

Equations de Hartree-Fock dans l'approximation du tight-binding

Autor(en): **Daumer, Franck**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **67 (1994)**

Heft 3

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-116647>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Equations de Hartree-Fock dans l'approximation du tight-binding

Franck Daumer

U.R.A.-C.N.R.S. n° 758
D.M.I., Université de Nantes
44072 Nantes Cedex 03, France

(5.VII.1993, revised 15.III.1994)

Résumé. Nous étudions le problème de l'existence et de l'unicité des solutions des équations de Hartree-Fock. Nous nous plaçons dans l'approximation du tight-binding, ce qui correspond à supposer que la distance entre les noyaux est grande. Nous supposons également que les noyaux sont en nombre supérieur aux électrons et qu'ils ne résonnent pas. À partir des états propres des noyaux isolés, nous donnons alors un procédé de construction de solutions des équations de Hartree-Fock. En outre, ce procédé fournit le niveau fondamental.

Abstract. We study the existence and uniqueness of solutions to the Hartree-Fock equations. Our approach is based upon the tight-binding approximation, which implies that distances between the nuclei are supposed to be large. It is also assumed that the nuclei are not resonant and their number is greater than that of electrons. We propose an iterative procedure which yields approximate solutions of the Hartree-Fock equation starting from the eigenfunctions of the isolated nuclei. Moreover, this method provides the ground state of the system.

1 Introduction

L'objet de ce travail est d'étudier les niveaux d'énergie stables de certaines molécules en ionisation. Nous nous plaçons dans le cadre de la théorie de Hartree-Fock, l'aspect "Schrödinger" de ce problème ayant déjà fait l'objet d'une thèse [4]. Un problème assez voisin concernant

l'équation de Hartree associée à un cristal en ionisation a également été étudié par C. Albanese [2]; ce problème a d'ailleurs été repris dans [4].

Les techniques utilisées dans cet article sont dues à B. Helffer et J. Sjöstrand. Ces deux auteurs en ont fait un usage intensif pour décrire semi-classiquement le spectre de certains hamiltoniens quantiques. On pourra consulter notamment : [7], [8], [9] et [10].

Avant de présenter ses résultats, l'auteur tient à remercier B. Helffer pour lui avoir proposé le sujet et pour les nombreuses discussions qu'il a eues avec lui. Il remercie également E. Lieb pour l'avoir aidé dans la démonstration de l'unicité du niveau fondamental.

On considère l'hamiltonien

$$H = \sum_{i=1}^N (-\Delta_i + V(x_i)) + \sum_{i < j} W(x_i - x_j), \quad (1.1)$$

où N désigne le nombre d'électrons du système, Δ_i désigne le laplacien par rapport à la variable $x_i \in \mathbf{R}^3$, et V représente le potentiel induit par le champ électrostatique extérieur; il est de la forme

$$V(x) = \sum_{k=1}^Z V_k(x - R_k). \quad (1.2)$$

$V_k \in L^\infty(\mathbf{R}^3)$ désigne le potentiel d'interaction entre un électron et un des noyaux situé en $R_k \in \mathbf{R}^3$. Le potentiel $W \in L^\infty(\mathbf{R}^3)$ correspond à l'interaction entre deux électrons. Ces potentiels ne sont pas coulombiens pour des raisons de simplicité mais ce qui va suivre devrait s'adapter sans trop de difficulté pour des champs coulombiens. On suppose de plus que

$$\forall x \in \mathbf{R}^3, \forall 1 \leq k \leq Z, |V_k(x)| + |W(x)| \leq C(1 + |x|)^{-\sigma}, \quad \sigma > 0. \quad (1.3)$$

$$W \geq 0. \quad (1.4)$$

$$\forall x \in \mathbf{R}^3, W(-x) = W(x). \quad (1.5)$$

La condition (1.4) est une condition de répulsion entre deux charges de même signe. La condition (1.5) permet de considérer H comme un opérateur auto-adjoint non borné sur l'espace des fermions $L^2_{phys} := \wedge^N L^2(\mathbf{R}^3, \mathbf{R})$. Le domaine de H est $H^2_{phys} := H^2(\mathbf{R}^{3N}, \mathbf{R}) \cap L^2_{phys} = \wedge^N H^2(\mathbf{R}^3, \mathbf{R})$. Les fonctions de L^2_{phys} sont des fonctions

$$\phi : \mathbf{R}^{3N} \longrightarrow \mathbf{R}$$

telles que pour toute permutation $\tau \in \mathcal{S}_N$, on ait

$$\phi(x_{\tau(1)}, \dots, x_{\tau(N)}) = (-1)^{|\tau|} \phi(x_1, \dots, x_N).$$

Les valeurs propres de H sont données par les extréma faibles (condition d'ordre 1) de la fonctionnelle d'énergie

$$\mathcal{E}(\phi) = \langle H\phi, \phi \rangle_{L^2_{phys}}, \quad \phi \in H^2_{phys}, \quad \|\phi\|_{L^2_{phys}} = 1. \quad (1.6)$$

Ce n'est pas exactement le problème qui nous intéresse. Nous allons suivre l'approximation de Hartree-Fock. Cela consiste à minimiser la fonctionnelle d'énergie \mathcal{E} sur un sous-ensemble particulier de H^2_{phys} constitué des déterminants de Slater

$$\begin{cases} \phi = u_1 \wedge \dots \wedge u_N = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(u_i(x_j)) \\ u_i \in H^2(\mathbf{R}^3, \mathbf{R}), \langle u_i, u_j \rangle_{L^2(\mathbf{R}^3)} = \delta_{i,j}. \end{cases} \quad (1.7)$$

Les conditions d'orthogonalité entre les fonctions u_i donnent

$$\|\phi\|_{L^2_{phys}} = 1. \quad (1.8)$$

Pour plus de détails concernant cette approximation, on pourra consulter E. Lieb et B. Simon [L-S]. Ces deux auteurs ont montré que, dans un certain sens et pour des potentiels coulombiens, les énergies fondamentales obtenues en minimisant la fonctionnelle \mathcal{E} respectivement sur H^2_{phys} et sur l'ensemble des déterminants de Slater sont asymptotiquement équivalentes lorsque N tend vers l'infini : théorème 4.1 dans [11]. Ce problème a également été étudié par J. P. Solovej [12] et J. G. Conlon [3]. On pourra également consulter [6].

Si ϕ est un déterminant de Slater donné par (1.7), alors

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\phi) = & \int_{\mathbf{R}^3} \tau(x) dx + \int_{\mathbf{R}^3} \rho(x)V(x) dx + \frac{1}{2} \iint_{\mathbf{R}^3 \times \mathbf{R}^3} \rho(x)\rho(y)W(x-y) dx dy \\ & - \frac{1}{2} \iint_{\mathbf{R}^3 \times \mathbf{R}^3} \rho(x,y)^2 W(x-y) dx dy, \end{aligned} \quad (1.9)$$

où

$$\tau(x) = \sum_{i=1}^N |\nabla u_i(x)|^2, \quad \rho(x) = \sum_{i=1}^N u_i(x)^2, \quad \rho(x,y) = \sum_{i=1}^N u_i(x)u_i(y). \quad (1.10)$$

$\tau(x)$ s'appelle la densité d'énergie cinétique, $\rho(x)$ s'appelle la densité d'électron et $\rho(x,y)$ représente la matrice de densité. Si ϕ est un extrémum de la fonctionnelle d'énergie \mathcal{E} restreinte à l'ensemble des déterminants de Slater, alors il existe une représentation de ϕ sous la forme (1.7) telle que

$$\forall 1 \leq i \leq N, \quad (-\Delta + V + \rho * W - K(\rho))u_i = e_i u_i \quad (1.11)$$

où $e_i \in \mathbf{R}$ est un multiplicateur de Lagrange, $\rho * W$ est le produit de convolution entre ρ et W et $K(\rho)$ désigne l'opérateur intégral de noyau $\rho(x,y)W(x-y) \in L^2(\mathbf{R}^3 \times \mathbf{R}^3)$.

L'objet de ce travail sera, sous certaines hypothèses de ionisation et de non résonance entre les noyaux, de produire des solutions pour le système de Hartree-Fock (1.11). Nous prouverons également, sous certaines hypothèses supplémentaires, l'existence d'un niveau fondamental figurant parmi les solutions produites précédemment.

2 Résolution des équations de Hartree-Fock

Pour $N \leq Z$, nous allons montrer l'existence de solutions u_i pour les équations de Hartree-Fock (1.11). Chaque fonction u_i étant localisée près d'un noyau R_i . On suppose que

$$\forall 1 \leq i \leq N, e_i^0 < 0 \text{ est valeur propre simple de } -\Delta + V_i : \quad (2.1)$$

$$u_i^0 \in H^2(\mathbf{R}^3), \|u_i^0\|_{L^2(\mathbf{R}^3)} = 1, (-\Delta + V_i)u_i^0 = e_i^0 u_i^0.$$

$$\forall 1 \leq i \leq N, \forall N < j \leq Z : e_i^0 \notin Sp(-\Delta + V_j). \quad (2.2)$$

$$\forall 1 \leq i, j \leq N, i \neq j, : e_i^0 \notin Sp(-\Delta + V_j + W * u_j^{02} - K(u_j^0)) \quad (2.3)$$

où $K(u_j^0)$ est l'opérateur intégral (sur $L^2(\mathbf{R}^3)$) de noyau $W(x-y)u_j^0(x)u_j^0(y) \in L^2(\mathbf{R}^6)$.

V_i étant une perturbation Δ -compacte, le spectre essentiel de $-\Delta + V_i$ est le même que celui $-\Delta$ c'est à dire $[0, +\infty)$. L'hypothèse (2.1) assure donc juste l'existence d'un spectre négatif pour $-\Delta + V_i$. Le fait que la valeur propre e_i^0 soit simple est essentiel dans ce qui va suivre et ceci est vérifié en particulier pour le niveau fondamental.

Les hypothèses (2.2) et (2.3) sont génériquement vérifiées si les potentiels V_j sont distincts.

Ces trois hypothèses nous permettent ainsi d'éviter les effets tunnels (cf. introduction du paragraphe 4 pour plus d'explications).

On a alors les résultats suivants

Théorème 2.1 *Sous les hypothèses (1.3), (1.4), (1.5), (2.1), (2.2) et (2.3) :*

1. Pour tout $\varepsilon > 0$, il existe $R_\varepsilon > 0$ tel que si $R := \frac{1}{2} \min_{k \neq \ell} |R_k - R_\ell| \geq R_\varepsilon$ alors le système (1.11) admet une unique solution $(u_i)_{1 \leq i \leq N} \in H^2(\mathbf{R}^3)^N$ telle que

$$\begin{cases} \forall 1 \leq i \leq N, \|u_i\|_{L^2(\mathbf{R}^3)} = 1, \\ |e_i - e_i^0| \leq \varepsilon \text{ et } \|u_i - u_i^0(\cdot - R_i)\|_{L^2(\mathbf{R}^3)} \leq \varepsilon. \end{cases} \quad (2.4)$$

2. Une telle solution vérifie alors

$$\begin{cases} \forall 1 \leq i, j \leq N, \langle u_i, u_j \rangle_{L^2(\mathbf{R}^3)} = \delta_{i,j} \\ u_i - u_i^0(\cdot - R_i) = \mathcal{O}(R^{-\sigma}) \text{ dans } H^2(\mathbf{R}^3) \\ e_i - e_i^0 = \mathcal{O}(R^{-\sigma}) \text{ si } R \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (2.5)$$

Théorème 2.2 *On suppose de plus que*

$$\forall 1 \leq i \leq N, \quad e_i^0 = \inf Sp(-\Delta + V_i) < \inf_{N < j \leq Z} \inf Sp(-\Delta + V_j), \quad (2.6)$$

$$\forall 1 \leq i \neq j \leq N, \quad e_i^0 < \inf Sp(-\Delta + V_j) |_{\{u_j^0\}^\perp}. \quad (2.7)$$

Alors l'énergie de Hartree-Fock admet un minimum absolu sur l'ensemble des déterminants de Slater¹. Le déterminant qui réalise ce minimum est unique au signe près. C'est celui qui est obtenu au théorème (2.1).

Ces résultats seront démontrés dans les paragraphes suivants.

3 Quelques propriétés sur les déterminants de Slater

Proposition 3.1 1. Soit $\phi = u_1 \wedge \dots \wedge u_N$ un déterminant de Slater et soit $A \in SO(N)$. On pose

$$v = Au \in H^2(\mathbf{R}^3)^N. \quad (3.1)$$

Alors les fonctions $(v_i)_{1 \leq i \leq N}$ sont orthonormées dans $L^2(\mathbf{R}^3)$ et

$$\phi = v_1 \wedge \dots \wedge v_N. \quad (3.2)$$

2. Soient $\phi = u_1 \wedge \dots \wedge u_N$ et $\psi = v_1 \wedge \dots \wedge v_N$ deux déterminants de Slater. Si $\phi = \psi$, alors il existe $A \in SO(N)$ vérifiant (3.1).

3. Soient $\phi^\epsilon = u_1^\epsilon \wedge \dots \wedge u_N^\epsilon$ et $\psi = v_1^\epsilon \wedge \dots \wedge v_N^\epsilon$ deux familles de déterminants de Slater. Pour que $\phi^\epsilon = \psi^\epsilon + \mathcal{O}(\epsilon)$ dans L^2_{phys} (resp. dans H^2_{phys}), il faut et il suffit qu'il existe $A^\epsilon \in SO(N)$ telle que

$$v^\epsilon = A^\epsilon u^\epsilon + \mathcal{O}(\epsilon) \text{ dans } L^2(\mathbf{R}^3)^N \text{ (resp. dans } H^2(\mathbf{R}^3)^N). \quad (3.3)$$

Démonstration-Les points 1 et 2 sont classiques (cf [11]). Ils se déduisent également du point 3 avec $\epsilon = 0$.

3-Supposons que $\phi^\epsilon = \psi^\epsilon + \mathcal{O}(\epsilon)$ dans L^2_{phys} . On a alors

$$\sum_{\tau \in S_N} (-1)^{|\tau|} \prod_{i=1}^N v_{\tau(i)}(x_i) = \sum_{\tau \in S_N} (-1)^{|\tau|} \prod_{i=1}^N u_{\tau(i)}(x_i) + \mathcal{O}(\epsilon) \text{ dans } L^2(\mathbf{R}^3)^N.$$

¹L'existence de ce minimum a déjà été établie (sans l'unicité) par E. Lieb et B. Simon sans les hypothèses (2.2) et (2.3), cf. th. 2.4 de [11].

En multipliant par $\prod_{i \neq j} v_i(x_i)$ et en intégrant suivant les variables x_i , $i \neq j$, on obtient

$$v_j = \sum_{\tau \in S_N} (-1)^{|\tau|} \prod_{i \neq j} \langle u_{\tau(i)}, v_i \rangle u_{\tau(j)} + \mathcal{O}(\epsilon) \text{ dans } L^2(\mathbf{R}^3).$$

On obtient finalement (3.3) en posant

$$A = (a_{j,k})_{1 \leq j, k \leq N}, \text{ avec } a_{j,k} = \sum_{\substack{\tau \in S_N \\ \tau(j)=k}} (-1)^{|\tau|} \prod_{i \neq j} \langle u_{\tau(i)}, v_i \rangle.$$

L'orthogonalité de la matrice A résulte de l'orthogonalité des systèmes $\{u_i\}$ et $\{v_i\}$

■

Corollaire 3.2 *Les densités (1.10) et l'énergie (1.9) ne dépendent que du déterminant de Slater $\phi = u_1 \wedge \cdots \wedge u_N$ et non du choix des fonctions u_1, \dots, u_N .*

4 Localisation des fonctions propres pour des équations du type Hartree-Fock

On considère le sous-ensemble fermé de $L^2(\mathbf{R}^3)^N$

$$\mathcal{H}_\epsilon = \{u = (u_i)_{1 \leq i \leq N} \in L^2(\mathbf{R}^3)^N, \quad \|u_i\|_{L^2(\mathbf{R}^3)} = 1, \quad \|u_i - u_i^0(\cdot - R_i)\|_{L^2(\mathbf{R}^3)} \leq \epsilon\}. \quad (4.1)$$

Pour $u \in \mathcal{H}_\epsilon$, on introduit les opérateurs intégrro-différentiels suivants

$$\forall 1 \leq i \leq N, \quad H_i(u) = -\Delta + V + \sum_{j \neq i} W * u_j^2 - \sum_{j \neq i} K(u_j) \quad (4.2)$$

où $K(u_j)$ est défini comme dans (2.3). Les opérateurs $H_i(u)$ sont des opérateurs auto-adjoints non bornés sur $L^2(\mathbf{R}^3)$ de domaine $H^2(\mathbf{R}^3)$. D'après un théorème de perturbation compacte, on a

$$\forall u \in \mathcal{H}_\epsilon, \quad \forall 1 \leq i \leq N, \quad \text{Sp}_{\text{ess}} H_i(u) = [0, \infty). \quad (4.3)$$

Pour $u \in \mathcal{H}_\epsilon \cap H^2(\Omega)^N$, le système (1.11) s'écrit

$$\forall 1 \leq i \leq N, \quad H_i(u)u_i = e_i u_i. \quad (4.4)$$

A partir de cette remarque, nous pouvons déjà donner une idée de la démonstration du théorème 2.1 :

il est classique, d'après S. Agmon [1], que les fonctions u_i^0 sont à décroissance exponentielle. On a donc, avec l'hypothèse (1.3),

$$H_i\left(\left(u_i^0(\cdot - R_i)\right)_{1 \leq i \leq N}\right)u_i^0(\cdot - R_i) = e_i^0 u_i^0(\cdot - R_i) + \mathcal{O}(R^{-\sigma}) \text{ si } R \rightarrow \infty.$$

Cela suggère l'existence d'une solution de (1.11) proche de $(u_i^0(\cdot - R_i))_{1 \leq i \leq N}$. Pour obtenir une solution exacte, on peut procéder de la façon suivante.

1. On montre que l'opérateur $H_i((u_i^0(\cdot - R_i))_{1 \leq i \leq N})$ se découple, plus précisément que le spectre de $H_i((u_i^0(\cdot - R_i))_{1 \leq i \leq N})$ est modulo $\mathcal{O}(R^{-\sigma})$ le même que celui de

$$\bigoplus_{j=1}^N (-\Delta + V_j) \oplus \bigoplus_{j=N+1}^Z (-\Delta + V_j + W * u_j^{0^2} - K(u_j^0)).$$

2. Puisque $e_i^0 \notin Sp \bigoplus_{j=1}^N (-\Delta + V_j) \oplus \bigoplus_{j=N+1}^Z (-\Delta + V_j + W * u_j^{0^2} - K(u_j^0))$, (d'après (2.2) et (2.3)) et puisque e_i^0 est valeur propre simple de $-\Delta + V_i$, on en déduit que $H_i((u_i^0(\cdot - R_i))_{1 \leq i \leq N})$ possède exactement, pour R assez grand, une unique valeur propre e_i^1 près de e_i^0 et de plus e_i^1 est simple. Si on note u_i^1 une fonction propre normalisée associée à e_i^1 , alors quitte à la changer en $-u_i^1$, on a aussi

$$u_i^1 = u_i^0(\cdot - R_i) + \mathcal{O}(R^{-\sigma}) \text{ dans } H^2(\mathbf{R}^3) \text{ et } e_i^1 = e_i^0 + \mathcal{O}(R^{-\sigma}).$$

3. On procède ensuite de la même manière en considérant les opérateurs $H_i((u_i^1)_{1 \leq i \leq N})$ au lieu de $H_i((u_i^0(\cdot - R_i))_{1 \leq i \leq N})$. On montre qu'on obtient alors des suites convergentes $(u_i^k)_k$, $1 \leq i \leq N$ dont les limites u_i vérifient les équations (4.4).

Ce n'est pas exactement de cette manière que nous allons procéder. Pour des raisons techniques, nous avons préféré utiliser un théorème de point fixe. On introduit l'application définie pour R assez grand par :

$$\mathcal{F} : \mathcal{H}_\epsilon \ni v = (v_i)_{1 \leq i \leq N} \longrightarrow (\tilde{v}_i)_{1 \leq i \leq N} \in \mathcal{H}_\epsilon$$

où \tilde{v}_i est l'unique fonction propre de $H_i(v)$ qui appartient à \mathcal{H}_ϵ . On montre alors que \mathcal{F} est contractante (pour R assez grand) et possède alors un unique point fixe dans \mathcal{H}_ϵ ce qui fourni la solution de (4.4).

Pour rendre rigoureux ce schéma de démonstration, il est nécessaire d'étudier le spectre des opérateurs $H_i(v)$ pour $v \in \mathcal{H}_\epsilon$. Cette étude est essentiellement basée sur la localisation des fonctions propres ce qui est l'objet de la

Proposition 4.1 *Soit I un intervalle compact de $(-\infty, 0)$. Il existe des constantes ² $\epsilon_I, C_I > 0$ telles que pour tout $1 \leq i \leq N$, pour tout $0 < \epsilon \leq \epsilon_I$, pour tout $u \in \mathcal{H}_\epsilon$ et pour toute fonction propre normalisée $\tilde{u}_i \in H^2(\mathbf{R}^3)$ de $H_i(u)$ associée à une valeur propre $\tilde{\epsilon}_i \in I$, on ait*

$$\| f^\sigma \tilde{u}_i \|_{H^1(\mathbf{R}^3)} \leq C_I, \tag{4.5}$$

avec

$$f(x) = \min_{1 \leq k \leq N} \{R, \langle x - R_k \rangle\}. \tag{4.6}$$

²Ces constantes sont indépendantes de R et de la configuration des noyaux. Il en sera ainsi de toutes les constantes qui apparaîtront dans la suite.

Démonstration-Remarquons tout d'abord que

$$\frac{f(x)}{\langle x - y \rangle f(y)} \in L^\infty(\mathbf{R}^6) \quad \text{et} \quad \nabla f \in L^\infty(\mathbf{R}^3). \quad (4.7)$$

Par intégration par parties, on a l'estimation d'énergie

$$\begin{aligned} 0 &= \langle f^{2\sigma}(H_i(u) - \tilde{e}_i), \tilde{e}_i \rangle_{L^2(\mathbf{R}^3)} \\ &= \int_{\mathbf{R}^3} |\nabla(f^\sigma \tilde{u}_i)|^2 dx + \int_{\mathbf{R}^3} (f^\sigma \tilde{u}_i)^2 (Q_i(u) - \tilde{e}_i) dx - \sum_{j \neq i} \langle f^{2\sigma} K(u_j) \tilde{u}_i, \tilde{u}_i \rangle_{L^2(\mathbf{R}^3)} \end{aligned}$$

avec

$$Q_i(u) = V + \sum_{j \neq i} W * u_j^2 - \frac{\sigma^2 |\nabla f|^2}{f^2}.$$

D'après (1.3) et (1.4), il existe une constante $C_I > 0$ telle que pour tout $\epsilon > 0$, pour tout $u \in \mathcal{H}_\epsilon$ et pour tout $\tilde{e}_i \in I$, on ait

$$\forall x \in \mathbf{R}^3, \quad t.q. \quad f(x) \geq \frac{1}{C_I} : \quad \frac{1}{C_I} \leq Q_i(u) - \tilde{e}_i \leq C_I.$$

On en déduit alors que

$$\|f^\sigma \tilde{u}_i\|_{H^1(\mathbf{R}^3)} \leq C_I + \sum_{j \neq i} |\langle f^{2\sigma} K(u_j) \tilde{u}_i, \tilde{u}_i \rangle_{L^2(\mathbf{R}^3)}|.$$

Admettons provisoirement les deux estimations suivantes

$$|\langle f^{2\sigma} K(u_j^0(\cdot - R_j)) \tilde{u}_i, \tilde{u}_i \rangle_{L^2(\mathbf{R}^3)}| \leq C \|f^\sigma u_j^0(\cdot - R_j)\|_{L^2(\mathbf{R}^3)}^2 \quad (4.8)$$

$$|\langle f^{2\sigma} (K(u_j) - K(u_j^0(\cdot - R_j))) \tilde{u}_i, \tilde{u}_i \rangle_{L^2(\mathbf{R}^3)}| \leq C\epsilon \|f^\sigma \tilde{u}_i\|_{L^2(\mathbf{R}^3)}^2. \quad (4.9)$$

On en déduit que si ϵ est assez petit, alors

$$\|f^\sigma \tilde{u}_i\|_{H^1(\mathbf{R}^3)}^2 \leq C_I (1 + \sum_{j \neq i} \|f^\sigma u_j^0(\cdot - R_j)\|_{L^2(\mathbf{R}^3)}^2)$$

ce qui démontre (4.5) puisque, d'après [1], les fonctions u_j^0 sont à décroissance exponentielle

$$\forall x \in \mathbf{R}^3, \quad |u_j^0(x)| \leq C_I e^{-|x|/C_I}, \quad C_I > 0. \quad (4.10)$$

■

Démonstration de (4.8)-On a

$$\begin{aligned} |\langle f^{2\sigma} K(u_j^0(\cdot - R_j)) \tilde{u}_i, \tilde{u}_i \rangle| &\leq \int_{\mathbf{R}^3} f^\sigma(x) |\tilde{u}_i(x)| \cdot |u_j^0(x - R_j)| \\ &\quad \times \int_{\mathbf{R}^3} W(x - y) \frac{f(x)^\sigma}{f(y)^\sigma} f(y)^\sigma |u_j^0(y - R_j)| |\tilde{u}_i(y)| dy dx. \end{aligned}$$

Grâce à l'inégalité de Cauchy-Schwarz, on en déduit que

$$|\langle f^{2\sigma} K(u_j^0(\cdot - R_j)) \tilde{u}_i, \tilde{u}_i \rangle| \leq \|W(x - y) \frac{f(x)^\sigma}{f(y)^\sigma}\|_{L^\infty} \|f^\sigma u_j^0(\cdot - R_j)\|_{L^2}^2 \|\tilde{u}_i\|_{L^2}^2$$

ce qui démontre (4.8) grâce à (1.3), (4.7) et (4.10)

Démonstration de (4.9)-On a

$$\begin{aligned}
 & | \langle f^{2\sigma}(K(u_j) - K((u_j^0(\cdot - R_j))))\tilde{u}_i, \tilde{u}_i \rangle_{L^2} | \leq \| W(x - y) \frac{f(x)^\sigma}{f(y)^\sigma} \|_{L^\infty} \\
 & \times \iint_{\mathbf{R}^3 \times \mathbf{R}^3} f(x)^\sigma | \tilde{u}_i(x) | f(y)^\sigma | \tilde{u}_i(y) | \cdot | u_j(x)u_j(y) - u_j^0(x - R_j)u_j^0(y - R_j) | \, dx \, dy \\
 & \leq C \| f^\sigma \tilde{u}_i \|_{L^2}^2 \| u_j(x)u_j(y) - u_j^0(x - R_j)u_j^0(y - R_j) \|_{L^2} \leq C\epsilon \| f^\sigma \tilde{u}_i \|_{L^2}^2
 \end{aligned}$$

Corollaire 4.2 *Il existe un voisinage compact I de e_i^0 dans $(-\infty, 0)$, il existe des constantes $C_I > 0$, $\epsilon_I > 0$ et $R_I > 0$ telles que pour tout $0 < \epsilon \leq \epsilon_I$, pour tout $u \in \mathcal{H}_\epsilon$ et pour toute fonction propre normalisée \tilde{u}_i de $H_i(u)$ associée à une valeur propre $\tilde{e}_i \in I$, on ait*

$$\forall R \geq R_I, \quad \| \tilde{u}_i \|_{H^1(\Omega_i)} \leq C_I R^{-\sigma}, \tag{4.11}$$

avec $\Omega_i = \{x \in \mathbf{R}^3, \quad |x - R_i| > R\}$.

Ce résultat sera démontré au paragraphe 5.

5 Etude spectrale des opérateurs $H_i(u)$

Soit $u \in \mathcal{H}_\epsilon$ et soit $A_i(u)$, $1 \leq i \leq N$, l'opérateur non borné sur $L^2(\Omega_i)$, de domaine $H^2 \cap H_0^1(\Omega_i)$, défini comme $H_i(u)$. $A_i(u)$ est un opérateur autoadjoint.

Nous allons montrer que, sur tout intervalle compact de $(-\infty, 0)$, le spectre de $H_i(u)$ se comporte, lorsque R est grand, comme le spectre de $(-\Delta + V_i) \oplus A_i(u)$. Par ailleurs, nous montrerons également que, lorsque R est grand, $A_i(u)$ ne possède pas de spectre au voisinage de e_i^0 . Cela prouvera l'existence d'une unique valeur propre pour $H_i(u)$ au voisinage de e_i^0 .

En procédant comme dans la proposition 4.1, on montre la

Proposition 5.1 *Soit I un intervalle compact de $(-\infty, 0)$. Il existe des constantes $\epsilon_I > 0$ et $C_I > 0$ telles que pour tout $1 \leq i \leq N$, pour tout $0 < \epsilon \leq \epsilon_I$, pour tout $u \in \mathcal{H}_\epsilon$ et pour toute fonction propre normalisée \tilde{u}_i de $A_i(u)$ associée à une valeur propre $\tilde{e}_i \in I$, on ait*

$$\| f^\sigma \tilde{u}_i \|_{H^1(\Omega_i)} \leq C_I. \tag{5.1}$$

Corollaire 5.2 *Soit $1 \leq i \leq N$. Il existe un voisinage compact I de e_i^0 dans $(-\infty, 0)$, il existe $R_I > 0$, $\epsilon_I > 0$ tels que pour tout $0 < \epsilon \leq \epsilon_I$, $R \geq R_I$ et $u \in \mathcal{H}_\epsilon$, on ait*

$$Sp A_i(u) \cap I = \emptyset. \tag{5.2}$$

Démonstration-Par l'absurde, si pour tout voisinage compact I de e_i^0 , il existe $R > 0$ arbitrairement grand, $\epsilon > 0$ arbitrairement petit et $u \in \mathcal{H}_\epsilon$ tels que

$$Sp A_i(u) \cap I \neq \emptyset.$$

D'après (2.2) et (2.3), on peut choisir $I = [e_i^0 - \delta, e_i^0 + \delta]$ et $J = [e_i^0 - 2\delta, e_i^0 + 2\delta]$ avec $\delta > 0$ assez petit pour que

$$\forall N < j \leq Z, Sp(-\Delta + V_j) \cap J = \emptyset, \tag{5.3}$$

$$\forall 1 \leq j \leq N, j \neq i, Sp(-\Delta + V_j + W * u_j^2 - K(u_j^0)) \cap J = \emptyset. \tag{5.4}$$

Comme $Sp_{ess} A_i(u) = [0, \infty)$, il existe $\tilde{u}_i \in H^2 \cap H_0^1(\Omega_i)$ et $\tilde{e}_i \in I$ tels que

$$A_i(u)\tilde{u}_i = \tilde{e}_i\tilde{u}_i \text{ et } \|\tilde{u}_i\|_{L^2(\Omega_i)} = 1.$$

Soient $\chi_k \in C_0^\infty(\mathbf{R}^3, [0, 1])$, $1 \leq k \leq Z$, telles que

$$\chi_k(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } |x - R_k| > R \\ 1 & \text{si } |x - R_k| \leq R - 1. \end{cases}$$

On pose $\chi_0 = 1 - \sum_{k=1}^Z \chi_k$. On a alors d'après (5.1)

$$\|\chi_0\tilde{u}_i\|_{L^2(\Omega_i)} \leq CR^{-\sigma}.$$

En outre, $\chi_i\tilde{u}_i = 0$, donc

$$\sum_{k \neq 0, i} \|\chi_k\tilde{u}_i\|_{L^2(\Omega_i)}^2 \geq 1 - CR^{-\sigma}.$$

En particulier, si R est assez grand, il existe $k \neq 0$ et i tel que

$$\|\chi_k\tilde{u}_i\|_{L^2(\Omega_i)} \geq \frac{1}{\sqrt{2N}}. \tag{5.5}$$

-1^{er} cas : si $N < k \leq Z$.

On a

$$(-\Delta + V_k(x - R_k) - \tilde{e}_i)\chi_k\tilde{u}_i = -[\Delta, \chi_k]\tilde{u}_i + \chi_k(-\Delta + V_k(x - R_k) - A_i(u))\tilde{u}_i$$

c'est à dire

$$\begin{aligned} (-\Delta + V_k(x - R_k) - \tilde{e}_i)\chi_k\tilde{u}_i = & - [\Delta, \chi_k]\tilde{u}_i - \chi_k \sum_{\ell \neq k} V_\ell(x - R_\ell)\tilde{u}_i \\ & - \chi_k \sum_{j \neq i} W * u_j^2 \tilde{u}_i + \chi_k \sum_{j \neq i} K(u_j)\tilde{u}_i. \end{aligned}$$

1. Estimation de $[\Delta, \chi_k]\tilde{u}_i$.

On a d'après (5.1)

$$\|[\Delta, \chi_k]\tilde{u}_i\|_{L^2(\mathbf{R}^3)} \leq C \|\tilde{u}_i\|_{H^1(R-1 < |x - R_k| < R)} \leq CR^{-\sigma}.$$

2. Estimation de $\chi_k V_\ell(x - R_\ell)\tilde{u}_i$, $\ell \neq k$.

On a

$$\|\chi_k V_\ell(x - R_\ell)\tilde{u}_i\|_{L^2(\mathbf{R}^3)} \leq \sup_{|x - R_k| \leq R} |V_\ell(x - R_\ell)| \cdot \|\tilde{u}_i\|_{L^2(\mathbf{R}^3)}$$

c'est à dire, grâce à (1.3)

$$\|\chi_k V_\ell(x - R_\ell)\tilde{u}_i\|_{L^2(\mathbf{R}^3)} \leq CR^{-\sigma}.$$

3. Estimation de $\chi_k W * u_j^2 \tilde{u}_i$.

On a

$$\begin{aligned} \|\chi_k W * u_j^2 \tilde{u}_i\|_{L^2} &\leq \|\chi_k W * u_j^2\|_{L^\infty} \|\tilde{u}_i\|_{L^2} \\ &\leq \|\chi_k W * u_j^0(\cdot - R_j)^2\|_{L^\infty} + \|\chi_k W * (u_j^2 - u_j^0(\cdot - R_j)^2)\|_{L^\infty}. \end{aligned}$$

Comme $k \neq j$, le premier terme s'estime grâce à (1.3) et (4.10)

$$\|\chi_k W * u_j^0(\cdot - R_j)^2\|_{L^\infty} \leq CR^{-\sigma}.$$

Le second terme s'estime de la façon suivante

$$\begin{aligned} \|\chi_k W * (u_j^2 - u_j^0(\cdot - R_j)^2)\|_{L^\infty} &\leq \|\chi_k\|_{L^\infty} \cdot \|W\|_{L^\infty} \\ &\quad \times \|u_j + u_j^0(\cdot - R_j)\|_{L^2} \cdot \|u_j - u_j^0(\cdot - R_j)\|_{L^2} \leq C\epsilon. \end{aligned}$$

On a donc

$$\|\chi_k W * u_j^2 \tilde{u}_i\|_{L^2} \leq CR^{-\sigma} + C\epsilon.$$

4. Estimation de $\chi_k K(u_j)\tilde{u}_i$.

On a

$$\begin{aligned} \|\chi_k K(u_j)\tilde{u}_i\|_{L^2} &\leq \|W\|_{L^\infty} \|\chi_k u_j\|_{L^2} \|u_j\|_{L^2} \|\tilde{u}_i\|_{L^2} \\ &\leq C \|\chi_k u_j^0(\cdot - R_j)\|_{L^2} + C \|u_j - u_j^0(\cdot - R_j)\|_{L^2}. \end{aligned}$$

Comme $k \neq j$, on en déduit, grâce à (4.10) que

$$\|\chi_k K(u_j)\tilde{u}_i\|_{L^2} \leq CR^{-\sigma} + C\epsilon.$$

On a donc, d'après 1, 2, 3 et 4

$$\|(-\Delta + V_k(x - R_k) - \tilde{e}_i)\chi_k \tilde{u}_i\|_{L^2} \leq CR^{-\sigma} + C\epsilon.$$

On peut donc choisir R assez grand et ϵ assez petit pour que

$$\|(-\Delta + V_k(x - R_k) - \tilde{e}_i)\chi_k \tilde{u}_i\|_{L^2} \leq \frac{\delta}{\sqrt{2N}}.$$

On en déduit alors, grâce à (5.5), que

$$\text{dist}(\tilde{e}_i, \text{Sp}(-\Delta + V_k)) \leq \frac{\|(-\Delta + V_k(x - R_k) - \tilde{e}_i)\chi_k \tilde{u}_i\|_{L^2}}{\|\chi_k \tilde{u}_i\|_{L^2}} \leq \delta.$$

ce qui contredit (5.3).

-2^{ieme} cas : si $1 \leq k \leq N$.

On a

$$\begin{aligned}
& (-\Delta + V_k(x - R_k) + W * u_k^0(\cdot - R_k)^2 - K(u_k^0(\cdot - R_k)) - \tilde{e}_i) \chi_k \tilde{u}_i \\
&= -[\Delta, \chi_k] \tilde{u}_i - [K(u_k^0(\cdot - R_k)), \chi_k] \tilde{u}_i \\
&+ \chi_k (-\Delta + V_k(x - R_k) + W * u_k^0(\cdot - R_k)^2 - K(u_k^0(\cdot - R_k)) - A_i(u)) \tilde{u}_i \\
&= -[\Delta, \chi_k] \tilde{u}_i - [K(u_k^0(\cdot - R_k)), \chi_k] \tilde{u}_i - \chi_k \sum_{\ell \neq k} V_\ell(x - R_\ell) \tilde{u}_i \\
&- \chi_k \sum_{\ell \neq i, k} W * u_\ell^2 \tilde{u}_i + \chi_k \sum_{\ell \neq i, k} K(u_\ell) \tilde{u}_i \\
&+ \chi_k W * (u_k^0(\cdot - R_k)^2 - u_k^2) \tilde{u}_i - \chi_k (K(u_k^0(\cdot - R_k)) - K(u_k)) \tilde{u}_i.
\end{aligned}$$

1. Estimation de $[K(u_k^0(\cdot - R_k)), \chi_k] \tilde{u}_i$.

On a

$$\begin{aligned}
[K(u_k^0(\cdot - R_k)), \chi_k] \tilde{u}_i(x) &= \int_{\mathbf{R}^3} W(x - y) u_k^0(y - R_k) \tilde{u}_i(y) \\
&\quad \times (\chi_k(x) - \chi_k(y)) dy u_k^0(x - R_k).
\end{aligned}$$

Donc, d'après (1.3) et (4.10)

$$\begin{aligned}
|[K(u_k^0(\cdot - R_k)), \chi_k] \tilde{u}_i(x)| &\leq C \int_{\mathbf{R}^3} \langle x - y \rangle^{-\sigma} e^{-(|x - R_k| + |y - R_k|)/C} \\
&\quad \times |\chi_k(x) - \chi_k(y)| \cdot |\tilde{u}_i(y)| dy.
\end{aligned}$$

On en déduit alors que

$$\begin{aligned}
\| [K(u_k^0(\cdot - R_k)), \chi_k] \tilde{u}_i \|_{L^2}^2 &\leq C \iint_{\mathbf{R}^3 \times \mathbf{R}^3} \langle x - y \rangle^{-2\sigma} e^{-2(|x - R_k| + |y - R_k|)/C} \\
&\quad \times |\chi_k(x) - \chi_k(y)|^2 dx dy \|\tilde{u}_i\|_{L^2}^2
\end{aligned}$$

et en examinant le support de $\chi_k(x) - \chi_k(y)$, on en déduit que

$$\| [K(u_k^0(\cdot - R_k)), \chi_k] \tilde{u}_i \|_{L^2} \leq CR^{-\sigma}.$$

2. Estimation de $\chi_k W * (u_k^0(\cdot - R_k)^2 - u_k^2) \tilde{u}_i$.

On a

$$\begin{aligned}
&\| \chi_k W * (u_k^0(\cdot - R_k)^2 - u_k^2) \tilde{u}_i \|_{L^2}^2 \\
&= \int_{\mathbf{R}^3} \chi_k(x)^2 \left(\int_{\mathbf{R}^3} W(x - y) (u_k^0(y - R_k)^2 - u_k(y)^2) dy \right)^2 \tilde{u}_i(x)^2 dx
\end{aligned}$$

ce qui donne

$$\begin{aligned}
\| \chi_k W * (u_k^0(\cdot - R_k)^2 - u_k^2) \tilde{u}_i \|_{L^2} &\leq \| \chi_k \|_{L^\infty} \| W \|_{L^\infty} \| u_k^0(\cdot - R_k) + u_k \|_{L^2} \\
&\quad \times \| u_k^0(\cdot - R_k) - u_k \|_{L^2} \leq C\epsilon.
\end{aligned}$$

3. Estimation de $\chi_k (K(u_k^0(\cdot - R_k)) - K(u_k)) \tilde{u}_i$.

On a

$$\begin{aligned}
\| \chi_k (K(u_k^0(\cdot - R_k)) - K(u_k)) \tilde{u}_i \|_{L^2} &\leq \| \chi_k \|_{L^\infty} \cdot \| W \|_{L^\infty} \cdot \| \tilde{u}_i \|_{L^2} \\
&\quad \times \| u_k(x) u_k(y) - u_k^0(x - R_k) u_k^0(y - R_k) \|_{L^2(\mathbf{R}^6)} \leq C\epsilon.
\end{aligned}$$

D'après 1, 2 et 3, on a alors

$$\| (-\Delta + V_k(x - R_k) + W * u_k^0(\cdot - R_k)^2 - K(u_k^0(\cdot - R_k)) - \tilde{e}_i)\chi_k \tilde{u}_i \|_{L^2} \leq CR^{-\sigma} + C\epsilon.$$

En procédant comme dans le premier cas, on montre que cela contredit (5.4)

■

Démonstration du corollaire 4.2.

Soit $\tilde{\chi}_i = 1 - \chi_i \in C_0^\infty(\Omega_i, [0, 1])$. $\tilde{\chi}_i(x) = 1$ si $|x - R_i| \geq R + 1$. On a

$$(A_i(u) - \tilde{e}_i)(\tilde{\chi}_i \tilde{u}_i) = -[\Delta, \tilde{\chi}_i] \tilde{u}_i - \sum_{j \neq i} [K(u_j), \tilde{\chi}_i] \tilde{u}_i.$$

1. Estimation de $[\Delta, \tilde{\chi}_i] \tilde{u}_i$.

On a

$$\| [\Delta, \tilde{\chi}_i] \tilde{u}_i \|_{L^2} \leq C \| \tilde{u}_i \|_{H^1(R \leq |x - R_i| \leq R+1)}.$$

D'après (4.5), on en déduit que

$$\| [\Delta, \tilde{\chi}_i] \tilde{u}_i \|_{L^2} \leq CR^{-\sigma}.$$

2. Estimation de $[K(u_j), \tilde{\chi}_i] \tilde{u}_i, j \neq i$.

On a

$$[K(u_j), \tilde{\chi}_i] \tilde{u}_i(x) = u_j(x) \int_{\mathbb{R}^3} W(x - y) u_j(y) \tilde{u}_i(y) (\tilde{\chi}_i(x) - \tilde{\chi}_i(y)) dy.$$

En outre, cette intégrale se majore par

$$\begin{aligned} & C \int_{|x-y| \geq R/2} \langle x - y \rangle^{-\sigma} |u_j(y)| |\tilde{u}_i(y)| dy \\ & + C \int_{|x-y| \leq R/2} |\tilde{\chi}_i(x) - \tilde{\chi}_i(y)| |u_j(y)| |\tilde{u}_i(y)| dy \\ & = (I) + (II). \end{aligned}$$

L'intégrale (I) se majore par $CR^{-\sigma}$. Pour estimer (II), on remarque que si $|x - y| \leq R/2$ et si $\tilde{\chi}_i(x) \neq \tilde{\chi}_i(y)$, alors $R/2 \leq |y - R_i| \leq 3R/2 + 1$. On a alors, d'après (4.5) : $(II) \leq CR^{-\sigma}$. On en déduit alors que

$$\| [K(u_j), \tilde{\chi}_i] \tilde{u}_i \|_{L^2} \leq CR^{-\sigma}.$$

D'après 1 et 2, on a

$$\| (A_i(u) - \tilde{e}_i)(\tilde{\chi}_i \tilde{u}_i) \|_{L^2} \leq CR^{-\sigma}.$$

En outre, d'après (5.2)

$$\forall \tilde{e}_i \in I, \forall u \in \mathcal{H}_\epsilon, \forall 0 < \epsilon \leq \epsilon_I, \forall R \geq R_I : \| (A_i(u) - \tilde{e}_i)^{-1} \|_{\mathcal{L}(L^2, H^2)} \leq C_I$$

ce qui démontre (4.11).

■

Corollaire 5.3 *Il existe $\delta > 0$, $R_\delta > 0$ et $\epsilon_\delta > 0$ tels que pour tout $0 < \epsilon \leq \epsilon_\delta$, pour tout $R \geq R_\delta$ et pour tout $u \in \mathcal{H}_\epsilon$, on ait*

$$Sp H_i(u) \cap [e_i^0 - \delta, e_i^0 + \delta] = \{\tilde{e}_i\}. \quad (5.6)$$

\tilde{e}_i étant alors une valeur propre simple. De plus, si \tilde{u}_i est une fonction propre normalisée de $H_i(u)$ associée à \tilde{e}_i , alors $(\pm \tilde{u}_i)_{1 \leq i \leq N} \in \mathcal{H}_\epsilon$.

Démonstration-On a

$$\begin{aligned} (H_i(u) - e_i^0)u_i^0(\cdot - R_i) &= \sum_{k \neq i} V_k(x - R_k)u_i^0(x - R_i) \\ &+ \sum_{j \neq i} W * u_j^2 u_i^0(x - R_i) - \sum_{j \neq i} K(u_j)u_i^0(\cdot - R_i). \end{aligned}$$

1. Estimation de $V_k(x - R_k)u_i^0(x - R_i)$, $k \neq i$.

D'après (1.3) et (4.10), on a

$$\|V_k(x - R_k)u_i^0(x - R_i)\|_{L^2} \leq CR^{-\sigma}.$$

2. Estimation de $W * u_j^2 u_i^0(x - R_i)$, $j \neq i$.

On a

$$\begin{aligned} \|W * u_j^2 u_i^0(x - R_i)\|_{L^2} &\leq \|W * (u_j^2 - u_j^0(\cdot - R_j)^2)u_i^0(x - R_i)\|_{L^2} \\ &+ \|W * u_j^0(\cdot - R_j)u_i^0(x - R_i)\|_{L^2}. \end{aligned}$$

Le premier terme se majore par $C\epsilon$ et le second se majore, grâce à (4.10), par $CR^{-\sigma}$. On a donc

$$\|W * u_j^2 u_i^0(x - R_i)\|_{L^2} \leq CR^{-\sigma} + C\epsilon.$$

3. Estimation de $K(u_j)u_i^0(\cdot - R_i)$, $j \neq i$.

On a

$$\begin{aligned} \|K(u_j)u_i^0(\cdot - R_i)\|_{L^2} &\leq \|(K(u_j) - K(u_j^0(\cdot - R_j)))u_i^0(\cdot - R_i)\|_{L^2} \\ &+ \|K(u_j^0(\cdot - R_j))u_i^0(\cdot - R_i)\|_{L^2} \end{aligned}$$

et en procédant comme précédemment, on a

$$\|K(u_j)u_i^0(\cdot - R_i)\|_{L^2} \leq C\epsilon + CR^{-\sigma}.$$

On a donc, d'après 1, 2 et 3

$$\|(H_i(u) - e_i^0)u_i^0(\cdot - R_i)\|_{L^2} \leq C\epsilon + CR^{-\sigma}.$$

Pour tout voisinage I de e_i^0 , il existe donc $\epsilon_I > 0$ et $R_I > 0$ tels que, pour tout $0 < \epsilon \leq \epsilon_I$, pour tout $R \geq R_I$ et pour tout $u \in \mathcal{H}_\epsilon$, $H_i(u)$ possède une valeur propre \tilde{e}_i dans I . En

accord avec (2.1), on choisit $I = [e_i^0 - \delta, e_i^0 + \delta]$ et $J = [e_i^0 - 2\delta, e_i^0 + 2\delta]$, avec $\delta > 0$ assez petit pour que

$$Sp(-\Delta + V_i) \cap J = \{e_i^0\}. \tag{5.7}$$

Montrons que, pour R assez grand et ϵ assez petit, \tilde{e}_i est la seule valeur propre de $H_i(u)$ dans I et qu'elle est simple. Par l'absurde, si $H_i(u)$ possède deux valeurs propres \tilde{e}_i et \tilde{f}_i dans I (distinctes ou doubles confondues). Il existe alors deux fonctions propres \tilde{u}_i et $\tilde{v}_i \in H^2(\mathbf{R}^3)$ telles que

$$\begin{aligned} H_i(u)\tilde{u}_i &= \tilde{e}_i\tilde{u}_i, & H_i(v)\tilde{v}_i &= \tilde{f}_i\tilde{v}_i \\ \|\tilde{u}_i\|_{L^2} &= \|\tilde{v}_i\|_{L^2} = 1, & \langle \tilde{u}_i, \tilde{v}_i \rangle_{L^2} &= 0. \end{aligned}$$

On a alors

$$(-\Delta + V_i(x - R_i) - \tilde{e}_i)\tilde{u}_i = -\sum_{k \neq i} V_k(x - R_k)\tilde{u}_i - \sum_{j \neq i} W * u_j^2 \tilde{u}_i + \sum_{j \neq i} K(u_j)\tilde{u}_i.$$

1. Estimation de $V_k(x - R_k)\tilde{u}_i, k \neq i$.

Ce terme s'estime, grâce à (1.3) et (4.11) par

$$\|V_k(x - R_k)\tilde{u}_i\|_{L^2} \leq CR^{-\sigma}.$$

2. Estimation de $W * u_j^2 \tilde{u}_i, j \neq i$.

On a

$$\|W * u_j^2 \tilde{u}_i\|_{L^2} \leq \|W * (u_j^2 - u_j^0(\cdot - R_j)^2)\tilde{u}_i\|_{L^2} + \|W * u_j^0(\cdot - R_j)^2 \tilde{u}_i\|_{L^2} = (I) + (II).$$

Le premier terme (I) se majore par

$$(I)^2 \leq \|u_j - u_j^0(\cdot - R_j)\|_{L^2}^2 \cdot \iint_{\mathbf{R}^3 \times \mathbf{R}^3} W(x - y)(u_j(y) + u_j^0(y - R_j))^2 \tilde{u}_i(x)^2 dx dy$$

et cette dernière intégrale se majore, grâce à (1.3), (4.10) et (4.11) par : $C(\epsilon^2 + R^{-2\sigma})$. Le second terme se majore de manière analogue. On a donc

$$\|W * u_j^2 \tilde{u}_i\|_{L^2} \leq C(\epsilon^2 + R^{-\sigma}).$$

3. Estimation de $K(u_j)\tilde{u}_i, j \neq i$.

On a

$$\begin{aligned} \|K(u_j)\tilde{u}_i\|_{L^2} &\leq \| (K(u_j) - K(u_j^0(\cdot - R_j)))\tilde{u}_i \|_{L^2} \\ &+ \| K(u_j^0(\cdot - R_j))\tilde{u}_i \|_{L^2} = (I) + (II). \end{aligned}$$

Le premier terme se majore par

$$\begin{aligned} (I)^2 &= \int_{\mathbf{R}^3} \left(\int_{\mathbf{R}^3} W(x - y) \tilde{u}_i(y)(u_j(x)u_j(y) - u_j^0(x - R_j)u_j^0(y - R_j)) dy \right)^2 dx \\ &\leq 2 \int_{\mathbf{R}^3} \left(\int_{\mathbf{R}^3} W(x - y)\tilde{u}_i(y)u_j(x)(u_j(y) - u_j^0(y - R_j)) dy \right)^2 dx \\ &+ 2 \int_{\mathbf{R}^3} \left(\int_{\mathbf{R}^3} W(x - y)\tilde{u}_i(y)u_j^0(y - R_j)(u_j(x) - u_j^0(x - R_j)) dy \right)^2 dx \\ &= (III) + (IV). \end{aligned}$$

En outre

$$(III) \leq 2 \iint_{\mathbf{R}^3 \times \mathbf{R}^3} W(x-y)^2 \tilde{u}_i(y)^2 u_j^0(y-R_j)^2 dx dy \|u_j - u_j^0(\cdot - R_j)\|_{L^2}^2,$$

donc, d'après (1.3), (4.10) et (4.11)

$$(III) \leq C\epsilon^2(R^{-2\sigma} + \epsilon^2).$$

De la même manière, on montre que

$$(IV) \leq C\epsilon^2 R^{-2\sigma}.$$

On a donc

$$(I) \leq C(R^{-\sigma} + \epsilon^2)$$

et de même

$$(II) \leq CR^{-\sigma}.$$

On a donc

$$\|K(u_j)\tilde{u}_i\|_{L^2} \leq C(R^{-\sigma} + \epsilon^2).$$

Finalement, d'après 1, 2 et 3, on a

$$\|(-\Delta + V_i(x - R_i) - \tilde{e}_i)\tilde{u}_i\|_{L^2} \leq C(R^{-\sigma} + \epsilon^2), \quad (5.8)$$

et de même pour \tilde{v}_i . En choisissant R assez grand et ϵ assez petit, on en déduit que $-\Delta + V_i$ possède au moins deux valeurs propres (distinctes ou doubles confondues) dans I , ce qui contredit (5.7).

En outre, on déduit de (5.7) et de (5.8) que

$$\|\tilde{u}_i \pm u_i^0(\cdot - R_i)\|_{L^2} \leq \frac{C(\epsilon^2 + R^{-\sigma})}{\delta}.$$

En particulier, si ϵ est assez petit et si R est assez grand, $(\pm u_i)_{1 \leq i \leq N} \in \mathcal{H}_\epsilon$.

■

6 Démonstration du Théorème 2.1

Avec les notations du corollaire 5.3, si $0 < \epsilon \leq \epsilon_\delta$ et $R \geq R_\delta$, il existe une unique application

$$\mathcal{F} : \mathcal{H}_\epsilon \ni u = (u_i)_{1 \leq i \leq N} \longrightarrow \tilde{u} = (\tilde{u}_i)_{1 \leq i \leq N} \in \mathcal{H}_\epsilon$$

telle que

$$\tilde{u}_i \in H^2(\mathbf{R}^3), \quad H_i(u)\tilde{u}_i = \tilde{e}_i\tilde{u}_i, \quad |\tilde{e}_i - e_i^0| \leq \delta.$$

Admettons provisoirement le

Lemme 6.1 *Si ϵ_δ est assez petit et si R_δ est assez grand, alors \mathcal{F} est une application contractante.*

On en déduit que \mathcal{F} possède un unique point fixe. D'après (4.4), cela démontre la première partie du théorème 2.1.

Pour établir le point 2, on pose $v = (u_i^0(\cdot - R_i))_{1 \leq i \leq N} \in \mathcal{H}_\epsilon$ et $\tilde{v} = (\tilde{v}_i)_{i \leq i \leq N} = \mathcal{F}(v)$. D'après (4.10), $u_i^0(\cdot - R_i)$ est un quasi-mode de l'opérateur $H_i(v)$

$$(H_i(v) - e_i^0)v_i = \mathcal{O}(R^{-\sigma}) \text{ dans } L^2(\mathbf{R}^3).$$

On en déduit alors, grâce à (5.6), que

$$\tilde{e}_i - e_i^0 = \mathcal{O}(R^{-\sigma})$$

et d'après (5.6), on a aussi

$$\tilde{v}_i - u_i^0(\cdot - R_i) = \mathcal{O}(R^{-\sigma}) \text{ dans } L^2(\mathbf{R}^3). \tag{6.1}$$

Soit $u = (u_i)_{1 \leq i \leq N}$, l'unique point fixe de \mathcal{F} . \mathcal{F} étant contractante, il existe une constante $0 \leq k < 1$ telle que

$$\|u - \tilde{v}\|_{L^2(\mathbf{R}^3)^N} = \|\mathcal{F}(u) - \mathcal{F}(v)\|_{L^2(\mathbf{R}^3)^N} \leq k \|u - v\|_{L^2(\mathbf{R}^3)^N}.$$

On en déduit alors, grâce à (6.1), que

$$\|u - v\|_{L^2(\mathbf{R}^3)^N} \leq \|u - \tilde{v}\|_{L^2(\mathbf{R}^3)^N} + \|\tilde{v} - v\|_{L^2(\mathbf{R}^3)^N} \leq k \|u - v\|_{L^2(\mathbf{R}^3)^N} + \mathcal{O}(R^{-\sigma})$$

c'est à dire

$$u_i - u_i^0(\cdot - R_i) = \mathcal{O}(R^{-\sigma}) \text{ dans } L^2(\mathbf{R}^3).$$

On a la même estimation dans $H^2(\mathbf{R}^3)$ grâce à une propriété d'ellipticité de $H_i(u)$. Par suite, on a aussi

$$e_i = e_i^0 + \mathcal{O}(R^{-\sigma})$$

■

Démonstration du lemme 6.1-Soient u et $v \in \mathcal{H}_\epsilon$. On pose $\tilde{u} = \mathcal{F}(u)$ et $\tilde{v} = \mathcal{F}(v)$. On a alors

$$\begin{aligned} (H_i(v) - \tilde{e}_i)\tilde{u}_i &= (H_i(v) - H_i(u))\tilde{u}_i \\ &= \sum_{j \neq i} W * (v_j^2 - u_j^2) \tilde{u}_i - \sum_{j \neq i} (K(v_j) - K(u_j))\tilde{u}_i. \end{aligned}$$

1. Estimation de $W * (v_j^2 - u_j^2) \tilde{u}_i, j \neq i$.

On a, grâce à l'inégalité de Cauchy-Schwarz

$$\|W * (v_j^2 - u_j^2) \tilde{u}_i\|_{L^2}^2 \leq \iint_{\mathbf{R}^3 \times \mathbf{R}^3} W(x - y)^2 \tilde{u}_i(x)^2 (u_j(y) + v_j(y))^2 dy. \|v_j - u_j\|_{L^2}^2.$$

On en déduit alors, grâce à (1.3) et (4.10), que

$$\|W * (v_j^2 - u_j^2) \tilde{u}_i\|_{L^2} \leq C(\epsilon + R^{-\sigma}) \|v_j - u_j\|_{L^2}.$$

2. Estimation de $(K(v_j) - K(u_j))\tilde{u}_i$, $j \neq i$.

On a

$$\begin{aligned} \| (K(v_j) - K(u_j)) \tilde{u}_i \|_{L^2}^2 &= \int_{\mathbf{R}^3} \left(\int_{\mathbf{R}^3} W(x-y)(v_j(x)v_j(y) - u_j(x)u_j(y))\tilde{u}_i(y) dy \right)^2 dx \\ &\leq 2 \iint_{\mathbf{R}^3 \times \mathbf{R}^3} W(x-y)^2 (u_j(x) + v_j(x))^2 \tilde{u}_i(y)^2 dy \| v_j - u_j \|_{L^2}^2. \end{aligned}$$

On en déduit alors, comme précédemment que

$$\| (K(v_j) - K(u_j))\tilde{u}_i \|_{L^2} \leq C(\epsilon + R^{-\sigma}) \| v_j - u_j \|_{L^2}.$$

On a donc, d'après 1 et 2

$$\| (H_i(v) - \tilde{e}_i)\tilde{u}_i \|_{L^2} \leq C(\epsilon + R^{-\sigma}) \| v_i - u_i \|_{L^2}$$

ce qui prouve, d'après (5.6), que

$$\| \tilde{u}_i - \tilde{v}_i \|_{L^2} \leq C(\epsilon + R^{-\sigma}) \| v_i - u_i \|_{L^2}.$$

■

7 Démonstration du Théorème 2.2

Soit \tilde{H} l'opérateur de Schrödinger obtenu en négligeant les interactions entre les électrons

$$\tilde{H} = \sum_{i=1}^N (-\Delta_i + V(x_i)) = \wedge^N (-\Delta + V) \quad \text{sur } L_{phys}^2.$$

D'après [4] (théorèmes III.2.1 et III.2.3), on a, sous les hypothèses du théorème 2.2, le

Lemme 7.1 *Soit I un intervalle compact de $(-\infty, 0)$ tel que*

$$\forall 1 \leq i \leq N, \quad Sp(-\Delta + V_i) \cap I = \{e_i^0\}, \quad e_i^0 \in \overset{\circ}{I}. \quad (7.1)$$

Alors, il existe $R_I > 0$ tel que

$$\forall R \geq R_I, \quad Sp(-\Delta + V) \cap I = \{\tilde{e}_i, \quad 1 \leq i \leq N\}, \quad (7.2)$$

où \tilde{e}_i sont des valeurs propres simples telles que

$$\tilde{e}_i = e_i^0 + \mathcal{O}(R^{-\sigma}). \quad (7.3)$$

De plus, si \tilde{u}_i sont les fonctions propres normalisées associées, alors, quitte à changer \tilde{u}_i en $-\tilde{u}_i$, on a

$$\tilde{u}_i = u_i^0(\cdot - R_i) + \mathcal{O}(R^{-\sigma}) \quad \text{dans } H^2(\mathbf{R}^3). \quad (7.4)$$

En fait, ce résultat a déjà été établi dans cet article. En effet, d'après (5.6), en prenant $W = 0$, $H_j(u) = -\Delta + V$ admet une unique valeur propre simple \tilde{e}_i au voisinage de e_i^0 . En utilisant les mêmes techniques, on montre que ce sont les seules valeurs propres dans I . L'estimation (7.3) résulte de

$$(-\Delta + V - e_i^0)u_i^0(\cdot - R_i) = \mathcal{O}(R^{-\sigma}).$$

La plus petite valeur propre de \tilde{H} est alors

$$\tilde{e} = \sum_{i=1}^N \tilde{e}_i = e^0 + \mathcal{O}(R^{-\sigma}) \tag{7.5}$$

avec

$$e^0 = \sum_{i=1}^N e_i^0 \tag{7.6}$$

et la fonction propre associée est

$$\tilde{\phi} = \tilde{u}_1 \wedge \dots \wedge \tilde{u}_N \in \bigwedge^N H^2(\mathbf{R}^3).$$

D'après [11], il existe un déterminant de Slater $\phi \in \bigwedge^N H^2(\mathbf{R}^3)$ qui réalise le minimum de la fonctionnelle \mathcal{E} définie par (1.6).

D'après (1.4), on a $H \geq \tilde{H}$, donc

$$\tilde{e} = \langle \tilde{H}\tilde{\phi}, \tilde{\phi} \rangle_{L^2} \leq \langle \tilde{H}\phi, \phi \rangle_{L^2} \leq \langle H\phi, \phi \rangle_{L^2} \leq \langle H\tilde{\phi}, \tilde{\phi} \rangle_{L^2}.$$

On en déduit alors, d'après (1.3), (7.4) et (7.5) que

$$\langle (\tilde{H} - \tilde{e})\phi, \phi \rangle_{L^2} = \mathcal{O}(R^{-\sigma}). \tag{7.7}$$

D'après (7.2), il existe une constante $\delta > 0$ (indépendante de R) telle que

$$\tilde{H} - \tilde{e} \geq \delta \quad \text{sur} \quad \{\tilde{\phi}\}^\perp. \tag{7.8}$$

Soit $\tilde{\Pi}$ le projecteur orthogonal sur $\{\tilde{\phi}\}^\perp$. On a alors, grâce à (7.9) et (7.10)

$$\delta \|\tilde{\Pi}\phi\|_{L^2}^2 \leq \langle (\tilde{H} - \tilde{e})\tilde{\Pi}\phi, \tilde{\Pi}\phi \rangle_{L^2} = \langle (\tilde{H} - \tilde{e})\phi, \phi \rangle_{L^2} = \mathcal{O}(R^{-\sigma}).$$

Cela prouve que, quitte à changer ϕ en $-\phi$, alors

$$\phi = \tilde{\phi} + \mathcal{O}(R^{-\sigma/2}) \quad \text{dans} \quad L^2(\mathbf{R}^{3N}). \tag{7.9}$$

Grâce à un résultat de régularité, on a la même estimation dans $H^2(\mathbf{R}^{3N})$. On en déduit alors, d'après (3.3) et (7.4), que

$$\phi = u_1 \wedge \dots \wedge u_N$$

avec

$$\forall 1 \leq i \leq N, \quad u_i = u_i^0(\cdot - R_i) + \mathcal{O}(R^{-\sigma/2}) \quad \text{dans} \quad H^2(\mathbf{R}^3). \tag{7.10}$$

En outre, d'après (1.11), les fonctions u_i vérifient les équations de Hartree-Fock (4.4). D'après (7.10), on a aussi

$$\forall 1 \leq i \leq N, \quad e_i = e_i^0 + \mathcal{O}(R^{-\sigma/2}).$$

Donc, si R est grand, $(u_i)_{1 \leq i \leq N} \in \mathcal{H}_\epsilon$ et est un point fixe de \mathcal{F} . Ce point fixe est unique et correspond à la solution obtenue au théorème 2.1. ■

References

- [1] S. Agmon, *Lectures on exponential decay of solutions of second order elliptic equations : bound on eigenfunctions of N body Schrödinger operators*, Math. notes, t.29, Princeton University Press, (1982).
- [2] C. Albanese, *Localised solutions of Hartree equations for narrow-band crystals*, Comm. Math. Phys. 120, 97-103, (1988).
- [3] J.G. Conlon, *Semi-classical limit theorems for Hartree-Fock theory*, Comm. Math. Phys., 88, 133-150, (1983).
- [4] F. Daumer, *Equation de Schrödinger dans l'approximation du tight binding*, thèse, Nantes, 2 février 1990.
- [5] F. Daumer, *Equation de Schrödinger avec potentiel électrique périodique et champ magnétique constant dans l'approximation du tight binding*, comm. in P.D.E., 18(5&6), 1021-1041 (1993).
- [6] D. Gogny, P.L.Lions, *Hartree-Fock Theory in nuclear Physics*, Mathematical modeling and numerical analysis, vol. 20, n^o4, 571-637, (1986).
- [7] B. Helffer, *Semi-classical analysis of the Schrödinger operator and applications*, Springer Lecture Notes in Math., n^o 1336, (1988).
- [8] B. Helffer, J. Sjöstrand, *Multiple wells in the semi-classical limit I*, Comm. in P.D.E., vol 9, (4), 337-408, (1984).
- [9] B. Helffer, J. Sjöstrand, *Puits multiples en limite semi-classique II. Interaction moléculaire. Symétries. Perturbations*, Ann. I.H.P., vol 42, n^o 2, 127-212, (1985).
- [10] B. Helffer, J. Sjöstrand, *Multiple wells in the semi-classical limit III. Interaction through non-resonant wells*, Math. Nachr, 124, 263-313, (1985).
- [11] E.H. Lieb, B. Simon, *The Hartree-Fock Theory for Coulomb Systems*, Comm. Math. Phys., 53, 185-194, (1977).
- [12] J.P. Solovej, *Proof of the ionization conjecture in a reduced Hartree-Fock model*, Inventiones Math., vol 104, 104-291, (1991).