles”, comme le domaine des opérateurs ou les inégalités fonctionnelles, que celles plus spécifiques qui concernent la validité des théorèmes énoncés.

Il est bien connu que l’on peut effectuer certains changements d’échelles qui permettent de se “débarrasser” de certaines constantes: partant de l’équation initiale avec toutes ses constantes physiques, un changement de variables permet d’obtenir des équations où seul un rapport entre les constantes intervient. Mais contrairement aux équations de Schrödinger (cas non relativiste), on ne peut pas éliminer toutes les constantes, sous peine de ne pas être capable de décrire correctement le problème initial.

Dans ce manuscrit, à l’exception du début du paragraphe suivant, on utilisera essentiellement le système d’unités qui ne fait intervenir que la *constante de structure fine*

$$\alpha := \frac{e^2}{4\pi\hbar c}$$

où e est la charge de l’électron, \hbar est la constante de Planck et c la vitesse de la lumière. La valeur physique de α est approximativement $1/137.0359895$ [24].

Dans ce choix d’unité, la masse m de l’électron peut être fixée comme égale à 1.

2. LE PROBLÈME À UN SEUL ÉLECTRON

La première équation d’onde relativiste est proposée par Schrödinger [109], puis redécouverte (en particulier) par Klein et Gordon [77, 55]: pour un électron de masse m et de charge e , si on applique les règles de substitution

$$\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar\nabla, \quad E \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$$

à la relation classique *énergie/impulsion* relativiste

$$E = \sqrt{c^2\mathbf{p}^2 + m^2c^4}$$

cela conduit à l’équation de Klein-Gordon

$$-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial t^2}\psi(t, \mathbf{x}) = (-c^2\hbar^2\Delta + m^2c^4)\psi(t, \mathbf{x}), \quad t \in \mathbb{R}, \mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$$

où $\Delta = \sum_{i=1}^3 \partial^2/\partial^2\mathbf{x}_i$ est le laplacien. Cette approche n’est cependant pas satisfaisante si l’on inclut le vecteur magnétique \mathbf{A} et le potentiel électrique ϕ (voir par exemple [122]), car elle ne permet pas de retrouver les valeurs des niveaux d’énergies atomiques de façon précise, en particulier la structure fine des niveaux (séparation de certains niveaux d’énergie) de l’atome d’hydrogène.

En 1928 Dirac propose une équation qui tient compte de la structure interne de l'électron, le spin, qui est linéaire d'ordre un dans les dérivées temporelles et linéaire dans les dérivées d'espace. Le calcul des valeurs propres dans le cas de l'atome d'hydrogène donne alors des résultats bien meilleurs que précédemment pour les niveaux d'énergie.

2.1. L'opérateur de Dirac libre. L'équation d'évolution pour un électron libre (i.e., en l'absence de champ électromagnétique), relativiste est donnée par

$$(1.1) \quad i\hbar \frac{\partial \psi(t, x)}{\partial t} = D_0 \psi(t, x)$$

où D_0 est l'opérateur de Dirac, appelé aussi *opérateur de Dirac libre*, et qui s'écrit dans le choix d'unités de §1:

$$(1.2) \quad D_0 = -i\boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla + m\beta.$$

Cet opérateur agit sur l'espace de Hilbert $\mathfrak{H} = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4$ des quadrivecteurs $\psi(x) = \psi(\mathbf{x}, \sigma)$, $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$ et $\sigma \in \{1, 2, 3, 4\}$. Ici, \mathbb{R}^3 est l'espace des positions pour la particule électron. On utilise la notation $\boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla := \sum_{i=1}^3 \alpha_i \partial / \partial x_i$, c'est à dire $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$. Dans la représentation standard, les matrices 4×4 hermitiennes α_i et β sont données par

$$(1.3) \quad \alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

où σ_1, σ_2 et σ_3 sont les trois matrices de Pauli

$$(1.4) \quad \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Rappelons quelques propriétés de l'opérateur D_0

Théorème 2.1. (c.f. par exemple [119])

L'opérateur D_0 est essentiellement auto-adjoint sur $C_0^\infty(\mathbb{R}^3) \times \mathbb{C}^4$, et auto-adjoint sur l'espace de Sobolev $\mathfrak{D}(D_0) = H^1(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4$. Le spectre de D_0 est

$$\sigma(D_0) = \sigma_{\text{ac}}(D_0) = (-\infty, -m] \cup [m, +\infty)$$

où σ_{ac} est le spectre absolument continu.

2.2. Un électron en champ électrique et champ magnétique. L'opérateur de Dirac $D^{\mathbf{A}, V}$ pour une particule de charge $-e$ dans le champ électrique $e\nabla V$ (V est le potentiel électrique) et le champ magnétique $\mathbf{B} := \nabla \times \mathbf{A}$, $\mathbf{A} = (A_1, A_2, A_3)$ étant le vecteur potentiel magnétique, est donné par

$$D^{\mathbf{A}, V} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \left(\frac{1}{i} \nabla + e\mathbf{A} \right) + m\beta + eV$$

sur $\mathfrak{H} = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4$.

Nous rappelons ci-dessous quelques résultats sur le caractère auto-adjoint de cet opérateur (c.f. [71, 33, 65, 119, 93])

Nous commençons par un résultat assez général pour des potentiels réguliers de type coulombien, en l'absence de champ magnétique.

Théorème 2.2. [121, 108, 107, 123, 124, 125, 94, 95, 76] *Nous supposons que le potentiel électrostatique V est un opérateur de multiplication par $e\phi(\mathbf{x})\mathbf{1}_{\mathbb{C}^4}$ tel que*

$$\sup_{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3 \setminus \{0\}} |\mathbf{x}e^2\phi(\mathbf{x})| < \gamma,$$

alors

- Si $\gamma < \sqrt{3}/2$, $D^{0,V}$ est essentiellement auto-adjoint sur $C_0^\infty(\mathbb{R}^3 \setminus \{0\})$, et auto-adjoint sur $\mathfrak{D}(D_0) = H^1(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4$. De plus,

$$\sigma_{\text{ess}}(D^{0,V}) = \sigma(D_0) = (-\infty, -m] \cup [m, +\infty).$$

- Si $\sqrt{3}/2 \leq \gamma < 1$, l'opérateur $D^{0,V}$ admet une extension auto-adjointe particulière $\overline{D^{0,V}}$ vérifiant $H^1(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4 \subset \mathfrak{D}(\overline{D^{0,V}}) \subset H^{\frac{1}{2}}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4$. De plus,

$$\sigma_{\text{ess}}(\overline{D^{0,V}}) = \sigma(D_0) = (-\infty, -m] \cup [m, +\infty).$$

Remarque 2.3. *Ce théorème inclut le cas du potentiel de Coulomb*

$$V(\mathbf{x}) = -eZ/|\mathbf{x}|.$$

Dans ce cas particulier on utilisera alors pour l'opérateur de Coulomb-Dirac la notation

$$(1.5) \quad D_Z := D_0 + V := -i\boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla + m\beta - \frac{e^2Z}{|\mathbf{x}|}.$$

Dans le cas physique où $e^2 \approx 1/137$, le premier point du théorème précédent est vrai pour $Z \leq 118$ et le second point pour $Z \leq 137$, ce qui permet de couvrir tous les atomes actuellement connus dans la nature.

Le résultat sur la stabilité du spectre essentiel est plus général que celui présenté ici (c.f. par exemple [119, Théorème 4.7]).

Les deux théorèmes suivants traitent du cas avec champ magnétique. Nous donnons ici les versions démontrées par Helffer-Nourrigat-Wang [65] et Mohamed-Parisse [93].

Théorème 2.4. [65] *Supposons $\mathbf{A} \in C^\infty(\mathbb{R}^3; \mathbb{R}^3)$. Alors $D^{\mathbf{A},0}$ est essentiellement auto-adjoint sur $C_0^\infty(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4$, et auto-adjoint sur $\mathfrak{D}(D_0) = H^1(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4$ et*

$$\sigma(D^{\mathbf{A},0}) \subset (-\infty, -m] \cup [m, +\infty)$$

De plus, le spectre et le spectre essentiel de $D^{\mathbf{A},0}$ sont des ensembles symétriques par rapport à l'origine.

Théorème 2.5. [71, 93] *Soient $V(x)$ et $W(x)$ deux potentiels électriques (opérateurs de multiplication) tels que*

$$\begin{aligned} V(\mathbf{x}) &= e \left(c_0(\mathbf{x}) + \sum_{j=1}^M \frac{c_j(\mathbf{x})}{|\mathbf{x} - R_j|} \right), \\ W(\mathbf{x}) \text{ et les } c_j(\mathbf{x}) &\text{ sont dans } C^\infty(\mathbb{R}^3; \mathbb{R}), \\ \sup_j \sup_{\mathbf{x}} e^2 |c_j(\mathbf{x})| &< 1/2, \\ V(\mathbf{x}) \rightarrow 0 \text{ et } W(\mathbf{x}) \rightarrow 0, &\text{ quand } |\mathbf{x}| \rightarrow \infty. \end{aligned}$$

Supposons de plus que $\mathbf{A} \in C^\infty(\mathbb{R}^3; \mathbb{R}^3)$.

Alors $D^{\mathbf{A},V+W} = \alpha \cdot (\frac{1}{i}\nabla + e\mathbf{A}) + m\beta + e(V+W)$ est auto-adjoint sur $\mathfrak{D}(D^{\mathbf{A},0})$ et

$$\sigma_{\text{ess}}(D^{\mathbf{A},V+W}) = \sigma_{\text{ess}}(D^{\mathbf{A},0}).$$

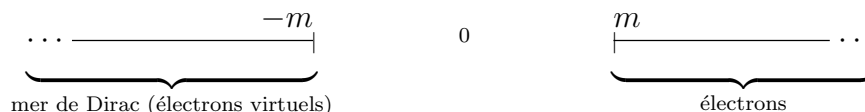
2.3. L'interprétation de Dirac. Revenons un instant au problème d'un électron libre. Dans le cas non relativiste, le hamiltonien (observable énergie), donné par l'opérateur de Schrödinger (ou Landau pour une particule en champ magnétique, ou Pauli si la particule admet un spin) a un spectre qui est borné inférieurement. L'apparition d'un spectre non borné inférieurement dans le cas relativiste pose de sérieux problèmes du point de vue de l'interprétation physique. On verra plus tard que cela induit aussi des problèmes mathématiques non triviaux.

En effet, par émission de photons, une particule dans un état d'énergie E_1 donnée a une probabilité non nulle de passer à un état d'énergie inférieure E_0 dès que E_0 est dans le spectre du hamiltonien. Ainsi, si l'opérateur de Dirac libre est l'observable énergie pour une particule (électron) libre, cette dernière, quel que soit son état initial, évoluerait en émettant une quantité infinie d'énergie!

Dès 1928, Dirac [41, 42, 44, 43] donne une interprétation du spectre d'énergies négatives de cet opérateur en introduisant deux nouvelles notions importantes: une mer infinie de particules virtuelles, correspondant aux énergies négatives, que l'on appellera mer de Dirac, et une nouvelle particule, le *positron*.

L'idée de Dirac est d'utiliser le Principe de Pauli, qui interdit à deux particules d'occuper un même état quantique, et de considérer que le vide est constitué d'une infinité d'électrons "invisibles" virtuels et n'interagissant pas entre eux, occupant tous les états d'énergies négatives. Cette infinité d'électrons est appelée *mer de Dirac*. Ainsi, en vertu du principe de Pauli, puisque le vide remplit tous les états quantiques d'énergies négatives, un électron "ordinaire" (par opposition aux électrons virtuels) ne peut alors occuper que des états d'énergie positive, et le problème d'émission infinie d'énergie ne se pose plus.

Une lacune, ou trou, dans la distribution des électrons d'énergies négatives représente alors une énergie cinétique positive, celle d'un positron.



Cette interprétation de Dirac a connu un grand succès, puisqu'elle a permis d'anticiper l'existence de cette anti-particule avant son observation, puis de deviner certaines propriétés du positron, comme par exemple le fait qu'il a même masse que l'électron, qu'il est de charge opposée, qu'un électron et un positron peuvent s'annihiler (occupation d'une lacune dans le spectre d'énergies négatives par un électron d'énergie positive), etc.

Par cette procédure, il apparaît que le choix du vide détermine aussi les états quantiques électroniques et positroniques. D'autre part, ce choix de la mer de Dirac reste arbitraire, et dépend du problème étudié.

Ainsi, dans le cas libre, pour le problème à un électron, le choix naturel pour l'espace des états positroniques est le sous-espace spectral négatif $\chi_{(-\infty,0)}(D_0)\mathfrak{H}$ de l'opérateur de Dirac libre D_0 ; de même, pour une particule dans le champ électrique d'un noyau fixe de charge eZ , l'espace des états positroniques sera naturellement $\chi_{(-\infty,0)}(D_Z)\mathfrak{H}$, où l'on rappelle que $D_Z = D^0 - eZ/|x|$ est l'opérateur de Coulomb-Dirac (1.5). Dans ce dernier cas, le calcul des plus petites valeurs propres de $\chi_{(0,+\infty)}(D_Z)D_Z$ (état fondamental et états excités), qui correspondent aux plus petites énergies *positives* de l'opérateur D_Z , est en bon accord avec les mesures expérimentales, et permet d'expliquer la structure fine de l'atome d'hydrogène (sont

cependant négligés ici, entre autres, les effets de polarisation du vide, les corrections radiatives dues au champ de photons, le temps de retard du potentiel à deux corps, c.f. [101])

3. LE PROBLÈME À N ÉLECTRONS: OPÉRATEURS À N CORPS, HAMILTONIEN DE BROWN ET RAVENHALL, ÉQUATIONS DE DIRAC-FOCK

Si le problème à une particule admet une explication rationnelle à l'aide de l'interprétation de Dirac, ce n'est pas le cas du problème à N électrons lorsque l'on veut utiliser une approche similaire.

Nous considérons un modèle où les interactions électrons/électrons sont supposées instantanées, ce qui ne devrait pas être le cas dans une théorie relativiste complète, mais apparaît suffisant comme première approximation (c.f. [117, 92, 101, 29]). Si D_Z est le hamiltonien pour le problème à une particule (§ 2.2, 2.3), le hamiltonien H_N pour N électrons relativistes devrait être

$$(1.6) \quad H_N = \sum_{i=1}^N D_{Z,x_i} + \frac{e^2}{2} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}$$

agissant sur l'espace $\mathfrak{H}_N := \bigwedge_{i=1}^N (L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4)$. L'antisymétrie de l'espace \mathfrak{H}_N tient compte du principe de Pauli selon lequel deux particules fermioniques identiques ne peuvent pas se retrouver dans le même état quantique. Ici, la notation D_{Z,x_i} signifie

$$D_{Z,x_i} := \mathbf{1} \times \dots \times \mathbf{1} \times \underbrace{D_Z}_{i\text{ème}} \times \dots \times \mathbf{1}.$$

L'opérateur de multiplication par $1/|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|$ est le potentiel d'interaction instantanée entre le i -ème et le j -ème électron. C'est le potentiel de répulsion coulombien à deux corps. Pour $N \geq 2$, le spectre de l'opérateur H_N est constitué de toute la droite réelle, et déjà pour $N = 2$, Brown et Ravenhall [27] ont argumenté qu'il ne pouvait pas y avoir de valeurs propres car le système pouvait effectuer des transitions vers des états avec un électron d'énergie très négative et un électron d'énergie très positive. Ceci pose le problème de l'interprétation du spectre de H_N .

3.1. Le hamiltonien de Brown et Ravenhall. A nouveau en utilisant l'interprétation de Dirac, une solution envisagée a été de se débarrasser des états positroniques, et de remplacer D_Z par $\Lambda_+ D_Z \Lambda_+$, où $\Lambda_+ := \chi_{(0,+\infty)}(D_0)$. On obtient alors le hamiltonien sur \mathfrak{H}_N

$$(1.7) \quad \begin{aligned} \tilde{H}_N &:= \sum_{i=1}^N \Lambda_+(x_i) D_{Z,x_i} \Lambda_+(x_i) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Lambda_+(x_i) \Lambda_+(x_j) \frac{e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \Lambda_+(x_i) \Lambda_+(x_j) \end{aligned}$$

Ceci implique que l'on choisisse $\mathfrak{H}_+ := \Lambda_+(L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4)$ comme espace à un électron.

Ce modèle est dû à Brown et Ravenhall [27]. Il a été étudié intensivement plus tard entre autre par Sucher [115, 116], Hardekopf et Sucher [63, 64], Evans et al. [50], Tix [120]. L'opérateur \tilde{H}_N admet des états liés, mais les calculs des valeurs propres associées ne sont pas en bon accord avec les mesures physiques des énergies des états liés dans le cas des atomes lourds, c'est à dire pour Z grand. Modifier \mathfrak{H}_+

en choisissant comme projection $\Lambda_+ := \chi_{(0,+\infty)}(D_Z)$, ce qui correspond au schéma suivant

$$\text{Spectre de } D_Z : \underbrace{\cdots \overbrace{\quad \quad \quad}^{-m}}_{\text{électrons virtuels}} \quad | \quad | \quad | \quad \cdots \quad | \quad \underbrace{\quad \quad \quad \overbrace{\quad \quad \quad}^m}_{\text{électrons réels}} \cdots ,$$

ne conduit à un choix raisonnable que dans le cas d’un “petit” nombre N d’électrons (c.f. [92] et références incluses), mais insatisfaisant pour Z et N grands.

Une question naturelle est alors: existe-t-il un espace à un électron \mathfrak{H}_+ pour lequel \hat{H}_N serait le bon hamiltonien à étudier? Un résultat formel dû à Mittleman [92] permet de répondre par l’affirmative. Dans § 4 et 5, nous apporterons d’un point de vue rigoureux des éléments de réponse à cette question.

3.2. Les équations de Dirac-Fock. Pour des modèles non relativistes, une approximation de l’énergie pour des systèmes électroniques est donnée par la fonctionnelle de Hartree-Fock. Celle-ci est obtenue comme la valeur moyenne $\langle \psi, H_N^{\text{Schröd.}} \psi \rangle$ de l’opérateur de Schrödinger à N particules

$$H_N^{\text{Schröd.}} = \sum_{i=1}^N \left(\Delta_{\mathbf{x}_i} - \frac{eZ}{\mathbf{x}_i} \right) + \frac{e^2}{2} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|},$$

dans des états quantiques ψ de type déterminants de Slater.

La réduction de l’espace des états quantiques $\Lambda_{i=1}^N(L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4)$ à l’ensemble des déterminants de Slater sera désignée dans la suite par “approximation de Hartree-Fock”, quel que soit l’opérateur à N particules utilisé. Dans cette approximation, un système de N électrons est représenté par le *déterminant de Slater* Ψ d’une famille orthonormale Φ de N fonctions de $L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4$: $\Phi = (\varphi_1, \dots, \varphi_N)$. Les vecteurs φ_k sont aussi appelés *orbitales*. On a alors

$$(1.8) \quad \Psi(x_1, \dots, x_N) := \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\varphi_i(x_j)).$$

Les déterminants de Slater sont les états quantiques les plus simples qui respectent l’antisymétrie imposée par le principe de Pauli.

La fonctionnelle de Dirac-Fock a été proposée pour la première fois par Swirles [117] comme une approximation de l’énergie d’un système de N électrons relativistes. Cette fonctionnelle de Dirac-Fock (cf. Définition 3.1) est l’analogie relativiste de la fonctionnelle de Hartree-Fock. Elle est obtenue en appliquant l’approximation de Hartree-Fock à l’opérateur H_N défini dans (1.6) pour lequel l’opérateur $-\Delta$ de $H_N^{\text{Schröd}}$ est remplacé par l’opérateur de Dirac D_0 (1.2).

Par analogie avec le cas non relativiste, bien que la fonctionnelle $\langle \Psi, H_N \Psi \rangle$ obtenue ne soit pas bornée, on détermine ses points critiques sous la contrainte de restriction aux états de Slater en résolvant les équations d’Euler-Lagrange associées qui conduisent (à une transformation unitaire près) aux équations de Dirac-Fock (1.13) (cf. e.g. [46]).

Cette approche a connu un grand succès en chimie quantique car les équations de Dirac-Fock se résolvent numériquement, et les résultats obtenus sont en bon accord avec les mesures expérimentales (voir par exemple [75, 39, 54, 101]).

Cependant, la justification de cette approche du point de vue de la physique est discutable car la fonctionnelle de Dirac-Fock (1.9) est construite à partir de l’opérateur (1.6) qui ne tient pas compte de l’interprétation de Dirac, et n’est pas bornée inférieurement. Une justification partielle de ce modèle est apportée dans

[47] (où le résultat qui nous intéresse est rappelé dans le Théorème 3.4) et [48]. Dans le paragraphe § 5, nous avons aussi motivé cette approche en établissant le lien avec un modèle construit à partir de l'électrodynamique quantique (QED) (cf. détails dans [17] et [16]).

Définition 3.1 (Fonctionnelle de Dirac-Fock). *Soit \mathfrak{s} l'ensemble*

$$\mathfrak{s} := \{\Phi = (\varphi_1, \dots, \varphi_N), \varphi_i \in H^{1/2}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4\}$$

On appelle fonctionnelle de Dirac-Fock:

$$(1.9) \quad \begin{aligned} \mathfrak{s} &\rightarrow \mathbb{R} \\ \mathcal{E}^{DF} : \Phi &\mapsto \langle \Psi, H_N \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i, D_Z \varphi_i \rangle + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho_\Phi(\mathbf{x})\rho_\Phi(\mathbf{y}) - |R_\Phi(x, y)|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x}d\mathbf{y} \end{aligned}$$

où H_N est le hamiltonien relativiste donné par (1.6), $\rho_\Phi(\mathbf{x})$ est la fonction scalaire densité électronique

$$(1.10) \quad \rho_\Phi(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N (\varphi_i(x), \varphi_i(x))_{\mathbb{C}^4} = \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma=1}^4 |\varphi_i(\mathbf{x}, \sigma)|^2,$$

$R_\Phi(x, y)$ est la matrice 4×4 d'échange,

$$(1.11) \quad R_\Phi(x, y) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(x) \otimes \varphi_i(y)^*,$$

et $|R_\Phi(x, y)|^2 = \text{tr}(R_\Phi(x, y)R_\Phi(x, y)^*)$.

Les propriétés mathématiques d'une telle fonctionnelle sont très différentes de celles obtenues dans le cas non relativiste. Cela est dû au fait qu'elle n'est pas bornée inférieurement. Cependant, en se basant sur le cas non relativiste, les "bons candidats" pour être les états liés du système sont les points stationnaires de la fonctionnelle $\mathcal{E}^{DF}(\cdot)$ sous la contrainte d'orthogonalité et de normalisation pour $\Phi = (\varphi_1, \dots, \varphi_N)$:

$$(1.12) \quad \begin{aligned} \Phi \in \Sigma &:= \{(\xi_1, \dots, \xi_N) \in \mathfrak{s} ; \langle \xi_j, \xi_k \rangle = \delta_{jk}\} \\ &= \{(\xi_1, \dots, \xi_N) \in (H^{1/2}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4)^N ; \sum_{\sigma=1}^4 \int \xi_j(\mathbf{x}, \sigma) \overline{\xi_k(\mathbf{x}, \sigma)} d\mathbf{x} = \delta_{jk}\}. \end{aligned}$$

Comme la fonctionnelle de Hartree-Fock, la fonctionnelle de Dirac-Fock (1.9) est invariante sous l'action du groupe unitaire $\mathcal{U}(N)$. Ceci implique que pour toute matrice $u = (u_{ij})$ de $U(N)$, si $\Phi = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N) \in \Sigma$ est un point stationnaire, alors $u \cdot \Phi = (\sum_l u_{1l} \varphi_l, \dots, \sum_l u_{Nl} \varphi_l)$ est aussi un point stationnaire. Ainsi, toute $\mathcal{U}(N)$ orbite de points critiques contient une solution faible des *équations de Dirac-Fock* [46]

$$(1.13) \quad H_\Phi \varphi_k = \epsilon_k \varphi_k, \quad k = 1, \dots, N$$

où $\Phi = (\varphi_1, \dots, \varphi_N)$ et H_Φ est l'opérateur de Dirac-Fock associé à Φ défini par

$$(1.14) \quad H_\Phi \xi = D_Z \xi + e^2 \left(\int \frac{\rho_\Phi(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{y} \right) \xi(x) - e^2 \int \frac{R_\Phi(x, y) \xi(y)}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{y}$$

L'opérateur

$$(1.15) \quad W_\Phi := H_\Phi - D_Z$$

est interprété comme le *potentiel de champ moyen* créé par les N électrons dans l'état $(\varphi_1, \dots, \varphi_N)$.

Ces équations de Dirac-Fock ont été étudiées de façon rigoureuse par Esteban et Séré [46, 47, 48, 49] et Patrel [98].

Rappelons ici deux résultats essentiels. Le premier est dû à Esteban et Séré, amélioré par Patrel pour les conditions sur N et Z .

Théorème 3.2. [46, 98] *Supposons $\alpha \max(Z, N) \leq \frac{2}{\frac{2}{\pi} + \frac{\pi}{2}}$, $N < Z+1$ ($Z > 0$). Alors il existe une suite $(\Phi^n) = (\varphi_1^n, \dots, \varphi_N^n)$ de points critiques pour la fonctionnelle de Dirac-Fock (1.9) restreinte à l'ensemble Σ (1.12).*

Les fonctions $\varphi_1^n, \dots, \varphi_N^n$ satisfont la contrainte de normalisation $\langle \varphi_j^n, \varphi_k^n \rangle = \delta_{jk}$, elles sont régulières en dehors du point 0, elles décroissent exponentiellement ainsi que leurs dérivées quand $|\mathbf{x}|$ tend vers l'infini, et sont des solutions fortes dans $W^{1,3/2}(\mathbb{R}^3) \times \mathbb{C}^4$ des équations de Dirac-Fock

$$H_{\Phi^n} \varphi_k^n = \epsilon_k^n \varphi_k^n, \quad 1 \leq k \leq N,$$

avec

$$0 < \epsilon_k^n < m, \quad (k = 1, \dots, N).$$

De plus, quand n tend vers l'infini, ϵ_k^n tend vers m .

Remarque 3.3. *i) Dans ce théorème, seules sont mentionnées les solutions pour lesquelles les multiplicateurs de Lagrange ϵ_k sont positifs car on ne s'intéresse qu'aux énergies positives. Il faut noter que les valeurs ϵ_i ne permettent pas de retrouver directement les énergies des états liés du système. En effet, pour $\Phi = (\varphi_1, \dots, \varphi_N)$ solution des équations de Dirac-Fock (1.13), l'énergie $\mathcal{E}^{DF}(\Phi)$ n'est pas égale à $\sum_{i=1}^N \epsilon_i$. Cependant, le Slater Ψ engendré par $\Phi = (\varphi_1, \dots, \varphi_N)$ est une approximation d'un état lié (expérimental). De plus, par un résultat connu sous le nom de "Théorème" de Koopmans, les valeurs $m - \epsilon_i$, représentent l'énergie nécessaire pour ioniser le système (arracher un électron), si l'on suppose qu'enlever une orbitale électronique de $(\varphi_1, \dots, \varphi_N)$ sans changer les autres orbitales est bien adapté pour décrire le processus d'ionisation. Dans le cas non relativiste [106], et pour le cas des couches pleines, le Théorème de Koopmans est validé numériquement (mais non démontré rigoureusement).*

ii) Bien qu'obtenu sans tenir compte de l'interprétation de Dirac, la pertinence du Théorème 3.2, comme nous l'avons déjà mentionné ci-dessus, est donné d'une part dans le Théorème 3.4 ci-dessous dû à Esteban et Séré, et d'autre part dans le paragraphe 5.

Le résultat suivant de Esteban et Séré donne des propriétés intéressantes des solutions des équations de Dirac-Fock dans le cas de systèmes proches des systèmes non relativistes, i.e., pour lesquels la vitesse de la lumière c est grande. Pour cela, il faut introduire un changement d'unité faisant explicitement apparaître la vitesse de la lumière c , et pour lequel $m = \hbar = 1$ et $Ze^2/(4\pi\hbar) = 1$. On utilisera à nouveau dans le paragraphe § 5 ce système d'unités. Pour plus de clarté, nous notons explicitement la dépendance en c de l'opérateur de Dirac libre:

$$(1.16) \quad H_c := -ic\boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla + c^2\beta.$$

On a alors $\sigma(H_c) = (-\infty, -c^2] \cup [c^2, +\infty)$. L'opérateur de Dirac-Fock associé à Φ est alors

$$(1.17) \quad H_{\Phi,c}\xi(x) = H_c\xi(x) - \frac{1}{|\mathbf{x}|}\xi(x) + \int \frac{\rho_{\Phi}(\mathbf{y})}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}d\mathbf{y}\xi(x) - \int \frac{R_{\Phi}(x,y)\xi(y)}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}d\mathbf{y}$$

Théorème 3.4. *Si $0 < N < Z + 1$ et $c \gg 1$, alors il existe une solution Φ^0 des équations de Dirac-Fock telle que*

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{DF}(\Phi^0) &= \inf\{\mathcal{E}^{DF}(\Phi) \mid \Phi = (\varphi_1, \dots, \varphi_N) \in \Sigma, \chi_{(-\infty,0)}(H_{\Phi,c})\varphi_i = 0, i = 1, \dots, N\} \\ &= \inf\{\mathcal{E}^{DF}(\Phi) \mid \Phi = (\varphi_1, \dots, \varphi_N) \in \Sigma, \Phi \text{ solution des équations de} \\ &\quad \text{Dirac-Fock: } H_{\Phi,c}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i, \epsilon_i \geq 0, i = 1, \dots, N\} \end{aligned}$$

Le vecteur $\Phi_0 =: (\varphi_1^0, \dots, \varphi_N^0)$ est interprété comme l'état fondamental du système; de plus, il est le "plus petit" élément tel que ses orbitales $\varphi_1^0, \dots, \varphi_N^0$ soient purement électroniques, au sens de l'interprétation de Dirac, (c.f. § 2.3) pour l'opérateur de Dirac-Fock H_{c,Φ_0} dont le champ moyen W_{Φ_0} est engendré par les orbitales $\varphi_1^0, \dots, \varphi_N^0$ elles-mêmes: $\chi_{(0,+\infty)}(H_{c,\Phi_0})\varphi_k^0 = \varphi_k^0$.

Ce théorème montre que la résolution des équations de Dirac-Fock permet de retrouver en partie l'interprétation de Dirac (paragraphe § 2.3) dans les régimes où c est grand. Ainsi, la théorie de Dirac-Fock est partiellement motivée, mais seulement a posteriori. On aimerait cependant retrouver ces résultats lorsque le point de départ est une théorie, même simplifiée, tenant compte de l'existence des antiparticules (positrons). L'électrodynamique (QED), bien que mathématiquement mal définie dans un cadre général, est un bon point de départ pour discuter des systèmes électrons/positrons.

4. LE PROBLÈME À N ÉLECTRONS: CHAMP ÉLECTRON-POSITRON

Une approche pour traiter le problème à N électrons est de partir du hamiltonien formel de l'électrodynamique quantique (QED) qui permet à la fois de traiter du problème à $N \geq 2$ électrons et de tenir compte de l'interprétation de Dirac du § 2.3.

$$(1.18) \quad \begin{aligned} \mathbb{H}_{\text{formel}} &= \int dx : \Psi^*(x) \left[\boldsymbol{\alpha} \cdot \left(\frac{1}{i} \nabla - e\mathbf{A}(x) \right) + m\beta - \frac{e^2 Z}{|\mathbf{x}|} \right] \Psi(x) : \\ &\quad + \frac{e^2}{2} \int dx \int dy \frac{\Psi^*(x)\Psi(x)\Psi^*(y)\Psi(y)}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} + \frac{1}{8\pi} \int_{\mathbb{R}^3} : \mathbf{B}(\mathbf{x})^2 + \dot{\mathbf{A}}(\mathbf{x})^2 : d\mathbf{x} \end{aligned}$$

Un des objectifs est de dériver une fonctionnelle à partir de ce hamiltonien formel de la QED qui permette de justifier les équations de Dirac-Fock. En QED, le nombre de particules n'est pas a priori conservé. Cela présente l'avantage d'inclure les notions de "mer de Dirac", et d'anti-particules (positrons dans notre cas); cependant, cela implique une difficulté supplémentaire d'un point de vue technique.

Dans ce chapitre, on simplifiera le problème en supposant que l'énergie du champ des photons transverses couplé au courant est donné par un champ classique et indépendant du temps, i.e., \mathbf{B} sera considéré comme un champ magnétique classique et \mathbf{A} comme un vecteur potentiel magnétique classique. On supposera de plus que le potentiel magnétique $\mathbf{A} = (A_1, A_2, A_3)$ est tel que d'une part $\mathbf{B} := \nabla \times \mathbf{A} \in L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^3)$ et d'autre part, $D^{\mathbf{A},V}$ est auto-adjoint, avec domaine de forme $H^{\frac{1}{2}}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4$.

Dans la suite, les paragraphes § 4.1 à § 4.4 sont consacrés à la présentation des résultats mathématiques [5, 4]. Une partie de ces résultats ont déjà été obtenus du point de vue théorique (non rigoureux) par Mittleman [92] puis Chaix, Iracane et Lions [29, 30]. Dans le paragraphe § 4.1 nous explicitons l’expression formelle (1.18). Dans § 4.2, nous construisons la fonctionnelle de Hartree-Fock: nous commençons par donner une expression bien définie (1.29) de l’énergie à partir de $\mathbb{H}_{\text{formel}}$; nous réécrivons ensuite cette énergie à l’aide des *états* ρ (1.30), ce qui nous permet de définir sa restriction aux états quasi-libres (généralisation de la notion de déterminants de Slater pour les modèles à nombre de particules non défini). Nous donnons alors un équivalent du problème variationnel associé (recherche de l’énergie fondamentale du système), énoncé à l’aide des *matrices densité à une particule*, ce qui nous permet d’identifier les termes qui conservent la charge ou pas, de travailler sur un espace convexe, et de “transférer” le rôle de l’ordre normal (i.e., le choix de \mathfrak{H}_+) sur l’espace variationnel (Proposition 4.11). Dans le paragraphe § 4.3, nous étudions le problème de la stabilité dans le cas des modèles libre, atomiques et moléculaires (Théorèmes 4.17 à 4.23). Nous présentons aussi un résultat important sur le rôle du choix de l’espace \mathfrak{H}_+ (Théorème 4.24).

4.1. Un modèle simple en électrodynamique quantique. Nous définissons ici les objets nécessaires à la compréhension de $\mathbb{H}_{\text{formel}}$ et qui nous permettront d’obtenir l’expression d’une fonctionnelle mathématiquement bien définie et physiquement bien motivée pour décrire notre problème. Nous suivons ici essentiellement les notations utilisées dans [119] et [5].

Espace de Fock. Soit \mathfrak{H} l’espace de Hilbert séparable $\mathfrak{H} = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4$. Etant donné un sous-espace fermé \mathfrak{H}_+ de \mathfrak{H} , on définit l’espace à un électron $\mathfrak{F}_+^{(1)} := \mathfrak{H}_+$. L’espace à un positron est $\mathfrak{F}_-^{(1)} = C(\mathfrak{H}_+^\perp)$, où C est l’opérateur de conjugaison de charge défini par $(C\psi)(x) = i\beta\alpha_2\overline{\psi(x)}$, α et β étant les matrices de Dirac (1.3) (c.f. [72] pour une construction avec et sans opérateur de charge). On a $C(-i\alpha_1(\nabla - e\mathbf{A}) + e\varphi)C^{-1} = -(-i\alpha_1(\nabla + e\mathbf{A}) - e\varphi)$

Les projections sur \mathfrak{H}_+ et $\mathfrak{H}_- := (\mathfrak{H}_+)^\perp$ sont notées respectivement $\Lambda_{\mathfrak{H}_+}$ et $\Lambda_{\mathfrak{H}_-}$. Le sous-espace à n -électrons est le produit tensoriel antisymétrique

$$\mathfrak{F}_+^{(n)} := \bigwedge_{\nu=1}^n \mathfrak{H}_+,$$

et celui à m -positrons est

$$\mathfrak{F}_-^{(m)} := \bigwedge_{\nu=1}^m C\mathfrak{H}_-.$$

On pose $\mathfrak{F}_+^{(0)} := \mathfrak{F}_-^{(0)} := \mathbb{C}$. L’espace de Fock total est

$$(1.19) \quad \mathfrak{F} := \bigoplus_{n,m=0}^{\infty} \left(\mathfrak{F}_+^{(n)} \otimes \mathfrak{F}_-^{(m)} \right).$$

L’espace de Fock permet donc de considérer des états à nombre de particules indéterminé.

Le produit scalaire sur \mathfrak{F} est naturellement défini pour $\mathfrak{F} \ni \Upsilon = (\Upsilon^{(n,m)})_{n,m \in \mathbb{N}}$ et $\mathfrak{F} \ni \Xi = (\Xi^{(n,m)})_{n,m \in \mathbb{N}}$ par

$$\langle \Upsilon, \Xi \rangle_{\mathfrak{F}} := \sum_{n,m \geq 0} \langle \Upsilon^{(n,m)}, \Xi^{(n,m)} \rangle_{\mathfrak{F}_+^{(n)} \otimes \mathfrak{F}_-^{(m)}}.$$

(c.f par exemple [119] pour plus de détails)

Opérateurs de champ. On note par $x = (\mathbf{x}, s)$ un élément de $G := \mathbb{R}^3 \times \{1, 2, 3, 4\}$. Soient $f, g \in \mathfrak{H}$. On définit tout d'abord sur \mathfrak{F} l'opérateur d'annihilation d'un électron $a(f)$. Sur le sous-espace $\mathfrak{F}_+^{(n+1)} \otimes \mathfrak{F}_-^{(m)}$, l'opérateur $a(f)$ agit de la façon suivante:

$$(1.20) \quad (a(f)\psi)^{(n,m)}(x_1, \dots, x_n; y_1, \dots, y_m) \\ = \sqrt{n+1} \int_G dx \overline{(\Lambda_{\mathfrak{H}_+} f)(x)} \psi^{(n+1,m)}(x, x_1, \dots, x_n; y_1, \dots, y_m)$$

où dx est le produit de la mesure de Lebesgue dans la variable \mathbf{x} et de la mesure de comptage dans la variable s :

$$\int_G dx = \sum_{s=1}^4 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{x}.$$

Par linéarité, cela définit un opérateur borné sur \mathfrak{F} . On notera que l'application $f \mapsto a(f)$ est antilinéaire.

Nous construisons ensuite l'opérateur de création d'un électron $a^*(f)$. Sur l'espace $\mathfrak{F}_+^{(n-1)} \otimes \mathfrak{F}_-^{(m)}$, $a^*(f)$ agit de la façon suivante:

$$(1.21) \quad (a^*(f)\psi)^{(n,m)}(x_1, \dots, x_n; y_1, \dots, y_m) \\ = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{j=1}^n (-1)^{j+1} \Lambda_{\mathfrak{H}_+} f(x_j) \psi^{(n-1,m)}(x_1, \dots, \hat{x}_j, \dots, x_n; y_1, \dots, y_m)$$

(où on adopte la convention qu'un exposant négatif ou nul dans ψ signifie l'élément zéro). Comme précédemment, cet opérateur s'étend à un opérateur borné sur tout \mathfrak{F} .

On a la propriété $a(f)^* = a^*(f)$, ce qui signifie que $a^*(f)$ est l'adjoint de $a(f)$. L'application $f \mapsto a^*(f)$ est linéaire.

On définit ensuite l'opérateur d'annihilation d'un positron $b(g)$ par

$$(1.22) \quad (b(g)\psi)^{(n,m)}(x_1, \dots, x_n; y_1, \dots, y_m) \\ = (-1)^n \sqrt{m+1} \int_G dy \overline{[C\Lambda_{\mathfrak{H}_-} g](y)} \psi^{(n,m+1)}(x_1, \dots, x_n; y, y_1, \dots, y_m),$$

et l'opérateur de création d'un positron $b^*(f)$ par

$$(1.23) \quad (b^*(g)\psi)^{(n,m)}(x_1, \dots, x_n; y_1, \dots, y_m) \\ = \frac{(-1)^n}{\sqrt{m}} \sum_{k=1}^m (-1)^{k+1} [C\Lambda_{\mathfrak{H}_-} g](y_k) \psi^{(n,m-1)}(x_1, \dots, x_n; y_1, \dots, \hat{y}_k, \dots, y_m).$$

Par antilinéarité de C , l'application $g \mapsto b(g)$ est linéaire et l'application $g \mapsto b^*(g)$ est antilinéaire.

Notons que pour tout $f \in \mathfrak{H}$, $a(f)$ et $b(f)$ annihilent le vecteur vide $\Omega := 1 \in \mathfrak{F}_+^{(0)} \otimes \mathfrak{F}_-^{(0)}$, i.e., $\forall f \in \mathfrak{H}$, $a(f)\Omega = b(f)\Omega = 0$. Cette propriété caractérise d'ailleurs le vide à une phase près (c.f. [119]).

Les opérateurs de champ $\psi(f)$ sont définis sur l'espace de Fock \mathfrak{F} par

$$\Psi(f) = a(f) + b^*(f).$$

Cet opérateur est borné sur \mathfrak{F} et l'application $f \mapsto \Psi(f)$ est anti-linéaire. L'opérateur adjoint $\Psi^*(f) = a^*(f) + b(f)$ est borné et l'application $f \mapsto \Psi^*(f)$ est linéaire.

Nous avons les relations d'anticommuation suivantes (CAR) :

$$(1.24) \quad \begin{aligned} \{a(f), a(g)\} &= \{a^*(f), a^*(g)\} = 0, \\ \{a(f), a^*(g)\} &= (f, \Lambda_{\mathfrak{H}_+} g), \\ \{b(f), b(g)\} &= \{b^*(f), b^*(g)\} = 0 \\ \{b^*(f), b(g)\} &= (f, \Lambda_{\mathfrak{H}_-} g) \\ \{a^*(f), b(g)\} &= \{a^*(f), b^*(g)\} = \{a(f), b^*(g)\} = \{a(f), b(g)\} = 0 \end{aligned}$$

Ce qui implique aussi les relations d'anticommuations pour Ψ

$$(1.25) \quad \begin{aligned} \{\Psi(f), \Psi(g)\} &= \{\Psi^*(f), \Psi^*(g)\} = 0, \\ \{\Psi(f), \Psi^*(g)\} &= (f, g). \end{aligned}$$

Il faut noter que $\Psi(f)$ n'est pas un opérateur d'annihilation. Cependant, il peut être considéré comme tel si on utilise l'interprétation de Dirac pour laquelle le vide Ω décrit la mer de Dirac; on a alors que $\Psi(\Lambda_{\mathfrak{H}_-} f) = b^*(\Lambda_{\mathfrak{H}_-} f)$ annihile un électron virtuel de la mer de Dirac, i.e. crée un trou = un positron.

Opérateur de charge. Soit $(e_i)_{i>0}$ (resp. $(e_i)_{i<0}$) une base de \mathfrak{H}_+ (resp. \mathfrak{H}_-). On appellera opérateur de nombre \mathbb{N} , l'opérateur auto-adjoint sur \mathfrak{F} , non borné,

$$\mathbb{N} := \sum_{i>0} a^*(e_i)a(e_i) + \sum_{i<0} b^*(e_i)b(e_i)$$

et opérateur de charge \mathbb{Q} l'opérateur auto-adjoint sur \mathfrak{F} , non borné,

$$\mathbb{Q} := \sum_{i>0} a^*(e_i)a(e_i) - \sum_{i<0} b^*(e_i)b(e_i).$$

pour Ψ état pur tel que $\Psi^{(n,m)} \neq 0$ et $\Psi^{(i,j)} = 0$ si $(i, j) \neq (n, m)$, $\|\Psi\| = 1$, on a $\langle \Psi, \mathbb{N}\Psi \rangle = m + n$, et $\langle \Psi, \mathbb{Q}\Psi \rangle = n - m$.

Ainsi la charge électrique est l'opérateur $-e\mathbb{Q}$.

Ordre normal. La procédure d'ordre normal, notée $: \cdot :$, est la suivante. Dans toute expression qui s'écrit comme la somme d'un produit d'opérateurs de création et d'annihilation, dans chaque terme de la somme, les opérateurs de création sont déplacés à gauche des opérateurs d'annihilation. Pour chaque transposition effectuée dans un terme, on multiplie celui-ci par -1 . Par exemple:

$$\begin{aligned} &: 2b^*(g_1)a(f_1)a^*(f_1)b^*(g_2) + a(f_1)b^*(g_1) + b^*(g_1)a(f_1) : \\ &= 2b^*(g_1)a^*(f_1)b^*(g_2)a(f_1) - b^*(g_1)a(f_1) + b^*(g_1)a(f_1) \end{aligned}$$

Une autre façon de décrire l'ordre normal est de dire qu'on anticommute les opérateurs de création et d'annihilation de manière à obtenir dans chaque terme tous les opérateurs de création à gauche des opérateurs d'annihilation; cette opération d'anticommuation est effectuée *même* pour des opérateurs qui n'auraient pas le droit d'anticommuer (comme dans le premier terme de l'exemple ci-dessus: d'après les relations (CAR) (1.24), $a(f_1)$ et $a^*(f_1)$ n'anticommuent pas).

Pour comprendre l'utilité d'une telle transformation, regardons un exemple simple (c.f. aussi [119, § 10.2.4]). Soient $A = A^*$ un opérateur sur \mathfrak{H} , tel que A soit dans l'espace $\mathfrak{S}_1(\mathfrak{H})$ des opérateurs à trace. Fixons \mathfrak{H}_+ un sous-espace fermé de \mathfrak{H} , posons $\mathfrak{H}_- := (\mathfrak{H}_+)^\perp$. On fixe une base orthonormale $\{\dots, e_{-2}, e_{-1}, e_0, e_1, \dots\}$ de \mathfrak{H} où les vecteurs avec des indices strictement négatifs sont dans \mathfrak{H}_- et les vecteurs

avec des indices positifs ou nuls sont dans \mathfrak{H}_+ . Considérons alors l'opérateur suivant, qui est la seconde quantification de l'opérateur A ,

$$A\Psi^*\Psi := \sum_{(i,j) \in \mathbb{Z}^2} \langle e_i, Ae_j \rangle \Psi^*(e_i) \Psi(e_j).$$

Cette définition est indépendante du choix de la base (c.f. [119, §10]). On obtient immédiatement

$$(1.26) \quad \begin{aligned} A\Psi^*\Psi = & \sum_{i \geq 0, j \geq 0} \langle e_i, Ae_j \rangle a^*(e_i) a(e_j) + \sum_{i < 0, j < 0} \langle e_i, Ae_j \rangle b(e_i) b^*(e_j) \\ & + \sum_{i \geq 0, j < 0} \langle e_i, Ae_j \rangle a^*(e_i) b^*(e_j) + \sum_{i < 0, j \geq 0} \langle e_i, Ae_j \rangle b(e_i) a(e_j) \end{aligned}$$

et d'après ce qui précède

$$(1.27) \quad \begin{aligned} : A\Psi^*\Psi := & \sum_{i \geq 0, j \geq 0} \langle e_i, Ae_j \rangle a^*(e_i) a(e_j) - \sum_{i < 0, j < 0} \langle e_i, Ae_j \rangle b^*(e_j) b(e_i) \\ & + \sum_{i \geq 0, j < 0} \langle e_i, Ae_j \rangle a^*(e_i) b^*(e_j) + \sum_{i < 0, j \geq 0} \langle e_i, Ae_j \rangle b(e_i) a(e_j) \end{aligned}$$

Ainsi, d'après (1.26), (1.27) et les relations (1.24), on obtient

$$\begin{aligned} A\Psi^*\Psi - : A\Psi^*\Psi := & \sum_{i < 0, j < 0} \langle e_i, Ae_j \rangle (b(e_i) b^*(e_j) + b^*(e_j) b(e_i)) \\ = & \sum_{i < 0} \langle e_i, Ae_i \rangle = \text{tr}(\Lambda_{\mathfrak{H}_-} A \Lambda_{\mathfrak{H}_-}). \end{aligned}$$

Comme d'autre part pour le vide $\Omega \in \mathfrak{F}$ on a

$$\langle \Omega, A\Psi^*\Psi \Omega \rangle_{\mathfrak{F}} = \sum_{i < 0} \langle e_i, Ae_i \rangle = \text{tr}(\Lambda_{\mathfrak{H}_-} A \Lambda_{\mathfrak{H}_-}),$$

cela signifie que l'opération d'ordre normal sur $A\Psi^*\Psi$ consiste à retrancher à cet opérateur la constante $\langle \Omega, A\Psi^*\Psi \Omega \rangle_{\mathfrak{F}}$.

Formellement, si on remplace A par l'opérateur de Coulomb-Dirac D_Z , et pour un choix quelconque de \mathfrak{H}_- – disons par exemple $\mathfrak{H}_- = \chi_{(-\infty, 0)}(D_Z) \mathfrak{H}$, pour fixer les idées – l'opération d'ordre normal consiste à enlever l'énergie (infinie) $\text{tr}(\Lambda_{\mathfrak{H}_-} D_Z \Lambda_{\mathfrak{H}_-}) = -\infty$, qui est l'énergie de la mer de Dirac $\chi_{(-\infty, 0)}(D_Z)$, et le vide Ω a une énergie nulle

$$\langle \Omega, : A\Psi^*\Psi : \Omega \rangle = 0.$$

Il est important de noter que l'ordre normal appliqué à des termes quartiques en Ψ , Ψ^* , ne se résume pas uniquement à retrancher une constante infinie (c.f. par exemple [29, 30, 60, 61]). Les termes quartiques apparaissent lorsque l'on second quantifie un opérateur sur \mathfrak{H}^2 (ou $\Lambda_{i=1,2} \mathfrak{H}$), comme par exemple l'opérateur d'interaction à deux corps.

Fonctionnelle énergie. A l'aide de ce qui précède, nous allons écrire ici rigoureusement, sous certaines conditions sur $\Upsilon \in \mathfrak{F}$, ce que signifie

$$\langle \Upsilon, \mathbb{H}_{\text{formel}} \Upsilon \rangle_{\mathfrak{F}}.$$

Cela conduira aux formulations (1.29), (1.30), (1.39) et (1.43) de l'énergie.

Fixons une base orthonormale $\{\dots, e_{-2}, e_{-1}, e_0, e_1, \dots\}$ de \mathfrak{H} où les vecteurs avec des indices strictement négatifs sont dans \mathfrak{H}_- et les vecteurs avec des indices positifs ou nuls sont dans \mathfrak{H}_+ . Nous supposons de plus que tous les e_i sont dans $H^{1/2}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4$. D'autre part, on notera $a_i := a(e_i)$, $a_i^* := a^*(e_i)$, $b_i := b(e_i)$, $b_i^* := b^*(e_i)$,

$\Psi_i := a_i + b_i^*$ et $\Psi_i^* := a_i^* + b_i$. Nous noterons par $(D^{\mathbf{A},V})_{i,j}$ les éléments de matrice de l'opérateur de Dirac $D^{\mathbf{A},V}$:

$$(D^{\mathbf{A},V})_{i,j} = \langle e_i, D^{\mathbf{A},V} e_j \rangle,$$

et par $W_{i,j;k,l}$ les éléments de matrice du potentiel de Coulomb à deux corps $W(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 1/|\mathbf{x} - \mathbf{y}|$, i.e,

$$W_{i,j;k,l} = \langle e_i \otimes e_j, W e_k \otimes e_l \rangle = \int_G dx \int_G dy \frac{\overline{e_i(x) e_j(y)} e_k(x) e_l(y)}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|}.$$

(On rappelle la notation $\int_G dx = \sum_{s=1}^4 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{x}$).

Soit $\Upsilon \in \mathfrak{F}$ tel que

$$(1.28) \quad \sum_{(i,j) \in \mathbb{Z}^2} |(D^{\mathbf{A},V})_{i,j}| |\langle \Upsilon, : \Psi_i^* \Psi_j : \Upsilon \rangle_{\mathfrak{F}}| + \sum_{(i,j,k,l) \in \mathbb{Z}^4} |W_{i,j;k,l}| |\langle \Upsilon, : \Psi_i^* \Psi_j^* \Psi_l \Psi_k : \Upsilon \rangle_{\mathfrak{F}}| < \infty$$

alors

$$(1.29) \quad \begin{aligned} \langle \Upsilon, \mathbb{H}_{\text{formel}} \Upsilon \rangle_{\mathfrak{F}} &:= \sum_{(i,j) \in \mathbb{Z}^2} (D^{\mathbf{A},V})_{i,j} \langle \Upsilon, : \Psi_i^* \Psi_j : \Upsilon \rangle_{\mathfrak{F}} \\ &+ \sum_{(i,j,k,l) \in \mathbb{Z}^4} W_{i,j;k,l} \langle \Upsilon, : \Psi_i^* \Psi_j^* \Psi_l \Psi_k : \Upsilon \rangle_{\mathfrak{F}} \end{aligned}$$

Cette définition n'est a priori pas indépendante du choix de la base. Cependant, on verra que la fonctionnelle \mathcal{E}^{HF} que nous allons étudier, définie par (1.39) et (1.43), est indépendante du choix de la base.

La question de définir rigoureusement $\mathbb{H}_{\text{formel}}$ comme opérateur auto-adjoint, borné inférieurement reste cependant ouverte. Dans le cas particulier où $m = 0$, il est possible de démontrer, grâce à un exemple dû à Solovej, que l'infimum de $\langle \Upsilon, \mathbb{H}_{\text{formel}} \Upsilon \rangle_{\mathfrak{F}}$ sur les états Υ vérifiant la condition (1.28) est égal à $-\infty$. De plus, comme on le verra plus loin (c.f. Théorème 4.24 et Remarque 4.25), le caractère "borné inférieurement" dépend drastiquement du choix des espaces \mathfrak{H}_+ et \mathfrak{H}_- qui conditionnent entièrement l'ordre normal : :.

4.2. États quasi-libres - Matrice densité - Fonctionnelle de Hartree-Fock.

Comme c'est le cas dans [92] et [29, 30], et afin d'établir une connection entre la fonctionnelle $\langle \Upsilon, \mathbb{H}_{\text{formel}} \Upsilon \rangle_{\mathfrak{F}}$ et les équations de Dirac-Fock, nous allons étudier notre fonctionnelle sur un ensemble plus "restreint" que l'espace de Fock qui va généraliser la notion de déterminants de Slater (1.8).

Comme dans le paragraphe précédent, nous avons ici fixé un sous-espace fermé $\mathfrak{H}_+ \subset \mathfrak{H} := L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4$ et son orthogonal $\mathfrak{H}_- := \mathfrak{H}_+^\perp$, ainsi que deux bases $(e_i)_{i < 0}$ et $(e_i)_{i \geq 0}$ de ces deux espaces.

4.2.1. *Etats quasi-libres.* Par analogie avec le cas non relativiste (c.f. par exemple [9]), un formalisme bien adapté à notre problème est celui des états quasi-libres ou états de Hartree-Fock généralisés. Pour plus détails, voir par exemple [3] ou [9].

Définition 4.1 (Etat). *Soit $\mathfrak{B}(\mathfrak{F})$ l'ensemble des opérateurs bornés de \mathfrak{F} dans \mathfrak{F} . On appelle état sur $\mathfrak{B}(\mathfrak{F})$ toute forme linéaire ρ sur $\mathfrak{B}(\mathfrak{F})$ telle que*

- ρ est borné.
- ρ est positif (i.e., $\rho(A^*A) \geq 0$).
- $\rho(1) = 1$.

Un état pur est un état ρ pour lequel il existe $\Upsilon \in \mathfrak{F}$ tel que pour tout $A \in \mathfrak{B}(\mathfrak{F})$, $\rho(A) = \langle \Upsilon, A\Upsilon \rangle_{\mathfrak{F}}$.

Dans la suite, nous noterons par \mathfrak{D} l'ensemble des états ρ qui ont une énergie finie, i.e., tels que

$$\sum_{i,j \in \mathbb{Z}} |(D^{\mathbf{A},V})_{i,j}| |\rho(\Psi_i^* \Psi_j)| + \sum_{(i,j,k,l) \in \mathbb{Z}^4} |W_{i,j;k,l}| |\rho(\Psi_i^* \Psi_j^* \Psi_l \Psi_k)| < \infty.$$

Définition 4.2 (Energie). Pour tout $\rho \in \mathfrak{D}$, l'énergie du système dans l'état ρ est

$$(1.30) \quad \mathcal{E}(\rho) := \sum_{i,j \in \mathbb{Z}} (D^{\mathbf{A},V})_{i,j} \rho(\Psi_i^* \Psi_j) + \sum_{(i,j,k,l) \in \mathbb{Z}^4} W_{i,j;k,l} \rho(\Psi_i^* \Psi_j^* \Psi_l \Psi_k) + \frac{1}{8\pi} \int_{\mathbb{R}^3} \mathbf{B}^2.$$

Si $\rho_{\Upsilon} \in \mathfrak{D}$ est un état pur associé à $\Upsilon \in \mathfrak{F}$ (voir Définition 4.1), cette définition de l'énergie coïncide avec (1.29): $\langle \Upsilon, \mathbb{H}_{\text{formel}} \Upsilon \rangle = \mathcal{E}(\rho_{\Upsilon})$.

Définition 4.3 (Etat quasi-libre). On appelle état quasi-libre ρ un état qui vérifie les deux propriétés suivantes

- Pour toute suite finie d'opérateurs d_1, d_2, \dots, d_{2K} , où d_i est l'un quelconque des opérateurs $a(f)$, $a^*(f)$, $b(f)$, ou $b^*(f)$, on a $\rho(d_1 d_2 \dots d_{2K-1}) = 0$ et

$$\rho(d_1 d_2 \dots d_{2K}) = \sum_{\sigma \in S} (-1)^{\epsilon(\sigma)} \rho(d_{\sigma(1)} d_{\sigma(2)}) \dots \rho(d_{\sigma(2K-1)} d_{\sigma(2K)})$$

où S est l'ensemble des permutations σ telles que $\sigma(1) < \sigma(3) < \dots < \sigma(2K-1)$ et $\sigma(2i-1) < \sigma(2i)$ pour tout $1 \leq i \leq K$. Ceci implique en particulier

$$(1.31) \quad \rho(d_1 d_2 d_3 d_4) = \rho(d_1 d_2) \rho(d_3 d_4) - \rho(d_1 d_3) \rho(d_2 d_4) + \rho(d_1 d_4) \rho(d_2 d_3).$$

- L'état ρ a un nombre fini de particules, i.e., pour

$$(1.32) \quad \mathbb{N} : \begin{array}{l} \mathfrak{F} \rightarrow \mathfrak{F} \\ \Upsilon \mapsto \sum_{i \in \mathbb{Z}} (a_i^* a_i \Upsilon + b_i^* b_i \Upsilon) \end{array}$$

étant l'opérateur nombre [119, § 10], on suppose

$$\rho(\mathbb{N}) < \infty.$$

On notera par \mathfrak{D}_{HF} l'ensemble de tous les états quasi-libres ρ d'énergie finie, c'est à dire l'ensemble des états quasi-libres qui sont dans \mathfrak{D} .

$$(1.33) \quad \mathfrak{D}_{HF} = \{\rho \in \mathfrak{D} \mid \rho \text{ est quasi-libre}\}$$

Remarque 4.4. *i)* Soit ρ_{Υ} un état pur, i.e. $\forall A \in \mathfrak{B}(\mathfrak{F})$, $\rho_{\Upsilon}(A) = \langle \Upsilon, A\Upsilon \rangle_{\mathfrak{F}}$. Si la seule composante non nulle de Υ est dans $\mathfrak{F}_{\pm}^{(N)}$ de l'espace de Fock \mathfrak{F} (pour un certain entier N donné), alors ρ_{Υ} est un état quasi-libre si et seulement si la composante non nulle de Υ est un déterminant de Slater à N orbitales $\varphi_1, \dots, \varphi_N$ (voir la définition (1.8)). Dans le cas particulier où Υ est "seulement dans" $\mathfrak{F}_+^{(N)}$,

avec $\mathfrak{H}_+ := \chi_{[0,+\infty)}(D^{\mathbf{A},V})\mathfrak{H}$ un calcul simple montre qu'on a les égalités suivantes

$$\begin{aligned}
\mathcal{E}(\rho_\Upsilon) &= \sum_{i,j \in \mathbb{Z}} (D^{\mathbf{A},V})_{i,j} \rho_\Upsilon(: \Psi_i^* \Psi_j :) + \frac{\alpha}{2} \sum_{i,j,k,l \in \mathbb{Z}} W_{i,j;k,l} \rho_\Upsilon(: \Psi_i^* \Psi_j^* \Psi_l \Psi_k :) \\
&= \sum_{i,j \in \mathbb{Z}} (D^{\mathbf{A},V})_{i,j} \langle \Upsilon, : \Psi_i^* \Psi_j : \Upsilon \rangle_{\mathfrak{F}} + \frac{\alpha}{2} \sum_{i,j,k,l \in \mathbb{Z}} W_{i,j;k,l} \langle \Upsilon, : \Psi_i^* \Psi_j^* \Psi_l \Psi_k : \Upsilon \rangle_{\mathfrak{F}} \\
&= \sum_{k=1}^N \langle \varphi_k, D^{\mathbf{A},V} \varphi_k \rangle + \frac{\alpha}{2} \sum_{1 \leq i \neq j \leq N} \int \frac{|\varphi_i(x)|^2 |\varphi_j(y)|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x} d\mathbf{y} \\
&\quad - \frac{\alpha}{2} \sum_{i \neq j} \int \frac{\varphi_i(x) \varphi_j(y) \overline{\varphi_i(y)} \overline{\varphi_j(x)}}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x} d\mathbf{y}
\end{aligned}$$

L'expression de droite est exactement l'énergie $\mathcal{E}^{DF}(\Phi)$, où $\Phi = (\varphi_1, \dots, \varphi_N)$ et $\mathcal{E}^{DF}(\cdot)$ est la fonctionnelle de Dirac-Fock définie par (1.9).

ii) L'ensemble des états quasi-libres n'est pas un ensemble convexe. Il suffit pour s'en convaincre de prendre deux états purs $\rho_{\Upsilon_1}, \rho_{\Upsilon_2}$ associés à deux déterminants de Slater distincts: $\Upsilon_1 = (\Upsilon_1^{(m,n)})$, avec

$$\begin{cases} \Upsilon_1^{(m,n)} = 0, \text{ si } (m,n) \neq (0,2) \\ \Upsilon_1^{(0,2)}(x_1, x_2) = \Upsilon_1^{(0,2)}(\mathbf{x}_1, \tau_1; \mathbf{x}_2, \tau_2) = \frac{f_1(\mathbf{x}_1, \tau_1) f_2(\mathbf{x}_2, \tau_2) - f_2(\mathbf{x}_1, \tau_1) f_1(\mathbf{x}_2, \tau_2)}{\sqrt{2}} \end{cases}$$

et $\Upsilon_2 = (\Upsilon_2^{(m,n)})$, avec

$$\begin{cases} \Upsilon_2^{(m,n)} = 0, \text{ si } (m,n) \neq (0,2) \\ \Upsilon_2^{(0,2)}(x_1, x_2) = \Upsilon_2^{(0,2)}(\mathbf{x}_1, \tau_1; \mathbf{x}_2, \tau_2) = \frac{g_1(\mathbf{x}_1, \tau_1) g_2(\mathbf{x}_2, \tau_2) - g_2(\mathbf{x}_1, \tau_1) g_1(\mathbf{x}_2, \tau_2)}{\sqrt{2}} \end{cases}$$

4.2.2. *Matrice densité à une particule (1-pdm).* Les matrices densité à une particule (1-pdm) jouent un rôle fondamental pour la structure mathématique dans la théorie de Hartree-Fock, puisqu'elles forment un ensemble convexe.

Etant donné que les états quasi-libres permettent d'exprimer les corrélations $\rho(d_1 d_2 \dots d_K)$ à partir des 2-corrélations $\rho(d_i d_j)$, la fonctionnelle (1.29) peut se réexprimer, pour des ρ quasi-libres, à l'aide des 2-corrélations $\rho(: \Psi_i^* \Psi_j :)$, $\rho(: \Psi_i \Psi_j :)$ et $\rho(: \Psi_i^* \Psi_j^* :)$. Comme cela est fait dans [9, Section 2.b] et [5], il est alors naturel d'associer à chaque état ρ l'opérateur Γ_ρ sur $\mathfrak{H} \times \mathfrak{H}$ dont les éléments de matrice, définissant Γ_ρ , sont donnés par.

$$(1.34) \quad \langle h, \Gamma_\rho g \rangle = \rho \left(: [\Psi^*(g_1) + \Psi(\tilde{g}_2)] [\Psi(h_1) + \Psi^*(\tilde{h}_2)] : \right)$$

où $h := (h_1, h_2) \in \mathfrak{H}^2$, $g := (g_1, g_2) \in \mathfrak{H}^2$ et étant donné $f = \sum_{k \in \mathbb{Z}} \lambda_k e_k$, on définit $\tilde{f} := \sum_{k \in \mathbb{Z}} \bar{\lambda}_k e_k$. Notons ici que ces définitions dépendent a priori du choix des bases de \mathfrak{H}_+ et \mathfrak{H}_- (c.f. [9]), mais que les fonctionnelles \mathcal{E}^{HF} que nous étudierons seront indépendantes de ce choix.

Remarque 4.5. *i) Pour $\rho \in \mathfrak{D}$ et $\Gamma_\rho = \begin{pmatrix} \gamma & v \\ v^* & -\bar{\gamma} \end{pmatrix}$, les éléments de matrice v_{ij} de v dans la base $(e_i)_{i \in \mathbb{Z}}$ sont*

$$v_{ij} = \rho(: \Psi_i \Psi_j :) = \rho(a_j a_i) - \rho(b_i^* a_j) + \rho(b_j^* a_i) + \rho(b_j^* b_i^*),$$

qui ne contiennent que des termes qui diminuent la charge de 2 (i.e. augmente la charge électrique de $2e$): $a_j a_i$ annihile deux électrons, $b_i^* a_j$ crée un positron et annihile un électron, etc.

Les éléments de matrice γ_{ij} de γ sont

$$\gamma_{ij} = \rho(\Psi_i^* \Psi_j) = \rho(a_i^* a_j) + \rho(a_i^* b_j^*) + \rho(b_i a_j) - \rho(b_j^* b_i)$$

et ne contiennent que des termes qui conservent la charge: $a_i^* a_j$ crée et annihile un électron, $a_i^* b_j^*$ crée un électron et un positron, etc.

Ainsi, l'opérateur v est la partie qui ne conserve pas la charge (terme de paire), alors que l'opérateur γ est la partie qui conserve la charge.

ii) La matrice Γ_{ur} est celle obtenue si on ne tient pas compte de l'ordre normal, i.e., si $\rho \in \mathfrak{D}$, la matrice "non renormalisée" Γ_{ur} est donnée par

$$\langle g, \Gamma_{ur} h \rangle = \rho \left([\Psi^*(g_1) + \Psi(\tilde{g}_2)][\Psi(h_1) + \Psi^*(\tilde{h}_2)] \right)$$

Ainsi, Γ_{ur} pourrait être vue comme la 1-pdm d'un système pour lequel le vide serait constitué d'une infinité d'électrons d'énergie négative. En particulier, pour $\rho = \rho_\Omega$ (Ω étant le vide), $\Gamma_{ur} = \begin{pmatrix} \Lambda_{\mathfrak{H}_-} & 0 \\ 0 & \Lambda_{\mathfrak{H}_+} \end{pmatrix}$, et on retrouve la mer de Dirac $\Lambda_{\mathfrak{H}_-}$. Cependant, $\Gamma_{ur} \notin \mathfrak{S}_1(\mathfrak{H})$, et ce n'est donc pas une 1-pdm.

Avant de donner l'expression équivalente de la fonctionnelle $\mathcal{E}(\rho)$ en terme des opérateurs Γ_ρ , il nous faut d'abord résoudre le problème de la représentabilité, i.e., le problème inverse de (1.34): étant donné un opérateur Γ sur $\mathfrak{H} \times \mathfrak{H}$, sous quelles conditions peut-on trouver un état ρ quasi-libre, $\rho \in \mathfrak{D}$, tel que $\Gamma = \Gamma_\rho$, avec Γ_ρ donné par (1.34)?

Définition 4.6. Soit \mathfrak{H} un espace de Hilbert séparable. On notera par $\mathfrak{S}_p(\mathfrak{H})$, $p \in [1, \infty)$, la p -classe de Schatten (c.f. [26]), i.e.,

$$(1.35) \quad \mathfrak{S}_p(\mathfrak{H}) = \{A \in \mathfrak{B}(\mathfrak{H}) ; \text{tr}|A|^p < \infty\}.$$

On notera $\mathfrak{S}_\infty(\mathfrak{H})$ l'ensemble des opérateurs compacts sur \mathfrak{H} .

Définition 4.7 (1-pdm). On appelle matrice densité à une particule (1-pdm en abrégé), tout opérateur $\Gamma \in \mathfrak{S}_1(\mathfrak{H} \times \mathfrak{H})$ qui vérifie

- i) $\Gamma = \Gamma^*$ et $-1 \leq \Gamma \leq 1$
- ii) $\Gamma = \begin{pmatrix} \gamma & v \\ v^* & -\bar{\gamma} \end{pmatrix}$ avec $\gamma = \gamma^*$ et $v^t = -v$ (où t signifie transposé, i.e., on requiert que $\langle e_j, v e_i \rangle = -\langle e_i, v e_j \rangle$).

Remarque 4.8. L'ensemble des matrices densité à une particule est convexe. En particulier, si $\Gamma = \begin{pmatrix} \gamma & v \\ v^* & -\bar{\gamma} \end{pmatrix}$ est une 1-pdm, alors on montre aisément que $\Gamma' := \begin{pmatrix} \gamma & -v \\ -v^* & -\bar{\gamma} \end{pmatrix}$ est aussi une 1-pdm, et donc, par convexité, $\Gamma'' := \begin{pmatrix} \gamma & 0 \\ 0 & -\bar{\gamma} \end{pmatrix}$ est aussi une 1-pdm.

Proposition 4.9.

Pour toute matrice de densité à une particule $\Gamma = \begin{pmatrix} \gamma & v \\ v^* & -\bar{\gamma} \end{pmatrix}$ qui vérifie

$$0 \leq \Gamma_{ur} := \Gamma + \begin{pmatrix} \Lambda_{\mathfrak{H}_-} & 0 \\ 0 & \Lambda_{\mathfrak{H}_+} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma + \Lambda_{\mathfrak{H}_-} & v \\ v^* & 1 - \overline{(\gamma + \Lambda_{\mathfrak{H}_-})} \end{pmatrix} \leq 1$$

il existe un état quasi-libre ρ qui vérifie la relation (1.34) avec $\Gamma = \Gamma_\rho$ (voir [9] et [5]).

Pour les problèmes de minimisation qui nous intéressent (c.f. § 4.3 et § 4.4), cette proposition nous permet d'étudier une fonctionnelle définie sur l'espace convexe des matrices de densité à une particule, plutôt que sur l'espace non convexe des états quasi-libres.

4.2.3. Fonctionnelle de Hartree-Fock.

Soit $\Gamma = \begin{pmatrix} \gamma & v \\ v^* & -\bar{\gamma} \end{pmatrix}$ une 1-pdm. On note

$$(1.36) \quad v(x, y) := \sum_{i, j \in \mathbb{Z}} \langle e_i, v e_j \rangle e_i(x) e_j(y), \quad \gamma(x, y) := \sum_{i, j \in \mathbb{Z}} \langle e_i, \gamma e_j \rangle e_i(x) \overline{e_j(y)},$$

et

$$\rho_\gamma(\mathbf{x}) := \sum_{\sigma=1}^4 \gamma(x, x).$$

On remarquera que les fonctions $\gamma(x, y)$ et $\rho_\gamma(\mathbf{x})$ sont indépendantes du choix de la base; par contre, $v(x, y)$ dépend de ce choix car l'application $f = \sum \lambda_k e_k \mapsto \tilde{f} = \sum \bar{\lambda}_k e_k$ peut varier si on change de base. Cependant, les fonctionnelles définies en (1.39) et (1.43) sont indépendantes du choix de la base.

Soit

$$(1.37) \quad D[f, g] := (1/2) \int_{\mathbb{R}^6} dx dy \overline{f(\mathbf{x})} g(\mathbf{y}) |\mathbf{x} - \mathbf{y}|^{-1},$$

le produit scalaire de Coulomb.

Nous définissons l'ensemble convexe \mathfrak{X} des matrices de densité à une particule suivant:

$$(1.38) \quad \mathfrak{X} := \left\{ \Gamma \text{ 1-pdm ; } \Gamma = \begin{pmatrix} \gamma & v \\ v^* & -\bar{\gamma} \end{pmatrix}, 0 \leq \Gamma + \begin{pmatrix} \Lambda_{\mathfrak{H}^-} & 0 \\ 0 & \Lambda_{\mathfrak{H}^+} \end{pmatrix} \leq 1, \right. \\ \left. |\text{tr}(D^{\mathbf{A}, V} \gamma)| + \int dx dy \frac{|v(x, y)|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} + |D[\rho_\gamma, \rho_\gamma]| + \int dx dy \frac{|\gamma(x, y)|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} < \infty \right\}.$$

Définition 4.10. La fonctionnelle de Hartree-Fock est définie par

$$\mathfrak{X} \rightarrow \mathbb{R}$$

$$(1.39) \quad \mathcal{E}^{HF} : \Gamma \mapsto \text{tr}(D^{\mathbf{A}, V} \gamma) + \frac{e^2}{2} \int \frac{|v(x, y)|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} dx dy + e^2 D[\rho_\gamma, \rho_\gamma] \\ - \frac{e^2}{2} \int \frac{|\gamma(x, y)|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} dx dy + \frac{1}{8\pi} \int_{\mathbb{R}^3} \mathbf{B}^2$$

La partie $e^2/2 \int |v(x, y)|^2/|\mathbf{x} - \mathbf{y}| dx dy$ du potentiel d'interaction à deux corps est appelée *terme de paire*; la partie $e^2 D[\rho_\gamma, \rho_\gamma]$ est appelée *terme direct*, et la partie $e^2/2 \int |\gamma(x, y)|^2/|\mathbf{x} - \mathbf{y}| dx dy$ est appelée *terme d'échange*.

Proposition 4.11. Soient Γ_ρ une matrice de densité associée à un état quasi-libre ρ par la relation (1.34), alors, pour $\mathcal{E}(\cdot)$ définie par (1.30), on a l'égalité

$$(1.40) \quad \mathcal{E}(\rho) = \mathcal{E}^{HF}(\Gamma_\rho).$$

De plus

$$(1.41) \quad \inf\{\mathcal{E}(\rho) ; \rho \in \mathfrak{D}_{HF}\} = \inf\{\mathcal{E}^{HF}(\Gamma) ; \Gamma \in \mathfrak{X}\}$$

Preuve. La preuve de (1.40) est la conséquence d'un calcul direct (c.f. [5]) et l'égalité (1.41) est une conséquence de la Proposition 4.9 et de (1.40). \square

4.3. Stabilité. Nous présentons maintenant les résultats de stabilité du système pour la fonctionnelle \mathcal{E}^{HF} ci-dessus. Ces résultats ont été donnés pour la première fois dans [30], sans preuve rigoureuse; La preuve de ces résultats et leurs extensions ont été établis dans [5, 4, 28, 70]. Nous donnerons ici la preuve dans le cas le plus simple (Théorème 4.17).

Définition 4.12 (Stabilité). (c.f. [80], [5]) *On dira qu'un système dont les états possibles ρ sont dans un ensemble \mathfrak{W} , et dont l'énergie dans l'état ρ est $\mathcal{E}(\rho)$, est stable (ou \mathfrak{M} -stable) si*

$$\inf_{\rho \in \mathfrak{W}} \mathcal{E}(\rho) > -\infty.$$

On rappelle que \mathfrak{X} est l'ensemble des matrices densité à une particule, d'énergie finie, défini par (1.38). On a

Lemme 4.13.

$$(1.42) \quad \inf\{\mathcal{E}^{HF}(\Gamma) ; \Gamma \in \mathfrak{X}\} = \inf\{\mathcal{E}^{HF}(\Gamma) ; \Gamma \in \mathfrak{X}, \Gamma = \begin{pmatrix} \gamma & 0 \\ 0 & -\bar{\gamma} \end{pmatrix}\}$$

Preuve. L'inégalité non triviale est la conséquence directe de la Remarque 4.8 et du fait que les termes contenant v dans $\mathcal{E}^{HF}(\cdot)$ sont positifs. \square

Comme conséquence de ce lemme, on se restreindra par la suite à l'étude de la fonctionnelle \mathcal{E}^{HF} sur l'ensemble des Γ dans \mathfrak{X} qui sont diagonaux, i.e., pour lesquels $v = 0$.

Définition 4.14. *Par abus de notation, on définira la fonctionnelle*

$$(1.43) \quad \begin{aligned} \mathcal{E}^{HF}(\gamma) &:= \mathcal{E}^{HF}\left(\begin{pmatrix} \gamma & 0 \\ 0 & -\bar{\gamma} \end{pmatrix}\right) \\ &= \text{tr}(D^{\mathbf{A},V}\gamma) + e^2 D[\rho_\gamma, \rho_\gamma] - \frac{e^2}{2} \int \frac{|\gamma(x,y)|^2}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} dx dy + \frac{1}{8\pi} \int_{\mathbb{R}^3} \mathbf{B}^2, \end{aligned}$$

aussi appelée fonctionnelle de Hartree-Fock.

Les conditions pour que $\Gamma = \begin{pmatrix} \gamma & 0 \\ 0 & -\bar{\gamma} \end{pmatrix}$ soit dans \mathfrak{X} sont alors:

$$\gamma \in \mathfrak{S}_1(\mathfrak{H}), \quad \gamma = \gamma^*, \quad -\Lambda_{\mathfrak{H}_-} \leq \gamma \leq \Lambda_{\mathfrak{H}_+}$$

Nous définissons ainsi $\mathfrak{V}(\mathfrak{H}_+)$ l'espace variationnel suivant:

$$(1.44) \quad \begin{aligned} \mathfrak{V}(\mathfrak{H}_+) &:= \{\gamma \in \mathfrak{S}_1(\mathfrak{H}), \gamma = \gamma^*, -\Lambda_{\mathfrak{H}_-} \leq \gamma \leq \Lambda_{\mathfrak{H}_+}, \\ &|\text{tr}(D^{\mathbf{A},V}\gamma)| + |D[\rho_\gamma, \rho_\gamma]| + \int dx dy \frac{|\gamma(x,y)|^2}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} < \infty\} \end{aligned}$$

On notera que cet espace variationnel dépend explicitement du choix de l'espace à un électron \mathfrak{H}_+ .

4.3.1. *Cas d'un système libre: $\mathbf{A} = \mathbf{0}, V = 0$.* Nous considérons d'abord le cas d'un système libre, i.e., celui d'un système électrons/positrons en l'absence de champ électromagnétique: l'opérateur de Dirac que l'on considère est donc l'opérateur de Dirac libre $D_0 := D^{\mathbf{0},0}$.

Nous montrons d'abord que le terme d'échange $\frac{e^2}{2} \int \frac{|\gamma(x, y)|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} dx dy$ peut être contrôlé par l'énergie cinétique libre $\text{tr}(D^{\mathbf{0},0}\gamma)$.

Proposition 4.15. *Soit k une fonction complexe Lebesgue-mesurable sur $\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3$, et dont la transformée de Fourier dans la deuxième variable est aussi mesurable. Alors, l'inégalité de Kato (1.95) (Kato [74], V, §5, Formula (5.33), voir aussi Herbst [67]), donne, pour tout \mathbf{x} fixé,*

$$(1.45) \quad \frac{2}{\pi} \left\langle k(\mathbf{x}, \cdot), \frac{1}{|\cdot - \mathbf{x}|} k(\mathbf{x}, \cdot) \right\rangle \leq \langle k(\mathbf{x}, \cdot), |\nabla| k(\mathbf{x}, \cdot) \rangle.$$

Corollaire 4.16. *Pour tout $\gamma \in \mathfrak{D}(\mathfrak{H}_+)$, on a, en notant $\gamma(x, y)$ le noyau de l'opérateur γ (c.f. (1.36)),*

$$(1.46) \quad \sum_{\tau_1, \tau_2=1}^4 \int \frac{|\gamma(\mathbf{x}, \tau_1; \mathbf{y}, \tau_2)|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} dx dy \leq \frac{\pi}{2} \text{tr}[(|\nabla| \otimes \mathbf{1})\gamma^2] \leq \frac{\pi}{2} \text{tr}(|D^{\mathbf{0},0}|\gamma^2).$$

Théorème 4.17. [5]

On choisit comme sous-espace à un électron

$$\mathfrak{H}_+ := \chi_{[0, \infty)}(D^{\mathbf{0},0})\mathfrak{H}.$$

Alors, pour tout $\alpha := e^2 \in [0, 4/\pi]$, on a

$$(1.47) \quad \inf_{\gamma \in \mathfrak{D}(\mathfrak{H}_+)} \mathcal{E}^{HF}(\gamma) = \mathcal{E}^{HF}(0) = 0,$$

et dans l'approximation de Hartree-Fock, le système constitué d'électrons/positrons relativistes libres est stable, avec pour état fondamental unique le vide.

Preuve. On utilisera les notations suivantes:

$$\gamma_{++} := \Lambda_{\mathfrak{H}_+} \gamma \Lambda_{\mathfrak{H}_+}, \quad \gamma_{--} := \Lambda_{\mathfrak{H}_-} \gamma \Lambda_{\mathfrak{H}_-}, \quad \gamma_{-+} := \Lambda_{\mathfrak{H}_-} \gamma \Lambda_{\mathfrak{H}_+}, \quad \gamma_{+-} := \Lambda_{\mathfrak{H}_+} \gamma \Lambda_{\mathfrak{H}_-}.$$

Comme $\gamma \in \mathfrak{D}(\mathfrak{H}_+)$, on a $0 \leq \gamma + \Lambda_{\mathfrak{H}_-} \leq 1$ et $0 \leq (\gamma + \Lambda_{\mathfrak{H}_-})^2 \leq 1$. Ceci implique les relations

$$(1.48) \quad \begin{aligned} \gamma_{++}^2 + \gamma_{+-}\gamma_{-+} &\leq \gamma_{++} \\ \gamma_{-+}\gamma_{+-} + \gamma_{--}^2 &\leq -\gamma_{--} \end{aligned}$$

On a alors, d'une part

$$(1.49) \quad \begin{aligned} \text{tr}(|D^{\mathbf{0},0}|\gamma^2) &= \text{tr} [|D^{\mathbf{0},0}|(\gamma_{++} + \gamma_{-+} + \gamma_{+-} + \gamma_{--})^2] \\ &= \text{tr} \{ |D^{\mathbf{0},0}| [(\gamma_{++}^2 + \gamma_{+-}\gamma_{-+}) + (\gamma_{--}^2 + \gamma_{-+}\gamma_{+-})] \} \\ &\leq \text{tr} [|D^{\mathbf{0},0}|(\gamma_{++} - \gamma_{--})] = \text{tr}(D^{\mathbf{0},0}\gamma), \end{aligned}$$

où dans la dernière inégalité on a utilisé les relations (1.48), et où la dernière égalité est vraie parce qu'on a choisi $\mathfrak{H}_+ = \chi_{[0, \infty)}(D^{\mathbf{0},0})\mathfrak{H}$. Les inégalités (1.46) et (1.49) et la positivité du produit scalaire de Coulomb $D[\rho_\gamma, \rho_\gamma]$ (c.f. [81, § 9.8]) impliquent (1.50)

$$\mathcal{E}^{HF}(\gamma) = \text{tr}(D^{\mathbf{0},0}\gamma) + e^2 D[\rho_\gamma, \rho_\gamma] - \frac{e^2}{2} \int dx \int dy \frac{|\gamma(x, y)|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \geq (1 - \frac{e^2\pi}{4}) \text{tr}(D^{\mathbf{0},0}\gamma),$$

ce qui prouve (1.47) puisqu'avec notre choix d'espace \mathfrak{H}_+ , $\text{tr}(D^{(0,0)}\gamma) \geq 0$.

L'unicité est une conséquence triviale du fait que $\forall \gamma \neq 0$, $\gamma \in \mathfrak{Y}(\mathfrak{H}_+)$, $\mathcal{E}^{HF}(\gamma) \geq (1 - \frac{e^2\pi}{4})\text{tr}(|D^{0,0}| |\gamma|) > 0$. \square

Dans [70], Hundertmark et al. ont montré que pour ce même choix $\mathfrak{H}_+ = \chi_{(0,+\infty)}(D^{(0,0)})$, si $\alpha := e^2 > 4/\pi$, alors le système est instable: $\inf_{\gamma \in \mathfrak{Y}(\mathfrak{H}_+)} \mathcal{E}^{HF}(\gamma) = -\infty$.

4.3.2. *Cas d'un système dans le champ électrique d'un noyau fixe de charge eZ .* Nous supposons ici que notre système électrons/positrons est en présence d'un noyau atomique fixe de charge eZ (i.e., qui contient Z protons). L'opérateur de Dirac associé est alors $D^{0,V}$ où V est le potentiel de Coulomb $V(\mathbf{x}) = \frac{-eZ}{|\mathbf{x}|}$.

Lemme 4.18. *Pour tout $r \in [0, 1/2)$ on a*

$$|D^{0,0}| \leq |D^{0,0} - r/|\mathbf{x}|| / (1 - 2r).$$

Preuve. Posons $k := 1/(1 - 2r)$. L'inégalité de Hardy (1.96) implique

$$(1.51) \quad \|\psi/|\mathbf{x}|\| \leq 2\|(-\Delta + m^2)^{1/2}\psi\| \leq 2\|D^{0,0}\psi\|.$$

Donc on a, pour tout $k > 1$

$$(1.52) \quad \|D^{0,0}\psi\| \leq k\|D^{0,0}\psi\| + \frac{(1-k)}{2}\|\psi/|\mathbf{x}|\| \leq k\|(D^{0,0} + \frac{1-k}{2k}\frac{1}{|\mathbf{x}|})\psi\|.$$

d'où

$$(1.53) \quad (D^{0,0})^2 \leq k^2(D^{0,0} - \left(\frac{k-1}{2k}\right)\frac{1}{|\mathbf{x}|})^2,$$

ce qui permet de conclure puisque l'application racine carrée est monotone pour les opérateurs. \square

Théorème 4.19. [5]

On choisit comme espace à un électron

$$\mathfrak{H}_+ := \chi_{[0,+\infty)}(D^{0,V})\mathfrak{H}.$$

Alors pour tout $\alpha := e^2$ et Z tels que $\alpha, Z \geq 0$ et $\alpha \leq 4(1 - 2\alpha Z)/\pi$, on a

$$\inf_{\gamma \in \mathfrak{Y}(\mathfrak{H}_+)} \mathcal{E}^{HF}(\gamma) = \mathcal{E}^{HF}(0) = 0$$

ce qui signifie que dans l'approximation de Hartree-Fock, le système électrons/positrons dans le champ d'un noyau fixe de numéro atomique Z est stable, avec pour état fondamental unique le vide.

Preuve. Elle est similaire à la preuve du 4.17, jusqu'à (1.49), en remplaçant partout $D^{0,0}$ par $D^{0,V}$. On utilise alors le Lemme 4.18 qui donne

$$(1.54) \quad \frac{\alpha}{2|\mathbf{x}|} \leq \alpha \frac{\pi}{4} |D^{0,0}| \leq \alpha \frac{\pi}{4(1 - 2\alpha Z)} \left| D^{0,0} - \frac{\alpha Z}{|\mathbf{x}|} \right|,$$

sous la condition $2\alpha Z \leq 1$. \square

Dans [28], Brummelhuis et al. ont amélioré ce théorème en obtenant des conditions moins restrictives sur α et Z qui permettent de couvrir les cas de tous les atomes connus dans la nature.

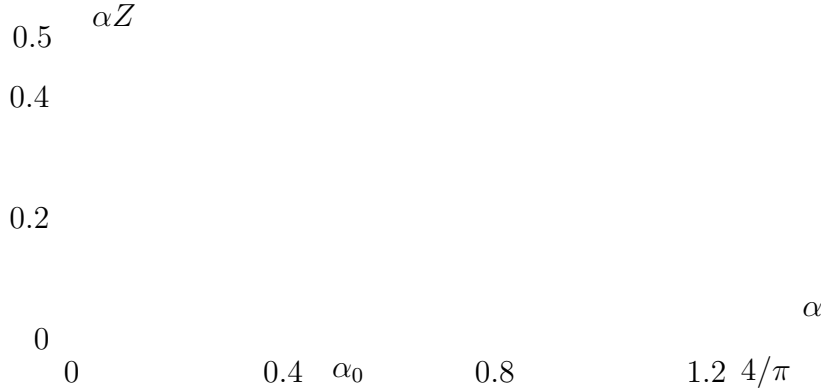


FIGURE 1. Cas $\mathbf{A} \neq 0$, $V = -eZ/|\mathbf{x}|$. La courbe estime par en dessous la valeur critique du couple $(\alpha, \alpha Z)$, pour lequel l'énergie $\mathcal{E}^{HF}(\gamma)$ est positive. Sur la ligne et en dessous, la fonctionnelle est positive. Pour la valeur physique de la constante de structure fine on obtient la stabilité jusqu'à $\alpha Z \approx 0.49500002$, i.e., $Z \approx 67.8328171$.

4.3.3. *Cas d'un système dans un champ électromagnétique.* Nous rajoutons ici un champ magnétique classique, i.e., on suppose qu'en plus du champ créé par un noyau fixe, les particules sont aussi couplées à un champ magnétique $\mathbf{B} := \nabla \times \mathbf{A}$, où \mathbf{A} est un potentiel vecteur. L'opérateur de Dirac à une particule est alors $D^{\mathbf{A},V}$, avec $V = 1/|\mathbf{x}|$ potentiel de Coulomb.

Théorème 4.20. [5]

On suppose que le potentiel vecteur \mathbf{A} a une énergie finie, i.e., pour $\mathbf{B} := \nabla \times \mathbf{A}$, $\int_{\mathbb{R}^3} \mathbf{B}^2 < \infty$. On choisit comme espace à un électron

$$\mathfrak{H}_+ := \chi_{(0,+\infty)}(D^{\mathbf{A},V})\mathfrak{H},$$

i.e., qui dépend explicitement du potentiel vecteur \mathbf{A} . On suppose que $\epsilon \in (0, 1]$, $\alpha \in [0, 4/\pi]$ et $Z \in [0, \infty)$ vérifient la condition

$$(1.55) \quad L_{\frac{1}{2},3} \left((1 - \epsilon) - 4\left(\frac{1}{\epsilon} - 1\right)(\alpha Z)^2 - \frac{\pi^2 \alpha^2}{16} \right)^{-\frac{3}{2}} (1 - \epsilon)^2 \alpha \leq \frac{1}{8\pi},$$

où $L_{\frac{1}{2},3}$ est la constante dans l'inégalité de Lieb-Thirring pour les moments d'ordre 1/2 [84] (voir l'Annexe A "Inégalités fonctionnelles", Inégalité (1.99)). Alors

$$\inf_{\gamma \in \mathfrak{Y}(\mathfrak{H}_+)} \mathcal{E}^{HF}(\gamma) \geq 0$$

Remarque 4.21. *Contrairement aux Théorèmes 4.17 et 4.19, on a ici, pour $\mathbf{B} \neq 0$, $\mathcal{E}^{HF}(0) > 0$. Au vu de la preuve, on conjecture aussi $\inf_{\gamma \in \mathfrak{Y}(\mathfrak{H}_+)} \mathcal{E}^{HF}(\gamma) < \mathcal{E}^{HF}(0)$ (affirmation non démontrée ici).*

Plutôt que de donner explicitement la valeur optimale de ϵ qui permet de saturer l'inégalité (1.55), nous montrons la courbe (Figure 1) définie par l'égalité dans (1.55), et qui donne une estimation par en dessous de la valeur critique de α en fonction de Z séparant les zones de stabilité et d'instabilité.

Preuve. La preuve est basée sur l'inégalité diamagnétique (Simon [111] and [82] [La dernière référence contient une erreur de typographie dans la formule (5.4): dans

l'exposant, la quantité $-t$ doit être enlevée]), l'inégalité de Birman-Koplienko-Solomyak [25] qui permet de se ramener à l'opérateur de Pauli, puis les inégalités de Hardy et de Lieb-Thirring [84]. Voir les détails dans [5]. \square

D'un point de vue technique, il apparaît dans la preuve détaillée de ce théorème (c.f. [5]) qu'il est crucial d'inclure l'effet du champ magnétique dans le choix de l'espace à un électron \mathfrak{H}_+ , bien que nous n'ayons pas démontré l'instabilité lorsque l'on ne l'inclut. Dans le cas de modèles relativistes où l'énergie cinétique est donnée par un opérateur de type Brown et Ravenhall (1.7), le choix de l'espace à un électron doit inclure le champ magnétique, sinon le modèle est instable (c.f. par exemple les travaux de Lieb, Siedentop et Solovej [83]).

4.3.4. *Stabilité de la matière.* On considère désormais que notre système est soumis au champ électrique créé par plusieurs noyaux, i.e., nous étudions ici des molécules. Si on suppose de plus la présence d'un potentiel magnétique extérieur \mathbf{A} , l'opérateur de Dirac à considérer est

$$D^{\mathbf{A},V} := \boldsymbol{\alpha} \cdot \left(\frac{1}{i} \nabla + e\mathbf{A} \right) + m\beta + eV.$$

où l'opérateur $-V$ est le potentiel électrique de K noyaux de charge eZ , situés en $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_K$, i.e.,

$$(1.56) \quad V(\mathbf{x}) := - \sum_{k=1}^K \frac{eZ}{|\mathbf{x} - \mathbf{R}_k|}.$$

Le potentiel vecteur \mathbf{A} est supposé tel que l'induction magnétique $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ soit de carré intégrable.

Notons ici que sous ces conditions et les conditions sur $\alpha := e^2$ et Z des Théorèmes 4.22 et 4.23, l'opérateur $D^{\mathbf{A},V}$ est auto-adjoint, avec domaine de forme $H^{1/2}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4$.

Dans ce cas, la fonctionnelle énergie pour notre système est donnée par

$$(1.57) \quad \mathcal{E}^{HF}(\gamma) = \text{tr}(D^{\mathbf{A},V} \gamma) + \alpha U + \frac{\alpha}{2} \int \frac{|v(x,y)|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} dx dy + \alpha D[\rho_\gamma, \rho_\gamma] \\ - \frac{\alpha}{2} \int \frac{|\gamma(x,y)|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} dx dy + \frac{1}{8\pi} \int_{\mathbb{R}^3} \mathbf{B}^2$$

où $U := \sum_{1 \leq \kappa < k \leq K} Z^2 / |\mathbf{R}_\kappa - \mathbf{R}_k|$ décrit l'énergie des noyaux.

Le premier résultat est donné dans le cas $\mathbf{A} = 0$.

Théorème 4.22. [4] *On choisit comme espace à un électron*

$$\mathfrak{H}_+ := \chi_{[0,\infty)}(D^{\mathbf{0},V_{\text{eff}}})(\mathfrak{H})$$

avec

$$(1.58) \quad V_{\text{eff}} := -eZ \sum_{k=1}^K \frac{\chi_{\Upsilon_k}(\mathbf{x})}{|\mathbf{x} - \mathbf{R}_k|}.$$

et où $\Upsilon_\kappa := \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3 : |\mathbf{x} - \mathbf{R}_\kappa| \leq |\mathbf{x} - \mathbf{R}_k|, \forall k = 1 \dots K\}$ est la κ -ème cellule de Voronoï. Soit $L_{1/2,3}$ la constante de l'inégalité de Lieb-Thirring [85] pour les moments d'ordre $1/2$. Pour $\epsilon \in (0, 1)$, $\alpha \in [0, 4/\pi]$ et $Z \in [0, \infty)$ tels que

$$1 - \epsilon - \frac{\pi^2 \alpha^2}{16} - 4\left(\frac{1}{\epsilon} - 1\right) \alpha^2 Z^2 > 0,$$

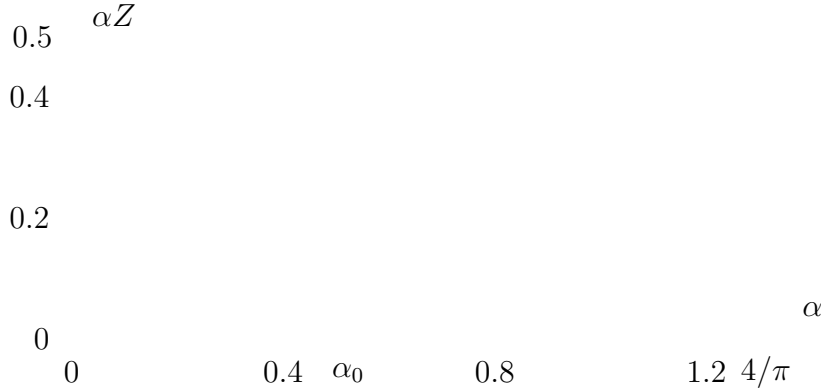


FIGURE 2. Cas $\mathbf{A} = 0$, $V(\mathbf{x}) = \sum_{k=1}^K eZ/|\mathbf{x} - \mathbf{R}_k|$. La courbe donne une estimation par en dessous des paires $(\alpha, \alpha Z)$ critiques pour lesquelles l'énergie $\mathcal{E}^{HF}(\gamma)$ est positive. Pour la valeur physique $\alpha \approx 1/137.0359895$, on obtient $\alpha Z \approx 0.489576$, i.e., $Z \approx 67.089649$. La courbe en pointillés est celle obtenue précédemment dans le cas d'un seul noyau de charge Z .

et

$$\frac{8\pi \left(3 + 64\left(\frac{1}{3} + \frac{1}{10} + \frac{1}{112}\right)\right) L_{1/2,3}\left(\frac{1}{\epsilon} - 1\right)^2}{\left(1 - \epsilon - \frac{\pi^2 \alpha^2}{16} - 4\left(\frac{1}{\epsilon} - 1\right)\alpha^2 Z^2\right)^{\frac{3}{2}}} \alpha^3 Z^2 \leq 1,$$

on a

$$\inf_{\gamma \in \mathfrak{H}_+} \mathcal{E}^{HF}(\gamma) \geq 0$$

Preuve. (c.f. détails dans [4])

La preuve comporte cinq étapes:

- On remplace l'opérateur $D^{\mathbf{0},V}$ par $D^{\mathbf{0},V_{\text{eff}}}$; pour cela, on réduit le potentiel de Coulomb V , dans chaque cellule de Voronoi, à un potentiel de Coulomb effectif V_{eff} créé par un seul noyau.
- On borne l'énergie d'échange $\alpha/2 \int dx \int dy |\gamma(x,y)|^2 / |\mathbf{x} - \mathbf{y}|$ par l'énergie cinétique $\text{tr}(D^{\mathbf{0},V} \gamma)$.
- On contrôle la différence entre l'énergie cinétique et l'énergie cinétique modifiée $\text{tr}(D^{\mathbf{0},V_{\text{eff}}} \gamma)$ en utilisant l'inégalité de Birman-Koplienko-Solomyak (1.98) [25], qui permet de se ramener à un opérateur de type Schrödinger.
- On estime l'expression obtenu à l'aide d'une inégalité de Hardy locale démontrée par Lieb et Yau [86, Formula (5.2)] et qui remonte à Dyson et Lenard [45] (voir (1.97) dans l'Annexe A "Inégalités fonctionnelles").
- On applique alors l'inégalité de Lieb-Thirring [84] pour les moments d'ordre 1/2 afin d'estimer la trace (voir l'Annexe A "Inégalités fonctionnelles", Inégalité (1.99)).

□

Dans le théorème suivant, on étend le résultat du Théorème 4.22 au cas avec champ magnétique $\mathbf{B} := \nabla \times \mathbf{A}$, d'énergie finie.

Théorème 4.23. [4] *Soit*

$$\mathfrak{H}_+ := [\chi_{[0,\infty)}(D^{\mathbf{A},V_{\text{eff}}})](\mathfrak{H}).$$

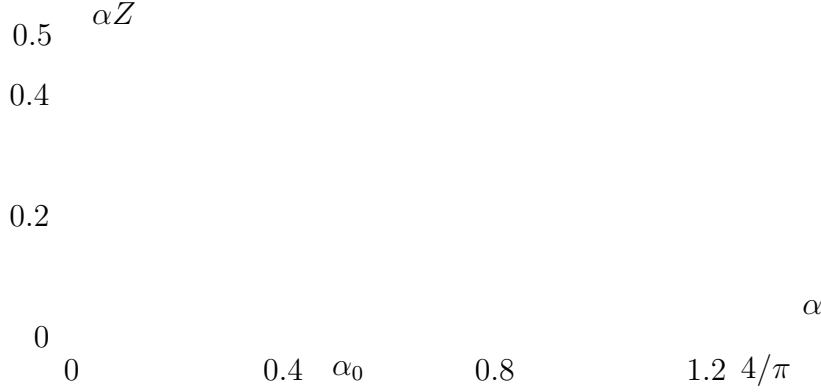


FIGURE 3. Cas $\mathbf{A} \neq 0$, $V(\mathbf{x}) = \sum_{k=1}^K eZ/|\mathbf{x} - \mathbf{R}_k|$. La courbe donne une borne inférieure pour les valeurs critiques de $(\alpha, \alpha Z)$ pour lesquelles l'énergie $\mathcal{E}^{HF}(\cdot)$ est positive. Pour la valeur physique $\alpha \approx 1/137.0359895$, on obtient $\alpha Z \approx 0.48$, i.e., $Z \approx 67.14$. La ligne en pointillé est celle obtenue pour le cas d'un modèle à un seul noyau (c.f. Théorème 4.19)

On suppose que $\epsilon \in (0, 1)$, $\epsilon' \in (0, \infty)$, $\alpha \in [0, 4/\pi]$ et $Z \in [0, \infty)$ vérifient

$$(1.59) \quad 1 - \epsilon - \frac{\pi^2 \alpha^2}{16} - 4\left(\frac{1}{\epsilon} - 1\right) \alpha^2 Z^2 > 0,$$

$$(1.60) \quad \frac{8\pi \left(3 + 64\left(\frac{1}{3} + \frac{1}{10} + \frac{1}{112}\right)\right) L_{1/2,3} \left(\frac{1}{\epsilon} - 1\right)^2 (1 + \epsilon')}{\left(1 - \epsilon - \frac{\pi^2 \alpha^2}{16} - 4\left(\frac{1}{\epsilon} - 1\right) \alpha^2 Z^2\right)^{\frac{3}{2}}} \alpha^3 Z^2 \leq 1,$$

et

$$(1.61) \quad \frac{8\pi L_{1/2,3} (1 - \epsilon)^2 (1 + \frac{1}{\epsilon'})}{\left(1 - \epsilon - \frac{\pi^2 \alpha^2}{16} - 4\left(\frac{1}{\epsilon} - 1\right) \alpha^2 Z^2\right)^{\frac{3}{2}}} \alpha \leq 1$$

Alors on a

$$\inf_{\gamma \in \mathfrak{Y}(\mathfrak{H}_+)} \mathcal{E}^{HF}(\gamma) \geq 0.$$

Les valeurs de ϵ et ϵ' sont des paramètres que l'on peut choisir librement tant que (1.59), (1.60) et (1.61) restent vrais. La Figure 3 est obtenue pour une optimisation numérique de ces valeurs de ϵ et ϵ' .

Preuve. La technique est similaire à celle utilisée pour la preuve du théorème 4.22. On utilise en plus une inégalité diamagnétique relativiste (c.f. [82, Appendix], voir aussi Annexe A) pour contrôler l'énergie d'échange $\alpha/2 \int dx \int dy |\gamma(x, y)|^2 / |\mathbf{x} - \mathbf{y}|$ par l'énergie cinétique $\text{tr}(D^{\mathbf{A}, V} \gamma)$. Puis, après avoir utilisé l'inégalité de Birman-Koplienko-Solomyak, qui ramène le problème à une estimation de trace avec un opérateur de Schrödinger avec champ magnétique, on utilise l'inégalité diamagnétique usuelle pour les opérateurs de Schrödinger (Simon [111]; voir aussi l'Annexe A) \square

4.3.5. *Optimalité du choix de l'espace à un électron.* Comme cela a été montré dans les paragraphes 4.1 et 4.2, le choix de l'ordre normal n'est pas unique; il dépend du choix de l'espace à un électron \mathfrak{H}_+ . Pour l'étude de notre fonctionnelle \mathcal{E}^{HF} , la dépendance en \mathfrak{H}_+ apparaît sur le sous-espace variationnel $\mathfrak{Y}(\mathfrak{H}_+)$.

Dans le théorème suivant, on discute de l'optimalité du choix de l'espace \mathfrak{H}_+ . Pour cela, on définit l'énergie fondamentale

$$(1.62) \quad E(\mathfrak{H}_+) := \inf_{\gamma \in \mathfrak{V}(\mathfrak{H}_+)} \mathcal{E}^{HF}(\gamma)$$

où \mathfrak{H}_+ est un sous-espace fermé de \mathfrak{H} tel que la projection orthogonale sur \mathfrak{H}_\pm ($\mathfrak{H}_- := (\mathfrak{H}_+)^\perp$), laisse le domaine $\mathfrak{D}(D^{0,V})$ invariant. On notera \mathcal{S} l'ensemble de ces sous-espaces. On a alors le résultat suivant:

Théorème 4.24. [5] *Soit l'opérateur de Dirac $D^{0,V}$ avec des valeurs de α et Z comme dans le Théorème 4.20, et tel que $0 \notin \sigma(D^{0,V})$.*

Pour tout \mathfrak{H}_+ dans $\mathcal{S} \setminus \{\chi_{[0,+\infty)}(D^{0,V})\mathfrak{H}\}$ on obtient

$$(1.63) \quad E(\mathfrak{H}_+) < 0 = E(\chi_{[0,+\infty)}(D^{0,V})\mathfrak{H}).$$

Preuve. Pour les détails, c.f. [5]. La preuve est basée sur l'observation suivante: supposons qu'il existe deux vecteurs orthonormés p et n tels que $p \in \mathfrak{H}_+ \cap \mathfrak{D}(D^{0,V})$, $n \in \mathfrak{H}_- \cap \mathfrak{D}(D^{0,V})$ et vérifiant $\Re(p, D^{0,V}n) \neq 0$. On fixe comme base de \mathfrak{H} $\dots, e_{-1}, e_0, e_1, \dots$ telle que $e_{-1} = n$, $e_0 = p$, et $e_i \in \mathfrak{H}_-$ pour des indices i négatifs et $e_i \in \mathfrak{H}_+$ pour des indices i positifs. Soit le vecteur φ dans l'espace de Fock \mathfrak{F} défini par $\varphi = (1 - \epsilon^2)^{1/2}\Omega + \epsilon a_0^* b_{-1}^* \Omega$, où $\epsilon \in (-1, 1)$, et Ω est le vide. On peut montrer que $\rho := |\varphi\rangle\langle\varphi|$ est un état quasi-libre, de 1-pdm associée

$$\Gamma := \begin{pmatrix} \gamma & 0 \\ 0 & -\bar{\gamma} \end{pmatrix}, \quad \gamma = \begin{pmatrix} \epsilon^2 \delta_{0,i} \delta_{0,j} & \epsilon(1 - \epsilon^2)^{1/2} \delta_{j,-1} \delta_{i,0} \\ \epsilon(1 - \epsilon^2)^{1/2} \delta_{i,-1} \delta_{j,0} & -\epsilon^2 \delta_{j,0} \delta_{i,0} \end{pmatrix},$$

où $\delta_{k,l}$ est le symbole de Kronecker. Un calcul simple montre que l'énergie $\mathcal{E}^{HF}(\gamma)$ est

$$\mathcal{E}^{HF}(\gamma) = 2\epsilon \Re\langle p, D^{0,V}n \rangle + \mathcal{O}(\epsilon^2),$$

i.e., on a un terme linéaire en ϵ non nul, plus un terme d'ordre supérieur en ϵ . Donc, en choisissant correctement le signe de ϵ , et pour ϵ suffisamment petit, on obtient

$$E(\mathfrak{V}(\mathfrak{H}_+)) \leq \mathcal{E}^{HF}(\gamma) < 0.$$

□

Remarque 4.25. *Le Théorème 4.24 exprime le fait que si l'on ne choisit pas pour espace à un électron $\mathfrak{H}_+ = \chi_{(-\infty,0)}(D^{0,V})\mathfrak{H}$, le minimum de la fonctionnelle \mathcal{E}^{HF} sur l'espace variationnel $\mathfrak{V}(\mathfrak{H}_+)$ est strictement négatif, et donc, inférieur à l'énergie du vide $\gamma = 0$ (1-pdm associée au vide Ω de l'espace de Fock), ce qui est une contradiction avec l'intuition physique.*

D'autre part, ce théorème permet d'exprimer l'énergie fondamentale sous la forme d'un max-min, comme cela est proposé par Mittleman [92] dans le cas des systèmes à charge totale fixée et exposé dans le paragraphe § 4.4, (1.66):

$$\sup_{\mathfrak{H}_+} \inf_{\gamma \in \mathfrak{V}(\mathfrak{H}_+)} \mathcal{E}^{HF}(\gamma) = \inf_{\gamma \in \mathfrak{V}(\chi_{(-\infty,0)}(D^{0,V})\mathfrak{H})} \mathcal{E}^{HF}(\gamma) = \mathcal{E}^{HF}(0).$$

4.4. Minimisation de la fonctionnelle énergie à charge totale du système fixée. [17]

Le paragraphe précédent était essentiellement consacré au problème de la stabilité, i.e., puisque l'on est à nombre de particules non fixé, il s'agissait essentiellement de montrer que pour un "bon" choix de l'espace à un électron \mathfrak{H}_+ , l'énergie du vide était positive (en fait nulle) et que c'était la plus petite énergie possible.

Il s'agit maintenant d'étudier des systèmes atomiques relativistes. Pour cela, nous allons étudier la même fonctionnelle \mathcal{E}^{HF} que précédemment, mais en forçant le système à avoir une charge totale fixée. Par abus de langage, on appellera charge l'entier q tel que la charge physique du système électrons/positrons est en fait égale à $-qe$. Pour Υ dans l'espace de Fock \mathfrak{F} , on a déjà défini la notion de nombre de particules dans (1.32). Le concept de charge est défini sur \mathfrak{F} par l'opérateur (c.f. [119, § 10])

$$(1.64) \quad \mathbb{Q} : \begin{array}{l} \mathfrak{F} \rightarrow \mathfrak{F} \\ \Upsilon \mapsto \sum_{i \in \mathbb{Z}} (a_i^* a_i \Upsilon - b_i^* b_i \Upsilon) \end{array}$$

La charge de l'état quantique $\Upsilon \in \mathfrak{F}$ est alors

$$\langle \Upsilon, \mathbb{Q}\Upsilon \rangle_{\mathfrak{F}}.$$

On montre alors pour une matrice densité à une particule $\gamma \in \mathfrak{S}_1(\mathfrak{H})$ que la charge est donnée par

$$(1.65) \quad \text{charge de } \gamma = \text{tr} \gamma = \text{tr}(\Lambda_+ \gamma \Lambda_+) + \text{tr}(\Lambda_- \gamma \Lambda_-)$$

En particulier, $\text{tr}(\Lambda_+ \gamma \Lambda_+)$ représente le nombre d'électrons pour le système décrit par γ et $-\text{tr}(\Lambda_- \gamma \Lambda_-)$ est le nombre de positrons.

Nous allons restreindre notre étude au cas de particules dans le champ électrostatique créé par un noyau fixe de numéro atomique Z , et en l'absence de champ magnétique. L'énergie cinétique du système est donc donnée par l'opérateur de Coulomb-Dirac

$$D_Z := D^{0,V} = D_0 + eV := \frac{1}{i} \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla + m\beta - \frac{e^2 Z}{|\mathbf{x}|}$$

On peut élargir la classe des potentiels V pour lesquels les résultats de ce paragraphe restent vrais: il suffit que les singularités de V soient au plus coulombiennes, et il est nécessaire que l'on ait une décroissance à l'infini en $e^2 Z/|\mathbf{x}|$.

L'approche développée par Brown et Ravenhall [27] pour étudier les modèles atomiques relativistes consiste, comme on l'a vu dans § 3.1, à fixer un espace à un électron \mathfrak{H}_+ et la projection Λ_+ sur cet espace. Le hamiltonien de Brown et Ravenhall (1.7) est obtenu par restriction à l'espace à N électrons $\Lambda_{i=1}^N (\Lambda_+ (L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4))$ du hamiltonien de Dirac à N particules (1.6). Dans le cas d'atomes lourds à grand nombre d'électrons, lorsqu'on choisit Λ_+ comme la projection sur le sous-espace spectral positif de l'opérateur de Dirac libre D_0 ou de l'opérateur de Coulomb-Dirac D_Z , le calcul numérique donne des valeurs pour les états liés inférieures à celles mesurées expérimentalement (c.f. [92] et références incluses).

Selon Mittleman [92], le bon choix de Λ_+ est celui pour lequel l'énergie de l'état fondamental est la plus haute, comme c'est le cas pour le problème sans restriction de charge (voir Théorème 4.24 et remarque 4.25). Cela signifie que pour le problème à charge totale fixée q , le choix physiquement raisonnable de l'espace à un électron \mathfrak{H}_+ , est celui qui conduira à la valeur $\inf_{\gamma \in \mathfrak{D}(\mathfrak{H}_+), \text{tr} \gamma = q} \mathcal{E}^{HF}(\gamma)$ la plus élevée. Ceci conduit à considérer un principe variationnel de type "max-min" suivant

$$(1.66) \quad \sup_{\mathfrak{H}_+} \inf_{\gamma \in \mathfrak{D}(\mathfrak{H}_+), \text{tr} \gamma = q} \mathcal{E}^{HF}(\gamma).$$

Toujours selon Mittleman, les équations d'Euler associées devraient conduire, au niveau heuristique, aux équations de Dirac-Fock traitées par Esteban, Séré et Paturel [46, 98, 47] pour le problème à $N = q$ électrons.

Dans ce paragraphe § 4.4, nous montrerons que pour un ensemble raisonnable de sous-espaces $\mathfrak{H}_+ \subset \mathfrak{H}$, le problème de minimisation admet une solution (pas nécessairement unique), et que tous les minima sont des 1-pdm associées à des états purs (i.e., des déterminants de Slater), électroniques, et qui vérifient des équations de Dirac-Fock. Le problème variationnel (1.66) sera discuté dans § 5.

4.4.1. *Définition du problème.* On imposera la restriction raisonnable suivante: l'espace à un électron sera un sous-espace spectral d'un opérateur de Coulomb-Dirac plus champ moyen qu'on appellera opérateur de Dirac-Fock. Le champ moyen sera celui créé par un système de charge totale q' donné.

Pour $p \in [1, \infty)$, on rappelle que $\mathfrak{S}_p(\mathfrak{H}) = \{A \in \mathcal{B}(\mathfrak{H}) ; \text{tr}|A|^p < \infty\}$ est la classe de Schatten d'ordre p (voir (1.35)).

L'ensemble des 1-pdm admissibles pour décrire le champ moyen est donné par

Définition 4.26. *Soit F l'espace de Banach de tous les opérateurs auto-adjoints δ définis sur \mathfrak{H} , et tels que la norme $\|\delta\|_F := \||D_0|^{1/2} \delta |D_0|^{1/2}\|_{\mathfrak{S}_1}$ soit finie.*

Pour $\delta \in F$, on notera (λ_n) la suite de ses valeurs propres, et (ξ_n) une base orthonormale de vecteurs propres associés; Le noyau intégral associé à δ est $\delta(x, y)$, avec

$$(1.67) \quad \delta(x, y) := \sum_n \lambda_n \xi_n(x) \overline{\xi_n(y)} .$$

On notera sa densité à une particule par $\rho_\delta(\mathbf{x}) := \sum_{s=1}^4 \sum_n \lambda_n |\xi_n(x)|^2$.

Nous définissons maintenant les opérateurs de Dirac-Fock.

Définition 4.27. *L'opérateur de Dirac-Fock dont le potentiel électrostatique de champ moyen est créé par un système dans l'état δ , $|\delta| \in F$, est*

$$(1.68) \quad D^{(\delta)} := \boldsymbol{\alpha} \cdot \frac{1}{i} \nabla + m\beta - \alpha \frac{Z}{|\mathbf{x}|} + \alpha W^{(\delta)} , \quad (\alpha = e^2).$$

Le potentiel de champ moyen $W^{(\delta)}$ est donné par

$$(1.69) \quad W^{(\delta)} = \varphi^{(\delta)} - X^{(\delta)} ,$$

où $\varphi^{(\delta)}$, le potentiel direct, est l'opérateur de multiplication par

$$(1.70) \quad \varphi^{(\delta)}(\mathbf{x}) := \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_\delta(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{y} ,$$

et $X^{(\delta)}$, l'opérateur d'échange (ou potentiel d'échange) est défini par

$$(1.71) \quad \psi \mapsto \int \frac{\delta(x, y)\psi(y)}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} dy .$$

Proposition 4.28. *Pour δ tel que $|\delta| \in F$, l'opérateur $W^{(\delta)}$ est borné, ce qui implique que $D^{(\delta)}$ est auto-adjoint, de même domaine que l'opérateur de Coulomb-Dirac D_Z ; Pour $\alpha Z \in [0, \sqrt{3}/2)$, on a donc*

$$\mathfrak{D}(D^{(\delta)}) = H^1(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4 .$$

De plus, l'opérateur $W^{(\delta)}$ est relativement compact par rapport à D_Z , ce qui implique

$$\sigma_{\text{ess}}(D^{(\delta)}) = \sigma_{\text{ess}}(D_0) = (-\infty, -m] \cup [m, \infty) .$$

(c.f. preuves dans [17])

Définition 4.29 (Espace à un électron). *Pour $|\delta| \in F$, on définit l'espace à un électron $\mathfrak{H}_+^{(\delta)}$ associé comme étant le sous-espace spectral positif de l'opérateur de Dirac-Fock $D^{(\delta)}$. La projection $\Lambda_+^{(\delta)}$ sur ce sous-espace est donc*

$$(1.72) \quad \Lambda_+^{(\delta)} := \chi_{[0,+\infty)}(D^{(\delta)}).$$

Avant de définir nos espaces variationnels, notons la propriété suivante

Proposition 4.30. *Pour tout $\gamma \in F$ on a*

$$|\mathrm{tr}(D_Z \gamma)| + 1/2 \left| \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{y} \frac{\rho_\gamma(\mathbf{x})\rho_\gamma(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \right| + 1/2 \left| \int dxdy \frac{|\gamma(x, y)|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \right| < \infty,$$

Preuve. Pour γ et γ' dans F , on a, en utilisant leur décomposition spectrale pour exprimer leur noyau (c.f. (1.67)) et en appliquant l'inégalité de Cauchy Schwartz

$$(1.73) \quad \left| \int \int \frac{\overline{\gamma(x, y)}\gamma'(x, y)}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x} d\mathbf{y} \right| = \left| \int \int \sum_\mu \lambda_\mu \sum_\nu \lambda'_\nu \frac{\overline{\xi_\mu(x)}\xi_\mu(y)\xi'_\nu(x)\xi'_\nu(y)}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x} d\mathbf{y} \right| \\ \leq \int \int \frac{\sum_\mu |\lambda_\mu| |\xi_\mu(x)|^2 \sum_\nu |\lambda'_\nu| |\xi'_\nu(y)|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x} d\mathbf{y} = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_{|\gamma|}(\mathbf{x})\rho_{|\gamma'|}(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x} d\mathbf{y},$$

Ce qui montre que le terme d'échange est contrôlé par le produit scalaire de Coulomb. D'autre part, en utilisant l'inégalité Kato, on a

$$(1.74) \quad \int dx |\xi_\mu(x)|^2 \int dy \frac{|\xi'_\nu(y)|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \leq \frac{\pi}{2} (\xi'_\nu, |\nabla| \xi'_\nu).$$

Ce qui permet de conclure par sommation sur μ et ν . \square

Cette proposition nous permet de définir les espaces variationnels suivants

Définition 4.31. *Etant donné δ tel que $|\delta| \in F$ et $q \in \mathbb{R}_+$, en notant $\Lambda_-^{(\delta)} := 1 - \Lambda_+^{(\delta)}$, on définit les ensembles suivants*

$$\mathfrak{Y}^{(\delta)} := \mathfrak{Y}(\Lambda_+^{(\delta)}\mathfrak{H}) = \left\{ \gamma \in \mathfrak{S}_1(\mathfrak{H}), \gamma = \gamma^*, -\Lambda_-^{(\delta)} \leq \gamma \leq \Lambda_+^{(\delta)}, \right. \\ \left. |\mathrm{tr}(D_Z \gamma)| + \frac{1}{2} \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{y} \frac{\rho_\gamma(\mathbf{x})\rho_\gamma(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} + \frac{1}{2} \int dxdy \frac{|\gamma(x, y)|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} < \infty \right\} \\ = \left\{ \gamma \in F \mid -\Lambda_-^{(\delta)} \leq \gamma \leq \Lambda_+^{(\delta)} \right\} \\ \mathfrak{Z}^{(\delta)} := \left\{ \gamma \in F \mid -\Lambda_-^{(\delta)} \leq \gamma \leq \Lambda_+^{(\delta)}, \Lambda_-^{(\delta)}\gamma\Lambda_+^{(\delta)} = 0 \right\}, \\ \mathfrak{Z}_q^{(\delta)} := \left\{ \gamma \in \mathfrak{Z}^{(\delta)} \mid 0 \leq \mathrm{tr}\gamma \leq q \right\}, \\ \mathfrak{Z}_{\partial q}^{(\delta)} := \left\{ \gamma \in \mathfrak{Z}^{(\delta)} \mid \mathrm{tr}\gamma = q \right\}.$$

On notera que tous ces ensembles sont inclus dans F . Les ensembles $\mathfrak{Y}^{(\delta)}$, $\mathfrak{Z}^{(\delta)}$ et $\mathfrak{Z}_q^{(\delta)}$ sont convexes. De plus, pour $\gamma \in \mathfrak{Z}^{(\delta)}$ on a, par définition, $\gamma_{++} := \Lambda_+^{(\delta)}\gamma\Lambda_+^{(\delta)} \geq 0$ et $\gamma_{--} := (1 - \Lambda_+^{(\delta)})\gamma(1 - \Lambda_+^{(\delta)}) \leq 0$. On observera aussi que l'ensemble $\mathfrak{Z}^{(\delta)}$ est un sous-ensemble de $\mathfrak{Y}^{(\delta)}$. Dans le premier, on a supposé que $(1 - \Lambda_+^{(\delta)})\gamma\Lambda_+^{(\delta)} = 0$, ce qui signifie, d'un point de vue de la physique, que l'on a interdit les corrélations de paires électrons/positrons.

En suivant la même méthode que celle du paragraphe 4.2, nous définissons l'énergie \mathcal{E}^{HF} d'un système électrons/positrons de charge fixe égale à q , sans corrélation de paires, dans l'approximation de Hartree-Fock, et pour un espace à un électron donné par $\mathfrak{H}_+^{(\delta)} = \Lambda_+^{(\delta)} \mathfrak{H}$. On obtient une expression similaire à (1.39) de la Définition 4.10, sans potentiel magnétique \mathbf{A} ni champ magnétique \mathbf{B} . On montre, comme dans le Lemme 4.13, que le problème de minimisation est équivalent si on omet dans Γ les parties v qui ne conservent pas la charge (on notera cependant que $\text{tr} \begin{pmatrix} \gamma & v \\ v^* & -\bar{\gamma} \end{pmatrix} = \text{tr} \begin{pmatrix} \gamma & 0 \\ 0 & -\bar{\gamma} \end{pmatrix}$). On obtient alors, comme dans (1.43), une fonctionnelle qui ne dépend que de γ :

Définition 4.32 (Fonctionnelle de Hartree-Fock à charge totale fixée).

$$(1.75) \quad \begin{aligned} \mathcal{E}^{HF} : \mathfrak{Z}^{(\delta)} &\rightarrow \mathbb{R} \\ \gamma &\mapsto \text{tr}(D_Z \gamma) + \alpha Q[\gamma, \gamma], \end{aligned}$$

où

$$(1.76) \quad \begin{aligned} Q : \mathfrak{Z}^{(\delta)} \times \mathfrak{Z}^{(\delta)} &\rightarrow \mathbb{R} \\ (\gamma, \gamma') &\mapsto D[\rho_\gamma, \rho_{\gamma'}] - E[\gamma, \gamma'], \end{aligned}$$

$D[.,.]$ est le produit scalaire de Coulomb défini par (1.37) et $E[.,.]$ est l'énergie d'échange définie par

$$E[\gamma, \gamma'] = \int dx \int dy \frac{\overline{\gamma(x, y)} \gamma'(x, y)}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|}$$

4.4.2. *Existence et propriétés des minima.*

Proposition 4.33. *La fonctionnelle énergie \mathcal{E}^{HF} est bien définie sur $\mathfrak{Z}^{(\delta)}$.*

(c.f. preuve dans [17])

Nous énonçons maintenant les deux résultats principaux de ce paragraphe. Le premier est un théorème d'existence de minimum pour la fonctionnelle \mathcal{E}^{HF} restreinte à $\mathfrak{Z}_{\partial q}^{(\delta)}$. Le second établit les propriétés des minima.

Théorème 4.34. [17]/*Existence d'un minimum* Soient q un entier strictement positif, δ un élément de F , $\delta \geq 0$. On suppose de plus que pour la constante suivante

$$d := \sup\{r ; |D_Z| \geq r|D_0|\}.$$

on a

$$\pi\alpha(1/4 + \max\{\text{tr}\delta, q\}) < (d - 4\alpha\text{tr}\delta).$$

Alors, la fonctionnelle \mathcal{E}^{HF} restreinte à $\mathfrak{Z}_{\partial q}^{(\delta)}$ admet un minimum dans $\mathfrak{Z}_{\partial q}^{(\delta)}$.

Remarque 4.35. *Un calcul simple qui utilise l'inégalité triangulaire pour la norme opérateur et l'inégalité de Hardy (1.96) montre que*

$$d \geq 1 - 2e^2 Z.$$

Preuve. Nous ne donnons ici que quelques étapes clés de la preuve. Pour les détails, c.f. [17].

- Nous démontrons tout d'abord que la fonctionnelle $\mathcal{E}|_{\mathfrak{Z}_{\partial q}^{(\delta)}}$ est bornée inférieurement. La stratégie est similaire à la preuve de la stabilité établie dans le Théorème 4.19. Cependant, comme l'espace à un électron est défini à partir d'un opérateur de Dirac-Fock, cela nécessite en plus de contrôler le potentiel moyen $W^{(\delta)}$ par l'énergie cinétique libre D_0 .
- Nous montrons ensuite que l'on peut choisir la suite minimisante de $\mathcal{E}^{HF}|_{\mathfrak{Z}_{\partial q}^{(\delta)}}$ purement électronique car on a la propriété suivante: pour tout $\gamma \in \mathfrak{Z}_{\partial q}^{(\delta)}$, il existe $\gamma_e \in \mathfrak{Z}_{\partial q}^{(\delta)}$ positive et $R \in \mathfrak{Z}_{\partial 0}^{(\delta)}$ tels que $\gamma = \gamma_e + R$ et $\mathcal{E}^{HF}(\gamma_e) \leq \mathcal{E}^{HF}(\gamma)$. De plus, l'égalité n'est vraie que si $\gamma \geq 0$.
- On prouve de plus qu'il suffit de considérer des suites minimisantes qui sont des projections; en effet, on démontre que pour tout $\gamma \in \mathfrak{Z}_{\partial q}^{(\delta)}$, il existe une projection $P = P^2 \in \mathfrak{Z}_{\partial q}^{(\delta)}$ telle que

$$\mathcal{E}^{HF}(P) \leq \mathcal{E}^{HF}(\gamma),$$

où l'égalité n'a lieu que si γ est déjà une projection.

A ce stade, on a donc montré

$$\begin{aligned} \inf\{\mathcal{E}^{HF}(\gamma) \mid \gamma \in \mathfrak{Z}_{\partial q}^{(\delta)}\} &= \inf\{\mathcal{E}^{HF}(\gamma) \mid 0 \leq \gamma \in \mathfrak{Z}_{\partial q}^{(\delta)}\}. \\ &= \inf\{\mathcal{E}^{HF}(\gamma) \mid 0 \leq \gamma = \gamma^2, \gamma \in \mathfrak{Z}_{\partial q}^{(\delta)}\} \end{aligned}$$

Or, une matrice densité à une particule γ telle que $\gamma \in \mathfrak{Z}_{\partial q}^{(\delta)}$ et $\gamma = \gamma^2$ est une projection de rang q :

$$\gamma = \sum_{i=1}^q |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|, \quad \varphi_i \in H^1(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4, \quad \Lambda_+^{(\delta)}\varphi_i = \varphi_i.$$

Le problème de minimisation est donc réduit à un problème plus "classique" de type Hartree-Fock à nombre de particules q déterminé. Réécrit à l'aide des déterminants de Slater, ce problème de minimisation devient avec les notations du paragraphe 3:

$$\begin{aligned} \inf \left\{ \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i, D_Z \varphi_i \rangle + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho_\Phi(\mathbf{x})\rho_\Phi(\mathbf{y}) - |R_\Phi(x, y)|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x}d\mathbf{y} \right. \\ \left. \mid \Phi = (\varphi_1, \dots, \varphi_q), \varphi_i \in H^1(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4, \quad \Lambda_+^{(\delta)}\varphi_i = \varphi_i \right\} \end{aligned}$$

- La dernière étape consiste à montrer que pour toute suite minimisante γ_n (qui peut être choisie comme une suite de projections de rang q), la suite $(\|\gamma_n\|_F)$ est bornée pour la norme $\|\cdot\|_F$ donnée dans la Définition 4.26); Il existe donc une limite faible γ_∞ . Pour conclure, il suffit de démontrer alors qu'on a la propriété de semi-continuité inférieure

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

Ceci est démontré en scindant la fonctionnelle énergie \mathcal{E}^{HF} de la façon suivante

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{HF}(\gamma_n) &= \text{tr}(\chi_{(m, +\infty)}(D^{(\delta)})(D^{(\delta)} - m)\chi_{(m, +\infty)}(D^{(\delta)})\gamma_n) \\ &\quad + \text{tr}(\chi_{[0, m]}(D^{(\delta)})(D^{(\delta)} - m)\chi_{[0, m]}(D^{(\delta)})\gamma_n) - \alpha \text{tr}(\varphi^{(\delta)}\gamma_n) \\ &\quad + \alpha \text{tr}(X^{(\delta)}\gamma_n) + \alpha Q(\gamma_n, \gamma_n) + mq. \end{aligned}$$

et en montrant que chaque terme est semi-continu inférieurement. \square

Théorème 4.36. [17]/[Propriétés des minima] Soient q un entier strictement positif, δ un élément de F , $\delta \geq 0$. On suppose de plus que pour la constante suivante (définie dans [28])

$$d := \sup\{r ; |D_Z| \geq r|D_0|\},$$

on a

$$\pi\alpha(1/4 + \max\{\text{tr}\delta, q\}) < (d - 4\alpha\text{tr}\delta).$$

Alors, toute 1-pdm γ minimum de $\mathcal{E}^{HF}|_{\mathfrak{Z}_{\partial q}^{(\delta)}}$ vérifie $\gamma = \gamma^* = \gamma^2 = \Lambda_+^{(\delta)}\gamma\Lambda_+^{(\delta)}$. De plus, γ commute avec l'opérateur de Dirac-Fock projeté $\Lambda_+^{(\delta)}D^{(\gamma)}\Lambda_+^{(\delta)}$, i.e.,

$$\left[\gamma, \Lambda_+^{(\delta)}D^{(\gamma)}\Lambda_+^{(\delta)}\right] = 0.$$

En particulier, il existe une famille orthonormale de q orbitales $\varphi_1, \dots, \varphi_q \in \Lambda_+^{(\delta)}\mathfrak{H} \cap (H^1(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4)$, telle que

$$\gamma = \sum_{i=1}^q |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|,$$

et

$$(1.77) \quad \Lambda_+^{(\delta)}D^{(\gamma)}\Lambda_+^{(\delta)}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i, \quad (i = 1, \dots, q),$$

avec $\epsilon_1, \dots, \epsilon_q \in [0, m]$.

Nous pouvons aussi établir la propriété classique suivante:

Proposition 4.37 (Il n'y a pas de couches non-pleines pour les opérateurs de Dirac-Fock projetés). Sous les mêmes hypothèses que le Théorème 4.34, les q réels $\epsilon_1, \dots, \epsilon_q$ définis par (1.77) sont les q plus petites valeurs propres de $\Lambda_+^{(\delta)}D^{(\delta)}\Lambda_+^{(\delta)}$.

De plus, si ϵ_{q+1} est la $(q+1)$ -ème valeur propre (en comptant la multiplicité) de l'opérateur de Dirac-Fock projeté $\Lambda_+^{(\delta)}D^{(\gamma)}\Lambda_+^{(\delta)}$, alors pour tout $i = 1, \dots, q$, on a les inégalités strictes $\epsilon_i < \epsilon_{q+1}$.

(c.f. preuves dans [17]).

Le Théorème 4.36 montre que toute matrice densité à une particule γ_{\min} qui minimise la fonctionnelle \mathcal{E}^{HF} (1.75) restreinte à $\mathfrak{Z}_{\partial\delta}^{(\delta)}$ correspond à un déterminant de Slater construit à partir de q orbitales φ_i ($i = 1, \dots, q$), qui sont purement électroniques car $\varphi_i \in \mathfrak{H}_+^{(\delta)}$. En d'autres termes, on a les relations suivantes:

- $\Psi(x_1, \dots, x_q) = \det(\varphi_i(x_j))$ déterminant de Slater engendré par les φ_i ,
- $\mathfrak{F} \ni \Upsilon = (\Upsilon^{(n,m)})_{m,n \in \mathbb{N}}$ tel que $\Upsilon^{(m,n)} = \Psi$ pour $(n, m) = (q, 0)$ et $\Upsilon^{(m,n)} = 0$ sinon,
- ρ_Υ est l'état pur associé à Υ (c.f. Définition 4.1),
- $\Gamma_\rho = \begin{pmatrix} \gamma_{\min} & 0 \\ 0 & -\overline{\gamma_{\min}} \end{pmatrix}$, est la 1-pdm associée à ρ_Υ , donnée par la relation (1.34).

D'autre part, puisque les minima peuvent être considérés comme des déterminants de Slater purement électroniques, cela signifie que le problème de minimisation étudié ici est finalement équivalent au problème de minimisation de la fonctionnelle $\langle \Psi, \tilde{H}_N \Psi \rangle$ sur l'ensemble des déterminants de Slater $\{\Psi = \det(\varphi_i(x_j)) \mid \varphi_i \in \mathfrak{H}_+^{(\delta)}, i = 1 \dots, q\}$, et où

$$\tilde{H}_N = \sum_{i=1}^N \Lambda_+^{(\delta)}(x_i) D_{Z, x_i} \Lambda_+^{(\delta)}(x_j) + \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Lambda_+^{(\delta)}(x_i) \Lambda_+^{(\delta)}(x_j) \frac{e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \Lambda_+^{(\delta)}(x_i) \Lambda_+^{(\delta)}(x_j).$$

Nous retrouvons ainsi l'étude, dans l'approximation de Hartree-Fock, des hamiltoniens de type Brown et Ravenhall (§ 3.1).

Idéalement, nous aimerions maintenant discuter de la partie maximisation proposée par Mittleman [92] (voir (1.66)), afin de déterminer le “bon” espace à un électron à considérer. Nous ne sommes pour l'instant pas en mesure de donner un théorème général d'existence et de caractérisation du maximum. Cependant, ce problème sera abordé dans la section § 5 et certains résultats partiels seront donnés concernant ce problème.

5. LIENS ENTRE LA FONCTIONNELLE DU CHAMP ÉLECTRON/POSITRON \mathcal{E}^{HF} ET LES ÉQUATIONS DE DIRAC-FOCK

Dans cette section, nous présentons quelques résultats rigoureux en liaison avec une conjecture de Mittleman (c.f. début du paragraphe § 4.4) .

Dans le Théorème 5.1 du paragraphe § 5.1, nous établissons un lien entre les solutions des équations de Dirac-Fock et les points critiques de \mathcal{E}^{HF} (plus précisément les points critiques de la fonctionnelle obtenue à partir de \mathcal{E}^{HF} en explicitant la dépendance en Λ_+ , projecteur orthogonal sur \mathfrak{H}_+).

Dans le paragraphe § 5.2, nous démontrons (Théorèmes 5.3-5.5) dans quels cas, pour $q \in \mathbb{N}$ fixé, le principe variationnel

$$(1.78) \quad e^0 := \sup_{\delta \in F, \text{tr} \delta = q} \inf_{\gamma \in \mathfrak{Z}_{\partial q}^{(\delta)}} \mathcal{E}^{HF}(\gamma),$$

similaire à (1.66), conduit à des solutions auto-consistantes de type Dirac-Fock pour (δ, γ) , i.e., dans quels cas on a $[D^{(\delta)}, \gamma] = 0$, $\gamma = \sum_{i=1}^q |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|$ et les φ_i sont solutions des équations de Dirac-Fock $D^{(\gamma)} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$.

5.1. Les points critiques vérifient les équations auto-consistantes de Dirac-Fock. Nous montrons dans ce paragraphe que les points critiques d'une fonctionnelle similaire à \mathcal{E}^{HF} sont des solutions des équations de Dirac-Fock (1.13).

Nous introduisons tout d'abord quelques notations. D'après l'interprétation de Dirac (c.f. § 2.3), la projection $\Lambda_-^{(\delta)}$ peut être considérée comme la matrice densité à une particule de la mer de Dirac, sauf que cette matrice densité ne vérifie pas la condition de trace finie car nous avons $\text{tr} \Lambda_-^{(\delta)} = +\infty$.

La projection $\Lambda_-^{(\delta)}$ est la mer de Dirac sous l'influence d'un noyau de charge eZ et d'un nuage d'électrons/positrons de distribution donnée par δ .

On définit alors les matrices densités non renormalisées par

$$\gamma_{ur} := \Lambda_-^{(\delta)} + \gamma ,$$

qui représentent des systèmes d'électrons, inclus ceux virtuels de la mer de Dirac.

Ces matrices densités non renormalisées sont positives, exprimant le fait qu'ici les positrons apparaissent comme des “trous” dans la mer de Dirac.

On considère ici comme ensemble admissible de projections Λ_- , toutes les projections orthogonales sur \mathfrak{H} .

Nous exprimons alors notre fonctionnelle de Hartree-Fock à l'aide de la mer de Dirac Λ_- et des matrices densité non renormalisées γ_{ur} . Cela présente l'avantage que la dépendance en Λ_- de l'énergie devient explicite, et que la contrainte $-\Lambda_- \leq \gamma \leq \Lambda_+$ devient $0 \leq \gamma_{ur} \leq 1$, i.e. indépendante de Λ_- . Pour un entier $q \in \mathbb{N}$ donné, nous définissons l'ensemble

$$\Xi_q := \left\{ (\gamma_{ur}, \Lambda_-) \in \mathfrak{B}(\mathfrak{H})^2 \mid \gamma_{ur}, \Lambda_- \text{ projections orthogonales, } (\gamma_{ur} - \Lambda_-) \in \mathfrak{S}_1, \right. \\ \left. \text{tr}(\gamma_{ur} - \Lambda_-) = q, D_Z(\gamma_{ur} - \Lambda_-) \in \mathfrak{S}_1, [D_Z, \Lambda_-] \in \mathcal{B}(\mathfrak{H}), [D_Z, \gamma_{ur}] \in \mathcal{B}(\mathfrak{H}) \right\}$$

et la fonctionnelle énergie \mathfrak{E}^{HF} suivante :

$$\mathfrak{E}^{HF} : \begin{array}{ll} \Xi_q & \rightarrow \mathbb{R} \\ (\gamma_{ur}, \Lambda_-) & \mapsto \text{tr}(D_Z(\gamma_{ur} - \Lambda_-)) + \alpha Q[\gamma_{ur} - \Lambda_-, \gamma_{ur} - \Lambda_-], \end{array}$$

où $Q[\cdot, \cdot]$ est définie dans (1.76) comme la différence de l'énergie directe et de l'énergie d'échange. On notera que pour Λ_- et δ tels que $(\gamma_{ur} - \Lambda_-) \in \mathfrak{Z}^{(\delta)}$, alors

$$\mathfrak{E}^{HF}(\gamma_{ur}, \Lambda_-) = \mathcal{E}^{HF}(\gamma_{ur} - \Lambda_-).$$

Nous pouvons alors établir le théorème suivant

Théorème 5.1. [17] *Supposons que $(\gamma_{ur}, \Lambda_-) \in \Xi_q$ soit un point critique de \mathfrak{E}^{HF} . Alors, pour $\gamma := \gamma_{ur} - \Lambda_-$ on a*

$$(1.79) \quad [D^{(\gamma)}, \gamma_{ur}] = [D^{(\gamma)}, \Lambda] = 0.$$

(c.f. preuve dans [17])

Remarque 5.2. *L'équation (1.79) implique $[D^{(\gamma)}, \gamma] = 0$. Si de plus le point critique (γ_{ur}, Λ_-) vérifie $(\gamma_{ur} - \Lambda_-)^2 = (\gamma_{ur} - \Lambda_-) := \gamma$, alors il existe une famille orthonormale $(\varphi_i)_{i=1, \dots, q}$ de $H^1(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4$ telle que*

$$\gamma = \sum_{i=1}^q |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|$$

et qui vérifie les équations de Dirac-Fock (non projetées)

$$D^{(\gamma)}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i.$$

5.2. Solutions du problème “max-min” et solutions des équations de Dirac-Fock. Dans ce paragraphe, nous étudions quelques cas d'atomes pour lesquels on peut montrer soit que les solutions du problème (1.78) sont aussi solutions des équations de Dirac-Fock, soit, au contraire, que les solutions de (1.78) ne sont pas solutions d'équations de Dirac-Fock. Les deux types de résultats sont énoncés dans la limite non relativiste. Pour cela, il nous faut changer de système d'unités pour l'opérateur de Coulomb-Dirac afin de faire apparaître explicitement la vitesse de la lumière c .

Dans le système d'unité où la constante de Planck \hbar vaut 1, la masse de l'électron vaut 1, et $Ze^2 = 4\pi\epsilon_0$, (Z =nombre de protons dans le noyau) l'opérateur de Dirac libre s'écrit

$$(1.80) \quad H_c = -ic\boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla + c^2\beta,$$

où $c > 0$ est la vitesse de la lumière et α, β sont les matrices de Dirac données par (1.3)-(1.4). L'opérateur de Coulomb-Dirac est

$$H_c + V_{\mathbf{n}}$$

où le potentiel électrostatique est

$$V_{\mathbf{n}} := -\mathbf{n} * (1/|\mathbf{x}|),$$

\mathbf{n} étant la densité de charge du noyau, i.e. $\int \mathbf{n} = 1$ dans le système d'unités choisi. On suppose de plus que \mathbf{n} est une fonction régulière de \mathbb{R}^3 , radiale et à support compact; ceci implique que $V_{\mathbf{n}} : \mathbb{R}^3 \rightarrow (-\infty, 0)$ est une fonction régulière, négative, et radiale qui vérifie

$$\forall \mathbf{x} \in \mathbb{R}^3, \quad -\frac{1}{|\mathbf{x}|} \leq V_{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) < 0, \quad \text{et } |\mathbf{x}|V_{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) = -1 \text{ pour } |\mathbf{x}| \text{ suffisamment grand.}$$

La condition de régularité sur \mathbf{n} exclut le cas de la singularité coulombienne en $1/|\mathbf{x}|$ pour le potentiel $V_{\mathbf{n}}$. Il s'agit cependant d'un point purement technique, et les Théorèmes 5.3-5.4 ne devraient pas changer dans le cas d'un potentiel coulombien.

L'opérateur $H_c + V_{\mathbf{n}}$ est essentiellement auto-adjoint, et pour $c > 1$, son spectre est

$$\sigma(H_c + V_{\mathbf{n}}) = (-\infty, -1] \cup \{\lambda_1^c, \lambda_2^c, \dots\} \cup [1, +\infty),$$

avec $0 < \lambda_1^c < \lambda_2^c < \dots$ et $\lim_{k \rightarrow +\infty} \lambda_k^c = c^2$. (c.f. [119]).

On notera

$$(1.81) \quad \mathcal{M}_i = \text{Ker}(H_c + V_{\mathbf{n}} - \lambda_i^c \mathbf{1})$$

les sous-espaces spectraux associés aux λ_i^c , et leurs dimensions respectives sont notées

$$(1.82) \quad N_i = \dim(\mathcal{M}_i)$$

Nous définissons maintenant notre fonctionnelle de Dirac-Fock de manière analogue à (1.9): pour $N \in \mathbb{N}$ fixé, on pose

$$(1.83) \quad \begin{aligned} \mathcal{E}_{c,\alpha}(\Phi) := & \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} \langle \varphi_i, (H_c + V_{\mathbf{n}})\varphi_i \rangle_{\mathbb{C}^4} d\mathbf{x} \\ & + \frac{\alpha}{2} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\rho_{\Phi}(\mathbf{x})\rho_{\Phi}(\mathbf{y}) - |R_{\Phi}(x,y)|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x}d\mathbf{y}, \end{aligned}$$

où $\alpha := e^2 > 0$ est la constante de structure fine, Φ est le N -uplet $(\varphi_1, \dots, \varphi_N)$ de fonctions orthonormées de $H^{1/2}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4$, et ρ_{Φ} et R_{Φ} sont définis comme dans (1.10) et (1.11) par

$$\begin{aligned} \rho_{\Phi}(\mathbf{x}) &= \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(x), \varphi_i(x) \rangle_{\mathbb{C}^4}, \\ R_{\Phi}(x,y) &= \sum_{i=1}^N \varphi_i(x) \otimes \varphi_i(y)^*, \end{aligned}$$

et $|R_{\Phi}(x,y)|^2 = \text{tr}(R_{\Phi}(x,y)R_{\Phi}(x,y)^*)$.

Pour noter le fait que la famille $(\varphi_1, \dots, \varphi_N)$ est orthonormée, on écrira

$$(1.84) \quad \text{Gram}_{L^2} \Phi = \mathbf{1}_N .$$

Pour $\Phi = (\varphi_1, \dots, \varphi_N) \subset (H^{1/2}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4)^N$ donnée, $\text{Gram}_{L^2}\Phi = \mathbf{1}_N$, on définit l'opérateur de Dirac-Fock associé de façon similaire à (1.17) par

$$H_{\Phi,c}\xi = H_c\xi + \alpha \int \frac{\rho_\Phi(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{y}\xi(x) - \alpha \int \frac{R_\Phi(x, \mathbf{y})\xi(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{y}$$

(A noter cependant le préfacteur α devant le potentiel moyen engendré par Φ qui n'était pas nécessaire dans (1.17)).

On a vu d'une part dans la théorie de Dirac-Fock que les résultats de Esteban et Séré [46, 47] ont montré qu'un bon candidat pour être l'énergie fondamentale de notre système atomique relativiste était donné par (c.f. Théorème 3.4)

(1.85)

$$\begin{aligned} E_{c,\alpha}^0 &= \inf\{\mathcal{E}_{c,\alpha}(\Phi) \mid \Phi = (\varphi_1, \dots, \varphi_N), \chi_{(-\infty,0)}(H_{\Phi,c})\varphi_i = 0, \text{ pour } i = 1 \dots N\} \\ &= \inf\{\mathcal{E}_{c,\alpha}(\Phi) \mid \Phi \text{ solution des équations de Dirac-Fock } H_{\Phi,c}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i, \epsilon_i \geq 0\} \end{aligned}$$

De plus, Esteban et Séré [47] ont montré qu'il existe Φ^0 solution des équations de Dirac-Fock telle que $\mathcal{E}_{c,\alpha}(\Phi^0) = E_{c,\alpha}^0$.

D'autre part, en se basant sur l'approche de Mittleman [92] et les Théorèmes 4.34, 4.36 et 5.1, de façon similaire à (1.78), on peut considérer comme énergie fondamentale de notre système atomique la quantité

$$(1.86) \quad e_{c,\alpha}^0 := \sup_{\delta \in F, \text{tr}\delta = N, \delta \geq 0} \inf_{\gamma \in \mathfrak{Z}_{\partial N}^{(\delta)}} \mathcal{E}_{c,\alpha}^{HF}(\gamma).$$

où on a utilisé les notations du paragraphe 4.4 et où l'espace variationnel $\mathfrak{Z}_{\partial N}^{(\delta)}$ et la fonctionnelle $\mathcal{E}_{c,\alpha}^{HF}$ sont obtenus comme dans les Définitions 4.31 et 4.32 en remplaçant partout D_Z par $H_c + V_n$, i.e., pour $\Lambda_+^{(\delta)} := \chi_{(0,\infty)}(H_c + V_n + \alpha W^{(\delta)})$ et $\Lambda_-^{(\delta)} := 1 - \Lambda_+^{(\delta)}$,

$$\mathfrak{Z}_{\partial N}^{(\delta)} = \{\gamma \in F \mid -\Lambda_-^{(\delta)} \leq \gamma \leq \Lambda_+^{(\delta)}, \Lambda_-^{(\delta)}\gamma\Lambda_+^{(\delta)} = 0, \text{tr}\gamma = N\}$$

et

$$\mathcal{E}_{c,\alpha}^{HF} : \begin{array}{ccc} \mathfrak{Z}_{\partial N}^{(\delta)} & \rightarrow & \mathbb{R} \\ \gamma & \mapsto & \text{tr}((H_c + V_n)\gamma) + \alpha Q[\gamma, \gamma]. \end{array}$$

Dans [16], nous avons établi trois résultats principaux. Le premier donne une inégalité entre les deux énergies fondamentales (1.85) et (1.86) qui est toujours vérifiée pour $c \gg 1$ et pour des valeurs faibles $\alpha \ll 1$ du couplage avec le potentiel de champ moyen. Le second résultat montre que les deux quantités sont égales, et atteintes pour le "même" état fondamental, lorsque l'on considère une perturbation (α petit) du cas linéaire ($\alpha = 0$) d'atomes avec des couches pleines. Le dernier résultat montre qu'il existe cependant certains cas pour lesquels les solutions du problème (1.85) ne correspondent pas à des solutions auto-consistantes du problème de sup inf (1.86).

Théorème 5.3. [16] *Pour tout $c > 0$ assez grand il existe $\alpha_c > 0$ tel que $\forall 0 < \alpha < \alpha_c$, on a*

$$e_{c,\alpha}^0 \leq E_{c,\alpha}^0.$$

Théorème 5.4. [16] *[Perturbation du cas linéaire des couches pleines]*

Supposons qu'il existe $k \in \mathbb{N}$ tel que $N = \sum_{i=1}^k N_i$ (N_i définis par (1.82)). Alors, pour tout $c > 0$ assez grand et $\alpha > 0$ suffisamment petit, on a

$$e_{c,\alpha}^0 = E_{c,\alpha}^0.$$

De plus, les deux problèmes variationnels (1.85) et (1.86) sont atteints par la même solution, i.e., il existe $\Phi^0 = (\varphi_1^0, \dots, \varphi_N^0) \subset (H^{1/2}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4)^N$, $\text{Gram}_{L^2} \Phi^0 = \mathbf{1}_N$, telle que pour $\gamma^0 = \sum_{i=1}^N |\varphi_i^0\rangle\langle\varphi_i^0|$ on a $\gamma^0 \in \mathfrak{Z}_{\partial N}^{(\gamma^0)}$ et

$$E_{c,\alpha}^0 = \mathcal{E}_{c,\alpha}^{HF}(\gamma^0) = \inf_{\gamma \in \mathfrak{Z}_{\partial N}^{(\gamma^0)}} \mathcal{E}_{c,\alpha}^{HF}(\gamma) = e_{c,\alpha}^0 = \mathcal{E}_{c,\alpha}(\Phi^0).$$

Théorème 5.5. [16] [Bifurcation du cas linéaire des couches non-pleines]

Supposons qu'il existe $k \in \mathbb{N}$ tel que $N = 1 + \sum_{i=1}^k N_i$ (N_i défini par (1.82)).

Soit $\Phi_0 = (\varphi_1^0, \dots, \varphi_N^0)$ une solution du problème (1.85). Si c est suffisamment grand et α petit alors, pour $\gamma^0 := \sum_{i=1}^N |\varphi_i^0\rangle\langle\varphi_i^0|$, on a

$$(1.87) \quad E_{c,\alpha}^0 = \mathcal{E}_{c,\alpha}(\Phi^0) > \inf_{\gamma \in \mathfrak{Z}_{\partial N}^{(\gamma^0)}} \mathcal{E}_{c,\alpha}^{HF}(\gamma).$$

En particulier, le couple (γ^0, γ^0) n'est pas solution du problème sup inf (1.86).

Remarque 5.6. i) Puisque le potentiel V_n est multiplicatif, les valeurs propres λ_i^c de $H_c + V_n$ sont toutes dégénérées. (c.f. par exemple [119], [97], [11]). Donc la condition $N = 1 + \sum_{i=1}^k N_i$ correspond bien au cas de couche non-pleine, et le Théorème 5.5 n'est pas vide.

ii) L'inégalité (1.87) ne signifie pas que les deux quantités $e_{c,\alpha}^0$ et $E_{c,\alpha}^0$ ne sont pas égales. Dans le cas $N = 1$, qui est un cas particulier de couche non pleine, on peut même montrer qu'il existe δ^0 tel que pour toute solution Φ^0 de (1.85), si on note γ^0 la 1-pdm qui correspond à Φ^0 , la paire (δ^0, γ^0) est solution de (1.86), et que

$$E_{c,\alpha}^0 = \mathcal{E}_{c,\alpha}(\Phi^0) = e_{c,\alpha}^0 = \inf_{\gamma \in \mathfrak{Z}_{\partial N}^{(\delta^0)}} \mathcal{E}_{c,\alpha}^{HF}(\gamma) = \mathcal{E}_{c,\alpha}^{HF}(\gamma^0).$$

Cependant, dans ce cas, on a $\gamma^0 \neq \delta^0$.

Nous présentons ici les idées de preuves du premier théorème et un schéma succinct des preuves des Théorèmes 5.4 et 5.5. Les preuves complètes et rigoureuses des Théorèmes 5.3 à 5.5 se trouvent dans [16] et utilisent des résultats de [47, 49, 17].

Preuve du Théorème 5.3. On montre tout d'abord qu'il est possible de réécrire les deux fonctionnelles $\mathcal{E}_{c,\alpha}$ et $\mathcal{E}_{c,\alpha}^{HF}$ de façon à ce qu'elles agissent sur les mêmes variables:

On définit la grassmanienne

$$G_N(H^{1/2}) := \{X \text{ sous-espace de } H^{1/2}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4; \dim_{\mathbb{C}}(X) = N\}.$$

Grâce à l'invariance par transformation unitaire de la fonctionnelle \mathcal{E} définie par (1.9), on obtient pour toute matrice unitaire $u \in \mathcal{U}(N)$ et tout $\Phi = (\varphi_1, \dots, \varphi_N) \in (H^{1/2}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4)^N$,

$$(1.88) \quad \mathcal{E}_{c,\alpha}(u\Phi) = \mathcal{E}_{c,\alpha}(\Phi),$$

avec la notation $(u\Phi)_k = \sum_l u_{kl}\varphi_l$.

Ainsi, on peut redéfinir $\mathcal{E}_{\alpha,c}$ sur $G_N(H^{1/2})$ par

$$(1.89) \quad \begin{aligned} \mathcal{E}_{c,\alpha}(X) := & \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} (\varphi_i, (H_c + V_n)\varphi_i) dx \\ & + \frac{\alpha}{2} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\rho_{\Phi}(\mathbf{x})\rho_{\Phi}(\mathbf{y}) - |R_{\Phi}(x, y)|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x}d\mathbf{y}, \end{aligned}$$

où $\alpha := e^2 > 0$ est la constante de structure fine, $\{\varphi_1, \dots, \varphi_N\}$ est une base orthonormale quelconque de X et Φ est le N -uplet $(\varphi_1, \dots, \varphi_N)$.

On peut alors écrire en utilisant (1.85) et (1.89) et en notant $H_{X,c}$ un opérateur de Dirac-Fock associé à $X \in G_N(H^{1/2})$

$$(1.90) \quad E_{c,\alpha}^0 = \inf\{\mathcal{E}_{c,\alpha}(X) \mid H_{X,c}X = X\}.$$

Dans la suite, on utilisera indifféremment les expressions $\mathcal{E}_{c,\alpha}(X)$ et $\mathcal{E}_{c,\alpha}(\Phi)$ pour désigner la même quantité.

D'après le Théorème 4.36, pour δ opérateur positif fixé dans F , on obtient

$$(1.91) \quad \begin{aligned} \inf_{\gamma \in \mathfrak{Z}_{\partial N}^{(\delta)}} \mathcal{E}_{c,\alpha}^{HF}(\gamma) &= \inf\{\mathcal{E}_{c,\alpha}^{HF}(\gamma) \mid \gamma = \sum_{i=1}^N |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|, \varphi_i \in \Lambda_+^{(\delta)} \mathfrak{H} \cap H^{1/2}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4\} \\ &= \inf\{\mathcal{E}_{c,\alpha}(X) \mid X = \text{Span}\{\varphi_1, \dots, \varphi_N\}, \varphi_i \in \Lambda_+^{(\delta)} \mathfrak{H} \cap H^{1/2}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4\}. \end{aligned}$$

Nous définissons maintenant une famille de projecteurs ‘‘proches’’ de la projection sur le sous-espace spectral positif de l’opérateur de Dirac libre H_c :

Soit Λ un projecteur orthogonal sur $L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4$, dont la restriction à $H^{\frac{1}{2}}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4$ est un opérateur borné sur $H^{\frac{1}{2}}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4$. Etant donné $\varepsilon > 0$, on dira que Λ est ε -proche de $\Lambda_{+,c} := \chi_{(0,+\infty)}(H_c)$ si pour tout $\varphi \in H^{\frac{1}{2}}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4$, on a

$$\left\| \left(-c^2 \Delta + c^4 \right)^{\frac{1}{4}} \left(\Lambda - \Lambda_+^c \right) \psi \right\|_{L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^4)} \leq \varepsilon \left\| \left(-c^2 \Delta + c^4 \right)^{\frac{1}{4}} \psi \right\|_{L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^4)}.$$

Remarque 5.7. Pour $\varepsilon_0 > 0$ donné, on peut montrer que si c est assez grand et $\alpha = e^2$ est assez petit, alors pour tout $\delta \in F$, $\delta \geq 0$, $\chi_{(0,\infty)}(H_c + V_n + \alpha W^{(\delta)})$ est ε_0 -proche de Λ_c^+ .

Dans [47], Esteban et Séré ont montré que pour c assez grand et ε_0 et α petits, pour tout projecteur orthogonal Λ ε_0 -proche de $\Lambda_{+,c}$ on a

$$(1.92) \quad E_{c,\alpha}^0 = \inf_{X_+ \in G_N(\Lambda H^{1/2})} \sup_{\substack{X \in G_N(H^{1/2}) \\ \Lambda X = X_+}} \mathcal{E}_{c,\alpha}(X)$$

Pour $\delta \in F$ fixé, $\delta \geq 0$ on a, pour $c \gg 1$ et $0 < \alpha \ll 1$

$$\begin{aligned} \inf_{\gamma \in \mathfrak{Z}_{\partial N}^{(\delta)}} \mathcal{E}^{HF}(\gamma) &= \inf_{X_+ \in G_N(\Lambda_+^{(\delta)} H^{1/2})} \mathcal{E}_{c,\alpha}(X_+) \\ &\leq \inf_{X_+ \in G_N(\Lambda_+^{(\delta)} H^{1/2})} \sup_{\substack{X \in G_N(H^{1/2}) \\ \Lambda_+^{(\delta)} X = X_+}} \mathcal{E}_{c,\alpha}(X) \\ &= E_{c,\alpha}^0, \end{aligned}$$

où pour la première égalité on a utilisé (1.91), et pour l’inégalité on a utilisé (1.92) et la Remarque 5.7.

Ceci montre $e_{c,\alpha}^0 \leq E_{c,\alpha}^0$.

Idée de preuve du Théorème 5.4. Pour $\alpha = 0$, puisque l’on considère un cas de couche pleine, il existe une solution X^0 unique du problème variationnel (1.90)

qui définit $E_{c,\alpha=0}^0$,

$$X^0 = \bigoplus_{i=1}^k \mathcal{M}_i \in G_N(H^{1/2}),$$

où \mathcal{M}_i sont les sous-espaces propres de $H_c + V_n$ définis par (1.81). De plus, X^0 est aussi solution du problème variationnel qui définit $e_{c,\alpha=0}^0$ puisque

$$e_{c,\alpha=0}^0 = \inf\{\mathcal{E}_{c,\alpha}(X^0) \mid X \in G_N(\chi_{(0,+\infty)}(H_{c,X^0})H^{1/2})\}.$$

Par le théorème des fonctions implicites, on peut montrer qu'il existe un voisinage Ω de X^0 et une fonction $h : [0, \alpha_0) \rightarrow \Omega$ telle que $X^\alpha := h(\alpha)$ est l'unique solution des équations de Dirac-Fock avec constante de couplage α suffisamment petite.

Pour cet espace $X^\alpha = h(\alpha)$, le principe variationnel

$$\inf\{\mathcal{E}_{c,\alpha}(X) \mid X \in G_N(\chi_{(0,+\infty)}(H_{c,X^\alpha})H^{1/2}), \}$$

admet une solution *unique* \tilde{X}^α dans $G_N(\chi_{(0,+\infty)}(H_{c,X^\alpha})H^{1/2})$ au voisinage de X^0 , et qui d'après les égalités (1.77) du Théorème 4.36 est solution des équations de Dirac-Fock projetées

$$(1.93) \quad \chi_{(0,+\infty)}(H_{c,\tilde{X}^\alpha})H_{c,X^\alpha}\chi_{(0,+\infty)}(H_{c,\tilde{X}^\alpha})\varphi_i^\alpha = \epsilon_i^\alpha\varphi_i^\alpha, \quad i = 1, \dots, N,$$

pour une certaine base $\{\varphi_1^\alpha, \dots, \varphi_N^\alpha\}$ de \tilde{X}^α . Comme X^α est aussi une solution des équations de Dirac-Fock projetées (1.93) (i.e., (1.93) restent vrai si on remplace \tilde{X}^α par X^α), et que X^α est dans un voisinage de X^0 , par unicité de \tilde{X}^α , on obtient $\tilde{X}^\alpha = X^\alpha$.

Idée de preuve du Théorème 5.5. Elle est basée sur la propriété suivante (démontrée dans [16] sous les hypothèses du Théorème 5.5):

Soit $\Phi_0 = (\varphi_1^0, \dots, \varphi_N^0)$ une solution du problème (1.85) alors il existe une matrice $A \in SU(2)$ telle que

$$(1.94) \quad \chi_{(-\infty,0)}(H_{\phi_0,c})(A \bullet \phi_0) \neq 0$$

où pour $R_A \in SO(3)$ étant la rotation associée à A par la relation $(R_A x) \cdot \sigma = A(x \cdot \sigma)A^{-1}$, et où en décomposant $\phi_0 = \begin{pmatrix} \phi_{0,1} \\ \phi_{0,2} \end{pmatrix}$, on définit $A \bullet \phi := \begin{pmatrix} A \bullet \phi_{0,1} \\ A \bullet \phi_{0,2} \end{pmatrix}$

et $(A \bullet \phi_{0,k})(x) = A\phi_{0,k}(R_A^{-1}x)$.

La propriété (1.94) implique que pour $\phi_+ \in \chi_{[0,+\infty)}(H_{\phi_0,c})\mathfrak{H}$ défini par $\text{Gram}\phi_+ = \mathbf{1}$ et $\chi_{[0,+\infty)}(H_{A \bullet \phi_0,c})\phi_+ \in \text{Span}(A \bullet \phi_0)$, on a $\phi_+ \neq A \bullet \phi_0$.

D'autre part, d'après [47], $A \bullet \phi_0$ est l'unique maximiseur du problème variationnel $\sup_{\chi_{[0,+\infty)}(H_{A \bullet \phi_0,c})\xi=A \bullet \phi_0, \text{Gram}\xi=1} \mathcal{E}_{c,\alpha}(\xi)$. On a donc $\mathcal{E}_{c,\alpha}(A \bullet \phi_0) > \mathcal{E}_{c,\alpha}(\phi_+)$. Comme on a aussi trivialement $\mathcal{E}_{c,\alpha}(\phi_+) \geq \inf_{\chi_{[0,+\infty)}(H_{\phi_0,c})\xi=\xi} \mathcal{E}_{c,\alpha}(\xi)$ et que $\mathcal{E}_{c,\alpha}$ est invariante par l'action de $A \bullet$, on obtient

$$\mathcal{E}_{c,\alpha}(\phi_0) = \mathcal{E}_{c,\alpha}(A \bullet \phi_0) > \inf_{\chi_{[0,+\infty)}(H_{c,\phi_0})\xi=\xi, \text{Gram}\xi=1} \mathcal{E}_{c,\alpha}(\xi) = \inf_{\gamma \in \mathfrak{Z}_{\partial N}^{(\gamma^0)}} \mathcal{E}_{c,\alpha}^{HF}(\gamma).$$

ANNEXE A. INÉGALITÉS FONCTIONNELLES

Nous rappelons ci-dessous quelques-unes des inégalités fonctionnelles utilisées dans la Partie 1.

Inégalité de Kato. [74, chap. V, §5]

Soit H_0 la fermeture de l'opérateur essentiellement auto-adjoint $-\Delta$ sur $C_0^\infty(\mathbb{R}^3)$. Alors pour $u \in \mathcal{D}(H_0^{1/2})$ et $a \in \mathbb{R}^3$ on a

$$(1.95) \quad \int |x - a|^{-1} |u(x)|^2 dx \leq \frac{\pi}{2} \int |k| |\hat{u}(k)|^2 dk \leq \frac{\pi}{2} \langle |H_0| u, u \rangle .$$

Inégalité de Hardy. [74, chap. V, §5 (5.30) et chap. VI, §4 (4.24)], [119]

Pour $u \in \mathcal{D}(H_0)$, $a \in \mathbb{R}^3$, on a

$$(1.96) \quad \int |x - a|^{-2} |u(x)|^2 dx \leq 4 \int |\nabla u(x)|^2 dx = 4 \int k^2 |\hat{u}(k)|^2 dk .$$

La même inégalité reste vraie pour un vecteur u à quatre composantes.

Inégalité de Hardy locale. [86, Formule (5.2)]

Soit \mathbf{R} un point quelconque de \mathbb{R}^3 et d un réel positif. Si $B_d(\mathbf{R})$ est la boule dans \mathbb{R}^3 de centre \mathbf{R} et de rayon d , alors, pour tout $f \in L^2(B_d(\mathbf{R}))$ tel que $\nabla f \in L^2(B_d(\mathbf{R}))$ on a

$$(1.97) \quad \int_{B_d(\mathbf{R})} |\nabla f(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} \geq \frac{1}{d^2} \int_{B_d(\mathbf{R})} \left(\frac{d^2}{4|\mathbf{x} - \mathbf{R}|^2} - \left(1 + \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{R}|^2}{4d^2}\right) \right) |f(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} .$$

Inégalité diamagnétique pour les opérateurs de Schrödinger. [111]

Soit $\mathbf{A} \in L_{loc}^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{R}^3)$, alors, pour tout u tel que $|u| \in H^1(\mathbb{R}^3)$, on a

$$\int_{\mathbb{R}^3} (\nabla |u|)^2 \leq \int_{\mathbb{R}^3} |(-i\nabla - \mathbf{A})u|^2 .$$

Soit \mathbf{A} une fonction de classe C^1 de \mathbb{R}^3 dans \mathbb{R}^3 , alors, on a l'inégalité ponctuelle

$$|\nabla |u|| \leq |(\nabla - i\mathbf{A})u| ,$$

et donc, pour toute fonction mesurable V sur \mathbb{R}^3 , et tout $u \in \mathfrak{Q}(V)$ tel que $|u| \in H^1(\mathbb{R}^3)$, on a

$$\langle |u|, (-\Delta + V)|u| \rangle \leq \langle u, ((-i\nabla - \mathbf{A})^2 + V)u \rangle .$$

Inégalité diamagnétique pour les opérateurs relativistes. [82, Formule (5.7)]

Pour tout $u \in \mathcal{D}(|p|)$,

$$\langle |u|, |p| |u| \rangle \leq \langle u, |p + \mathbf{A}| u \rangle .$$

Inégalité diamagnétique pour l'opérateur de Pauli. [83, Formule (5.2)]

Supposons $\nabla \mathbf{A} \in L^2(\mathbb{R}^3)$; alors pour $u \in \mathcal{D}(|p|)$, on a l'inégalité

$$\langle |u|, |p| |u| \rangle \leq \langle u, \sum_i |p_i + A(x_i)| u \rangle .$$

Inégalité de Birman-Koplienko-Solomyak. [25], [83, Théorème 3]

Soit $p \geq 1$ et soient C et D deux opérateurs linéaires positifs et auto-adjoints tels que $[C^p - D^p]_-^{1/p}$ soit de classe trace; alors, $[C - D]_-$ est classe trace et

$$(1.98) \quad \text{tr}[C - D]_- \leq \text{tr}[C^p - D^p]_-^{1/p}$$

(ici $[A]_-$ désigne la partie négative de l'opérateur auto-adjoint A)

Inégalité électrostatique. [82, Formule (3.11)]

Soient $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_K$, K points dans \mathbb{R}^3 . On définit

$$V(\mathbf{x}) := - \sum_{k=1}^K \frac{Z}{|\mathbf{x} - \mathbf{R}_k|} \quad \text{and} \quad V_{\text{eff}}(\mathbf{x}) := Z \sum_{k=1}^K \frac{\chi_{\Upsilon_k}(\mathbf{x})}{|\mathbf{x} - \mathbf{R}_k|},$$

où χ_{Υ_k} est la fonction caractéristique de $\Upsilon_k := \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3 : |\mathbf{x} - \mathbf{R}_k| \leq |\mathbf{x} - \mathbf{R}_j|, \forall j = 1 \dots K\}$. Alors, pour toute mesure de Borel bornée ν sur \mathbb{R}^3 (pas nécessairement positive) on a

$$\frac{\alpha}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} |\mathbf{x} - \mathbf{y}|^{-1} d\nu(\mathbf{x}) d\nu(\mathbf{y}) - \alpha \int_{\mathbb{R}^3} (V(\mathbf{x}) - V_{\text{eff}}(\mathbf{x})) d\nu(\mathbf{x}) + \alpha U \geq \frac{\alpha Z^2}{8} \sum_{k=1}^K d_k^{-1}$$

où $d_k := \min\{|R_k - R_j|/2 \mid j = 1, \dots, K, j \neq k\}$.

Inégalité de Lieb-Thirring. (cas $d = 3$ et $\gamma = 1/2$) [85]

Soient μ une constante positive, \mathbf{A} un champ de vecteurs réel dont le gradient est de carré intégrable, et V une fonction réelle de $L^2(\mathbb{R}^3)$. Pour $V_+ := (|V| + V)/2$, on a

$$(1.99) \quad \text{tr} \left\{ [(-i\mu\nabla - \mathbf{A})^2 - V]_-^{1/2} \right\} \leq \frac{L_{1/2,3}}{\mu^3} \int_{\mathbb{R}^3} V_+^2.$$

Inégalité de Sobolev. [79]

Pour tout $u \in L^2(\mathbb{R}^3)$,

$$\|\nabla u\|_2^2 \geq 3 \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{4}{3}} \|u\|_6^2$$

Partie 2. Dynamique quantique et spectre multifractal

Il est bien connu depuis les fameux Théorèmes RAGE, dus à Ruelle, Amrein, Georgescu et Enss, [105] que les propriétés dynamiques des paquets d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger

$$(2.1) \quad \begin{cases} i\frac{\partial\psi_t}{\partial t} = H\psi_t \\ \psi_{t=0} = \psi \end{cases}$$

sont liées aux propriétés spectrales du hamiltonien H .

Ces dernières années, un grand nombre de résultats a établi que les propriétés fractales des mesures spectrales sont caractéristiques de l'étalement des paquets d'ondes solutions de (2.1). Ce type d'analyse a été initié par Guarneri [57], puis raffiné par la suite [34, 78, 38, 13, 20] (c.f. [20, 59] pour une liste plus complète de références).

Nous présentons ici les théorèmes les plus généraux que l'on puisse obtenir qui relie les propriétés fractales des mesures spectrales et l'étalement des paquets d'ondes ψ_t mesuré à l'aide des moyennes temporelles des moments d'ordre p (voir (2.3), (2.6) et (2.7) ci-dessous pour les définitions).

Dans le paragraphe § 1, nous commençons par rappeler les définitions des moments d'ordre p et de leurs exposants de croissance (Définitions 1.1, 1.3, 1.5 et 1.6). Nous donnons ensuite dans § 2 les définitions et les propriétés essentielles des dimensions fractales que nous considérons. Nous énonçons alors les théorèmes principaux sur les bornes supérieures des exposants de diffusion (Théorèmes 3.4 et 3.5). Dans le paragraphe § 4 nous donnons quelques résultats sur des bornes inférieures pour les exposants de diffusion dans le cas particulier de hamiltoniens H qui sont des matrices de Jacobi (Théorème 4.1). Tous ces résultats sont démontrés dans [22, 23, 18, 19, 20, 21].

1. DYNAMIQUE QUANTIQUE - EXPOSANTS DE DIFFUSION

A priori, la notion d'étalement de paquets d'ondes est liée à la notion de "position". Cela sous-entend que l'espace vectoriel des états quantiques ψ est construit à partir de l'espace des configurations \mathbb{R}^3 (en dimension 3), où $x \in \mathbb{R}^3$ est la position.

Nous débutons cependant par une définition des moments d'ordre p assez générale, telle qu'elle est donnée dans [20].

Soit \mathfrak{H} un espace de Hilbert séparable muni du produit scalaire $\langle \cdot, \cdot \rangle$ et H un opérateur auto-adjoint sur \mathfrak{H} . On notera $\psi_t = e^{-itH}\psi$ la solution à l'instant t de l'équation de Schrödinger (2.1) de condition initiale donnée ψ .

Définition 1.1 (Moments d'ordre p : cas général). *Soit l'opérateur*

$$X = \sum_{n \in \mathbb{N}} n \langle \cdot, e_n \rangle e_n.$$

Pour $p \in \mathbb{R}$, $p > 0$, on définit le moment d'ordre p pour ψ à l'instant t par

$$(2.2) \quad \left\| |X|^{p/2} e^{-itH} \psi \right\|_{\mathfrak{H}}^2 = \sum_{n \in \mathbb{N}} |n|^p |\langle \psi_t, e_n \rangle|^2.$$

et la moyenne temporelle du moment d'ordre p pour ψ à l'instant T est

$$(2.3) \quad \langle \langle |X|^p \rangle \rangle_{\psi, T} := \frac{1}{T} \int_0^T \left\| |X|^{p/2} e^{-itH} \psi \right\|_{\mathfrak{H}}^2 dt = \frac{1}{T} \int_0^T \sum_{n \in \mathbb{N}} |n|^p |\langle \psi_t, e_n \rangle|^2 dt.$$

Remarque 1.2. *i) L'espace \mathfrak{H} n'ayant pas été précisé, la définition permet de travailler non seulement dans la variable position x , mais aussi en variable de Fourier k .*

ii) Il est important de noter que la quantité $\langle\langle |X|^p \rangle\rangle_{\psi, T}$ dépend a priori du choix de la base (e_n) .

Il est naturel d'étudier séparément les 2 cas particuliers: $\mathfrak{H} = L^2(\mathbb{R}^d)$, appelé cas *continu* et $\mathfrak{H} = \ell^2(\mathbb{Z}^d)$, appelé cas *discret*, pour lesquels nous définissons les valeurs moyennes des moments d'ordre p de façon sensiblement différente de celle donnée par (2.3). Nous utiliserons cependant la même notation.

Définition 1.3. *Supposons $\mathfrak{H} = \ell^2(\mathbb{Z}^d)$. Soit $(\delta_n)_{n \in \mathbb{Z}^d}$ la base canonique de \mathfrak{H} , pour laquelle le produit scalaire agit de la façon suivante: $\langle \delta_n, \psi \rangle = \psi(n)$. Soit H un opérateur auto-adjoint sur \mathfrak{H} . On pose alors*

$$(2.4) \quad \langle\langle |X|^p \rangle\rangle_{\psi, T} := \frac{1}{T} \int_0^T \sum_{n \in \mathbb{Z}^d} |n|^p |\psi_t(n)|^2 dt.$$

Remarque 1.4. *Les seules différences notables avec la Définition 1.1 sont que la base est fixée, et que son indexation se fait sur \mathbb{Z}^d au lieu de \mathbb{N} .*

Définition 1.5. *Supposons $\mathfrak{H} = L^2(\mathbb{R}^d)$. On définit*

$$(2.5) \quad \langle\langle |X|^p \rangle\rangle_{\psi, T} := \frac{1}{T} \int_0^T \| |x|^{p/2} \psi_t(x) \|_{\mathfrak{H}}^2 dt.$$

Les exposants de croissance des moments d'ordre p , appelés aussi exposants de diffusion sont définis par

Définition 1.6. *Soit \mathfrak{H} un espace de Hilbert séparable, et H un opérateur auto-adjoint sur \mathfrak{H} . Alors, pour les valeurs moyennes des moments d'ordre $p > 0$ définies par (2.3), (2.4) ou (2.5), les exposants inférieurs de diffusion sont*

$$(2.6) \quad \alpha^-(\psi, p) := \liminf_{T \rightarrow \infty} \frac{\log \langle\langle |X|^p \rangle\rangle_{\psi, T}}{\log T},$$

et les exposants supérieurs de diffusion sont

$$(2.7) \quad \alpha^+(\psi, p) := \limsup_{T \rightarrow \infty} \frac{\log \langle\langle |X|^p \rangle\rangle_{\psi, T}}{\log T}.$$

Remarque 1.7. *En toute rigueur nous devrions faire apparaître une dépendance dans le choix de la base pour ces exposants de diffusion.*

2. DIMENSIONS MULTIFRACTALES DES MESURES

Nous définissons les dimensions multifractales des mesures qui nous intéressent, et donnons quelques-unes de leurs propriétés. Nous nous restreindrons au cas de mesures sur \mathbb{R} , positives et finies, car ce cadre est suffisant pour les résultats que nous obtenons.

Définition 2.1. *[Dimensions de Hausdorff et de "packing"] Soit μ une mesure borélienne réelle, positive et finie. La dimension de Hausdorff de μ est [51, 99].*

$$(2.8) \quad \dim_H(\mu) = \mu - \text{ess-sup}_{x \in \mathbb{R}} \gamma_\mu^-(x)$$

et la dimension de "packing" est

$$(2.9) \quad \dim_P(\mu) = \mu - \text{ess-sup}_{x \in \mathbb{R}} \gamma_\mu^+(x)$$

où

$$\gamma_\mu^-(x) = \liminf_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log(\mu([x - \varepsilon, x + \varepsilon]))}{\log \varepsilon} \quad \text{et} \quad \gamma_\mu^+(x) = \limsup_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log(\mu([x - \varepsilon, x + \varepsilon]))}{\log \varepsilon},$$

pour $x \in \text{supp } \mu$, et $\gamma_\mu^-(x) = \gamma_\mu^+(x) = +\infty$ pour $x \notin \text{supp } \mu$.

Le sup essentiel ess-sup des $\gamma^\pm(x)$ est défini de la façon suivante: on prend un ensemble de mesure μ pleine et on calcule le supremum sur cet ensemble des quantités $\gamma^\pm(x)$. On prend alors l'infimum sur tous les ensembles de mesure pleine.

Remarque 2.2. Les définitions ci-dessus ne sont pas celles qu'on donne usuellement, mais elles le sont équivalentes (c.f. [118, 51, 99]).

Définition 2.3. [Dimensions fractales généralisées] ([66], [35])

Soit μ une mesure de Borel positive. On considère

$$I_\mu : \begin{array}{ll} (]-\infty, 1[\cup]1, +\infty[) \times (0, 1) & \rightarrow [1, \infty] \\ (q, \varepsilon) & \mapsto \int_{\text{supp } \mu} \mu([x - \varepsilon, x + \varepsilon])^{q-1} d\mu(x) \end{array}$$

Les dimensions fractales généralisées inférieures et dimensions fractales généralisées supérieures de μ sont respectivement

$$(2.10) \quad \begin{aligned} D_\mu^-(q) &= \liminf_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log I_\mu(q, \varepsilon)}{(q-1) \log \varepsilon} \\ D_\mu^+(q) &= \limsup_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log I_\mu(q, \varepsilon)}{(q-1) \log \varepsilon}. \end{aligned}$$

où ces deux quantités valent $+\infty$ si, pour un certain $\varepsilon > 0$, I_μ prend la valeur $+\infty$.

Remarque 2.4. Dans la littérature, de nombreuses définitions similaires existent qui sont aussi dénommées "dimensions fractales généralisées", mais qui ne sont pas équivalentes à (2.10) dans le cas général ([62], [96]).

On a les propriétés suivantes:

Proposition 2.5. [21] Soit μ une mesure de probabilité borélienne.

- i) $D_\mu^-(q)$ et $D_\mu^+(q)$ sont des fonctions décroissantes de $q \in]-\infty, 1[\cup]1, +\infty[$.
- ii) Pour tout $q \in (-\infty, 1)$,

$$D_\mu^-(q) \geq \dim_H(\mu).$$

- iii) Pour tout $q \in (-\infty, 1)$,

$$D_\mu^+(q) \geq \dim_P(\mu).$$

- iv) Si μ est à support compact, alors pour tout $q \in (0, 1)$,

$$0 \leq D_\mu^-(q) \leq D_\mu^+(q) \leq 1$$

(c.f. preuves dans [21])

Proposition 2.6 (Equivalences). [20, 21]

Soit μ une mesure de Borel de probabilité.

- Soit $h \in C_0^\infty([0, 1])$ une fonction positive telle que $\int_0^1 h(z) dz = 1$. On définit

$$(2.11) \quad R(w) = \begin{cases} 1 & \text{si } |w| \leq 1 \\ |\hat{h}(w)|^2 & \text{si } |w| > 1, \end{cases}$$

où \hat{h} est la transformée de Fourier de h . Soit

$$K_\mu(q, \varepsilon) := \int_{\text{supp}\mu} d\mu(x) \left(\int_{\mathbb{R}} d\mu(y) R((x-y)/\varepsilon) \right)^{q-1}.$$

Si $D_\mu^\pm(s) < +\infty$ pour tout $s \in (0, 1)$, alors les valeurs de $D_\mu^\pm(s)$ ($s \in (0, 1)$) restent inchangées si on remplace $I_\mu(q, \varepsilon)$ par $K_\mu(q, \varepsilon)$ dans les définitions (2.10):

$$(2.12) \quad \liminf_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log K_\mu(q, \varepsilon)}{(q-1) \log \varepsilon} = D_\mu^-(q) \quad \text{et} \quad \limsup_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log K_\mu(q, \varepsilon)}{(q-1) \log \varepsilon} = D_\mu^+(q).$$

- *Dimensions de Rényi généralisées.* Soit $a_j = \mu([j\varepsilon, (j+1)\varepsilon))$, ($j \in \mathbb{R}$). Nous définissons

$$S_\mu : \begin{array}{ll}]0, 1[\cup]1, +\infty[\times]0, 1[& \rightarrow]0, \infty[\\ (q, \varepsilon) & \mapsto \sum_{j \in \mathbb{Z}} a_j^q \end{array}$$

Les dimensions de Rényi généralisées étant définies par

$$RD_\mu^-(q) = \liminf_{\varepsilon \downarrow 0} \frac{\log S_\mu(q, \varepsilon)}{(q-1) \log \varepsilon}, \quad \text{et} \quad RD_\mu^+(q) = \limsup_{\varepsilon \downarrow 0} \frac{\log S_\mu(q, \varepsilon)}{(q-1) \log \varepsilon}.$$

on a, pour tout $q > 0$, $q \neq 1$:

$$D_\mu^-(q) = RD_\mu^-(q), \quad D_\mu^+(q) = RD_\mu^+(q).$$

- *Soient*

$$L_\mu : \begin{array}{ll}]0, +\infty[\times]0, 1[& \rightarrow]0, \infty[\\ (q, \varepsilon) & \mapsto \frac{1}{\varepsilon} \int_{\mathbb{R}} \mu([x-\varepsilon, x+\varepsilon))^q dx \end{array},$$

et

$$d_\mu^-(q) = \liminf_{\varepsilon \downarrow 0} \frac{\log L_\mu(q, \varepsilon)}{(q-1) \log \varepsilon} \quad \text{et} \quad d_\mu^+(q) = \limsup_{\varepsilon \downarrow 0} \frac{\log L_\mu(q, \varepsilon)}{(q-1) \log \varepsilon}.$$

Alors, pour tout $q > 0$, $q \neq 1$

$$D_\mu^-(q) = d_\mu^-(q), \quad D_\mu^+(q) = d_\mu^+(q).$$

(c.f. preuves dans [20, 21])

3. BORNES INFÉRIEURES DES EXPOSANTS DE DIFFUSION ET DIMENSIONS MULTIFRACTALES

Le premier résultat rigoureux qui relie les moments d'ordre p avec les propriétés fractales des mesures spectrales est dû à Guarneri [57]. Ce résultat permet en particulier de considérer des opérateurs de Schrödinger H de la forme $-\Delta_d + V$ sur $\ell^2(\mathbb{Z}^d)$ ($-\Delta_d$ est l'opérateur aux différences finies qui se substitue au laplacien dans le cas discret).

Théorème 3.1. [Guarneri [57]] Soit H un opérateur auto-adjoint sur $\ell^2(\mathbb{Z}^d)$, $\psi \in \ell^2(\mathbb{Z}^d)$, $\|\psi\| = 1$. Soit μ_ψ la mesure spectrale associée à H et à ψ . S'il existe un exposant α tel que

$$(2.13) \quad \exists c < +\infty, \forall \varepsilon \in]0, 1[, \forall x \in \mathbb{R} \quad \mu_\psi(x-\varepsilon, x+\varepsilon) \leq c\varepsilon^\alpha$$

alors pour tout $p > 0$, il existe une constante c_p telle que pour tout $T > 1$

$$\langle\langle |X|^p \rangle\rangle_{\psi, T} \geq c_p T^{\alpha \frac{p}{d}}.$$

où $\langle\langle |X|^p \rangle\rangle_{\psi, T}$ est donné par (2.4). En particulier nous avons

$$(2.14) \quad \alpha^-(\psi, p) \geq \alpha \frac{p}{d}.$$

Remarque 3.2. *i) La condition (2.13) est extrêmement restrictive. En particulier, il est facile de construire des mesures μ absolument continues par rapport à la mesure de Lebesgue, pour lesquelles le plus grand exposant α qui vérifie (2.13) est aussi proche de zéro que l'on veut. Ceci montre bien que le résultat (2.14) est loin d'être optimal puisque dans le cas de mesures spectrales absolument continues, on s'attend à obtenir des exposants $\alpha^-(\psi, p)$ supérieurs ou égaux à p/d , i.e., pour l'inégalité (2.14), on s'attend à obtenir $\alpha = 1$.*

ii) Dans (2.14), la borne inférieure sur l'exposant de diffusion est linéaire en p .

Ce résultat a été étendu par Combes [34] à des opérateurs de la forme $H = -\Delta + V$ sur $L^2(\mathbb{R}^d)$. Par la suite, des travaux de Guarneri [58], Last [78], DelRio, Jitomirskaya, Last et Simon [38], puis Barbaroux, Combes et Montcho [13] ont permis d'affiner le Théorème 3.1 et de remplacer l'exposant α , par des exposants supérieurs. Nous donnons ici une version dans le cas discret $\mathfrak{H} = \ell^2(\mathbb{Z}^d)$.

Théorème 3.3. *[Last [78]] Soit H un opérateur auto-adjoint sur $\ell^2(\mathbb{Z}^d)$, $\psi \in \ell^2(\mathbb{Z}^d)$, $\|\psi\| = 1$. Soit μ_ψ la mesure spectrale associée à H et à ψ . Alors,*

$$(2.15) \quad \alpha^-(\psi, p) \geq \dim_H(\mu_\psi) \frac{p}{d}.$$

et

$$(2.16) \quad \alpha^+(\psi, p) \geq \dim_P(\mu_\psi) \frac{p}{d}.$$

où $\dim_H(\mu_\psi)$ et $\dim_P(\mu_\psi)$ sont respectivement les dimensions de Hausdorff (2.8) et de Packing (2.9) de μ_ψ .

A nouveau, les exposants qui apparaissent à droite dans les inégalités (2.15) et (2.16) sont linéaires en p .

Ce résultat reste cependant non optimal dans plusieurs cas: tout d'abord, Simon [113] a construit un exemple d'opérateur H sur $\ell^2(\mathbb{Z})$ et un état ψ dont la mesure spectrale est purement ponctuelle, pour lequel $\alpha^+(\psi, 2) = 2$. Or, pour les mesures ponctuelles μ , on a toujours $\dim_H(\mu) = \dim_P(\mu) = 0$. Ceci met déjà en évidence que les dimensions fractales \dim_H et \dim_P ne reflètent pas des propriétés assez fines de la mesure μ . D'autre part, De Bièvre et Forni [37] ont montré que pour les modèles quasipériodiques, les exposants de diffusion $\alpha^\pm(\psi, 2)$ sont génériquement égaux à 2, même lorsque les dimensions de Hausdorff des mesures spectrales sont proches de zéro. Enfin, des études numériques sur des modèles quasipériodiques, dues à Mantica [89, 90], ont mis en évidence que les exposants de diffusion $\alpha^\pm(\psi, p)$ peuvent être surlinéaires en p .

Pour remédier à ces problèmes, nous avons montré dans [23, 18, 19, 20] que l'on peut borner inférieurement les exposants de diffusion $\alpha^\pm(\psi, p)$ à l'aide de quantités exclusivement caractéristiques de la mesure spectrale ψ , qui dépendent explicitement de p , et qui améliorent de façon drastique les théorèmes précédents.

Théorème 3.4. *[Cas discret] [18, 20] Soit H un opérateur auto-adjoint sur $\ell^2(\mathbb{Z}^d)$, $\psi \in \ell^2(\mathbb{Z}^d)$, $\|\psi\| = 1$. Soit μ_ψ la mesure spectrale associée à H et à ψ . On suppose*

de plus que μ_ψ est à support compact. Alors,

$$(2.17) \quad \alpha^-(\psi, p) \geq D_{\mu_\psi}^- \left(\frac{1}{1 + p/d} \right) \frac{p}{d}.$$

et

$$(2.18) \quad \alpha^+(\psi, p) \geq D_{\mu_\psi}^+ \left(\frac{1}{1 + p/d} \right) \frac{p}{d}.$$

(Preuve: c.f. [20]).

Pour énoncer l'analogie du théorème ci-dessus dans le cas $\mathfrak{H} = L^2(\mathbb{R}^d)$, il est d'abord nécessaire de rappeler la définition des classes de Kato ([112]): une fonction réelle W sur \mathbb{R}^d est dans la classe de Kato K_d si elle vérifie

$$\begin{aligned} \text{pour, } d \geq 3 \quad & \lim_{\alpha \searrow 0} \left[\sup_{X \in \mathbb{R}^d} \int_{|X-Y| \leq \alpha} |X-Y|^{-(d-2)} |W(Y)| dY \right] = 0, \\ \text{pour, } d = 2 \quad & \lim_{\alpha \searrow 0} \left[\sup_{X \in \mathbb{R}^2} \int_{|X-Y| \leq \alpha} \ln(|X-Y|^{-1}) |W(Y)| dY \right] = 0, \\ \text{pour, } d = 1 \quad & \sup_{X \in \mathbb{R}} \int_{|X-Y| \leq 1} |W(Y)| dY < \infty. \end{aligned}$$

On dira que W est dans K_d^{loc} si et seulement si $W\chi_l$ est dans K_d pour tout $l > 0$, où χ_l est la fonction caractéristique de la boule dans \mathbb{R}^d de rayon l et centrée à l'origine.

Théorème 3.5. [Cas continu] [19] *On considère $H = -\Delta + V$ un opérateur auto-adjoint sur $L^2(\mathbb{R}^d)$, avec $V = V_+ - V_-$, $V_+ := \sup\{0, V\}$, $V_- := \sup\{0, -V\}$ tel que $V_+ \in K_d^{\text{loc}}$ et $V_- \in K_d$. Soient $\psi \in L^2(\mathbb{R}^d)$, $\|\psi\| = 1$ et μ_ψ la mesure spectrale associée à H et à ψ . On suppose de plus que μ_ψ est à support compact. Alors,*

$$(2.19) \quad \alpha^-(\psi, p) \geq D_{\mu_\psi}^- \left(\frac{1}{1 + p/d} \right) \frac{p}{d}.$$

et

$$(2.20) \quad \alpha^+(\psi, p) \geq D_{\mu_\psi}^+ \left(\frac{1}{1 + p/d} \right) \frac{p}{d}.$$

Remarque 3.6. *i) La Proposition 2.5 montre que les inégalités (2.17)-(2.20) sont plus fines que (2.15) et (2.16).*

ii) On peut construire aisément (c.f. [20]) des mesures ponctuelles pour lesquelles les dimensions fractales généralisées $D_\mu(q)$, $q \in]0, 1[$, ne sont pas trivialement zéro.

iii) On peut aussi fabriquer des mesures μ telles que les dimensions $D_\mu^\pm(q)$ soient strictement décroissantes pour $q \in]0, 1[$.

(Preuve: c.f. [19]).

Nous donnons ici quelques étapes clés de la démonstration du Théorème 3.4. Pour plus de simplicité, on considèrera que l'intégrale dans (2.4) est sur l'intervalle $[-T, T]$ au lieu de $[0, T]$.

Pour chaque valeur de T , le principe consiste à “extraire” de ψ la partie qui diffuse le “plus vite”, en posant $\psi = \varphi + \varsigma$, $\langle \varphi, \varsigma \rangle = 0$. On choisira en fait le vecteur φ de la forme $E(\mathcal{O})\psi$ où $E(\cdot)$ est la famille spectrale de l'opérateur H et \mathcal{O} est un ensemble mesurable bien choisi qui varie avec T .

Étape 1. Pour

$$B_\psi(T, N) := \frac{1}{T} \int_{\mathbb{R}} \sum_{|n| \leq N} |\langle \psi_t, e_n \rangle|^2 e^{-t^2/T^2} dt$$

on a

$$\begin{aligned}
& B_\psi(T, N) \\
&= B_\zeta(T, N) - B_\varphi(T, N) + \frac{2}{T} \Re \int_{\mathbb{R}} \sum_{|n| \leq N} \langle e^{-itH} \varphi, e_n \rangle \overline{\langle e^{-itH} \psi, e_n \rangle} e^{-t^2/T^2} dt \\
(2.21) \leq & \|\zeta\|^2 + \frac{2}{T} \int_{\mathbb{R}} \sum_{|n| \leq N} \int e^{-itx} \overline{u_n(x)} d\mu_\varphi(x) \int e^{ity} v_n(y) d\mu_\psi(y) e^{-t^2/T^2} dt \\
& \leq 1 - \|\varphi\|^2 + \left(\sqrt{\pi} \int_{\mathbb{R}^2} e^{-(x-y)^2 T^2/2} d\mu_\varphi(x) d\mu_\psi(y) \right)^{\frac{1}{2}} \\
(2.22) \quad & \times \underbrace{\left(\int_{\mathbb{R}^2} \left| \sum_{|n| \leq N} \overline{u_n(x)} v_n(y) \right|^2 d\mu_\varphi(x) d\mu_\psi(y) \right)^{\frac{1}{2}}}_{\leq (2N)^{d/2}}
\end{aligned}$$

où dans l'inégalité (2.21) on a utilisé que pour tout n il existe deux fonctions u_n et v_n respectivement μ_φ et μ_ψ mesurables telles que

$$\langle e^{-itH} \varphi, e_n \rangle = \int e^{-itx} \overline{u_n(x)} d\mu_\varphi(x) \quad \text{et} \quad \langle e^{-itH} \psi, e_n \rangle = \int e^{-ity} \overline{v_n(x)} d\mu_\psi(x).$$

Etape 2. On a

$$\begin{aligned}
\langle \langle |X|^p \rangle \rangle_{\psi, T} & \gtrsim \sum_{|n| > N} \frac{1}{T} \int e^{-t^2/T^2} |n|^p |\langle \psi_t, e_n \rangle|^2 dt \\
& \geq \text{const } N^p (1 - B_\psi(T, N)).
\end{aligned}$$

En utilisant (2.22) et en optimisant sur N pour que

$$(2N)^{d/2} \left(\sqrt{\pi} \int_{\mathbb{R}^2} e^{-(x-y)^2 T^2/2} d\mu_\varphi(x) d\mu_\psi(y) \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\|\varphi\|^2}{2},$$

nous montrons que

$$(2.23) \quad \langle \langle |X|^p \rangle \rangle_{\psi, T} \geq \text{const} \frac{\|\varphi\|^{2+4p/d}}{\left(\int e^{-(x-y)^2 T^2/2} d\mu_\varphi(x) d\mu_\psi(y) \right)^{p/d}}$$

Etape 3. On maximise le membre de droite dans (2.23). On obtient alors, pour tout $\nu > 0$

$$\langle \langle |X|^p \rangle \rangle_{\psi, T} \geq \text{const} (\log T)^{1+p/d} \int \mu_\psi \left(x - \left(\frac{1}{T}\right)^{1-\nu}, x + \left(\frac{1}{T}\right)^{1-\nu} \right)^{\frac{1}{1+p/d}-1} d\mu_\psi(x).$$

Cette inégalité et la Définition 2.3 permettent de conclure.

4. BORNES SUPÉRIEURES DES EXPOSANTS DE DIFFUSION ET DIMENSIONS MULTIFRACTALES

Nous présentons ici une partie des résultats de [22]. Nous n'énonçons le résultat principal que dans le cas le plus simple; celui des matrices de Julia.

Le résultat général donne une borne supérieure (non triviale) pour les exposants de diffusion, à l'aide des dimensions multifractales (2.3), lorsque le hamiltonien

H est une matrice de Jacobi associée à une mesure μ construite à l'aide d'une application de Markov.

4.1. Ensemble de Julia et mesure de Bernoulli. Nous commençons par construire une mesure de probabilité μ à partir d'une application de Markov: soit I_0 un intervalle de \mathbb{R} , $I_1^1 < I_2^2 < \dots < I_L^L$ une famille finie d'intervalles de I_0 , fermés et deux à deux disjoints. On considère une application polynômiale réelle S telle que pour tout $l \in \{1, \dots, L\}$, l'application S_l , restriction de S à I_l^l , est bijective de I_l^l dans I_0 , d'inverse S_l^{-1} de classe C^∞ . On suppose de plus que $S(I_0 \setminus \cup_{l=1}^L I_l^1) \cap I_0 = \emptyset$.

Soit Σ_L^N l'ensemble des codes de longueur N de $\{1, \dots, L\}$, i.e.,

$$\Sigma_L^N = \{\sigma = (\sigma_1, \dots, \sigma_N) ; \sigma_i \in \{1, \dots, L\}\},$$

et on désigne par Σ_L les codes de longueur infinie. On note par $S^{-N}(I_0)$ la réunion des L^N intervalles disjoints suivants

$$S^{-N}(I_0) := \cup_{\sigma \in \Sigma_L^N} S_{\sigma_1}^{-1} \circ S_{\sigma_2}^{-1} \circ \dots \circ S_{\sigma_N}^{-1}(I_0)$$

On suppose qu'il existe $0 < a < 1$ et $c > 0$ tels que pour tout $N \in \mathbb{N}$, et tout $\sigma \in \Sigma_L^N$,

$$|S_{\sigma_1}^{-1} \circ S_{\sigma_2}^{-1} \circ \dots \circ S_{\sigma_N}^{-1}(I_0)| \leq ca^N,$$

($|\cdot|$ est la mesure de Lebesgue). L'ensemble

$$J := \cap_N S^{-N}(I_0)$$

est appelé ensemble de Julia. On construit sur cette ensemble de Julia la mesure de Bernoulli, en posant, pour tout $N \in \mathbb{N}$,

$$\mu(S_{\sigma_1}^{-1} \circ S_{\sigma_2}^{-1} \circ \dots \circ S_{\sigma_N}^{-1}(I_0)) = L^{-N}.$$

4.2. Matrices de Julia. A partir de la mesure μ que nous venons de construire, nous définissons la matrice de Julia comme la matrice de Jacobi associée à μ :

Soit $\mathcal{B} = (P_n)_{n \in \mathbb{N}}$ la famille des polynômes orthogonaux normés associés à μ , i.e.

$$P_0 := 1 \quad \text{et} \quad \int_{\mathbb{R}} P_j(E) P_k(E) d\mu(E) = \delta_{jk}.$$

Cela induit la relation de récurrence

$$EP_n(E) = t_{n+1}P_{n+1}(E) + v_nP_n(E) + t_nP_{n-1}(E), \quad n \geq 0,$$

où $v_n \in \mathbb{R}$ et $t_n \geq 0$ sont deux suites bornées, et où on a posé $P_{-1} = 0$.

L'isomorphisme de $L^2(\mathbb{R}, d\mu)$ sur $\ell^2(\mathbb{N})$ qui à la base \mathcal{B} associe la base canonique $(\delta_n)_{n \in \mathbb{N}}$, transforme l'opérateur de multiplication par E sur $L^2(\mathbb{R}, d\mu)$ en l'opérateur auto-adjoint H sur $\ell^2(\mathbb{N})$ défini par

$$H\psi(n) = t_{n+1}\psi(n+1) + t_n\psi(n-1) + v_n\psi(n), \quad n \geq 1.$$

On notera que la mesure μ est la mesure spectrale de δ_0 associée à H .

4.3. Borne supérieure pour les moments de diffusion des matrices de Julia. Dans [22], nous avons démontré le résultat suivant:

Théorème 4.1. [22] *Soit H la matrice de Julia associée à la mesure μ construite dans § 4.2, alors, il existe $p_c > 0$ tel que les exposants de diffusion supérieurs $\alpha^+(\delta_0, p)$ associés à δ_0 vérifient*

$$\alpha^+(\delta_0, p) \leq \begin{cases} D_\mu(1-p), & 0 < p \leq p_c, \\ 1 - \frac{p_c - 2}{\alpha}, & p \geq p_c. \end{cases}$$

où $D_\mu(1-\alpha) = D_\mu^-(1-\alpha) = D_\mu^+(1-\alpha)$ sont les dimensions fractales généralisées définies par (2.10) (dimensions supérieures et inférieures égales dans ce cas particulier).

(preuve: c.f. [22]).

Remarque 4.2. *Ce résultat combiné avec le Théorème 3.4 (qui s'applique aussi au cas $\ell^2(\mathbb{N})$), montre que pour des valeurs de p proches de zéro, on a*

$$D_\mu(1-p) \simeq D_\mu\left(\frac{1}{1+p}\right) \leq \alpha^-(\delta_0, p) \leq \alpha^+(\delta_0, p) \leq D_\mu(1-p) .$$

Partie 3. Etat fondamental pour un modèle en électrodynamique quantique avec coupures ultraviolette et infrarouge [14, 15]

On considère un Hamiltonien en jauge de Coulomb, qui décrit des électrons et des positrons relativistes interagissant avec le champ de Coulomb transverse. Il s'agit d'une extension du résultat obtenu par [40] puisque nous incluons ici les interactions coulombiennes de la densité de charge avec elle-même, avec ordre normal de Wick.

Nous faisons l'hypothèse supplémentaire que le hamiltonien que nous étudions possède des coupures ultraviolette et infrarouge dans les moments des photons et des électrons/positrons. Ceci se traduit par l'introduction dans les interactions de fonctions de coupure. Cette hypothèse nous permet d'obtenir un opérateur bien défini (auto-adjoint) et de démontrer l'existence d'un état fondamental.

Ce type de résultats a déjà été obtenu pour des modèles d'électrons non relativistes (c.f. par exemple [1, 7, 114, 8, 53, 68, 69, 56]), dans le cas à un seul électron relativiste [2, 91], et dans le cas d'un hamiltonien de type Brown et Ravenhall couplé au champ électromagnétique [87].

1. CONSTRUCTION DU HAMILTONIEN

Nous reprenons ici les notations de [15]. Soit \mathfrak{F}_D l'espace de Fock pour les électron/positrons relativistes, où le sous-espace à un électron est celui donné par le sous-espace spectral positif de l'opérateur de Coulomb-Dirac (voir par exemple les détails dans [119] ou [15]):

$$H_D = c\alpha \cdot \frac{1}{i}\nabla + \beta m_0 c^2 - \frac{e^2 Z}{|\mathbf{x}|}.$$

Soit $\gamma = (j, m_j, k_j)$ le triplet des nombres quantiques moments angulaire et spin-orbite: $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$; $m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j$; $k = \pm(j + \frac{1}{2})$. On appelle $b_{\gamma,n} = b(\psi_{\gamma,n})$ l'opérateur de création de l'état propre $\psi_{\gamma,n}$ de H_D . Pour $\psi_{\gamma,\pm}(p, x)$ étant les états propres du continuum de H_D associés aux énergies $\pm\omega(p) := \pm(p^2 + m_0^2 c^4)^{\frac{1}{2}}$ ($0 \leq p = |\mathbf{p}|$, \mathbf{p} moment de la particule), on définit les projecteurs $P_{\gamma,\pm}$ (où on utilise la décomposition $\chi_{[m_0 c^2, +\infty[}(H_D) \simeq \otimes_{\gamma} L^2(\mathbb{R}_+)$ et $\chi_{]-\infty, -m_0 c^2]}(H_D) \simeq \otimes_{\gamma} L^2(\mathbb{R}_+)$), les opérateurs d'annihilation $b_{\gamma,\pm}(\psi) = b_{\pm}(P_{\gamma,\pm}\psi)$ et les distributions à valeurs opérateurs $b_{\gamma,\pm}(p)$ tels que $b_{\gamma,\pm}(\psi) = \int_{\mathbb{R}_+} b_{\gamma,\pm}(p) \overline{P_{\gamma,\pm}\psi} dp$ (pour les détails, cf. par exemple [104]).

Le hamiltonien pour l'opérateur de Dirac-Coulomb quantifié est donné par

$$d\Gamma(H_D) = \sum_{\gamma,n} E_{\gamma,n} b_{\gamma,n}^* b_{\gamma,n} + \sum_{\epsilon=+,-} \sum_{\gamma} \int_{\mathbb{R}_+} dp \omega(p) b_{\gamma,\epsilon}^*(p) b_{\gamma,\epsilon}(p)$$

Ici, $(E_{\gamma,n})_{\gamma,n}$ sont les valeurs propres de l'opérateur de Coulomb-Dirac H_D pour un électron dans le potentiel de Coulomb d'un noyau fixe, ponctuel, de charge $Z \leq 118$.

On a

$$0 < E_0 := \inf E_{\gamma,n}.$$

Ici, m_0 est la masse de l'électron et c est la vitesse de la lumière. L'opérateur $d\Gamma(H_D)$ est auto-adjoint sur \mathfrak{F}_D et son spectre ponctuel contient celui de H_D .

Soit maintenant \mathfrak{F}_{ph} l'espace de Fock photonique en jauge de Coulomb. Soient $a_{\mu}(k)$ (resp. $a_{\mu}^*(k)$) les opérateurs d'annihilation (resp. création) associés aux polarisations transverses $\varepsilon_{\mu}(k)$, $\mu = 1, 2$ du photon.

Le hamiltonien H_{ph} du champ électromagnétique quantifié est

$$H_{\text{ph}} = \sum_{\mu=1,2} \int_{\mathbb{R}^3} d^3k \, \omega(k) a_{\mu}^*(k) a_{\mu}(k) ,$$

où $\omega(k) = c|k|$. L'opérateur H_{ph} est auto-adjoint dans \mathfrak{F}_{ph} et son spectre est $[0, \infty)$.

L'espace de Fock pour les électrons, les positrons et les photons est l'espace de Hilbert

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{F}_D \otimes \mathfrak{F}_{\text{ph}}.$$

Le hamiltonien libre H_0 sur \mathfrak{F} pour les électrons, positrons et photons est

$$H_0 = d\Gamma(H_D) \otimes \mathbf{1}_{\text{ph}} + \mathbf{1}_D \otimes H_{\text{ph}},$$

défini sur

$$\mathcal{D}(d\Gamma(H_D) \otimes \mathbf{1}_{\text{ph}}) \cap \mathcal{D}(\mathbf{1}_D \otimes H_{\text{ph}}).$$

H_0 est un opérateur positif et auto-adjoint qui a le même spectre ponctuel que $d\Gamma(H_D)$. Son spectre continu est le demi-axe des réels positifs.

Les interactions entre électrons, positrons et photons que nous considérons contiennent deux termes. Le premier est l'interaction de la densité de courant avec les photons transverses. Le second est l'interaction de Coulomb de la densité de charge avec elle-même, avec ordre normal : : de Wick.

Dans chacune de ces interactions, *nous imposons des fonctions de coupures* qui permettent d'obtenir un opérateur bien défini (borné inférieurement et auto-adjoint).

Le premier terme d'interaction $H_I^{(1)}$ est donné par

$$\begin{aligned} H_I^{(1)} = & \sum_{\gamma, \gamma', n, \ell} \sum_{\mu=1,2} \int d^3k \left(G_{d, \gamma, \gamma', n, \ell}^{\mu}(k) b_{\gamma, n}^* b_{\gamma', \ell} a_{\mu}^*(k) + \text{h.c.} \right) \\ & + \sum_{\epsilon=+, -} \sum_{\gamma, \gamma', n} \sum_{\mu=1,2} \int d^3k dp \left(G_{d, \epsilon, \gamma, \gamma', n}^{\mu}(p; k) \left(b_{\gamma, n}^* b_{\gamma', \epsilon}(p) \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + b_{\gamma, \epsilon}^*(p) b_{\gamma', n} \right) a_{\mu}^*(k) + \text{h.c.} \right) \\ & + \sum_{\gamma, \gamma'} \sum_{\mu=1,2} \int d^3k dp dp' \left(G_{+, -, \gamma, \gamma'}^{\mu}(p, p'; k) \left(b_{\gamma, +}^*(p) b_{\gamma', -}^*(p') \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + b_{\gamma, -}(p) b_{\gamma', +}(p') \right) a_{\mu}^*(k) + \text{h.c.} \right) \\ & + \sum_{\epsilon=+, -} \sum_{\gamma, \gamma'} \sum_{\mu=1,2} \int d^3k dp dp' \left(G_{\epsilon, \epsilon, \gamma, \gamma'}^{\mu}(p, p'; k) b_{\gamma, \epsilon}^*(p) b_{\gamma', \epsilon}(p') a_{\mu}^*(k) + \text{h.c.} \right). \end{aligned}$$

Pour décrire le second terme, nous devons d'abord introduire quelques notations supplémentaires. Dans le cas des électrons, la variable ξ sera utilisée pour décrire le couple (γ, p) dans le cas d'électrons "dans le continuum" (énergies supérieures à $m_0 c^2$), et (γ, n) dans le cas des états liés, et $\int d\xi := \sum_{\gamma} \int dp + \sum_{\gamma, n}$. Dans le cas des positrons, la variable ξ sera égale à (γ, p) avec $\int d\xi = \sum_{\gamma} \int dp$. Le second terme d'interaction $H_I^{(2)}$ est alors défini par

$$\begin{aligned}
H_I^{(2)} = & \int d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 d\xi_4 F^{(1)}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) b_+^*(\xi_1) b_-^*(\xi_2) b_+(\xi_3) b_-(\xi_4) \\
& + \sum_{\epsilon=+,-} \int d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 d\xi_4 F_\epsilon^{(2)}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) b_\epsilon^*(\xi_1) b_\epsilon^*(\xi_2) b_\epsilon(\xi_3) b_\epsilon(\xi_4) \\
& + \sum_{\substack{\epsilon, \epsilon'=+,-, \\ \epsilon \neq \epsilon'}} \int d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 d\xi_4 \left(F_{\epsilon, \epsilon'}^{(3)}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) b_\epsilon^*(\xi_1) b_\epsilon(\xi_2) b_{\epsilon'}(\xi_3) b_{\epsilon'}(\xi_4) \right. \\
& \quad \left. - \overline{F_{\epsilon, \epsilon'}^{(3)}(\xi_4, \xi_2, \xi_3, \xi_1) b_\epsilon^*(\xi_1) b_\epsilon^*(\xi_2) b_{\epsilon'}^*(\xi_3) b_{\epsilon'}(\xi_4)} \right) \\
& + \int d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 d\xi_4 \left(F^{(4)}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) b_+(\xi_1) b_+(\xi_2) b_-(\xi_3) b_-(\xi_4) \right. \\
& \quad \left. + \overline{F^{(4)}(\xi_4, \xi_2, \xi_3, \xi_1) b_+^*(\xi_1) b_+^*(\xi_2) b_-^*(\xi_3) b_-^*(\xi_4)} \right) \\
& + \sum_{\epsilon=\pm} \int d\xi_1 d\xi_2 F_\epsilon^{(5)}(\xi_1, \xi_2) b_\epsilon^*(\xi_1) b_\epsilon(\xi_2) \\
& + \sum_{\substack{\epsilon, \epsilon'=+,-, \\ \epsilon \neq \epsilon'}} \int d\xi_1 d\xi_2 \left(F_{\epsilon, \epsilon'}^{(6)}(\xi_1, \xi_2) b_\epsilon^*(\xi_1) b_{\epsilon'}^*(\xi_2) + \overline{F_{\epsilon, \epsilon'}^{(6)}(\xi_2, \xi_1) b_{\epsilon'}(\xi_1) b_\epsilon(\xi_2)} \right)
\end{aligned}$$

où, pour $\xi = (\gamma, n)$, $b^\sharp(\xi) := b_{\gamma, n}^\sharp$. De plus, on suppose

$$\begin{aligned}
F^{(1)}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) &= \overline{F^{(1)}(\xi_3, \xi_4, \xi_1, \xi_2)} \\
F_\epsilon^{(2)}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) &= F_\epsilon^{(2)}(\xi_4, \xi_3, \xi_2, \xi_1)
\end{aligned}$$

et

$$F_\epsilon^{(5)}(\xi_1, \xi_2) = \overline{F_\epsilon^{(5)}(\xi_2, \xi_1)}, \quad \epsilon = +, -$$

Définition 1.1. *Le hamiltonien total pour des électrons et positrons relativistes couplés au champ de photons transverses est*

$$H(g_1, g_2) = H_0 + g_1 H_I^{(1)} + g_2 H_I^{(2)} \otimes \mathbf{1},$$

où g_i ($i = 1, 2$) sont des constantes de couplage réelles.

2. RÉSULTATS PRINCIPAUX

Soient, pour $\beta = 0, 1, 2$,

$$\begin{aligned}
C_\beta = & \sum_{\mu=1,2} \left(\sum_{\gamma, \gamma', n, \ell} \int_{\mathbb{R}^3} |G_{d, \gamma, \gamma', n, \ell}^\mu(k)|^2 \omega(k)^{-\beta} d^3k \right)^{1/2} \\
& + \sum_{\epsilon=+,-} \sum_{\mu=1,2} \left(\sum_{\gamma, \gamma', n} \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^+} |G_{d, \epsilon, \gamma, \gamma', n}^\mu(p; k)|^2 \omega(k)^{-\beta} dp d^3k \right)^{1/2} \\
& + \sum_r \sum_{\mu=1,2} \left(\sum_{\gamma, \gamma'} \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^+} |G_{r, \gamma, \gamma'}^\mu(p, p'; k)|^2 \omega(k)^{-\beta} dp dp' d^3k \right)^{1/2},
\end{aligned}$$

où $r \in \{\{+, +\}, \{+, -\}, \{-, -\}\}$.

On pose aussi

$$F_\epsilon^{(2),a}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) := F_\epsilon^{(2)}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) - F_\epsilon^{(2)}(\xi_1, \xi_2, \xi_4, \xi_3)$$

Nous avons alors les résultats suivants

Théorème 2.1. [15] *Supposons que $F^{(j)} \in L^2$ ($j = 1, \dots, 6$). De plus, on fait les hypothèses $C_0 < \infty$, $C_1 < \infty$ et pour $E_0 := \inf E_{\gamma,n}$,*

$$(3.1) \quad \frac{|g_1|}{\sqrt{E_0}} C_1 + \frac{|g_2|}{E_0} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \|F^{(1)}\| + \|F_+^{(2),a}\| + \|F_-^{(2),a}\| \right) < 1.$$

Alors $H(g_1, g_2)$ est auto-adjoint sur $\mathcal{D}(H_0)$.

Théorème 2.2. [15] *Supposons que $F^{(j)} \in L^2$ ($j = 1, \dots, 6$), $C_0 < \infty$, $C_1 < \infty$ et $C_2 < \infty$. De plus, on fait l'hypothèse que (3.1) est vraie. Alors il existe $g_0 > 0$ tel que pour $|g_1| + |g_2| \leq g_0$, l'infimum de l'opérateur auto-adjoint $H(g_1, g_2)$ est une valeur propre.*

Partie 4. Condition de liaison pour un modèle en électrodynamique quantique non relativiste [12]

On considère ici le hamiltonien de Pauli-Fierz $H_{N,Z}$ (voir Définition 4.2) pour un système de N électrons non relativistes avec spin dans un champ électrostatique créé par un noyau fixe, ponctuel, de charge Z , et couplé au champ de radiation des photons. Cet opérateur agit sur l'espace de Hilbert $\mathfrak{H} := \mathfrak{H}_N^{el} \otimes \mathfrak{F}$ où \mathfrak{H}_N^{el} est l'espace des états à N électrons, et \mathfrak{F} est l'espace de Fock bosonique.

La *condition de liaison* que nous étudions ici est une condition physiquement naturelle que l'on souhaite observer dans le cas des systèmes atomiques qui possèdent des états liés; de façon grossière, on dit que la condition de liaison est vraie si l'énergie fondamentale (au sens infimum du spectre de l'opérateur $H_{N,Z}$) augmente lorsque l'on sépare le système (N électrons + noyau) en deux: si on appelle $E(N, Z) := \inf \sigma(H_{N,Z})$ l'énergie fondamentale du Hamiltonian $H_{N,Z}$, la condition de liaison est

$$(4.1) \quad E(N, Z) < E(N', Z) + E(N - N', 0), \text{ pour tout } 0 \leq N' < N.$$

En d'autres termes, cette condition signifie que les N électrons préfèrent "vivre" ensemble avec le noyau – aucun d'eux ne "veut" s'échapper du système pour devenir un électron libre –, et ceci devrait impliquer en particulier que l'énergie fondamentale $E_{N,Z}$ est une valeur propre du hamiltonien $H_{N,Z}$.

Réciproquement, si l'énergie totale est diminuée lorsque l'on scinde le système – disons N' électrons libres d'une part et $N - N'$ électrons avec le noyau de charge Z d'autre part – alors l'énergie fondamentale du système total devrait correspondre à un état délocalisé, i.e., ce n'est pas une valeur propre de $H_{N,Z}$.

Ce problème a été étudié dans le cas d'un hamiltonien de Schrödinger à plusieurs particules, en l'absence de champ magnétique, par Kato [73] pour l'atome d'hélium, et Zhislin [126] pour tous les autres atomes. Les résultats ont donné lieu au fameux théorème HVZ (voir par exemple [36]), qui permet de montrer que la condition de liaison implique que l'infimum du spectre est une valeur propre (existence d'un état fondamental).

Pour un système atomique décrit en électrodynamique quantique non relativiste par le hamiltonien de Pauli-Fierz, l'existence d'un état fondamental a été démontrée par Bach, Fröhlich et Sigal dans une série d'articles [6, 7, 10]. Le résultat a été établi dans le cas d'une petite constante de couplage décrivant la force du terme d'interaction électrons/photons.

Récemment, Griesemer, Lieb et Loss ont montré [56, Theorem 2.1], pour une importante classe de modèles non relativistes en QED et sans restriction sur la constante de couplage du terme d'interaction, que si la condition de liaison (4.1) est vérifiée, alors l'énergie fondamentale du hamiltonien est une valeur propre.

Le résultat que nous présentons ici [12] établi que la condition de liaison est vraie dans le cas de l'atome d'hélium, i.e., pour $H_{N=2,Z=2}$. Ce résultat a été démontré indépendamment et simultanément dans le cas de tous les atomes et ions positifs par Lieb et Loss [88].

1. DEFINITIONS

Le hamiltonien de Pauli-Fierz $H_{N,Z}$ pour un système de N électrons dans le champ électrostatique d'un noyau de charge Z , et couplé au champ de radiation

électromagnétique quantifié est

$$(4.2) \quad H_{N,Z} = \sum_{\ell=1}^N \left\{ (-i\nabla_{x_\ell} \otimes I_f + \sqrt{\alpha} A_f(x_\ell))^2 + \sqrt{\alpha} \sigma \cdot B_f(x_\ell) + V(x_\ell) \otimes I_f \right\} \\ + \frac{1}{2} \sum_{1 \leq k, \ell \leq N} W(|x_k - x_\ell|) \otimes I_f + I_{el} \otimes H_f.$$

L'opérateur $H_{N,Z}$ agit sur l'espace de Hilbert $\mathfrak{H} := \mathfrak{H}_N^{el} \otimes \mathfrak{F}$, où \mathfrak{H}_N^{el} ($N < \infty$), est l'espace de Hilbert pour les états à N électrons non relativistes, donné par l'ensemble des fonctions antisymétriques de $(L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2)^N$, où \mathbb{C}^2 tient compte du spin de l'électron.

L'espace de Hilbert à un photon est donné par $L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2$. L'espace de Fock photonique est alors

$$\mathfrak{F} = \bigoplus_{n \in \mathbb{N}} \mathfrak{F}_s^{(n)},$$

où l'espace à n photons $\mathfrak{F}_s^{(n)} = \bigotimes_s^n (L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2)$ est le produit tensoriel symétrique de n copies de $L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2$.

Nous travaillons dans le système d'unités pour lequel $\hbar = c = 1$, et où la masse de l'électron vaut $m = 1/2$. La charge de l'électron est $e = \sqrt{\alpha}$, où $\alpha \approx 1/137$ est la constante de structure fine, qui sera considérée ici comme un paramètre.

L'opérateur qui couple un électron au vecteur potentiel magnétique est

$$A_f(x) = \sum_{\lambda=1,2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\zeta(|k|)}{2\pi|k|^{1/2}} \varepsilon_\lambda(k) \left[e^{ikx} \otimes a_\lambda(k) + e^{-ikx} \otimes a_\lambda^*(k) \right] dk.$$

Les opérateurs de création et d'annihilation a_λ^* , a_λ satisfont les relations de commutation usuelles

$$[a_\nu(k), a_\lambda^*(k')] = \delta(k - k') \delta_{\lambda,\nu}, \quad [a_\nu(k), a_\lambda(k')] = 0,$$

et il existe un unique vecteur $\Omega_{\text{ph}} \in \mathfrak{F}$ (à une phase près), appelé vide photonique, qui satisfait $a_\lambda(k)\Omega_{\text{ph}} = 0$ pour tout $k \in \mathbb{R}^3$ et $\lambda \in \{1, 2\}$. Les vecteurs $\varepsilon_\lambda(k) \in \mathbb{R}^3$ sont les deux vecteurs polarisation, orthonormés, et orthogonaux à k ,

$$\varepsilon_1(k) = \frac{(k_2, -k_1, 0)}{\sqrt{k_1^2 + k_2^2}} \quad \text{and} \quad \varepsilon_2(k) = \frac{k}{|k|} \wedge \varepsilon_1(k).$$

La fonction $\zeta(|k|)$ décrit la coupure ultraviolette. On supposera que ζ est de classe C^1 , et à support compact.

L'opérateur qui couple un électron au champ magnétique $B_f = \text{div} A_f$ est

$$B_f(x) = \sum_{\lambda=1,2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\zeta_\Lambda(|k|)}{2\pi|k|^{1/2}} k \times i\varepsilon_\lambda(k) \left[e^{ikx} \otimes a_\lambda(k) + e^{-ikx} \otimes a_\lambda^*(k) \right] dk.$$

Dans l'équation (4.2), $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ est le vecteur à trois composantes des matrices de Pauli

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

L'opérateur énergie H_f du champ de photons est

$$H_f = \sum_{\lambda=1,2} \int_{\mathbb{R}^3} |k| a_\lambda^*(k) a_\lambda(k) dk.$$

Les potentiels V et W sont relativement $-\Delta$ bornés, avec borne relative zéro et satisfont pour γ et γ_0 positifs:

$$(4.3) \quad V(x) \leq -\frac{\gamma_0}{|x|}, \quad |x| > r_0,$$

$$(4.4) \quad W(x) \leq \frac{\gamma_1}{|x|}, \quad |x| > r_0.$$

Une hypothèse clef du Théorème 2.1 est l'existence d'un état fondamental pour l'opérateur "énergie propre" à un électron à moment total fixé égal à zéro. Plus précisément, soit T l'opérateur énergie propre pour un électron libre couplé au champ électromagnétique quantifié:

$$T = (-i\nabla_x \otimes I_f + \sqrt{\alpha}A_f(x))^2 + \sqrt{\alpha}\sigma \cdot B_f(x) + I_{el} \otimes H_f.$$

Cet opérateur est invariant par translation et commute avec l'opérateur moment total P_{tot}

$$P_{tot} = p_{el} \otimes I_f + I_{el} \otimes P_f,$$

où p_{el} et $P_f = \sum_{\lambda=1,2} \int k a_\lambda^*(k) a_\lambda(k) dk$ sont respectivement les opérateurs moments pour l'électron et le photon.

Soit $\mathcal{H}_P \cong \mathbb{C}^2 \otimes \mathcal{F}$ l'espace de Hilbert correspondant au moment total fixé $P \in \mathbb{R}^3$ ($\mathcal{H} = \int_{\mathbb{R}^3}^\oplus dP \mathcal{H}_P$). Pour chaque valeur donnée de P , la restriction de T à \mathcal{H}_P est donnée par (c.f. [31])

$$T|_{\mathcal{H}_P} = T(P) = (P - P_f + \sqrt{\alpha}A_f(0))^2 + \sqrt{\alpha}\sigma \cdot B_f(0) + H_f.$$

On note

$$\Sigma := \inf \sigma(T) \text{ et } \Sigma_0 := \inf \sigma(T(0)).$$

Nous présentons maintenant de façon précise les deux hypothèses du Théorème 2.1.

Condition \mathfrak{C}_1 .

- i) $\Sigma = \Sigma_0$
- ii) Σ_0 est une valeur propre de $T(0)$, de sous-espace propre associé \mathcal{E}_{Σ_0} .
- iii) Il existe $\Omega_0 \in \mathcal{E}_{\Sigma_0}$ avec un nombre fini de photons, i.e.,

$$\langle N_{ph} \Omega_0, \Omega_0 \rangle < c,$$

$$\text{où } N_{ph} = \sum_{\lambda=1,2} \int a_\lambda^*(k) a_\lambda(k) dk.$$

- iv) La fonction propre Ω_0 satisfait, pour $\lambda = 1, 2$ et $p_0 \in (6/5, 2]$,

$$\|\nabla_k a_\lambda(k) \Omega_0\| \in L^{p_0}(\mathbb{R}^3) + L^2(\mathbb{R}^3)$$

Remarque 1.1. La condition i) a été démontrée pour tout $\alpha > 0$ par Fröhlich dans le cas du modèle de Pauli-Fierz sans spin [52].

Dans le cas incluant le terme $\sigma \cdot B$ (inclusion du spin) il a été démontré par Chen dans [32] que pour α suffisamment petit, la condition est aussi vérifiée.

L'existence du sous-espace propre \mathcal{E}_{Σ_0} dans ii) a été montrée pour α suffisamment petit par Chen, puis Chen, Vugalter et Vugalter dans [31] et [32].

La preuve des conditions iii) et iv) a été faite dans [12]

Ainsi, pour α suffisamment petit, la condition \mathfrak{C}_1 est vérifiée.

La deuxième hypothèse dont nous avons besoin est la suivante: pour $M \in \mathbb{N}$, soit $H_{M,Z}$ le hamiltonien de Pauli-Fierz pour M électrons donné par l'égalité (4.2) en remplaçant N par M .

Condition \mathfrak{C}_2 .

i) L'opérateur $H_{M,Z}$ admet un état fondamental

$$(4.5) \quad \Upsilon \in \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_M^{el} \otimes \mathfrak{F},$$

avec un nombre fini de photons: $\langle N_{ph} \Upsilon, \Upsilon \rangle < \infty$.

ii) Pour $\lambda = 1, 2$ et $p_0 \in (6/5, 2]$,

$$\|(I_{el} \otimes \nabla_k a_\lambda(k)) \Upsilon\| \in L^{p_0}(\mathbb{R}^3) + L^2(\mathbb{R}^3).$$

iii) Soit x_i ($i = 1, \dots, M$), le vecteur position des électrons. Alors,

$$\left(\sum_{i=1}^M |x_i| \otimes I_f \right) \Upsilon \in \mathfrak{H}.$$

2. RÉSULTATS PRINCIPAUX

Pour $M \in \mathbb{N}$, on notera l'énergie fondamentale de $H_{M,Z}$ par

$$E_{M,Z} = \inf \sigma(H_{M,Z}).$$

On a

Théorème 2.1. *Pour $N \in \mathbb{N}$, supposons que les conditions \mathfrak{C}_1 et \mathfrak{C}_2 soient vérifiées pour $M = N - 1$, et supposons que les potentiels V et W satisfont (4.3) et (4.4), avec $\gamma_0/\gamma_1 > (N - 1)$. Alors,*

$$(4.6) \quad E_{N,Z} < E_{N-1,Z} + \Sigma.$$

Remarque 2.2. *Si l'on fait l'hypothèse que le système avec M électrons satisfait la condition de binding (4.1), alors il a été démontré dans [56] que le système possède un état fondamental qui satisfait la condition \mathfrak{C}_2 . En particulier, l'état fondamental de l'atome d'hydrogène vérifie \mathfrak{C}_2 .*

Ce théorème établit ainsi que sous les conditions \mathfrak{C}_1 et \mathfrak{C}_2 , cela coûte en énergie d'arracher un électron au système.

Les conditions sur V et W couvrent le cas particulier des potentiels coulombiens $V(x) = -\beta Z/|x|$ et $W = \beta/|x|$.

D'autre part, dans [56], il a été montré que si l'on arrache tous les électrons du système, on accroît l'énergie totale: $E_{N,Z} < E_{0,Z} + E_{N,0}$.

Ceci combiné au Théorème 2.1 et à [56, Theorem 3.1] conduit au résultat suivant dans le cas $N = Z = 2$:

Théorème 2.3. *Le hamiltonien de Pauli-Fierz pour l'atome d'hélium*

$$H_{2,2} = \sum_{\ell=1}^2 \left\{ (-i\nabla_{x_\ell} \otimes I_f + \sqrt{\alpha} A_f(x_\ell))^2 + \sqrt{\alpha} \sigma \cdot B_f(x_\ell) - \frac{2\alpha}{|x_\ell|} \otimes I_f \right\} \\ + \frac{\alpha}{|x_1 - x_2|} \otimes I_f + I_{el} \otimes H_f$$

a un état fondamental pour tout $\alpha \leq \alpha_0$, i.e., $\inf \sigma(H_{2,2})$ est une valeur propre de $H_{2,2}$.

Index

- ϵ -proche, 39
- 1-pdm, 17
- Annihilation, 12
- Anti-particule, 5
- Anti-particules, 10
- Approximation de Hartree-Fock, 7
- CAR, 13
- Charge, 28
- Classes de Schatten, 18, 29
- Constante de structure fine, 2, 36, 39
- Création, 12
- Déterminant de Slater, 7, 15, 16, 29
- Dimension de Hausdorff, 44, 47
- Dimension de packing, 44, 47
- Dimensions de Rényi généralisées, 46
- Dimensions fractales généralisées, 45, 48, 51
- Ensemble de Julia, 50
- Equation de Klein-Gordon, 2
- Equation de Schrödinger, 43
- Equations d'Euler-Lagrange, 7
- Equations de Dirac-Fock, 8
- Etat, 15
- Etat de Hartree-Fock généralisé, 15
- Etat pur, 16, 29
- Etat quasi-libre, 15, 16
- Exposant de diffusion, 44
- Fonctionnelle de Dirac-Fock, 7, 8
- Fonctionnelle de Hartree-Fock, 7, 19, 20, 31
- Inégalité de Birman-Koplienko-Solomyak, 24–26, 41
- Inégalité de Hardy, 22, 24, 41
- Inégalité de Hardy locale, 25, 41
- Inégalité de Kato, 21, 30, 41
- Inégalité de Lieb-Thirring, 23–25, 42
- Inégalité de Sobolev, 42
- Inégalité diamagnétique, 23, 26, 41
- Inégalité diamagnétique relativiste, 26, 41
- Limite non relativiste, 9
- Matrice de Jacobi, 50
- Matrice de Julia, 50
- Matrice densité à une particule, 17
- Mer de Dirac, 5, 13, 14, 34
- Nombre de particules, 16, 28
- Opérateur de charge, 13, 28
- Opérateur de Coulomb-Dirac, 4, 14, 28, 36
- Opérateur de Dirac libre, 3
- Opérateur de Dirac-Fock, 8, 29, 30, 37
- Opérateur de nombre, 13, 16
- Opérateur de Schrödinger, 7
- Opérateurs compacts, 18
- Opérateurs de champ, 12
- Orbitale, 7, 9, 10, 33
- Ordre normal, 13
- Positron, 5
- Potentiel électrique, 3
- Potentiel d'échange, 29
- Potentiel de champ moyen, 9, 29
- Potentiel de Coulomb, 3, 4
- Potentiel de Coulomb à deux corps, 6, 15, 19
- Potentiel direct, 29
- Potentiel magnétique, 3
- Principe de Pauli, 5–7
- Produit scalaire de Coulomb, 19
- QED, 10
- Relation énergie/impulsion, 2
- Relations d'anticommution, 13
- Seconde quantification, 14
- Stabilité, 20, 24
- Terme d'échange, 19
- Terme de paire, 19
- Terme direct, 19
- Théorème de Koopmans, 9
- Vide, 5, 12, 13, 18

Références

- [1] A. Arai. A theorem on essential selfadjointness with application to Hamiltonians in nonrelativistic quantum field theory. *J. Math. Phys.*, 32(8):2082–2088, 1991.
- [2] A. Arai. A particle-field Hamiltonian in relativistic quantum electrodynamics. *J. Math. Phys.*, 41(7):4271–4283, 2000.
- [3] H. Araki. On quasifree states of CAR and Bogoliubov automorphisms. *Publ. RIMS Kyoto Univ.*, 6:385–442, 1970/71.
- [4] V. Bach, J.-M. Barbaroux, B. Helffer, and H. Siedentop. Stability of matter for the Hartree-Fock functional of the relativistic electron-positron field. *Doc. Math.*, 3:353–364 (electronic), 1998.
- [5] V. Bach, J.-M. Barbaroux, B. Helffer, and H. Siedentop. On the stability of the relativistic electron-positron field. *Comm. Math. Phys.*, 201(2):445–460, 1999.
- [6] V. Bach, J. Fröhlich, and I. M. Sigal. Quantum electrodynamics of confined nonrelativistic particles. *Adv. Math.*, 137(2):299–395, 1998.
- [7] V. Bach, J. Fröhlich, and I. M. Sigal. Renormalization group analysis of spectral problems in quantum field theory. *Adv. Math.*, 137(2):205–298, 1998.
- [8] V. Bach, J. Fröhlich, I. M. Sigal, and A. Soffer. Positive commutators and the spectrum of Pauli-Fierz Hamiltonian of atoms and molecules. *Comm. Math. Phys.*, 207(3):557–587, 1999.
- [9] V. Bach, E. H. Lieb, and J. P. Solovej. Generalized Hartree-Fock theory and the Hubbard model. *J. Stat. Phys.*, 76(1&2):3–89, 1994.
- [10] Volker Bach, Jürg Fröhlich, and Israel Michael Sigal. Spectral analysis for systems of atoms and molecules coupled to the quantized radiation field. *Comm. Math. Phys.*, 207(2):249–290, 1999.
- [11] E. Balslev and B. Helffer. Limiting absorption principle and resonances for the Dirac operator. *Adv. in Appl. Math.*, 13(2):186–215, 1992.
- [12] J.-M. Barbaroux, T. Chen, and S. Vugalter. Binding conditions for atomic N -electron systems in non-relativistic QED. *Ann. Henri Poincaré*, 4(6):1101–1136, 2003.
- [13] J. M. Barbaroux, J. M. Combes, and R. Montcho. Remarks on the relation between quantum dynamics and fractal spectra. *J. Math. Anal. Appl.*, 213(2):698–722, 1997.
- [14] J.-M. Barbaroux, M. Dimassi, and J.-C. Guillot. Quantum electrodynamics of relativistic bound states with cutoffs. II. In *Mathematical results in quantum mechanics (Taxco, 2001)*, volume 307 of *Contemp. Math.*, pages 9–14. Amer. Math. Soc., Providence, RI, 2002.
- [15] J.-M. Barbaroux, M. Dimassi, and J.-C. Guillot. Quantum electrodynamics of relativistic bound states with cutoffs. *Journal of Hyperbolic Differential Equations*, 1(2):271–314, 2004.
- [16] J.-M. Barbaroux, M. J. Esteban, and E. Séré. Some connections between Dirac-Fock and electron-positron Hartree-Fock. *Ann. Henri Poincaré*, 6(1):85–102, 2005.
- [17] J.-M. Barbaroux, W. Farkas, B. Helffer, and H. Siedentop. On the Hartree-Fock equations of the electron-positron field. *Comm. Math. Phys.*, 255(1):131–159, April 2005.
- [18] J.-M. Barbaroux, F. Germinet, and S. Tcheremchantsev. Nonlinear variation of diffusion exponents in quantum dynamics. *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. I Math.*, 330(5):409–414, 2000.
- [19] J.-M. Barbaroux, F. Germinet, and S. Tcheremchantsev. Quantum diffusion and generalized Rényi dimensions of spectral measures. In *Journées “Équations aux Dérivées Partielles” (La Chapelle sur Erdre, 2000)*, pages Exp. No. I, 16. Univ. Nantes, Nantes, 2000.
- [20] J.-M. Barbaroux, F. Germinet, and S. Tcheremchantsev. Fractal dimensions and the phenomenon of intermittency in quantum dynamics. *Duke Math. J.*, 110(1):161–193, 2001.
- [21] J.-M. Barbaroux, F. Germinet, and S. Tcheremchantsev. Generalized fractal dimensions: equivalences and basic properties. *J. Math. Pures Appl. (9)*, 80(10):977–1012, 2001.
- [22] J.-M. Barbaroux and H. Schulz-Baldes. Anomalous quantum transport in presence of self-similar spectra. *Ann. Inst. H. Poincaré Phys. Théor.*, 71(5):539–559, 1999.
- [23] J. M. Barbaroux and S. Tcheremchantsev. Universal lower bounds for quantum diffusion. *J. Funct. Anal.*, 168(2):327–354, 1999.
- [24] R.M. Barnett, C.D. Carone, D.E. Groom, T.G. Trippe, C.G. Wohl, B. Armstrong, P.S. Gee, G.S. Wagman, F. James, M. Mangano, K. Mönig, L. Montanet, J.L. Feng, H. Murayama, J.J. Hernández, A. Manohar, M. Aguilar-Benitez, C. Caso, R.L. Crawford, M. Roos, N.A. Törnqvist, K.G. Hayes, K. Hagiwara, K. Nakamura, M. Tanabashi, K. Olive, K. Honscheid,

- P.R. Burchat, R.E. Shrock, S. Eidelman, R.H. Schindler, A. Gurtu, K. Hikasa, G. Conforto, R.L. Workman, C. Grab, and C. Amsler. Review of particle physics. *Phys. Rev. D*, 54(1):1–720, July 1996.
- [25] M. Sh. Birman, L. S. Koplienko, and M. Z. Solomyak. Estimates for the spectrum of the difference between fractional powers of two self-adjoint operators. *Soviet Mathematics*, 19(3):1–6, 1975. Translation of *Izv. Vysš. Učebn. Zaved. Matematika*.
- [26] M. Sh. Birman and M. Z. Solomyak. *Spectral Theory of Selfadjoint Operators in Hilbert Space*. Mathematics and its Applications (Soviet Series). D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, 1987. Translated from the 1980 Russian original by S. Khrushchëv and V. Peller.
- [27] G. E. Brown and D. G. Ravenhall. On the interaction of two electrons. *Proc. Roy. Soc. London Ser. A.*, 208:552–559, 1951.
- [28] R. Brummelhuis, N. Röhr, and H. Siedentop. Stability of the relativistic electron-positron field of atoms in Hartree-Fock approximation: Heavy elements. *Doc. Math., J. DMV*, 6:1–8, 2001.
- [29] P. Chaix and D. Iracane. From quantum electrodynamics to mean-field theory: I. The Bogoliubov-Dirac-Fock formalism. *J. Phys. B.*, 22(23):3791–3814, December 1989.
- [30] P. Chaix, D. Iracane, and P. L. Lions. From quantum electrodynamics to mean-field theory: II. Variational stability of the vacuum of quantum electrodynamics in the mean-field approximation. *J. Phys. B.*, 22(23):3815–3828, December 1989.
- [31] T. Chen. Operator-theoretic infrared renormalization and construction of dressed 1-particle states in non-relativistic QED. *preprint arXiv:math-ph/0108021*, 2001.
- [32] T. Chen, V. Vougalter, and S. Vougalter. The increase of binding energy and enhanced binding in non-relativistic qed. *J. Math. Phys.*, 44(5):1961–1970, 2003.
- [33] P. R. Chernoff. Schrödinger and Dirac operators with singular potentials and hyperbolic equations. *Pacific J. Math.*, 72(2):361–382, 1977.
- [34] J.-M. Combes. Connections between quantum dynamics and spectral properties of time-evolution operators. In *Differential equations with applications to mathematical physics*, volume 192 of *Math. Sci. Engrg.*, pages 59–68. Academic Press, Boston, MA, 1993.
- [35] C.D. Cutler. Some results on the behaviour and estimation of the fractal dimensions of distributions on attractors. *J. Stat. Phys.*, 62(3/4):651–708, 1991.
- [36] Hans L. Cycon, Richard G. Froese, Werner Kirsch, and Barry Simon. *Schrödinger Operators with Application to Quantum Mechanics and Global Geometry*. Text and Monographs in Physics. Springer-Verlag, Berlin, 1 edition, 1987.
- [37] S. De Bièvre and G. Forni. Transport properties of kicked and quasiperiodic Hamiltonians. *J. Statist. Phys.*, 90(5-6):1201–1223, 1998.
- [38] R. del Rio, S. Jitomirskaya, Y. Last, and B. Simon. Operators with singular continuous spectrum. IV. Hausdorff dimensions, rank one perturbations, and localization. *J. Anal. Math.*, 69:153–200, 1996.
- [39] J. Desclaux. Relativistic Dirac-Fock expectation values for atoms with $z = 1$ to $z = 120$. *Atomic Data and Nuclear data Tables*, 12(3):311–406, 1973.
- [40] M. Dimassi and J.-C. Guillot. The quantum electrodynamics of relativistic bound states with cutoffs. I. *Appl. Math. Lett.*, 16(4):551–555, 2003.
- [41] P.A.M. Dirac. The quantum theory of the electron. *Proc. Royal Soc. London*, 117(A):610–624, 1928.
- [42] P.A.M. Dirac. The quantum theory of the electron II. *Proc. Royal Soc. London*, 118(A):351–361, 1928.
- [43] P.A.M. Dirac. Discussion of the infinite distribution of electrons in the theory of the positron. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 30:150–163, 1934.
- [44] P.A.M. Dirac. Théorie du positron. In Cockcroft, J. Chadwick, F. Joliot, J. Joliot, N. Bohr, G. Gamov, P. A. M. Dirac, and W. Heisenberg, editors, *Structure et propriétés des noyaux atomiques. Rapports et discussions du septième conseil de physique tenu à Bruxelles du 22 au 29 octobre 1933 sous les auspices de l’institut international de physique Solvay. Publiés par la commission administrative de l’institut.*, volume XXV, 353 S., pages 203–212. Paris: Gauthier-Villars, 1934.
- [45] F. J. Dyson and A. Lenard. Stability of matter I. *J. Math. Phys.*, 8:423–434, 1967.

- [46] M. J. Esteban and E. Séré. Solutions of the Dirac-Fock equations for atoms and molecules. *Comm. Math. Phys.*, 203(3):499–530, 1999.
- [47] M. J. Esteban and E. Séré. Nonrelativistic limit of the Dirac-Fock equations. *Ann. Henri Poincaré*, 2(5):941–961, 2001.
- [48] M. J. Esteban and E. Séré. Dirac-Fock models for atoms and molecules related topics. *Proceeding ICMP*, 2003.
- [49] Maria J. Esteban and Eric Séré. A max-min principle for the ground state of the Dirac-Fock functional. In *Mathematical results in quantum mechanics (Taxco, 2001)*, volume 307 of *Contemp. Math.*, pages 135–141. Amer. Math. Soc., Providence, RI, 2002.
- [50] W. D. Evans, P. Perry, and H. Siedentop. The spectrum of relativistic one-electron atoms according to Bethe and Salpeter. *Comm. Math. Phys.*, 178(3):733–746, July 1996.
- [51] K. J. Falconer. *The geometry of fractal sets*, volume 85 of *Cambridge Tracts in Mathematics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
- [52] J. Fröhlich. Existence of dressed one electron states in a class of persistent models. *Fortschritte der Physik*, 22:159–189, 1974.
- [53] C. Gérard. On the existence of ground states for massless Pauli-Fierz Hamiltonians. *Ann. Henri Poincaré*, 1(3):443–459, 2000.
- [54] O. Gorceix, P. Indelicato, and J.-P. Desclaux. Multiconfiguration Dirac-Fock studies of two electrons ions: I. Electron-electron interaction. *J. Phys. B: AT. Mol. Phys.*, 20:639–649, 1987.
- [55] W. Gordon. Der Compton Effekt nach der Schrödingerschen Theorie. *Z. Phys.*, 40:117–133, 1926.
- [56] M. Griesemer, E. Lieb, and M. Loss. Ground states in non-relativistic quantum electrodynamics. *Inv. Math.*, 145:557–595, 2001.
- [57] I. Guarneri. Spectral properties of quantum diffusion on discrete lattices. *Europhys. Lett.*, 10:95–100, 1989.
- [58] I. Guarneri. On an estimate concerning quantum diffusion in the presence of a fractal spectrum. *Europhys. Lett.*, 21:729–733, 1993.
- [59] I. Guarneri and H. Schulz-Baldes. Intermittent lower bound on quantum diffusion. *Lett. Math. Phys.*, 49(4):317–324, 1999.
- [60] C. Hainzl, M. Lewin, and E. Séré. Existence of a stable polarized vacuum in the bogoliubov-dirac-fock approximation. *Texas arXiv*, math-ph 0403005, 2004.
- [61] C. Hainzl, M. Lewin, and E. Séré. Self-consistent solution for the polarized vacuum in a no-photon qed model. *Texas arXiv*, physics 0404047, 2004.
- [62] T.C. Halsey, M. Jensen, L. Kaddanov, I. Procaccia, and B. Schraiman. Fractal measures and their singularities: the characterization of strange sets. *Phys. Rev. A*, 33:1141–1151, 1986.
- [63] G. Hardekopf and J. Sucher. Relativistic wave equations in momentum space. *Phys. Rev. A*, 30(2):703–711, August 1984.
- [64] G. Hardekopf and J. Sucher. Critical coupling constants for relativistic wave equations and vacuum breakdown in quantum electrodynamics. *Phys. Rev. A*, 31(4):2020–2029, April 1985.
- [65] B. Helffer, J. Nourrigat, and X. P. Wang. Sur le spectre de l'équation de Dirac (dans \mathbb{R}^3 ou \mathbb{R}^2) avec champ magnétique. *Ann. Sci. École Norm. Sup. (4)*, 22(4):515–533, 1989.
- [66] H.G.E. Hentschel and I. Procaccia. The infinite number of generalized dimensions of fractals and strange attractors. *Phys. D*, 8:235–444, 1983.
- [67] I. W. Herbst. Spectral theory of the operator $(p^2 + m^2)^{1/2} - Ze^2/r$. *Comm. Math. Phys.*, 53:285–294, 1977.
- [68] F. Hiroshima. Ground states of a model in nonrelativistic quantum electrodynamics. I. *J. Math. Phys.*, 40(12):6209–6222, 1999.
- [69] F. Hiroshima. Ground states of a model in nonrelativistic quantum electrodynamics ii. *J. Math. Phys.*, 41:661–674, 2000.
- [70] D. Hundertmark, N. Röhrhl, and H. Siedentop. The sharp bound on the stability of the relativistic electron-positron field in Hartree-Fock approximation. *Comm. Math. Phys.*, 211(3):629–642, May 2000.

- [71] K. Jörgens. Perturbations of the Dirac operator. In W. N. Everitt and B.D. Sleeman, editors, *Proceedings of the conference on the theory of ordinary and partial differential equations*, volume 280 of *Lecture Notes in Mathematics*, pages 87–102, Berlin, 1972. Springer-Verlag.
- [72] D. Kastler. *Introduction à l'Electrodynamique Quantique*. Dunod, Paris, 1960.
- [73] Tosio Kato. On the eigenfunctions of solutions of the Helium wave equation. *Trans. Amer. Math. Soc.*, 70:212–218, 1951.
- [74] Tosio Kato. *Perturbation Theory for Linear Operators*, volume 132 of *Grundlehren der mathematischen Wissenschaften*. Springer-Verlag, Berlin, 1 edition, 1966.
- [75] Y.K. Kim. Relativistic self-consistent field theory for closed-shell atoms. *Phys. Rev.*, 154:17–39, 1967.
- [76] M. Klaus and R. Wüst. Charaterization and uniqueness of distinguished self-adjoint extensions of Dirac operators. *Comm. Math. Phys.*, 64:171–176, 1979.
- [77] O. Klein. Elektrodynamik und Wellenmechanik von Standpunkt des Korrespondenzprinzips. *Z. Physik*, 41:407–442, 1927.
- [78] Y. Last. Quantum dynamics and decompositions of singular continuous spectra. *J. Funct. Anal.*, 142(2):406–445, 1996.
- [79] E. H. Lieb. The stability of matter. *Rev. Mod. Phys.*, 48:553–569, 1976.
- [80] E. H. Lieb. The stability of matter: from atoms to stars. *Bull. Amer. Math. Soc. (N.S.)*, 22(1):1–49, 1990.
- [81] E. H. Lieb and M. Loss. *Analysis*, volume 14 of *Graduate Studies in Mathematics*. American Mathematical Society, Providence, RI, second edition, 2001.
- [82] E. H. Lieb, M. Loss, and H. Siedentop. Stability of relativistic matter via Thomas-Fermi theory. *Helv. Phys. Acta*, 69(5/6):974–984, December 1996.
- [83] E. H. Lieb, H. Siedentop, and J. P. Solovej. Stability and instability of relativistic electrons in classical electromagnetic fields. *J. Statist. Phys.*, 89(1-2):37–59, 1997. Dedicated to Bernard Jancovici.
- [84] E. H. Lieb and W. E. Thirring. Bound for the kinetic energy of Fermions which proves the stability of matter. *Phys. Rev. Lett.*, 35(11):687–689, September 1975. Erratum: *Phys. Rev. Lett.*, 35(16):1116, October 1975.
- [85] E. H. Lieb and W. E. Thirring. Inequalities for the moments of the eigenvalues of the Schrödinger Hamiltonian and their relation to Sobolev inequalities. In Elliott H. Lieb, Barry Simon, and Arthur S. Wightman, editors, *Studies in Mathematical Physics: Essays in Honor of Valentine Bargmann*. Princeton University Press, Princeton, 1976.
- [86] E. H. Lieb and H.-T. Yau. The stability and instability of relativistic matter. *Comm. Math. Phys.*, 118:177–213, 1988.
- [87] Elliott H. Lieb and Michael Loss. Stability of a model of relativistic quantum electrodynamics. *Comm. Math. Phys.*, 228(3):561–588, 2002.
- [88] Elliott H. Lieb and Michael Loss. Existence of atoms and molecules in non-relativistic quantum electrodynamics. *Adv. Theor. Math. Phys.*, 7(4):667–710, 2003.
- [89] G. Mantica. Quantum intermittency in almost periodic systems derived from their spectral properties. *Physica D*, 103:576–589, 1997.
- [90] G. Mantica. Wave propagation in almost periodic structures. *Physica D*, 109:113–127, 1997.
- [91] Oliver Matte. Existence of ground states for a relativistic hydrogen atom coupled to the quantized electromagnetic field. Master's thesis, Universität Mainz, Fachbereich Mathematik, November 2000.
- [92] Marvin H. Mittleman. Theory of relativistic effects on atoms: Configuration-space Hamiltonian. *Phys. Rev. A*, 24(3):1167–1175, September 1981.
- [93] A. Mohamed and B. Parris. Approximation des valeurs propres de certaines perturbations singulières et application à l'opérateur de Dirac. *Ann. Inst. H. Poincaré Phys. Théor.*, 56(3):235–277, 1992.
- [94] G. Nenciu. Self-adjointness and invariance of the essential spectrum for Dirac operators defined as quadratic forms. *Comm. Math. Phys.*, 48:235–247, 1976.
- [95] G. Nenciu. Distinguished self-adjoint extension for Dirac operator with potential dominated by multicenter Coulomb potentials. *Helv. Phys. Acta*, 50:1–3, 1977.
- [96] L. Olsen. A multifractal formalism. *Adv. Math.*, 116:82–195, 1995.

- [97] B. Parisse. Résonances paires pour l'opérateur de Dirac. *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. I Math.*, 310(5):265–268, 1990.
- [98] E. Paturel. Solutions of the Dirac-Fock equations without projector. *Ann. Henri Poincaré*, 1(6):1123–1157, 2000.
- [99] Y. B. Pesin. *Dimension theory in dynamical systems*. Chicago Lectures in Mathematics. University of Chicago Press, Chicago, IL, 1997. Contemporary views and applications.
- [100] P. Pyykkö. Relativistic quantum chemistry. *Adv. Quantum Chem.*, 11:353–409, 1978.
- [101] P. Pyykkö. Relativistic effects in structural chemistry. *Chem. Rev.*, 88:563–594, 1988.
- [102] P. Pyykkö. Relativity, gold, closed-shell interactions, and $\text{CsAu} \cdot \text{NH}_3$. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41(17), 2002.
- [103] P. Pyykkö and J.-P. Desclaux. Relativity and the periodic system of elements. *Accounts of Chemical Research*, 12:276–281, 1979.
- [104] M. Reed and B. Simon. *Methods of modern mathematical physics. I. Functional analysis*. Academic Press, New York, 1972.
- [105] M. Reed and B. Simon. *Methods of modern mathematical physics. III*. Academic Press [Harcourt Brace Jovanovich Publishers], New York, 1979. Scattering theory.
- [106] C.C.J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Review of Modern Physics*, 23(2):69–89, 1951.
- [107] U.-W. Schmincke. Distinguished selfadjoint extensions of Dirac operators. *Math. Z.*, 129:335–349, 1972.
- [108] U.-W. Schmincke. Essential selfadjointness of Dirac operators with a strongly singular potential. *Math. Z.*, 126:71–81, 1972.
- [109] E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. Phys*, 79:361–376, 1926.
- [110] Silvan S. Schweber. *QED and the men who made it: Dyson, Feynman, Schwinger and Tomonaga*. Princeton Series in Physics. Princeton University Press, Princeton, NJ, 1994.
- [111] B. Simon. Kato's inequality and the comparison of semigroups. *J. Funct. Anal.*, 32(1):97–101, 1979.
- [112] B. Simon. Schrödinger semigroups. *Bull. Amer. Math. Soc. (N.S.)*, 7(3):447–526, 1982.
- [113] B. Simon. Absence of ballistic motion. *Comm. Math. Phys.*, 134(1):209–212, 1990.
- [114] Herbert Spohn. Ground state of a quantum particle coupled to a scalar Bose field. *Lett. Math. Phys.*, 44(1):9–16, 1998.
- [115] J. Sucher. Foundations of the relativistic theory of many-electron atoms. *Phys. Rev. A*, 22(2):348–362, August 1980.
- [116] J. Sucher. Relativistic many-electron Hamiltonians. *Phys. Scripta*, 36:271–281, 1987.
- [117] B. Swirles. The relativistic self-consistent field. *Proc. Roy. Soc.*, 152:625–649, 1935.
- [118] S. J. Taylor and C. Tricot. Packing measure, and its evaluation for a brownian path. *Trans. Amer. Math. Soc.*, 288:679–699, 1985.
- [119] B. Thaller. *The Dirac Equation*. Texts and Monographs in Physics. Springer-Verlag, Berlin, 1 edition, 1992.
- [120] C. Tix. Lower bound for the ground state energy of the no-pair Hamiltonian. *Phys. Lett. B*, 405(3-4):293–296, 1997.
- [121] J. Weidmann. Oszillationsmethoden für systeme gewöhnlicher Differentialgleichungen. *Math. Z.*, 119:349–373, 1971.
- [122] S. Weinberg. *The quantum theory of fields. Vol. I*. Cambridge University Press, Cambridge, 1996. Foundations, corrected reprint of the 1995 original.
- [123] R. Wüst. A convergence theorem for selfadjoint operators applicable to Dirac operators with cutoff potentials. *Math. Z.*, 131:339–349, 1973.
- [124] R. Wüst. Distinguished selfadjoint extensions of Dirac operators constructed by means of cut-off potentials. *Math. Z.*, 141:93–98, 1975.
- [125] R. Wüst. Dirac operators with strongly singular potentials. *Math. Z.*, 152:259–271, 1977.
- [126] G. M. Zislin. A study of the spectrum of the Schrödinger operator for a system of several particles. *Trudy Moskov. Mat. Obsc.*, 9:81–120, 1960.

Liste de travaux de Jean-Marie Barbaroux

- *Remarks on the relation between quantum dynamics and fractal spectra*, **J. Math. Anal. and Appl.** 213, pp698-722 (1997) (avec J.M. Combes, R. Montcho).
- *Localization near band edges for random Schrödinger operators*, **J. Helv. Phys. Acta** 70, pp16-43, (1997) (avec J.M. Combes, P.D. Hislop).
- *Landau Hamiltonians with unbounded random potentials*, **Lett. Math. Phys.** 40, pp355-369 (1997) (avec J.M. Combes, P.D. Hislop).
- *Upper Bound for Expectation Values of Observables in Time-dependant Quantum Mechanics*, **J. Stat. Phys.** 90, n 5-6, pp1225-1249 (1998) (avec A. Joye).
- *Dynamical Properties of Random Schrödinger Operators*, Rapport interne, université de Nantes (1998) (avec W. Fischer, P. Müller).
- *On stability of the relativistic electron-positron field*, **Commun. Math. Phys.** 201, 445-460 (1999) (avec V. Bach, B. Helffer, H. Siedentop).
- *Universal lower bounds for quantum diffusion*, **J. Funct. Anal.** 168, 327-354 (1999) (avec S. Tcheremchantsev).
- *Stability of matter for the Hartree-Fock functional of the relativistic electron-positron field*, **Documenta Mathematica** (1998) (avec V. Bach, B. Helffer, H. Siedentop).
- *Anomalous quantum transport in presence of self-similar spectra*, **Annales de l'Institut Henri Poincaré**, Vol. 71, n5, 539-559 (1999) (avec H. Schulz-Baldes).
- *Nonlinear variation of diffusion exponents in quantum dynamics*, **C. R. Acad. Sci.**, t.330, Série I, pp409-414 (2000) (avec F. Germinet, S. Tcheremchantsev).
- *Quantum diffusion and generalized fractal dimensions: The continuous case $L^2(\mathbb{R}^d)$* , proceedings **Journées Equations aux Dérivées Partielles**, Nantes (2000) (mp-arc 00-431) (avec F. Germinet, S. Tcheremchantsev).
- *Fractal Dimensions and the Phenomenon of Intermittency in Quantum Dynamics*, **Duke Math. J.** 110 (2001), no. 1, 161-193 (avec F. Germinet, S. Tcheremchantsev).
- *Generalized Fractal Dimensions: Equivalences and Basic Properties*, **J. Math. Pures et Appl.** 80, 977-1012 (2001) (avec F. Germinet, S. Tcheremchantsev).
- *Quantum electrodynamics of relativistic bound states with cutoffs II*, **Contemporary Mathematics** 307, Mathematical results in quantum mechanics, Amer. Math. Soc. (2002) (avec M. Dimassi, J.-C. Guillot).
- *Binding conditions for atomic N -electron systems in nonrelativistic QED*, **Ann. Henri Poincaré** 4 (2003) 1101-1136 (avec T. Chen, S. Vugalter).
- *Quantum electrodynamics of relativistic bound states with cutoffs*, **Journal of Hyperbolic Differential Equations** 1(2)(2004) (avec M. Dimassi, J.-C. Guillot).
- *On the Hartree-Fock equations of the electron-positron field* (2004), **Comm. Math. Phys.** 255(1) (2005) 131-159 (avec W. Farkas, B. Helffer, H. Siedentop).
- *Some connections between Dirac-Fock and electron-positron Hartree-Fock* (2004), **Ann. Henri Poincaré** 6(1) (2005) 85-102 (avec M. Esteban, E. Séré).
- *Some variational principles for relativistic energy functionals*, **Oberwolfach Reports** 1(4), Spectral Analysis of Partial Differential Equations, Eur. Math. Soc. (2004) 2839-2912.
- *Out of equilibrium correlations in the XY chain*, **Texas arXiv** math-ph/0505062 (2005) (avec W. Aschbacher).
- *Remarks on the Mittleman max-min variational method for the electron-positron field preprint* (2005) (avec B. Helffer et H. Siedentop).
- *Quantitative estimates on the enhanced binding for the Pauli-Fierz operator*, **Texas arXiv** math-ph/0508025 (2005) (avec H. Linde et S. Vugalter).