W. Thirring

Bornes pour les valeurs propres d'un hamiltonien

Les rencontres physiciens-mathématiciens de Strasbourg - RCP25, 1974, tome 21
« Conférences de : Y. Colin de Verdière, J. Faraut, D. Iagolnitzer, C. Itzykson, C.V. Stanojevic et W. Thirring », , exp. nº 6, p. 1-11
<http://www.numdam.org/item?id=RCP25_1974__21__A6_0>

Bornes pour les valeurs propres d'un Hamiltonien

W. THIRRING

Recemment l'analyse phénoménologique des niveaux d'énergie d'un atome est devenue quantitative. Maintenant on peut donner des bornes rigoureuses pour la position de ces valeurs propres, parfois à une précision étonnante.

Commençons avec la

Proposition (1).

Soit $H = H_o + \sum_{i=1}^{j} \alpha_i V_i$ un opérateur auto-adjoint à valeurs porpes $E_1 \leq E_2 \leq \ldots \leq E_m$ dessous le spectre essentiel. Alors

$$\mathcal{E}_n(\alpha) = \sum_{k=1}^{n} E_i \; , \; 1 \leq n \leq m \quad \text{est une fonction concave de} \quad \alpha_1 \ldots \alpha_j \quad .$$

Démonstration:

Selon le théorème de Ky-Fan

$$\mathcal{E}_n = \inf_{\mathcal{H}_n \subset D(H)} \mathrm{Tr}_{\mathcal{H}_n}(H) \quad ,$$

$\mathrm{Tr}_{\mathcal{H}_n}$ = Trace partielle dans le sous-espace $\mathcal{H}_n$ à n dimension d'espace de Hilbert $\mathcal{H}$. $\mathrm{Tr}_{\mathcal{H}_n}(H)$ est linéaire dans $(\alpha_1 \ldots \alpha_n)$ et inf d'une fonction linéaire est une fonction concave.

Applications (2):

1) On peut transformer l'Hamiltonien d'un atome à N électrons

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N} (p_i^2 - Ze^2 |x_i|^{-1}) + e^2 \sum_{i>1} |x_i - x_j|^{-1}$$

à

$$m^{-1} Z^{-2} H = \bar{H} = \tfrac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} (p_i^2 - \alpha_o |x_i|^{-1}) + \alpha \sum_{i>j} |x_i - x_j|^{-1} \quad ,$$

$$\alpha_o = e^2 \ , \ \alpha = e^2/z \quad .$$

La dimensionalité exige qu'on puisse écrire les valeurs propres de $\bar{H}$ dans la forme

$$\mathcal{E} = \alpha_o^2 \ f(\alpha/\alpha_o) \quad .$$

La concavité donne l'information

$$\mathcal{E},_{\alpha_o\alpha_o} \ \mathcal{E},_{\alpha\alpha} - (\mathcal{E},_{\alpha\alpha_o})^2 \leq 0 \Rightarrow \ f'' \leq \frac{(f')^2}{2f} \quad .$$

Alors, parce que toutes les valeurs propres sont négative $(f < 0)$ cela va plus loin que la concavité de f $(f^{11} \leq 0)$. De ce fait, cela dit que même $- \sqrt{-f}$ est concave. Si l'on a déjà des bornes linéaires en α

$$\mathcal{E}(0) + \alpha \ \bar{\mathcal{E}} \ \leq \ \mathcal{E}(\alpha) \leq \mathcal{E}(0) + \alpha \ \mathcal{E}'(0) \ , \ 0 \leq \alpha \leq \bar{\alpha}$$

on peut les améliorer à

$$\mathcal{E}(0) \ \left(1 + \frac{\alpha}{\bar{\alpha}} \ \left(\sqrt{\frac{\mathcal{E}(\bar{\alpha})}{\mathcal{E}(0)}} - 1\right)\right)^2 \leq \mathcal{E}(\alpha) \leq \mathcal{E}(0) \ \left(1 + \frac{\alpha}{2} \ \frac{\mathcal{E}'(0)}{\mathcal{E}(0)}\right)^2$$

Cette inégalité est valable même si $\mathcal{E} \notin C^2$ parce que les fonctions C^2 concave sont denses dans le cône de fonction concave.

2) Si 'lon néglige pas l'énergie cinétique de noyau

$$\bar{\bar{H}} = H + \frac{P^2}{2M}$$

l'énergie en fonction de masse doit être de la forme

$$\mathcal{E} = mf\left(\frac{m}{M}\right) \quad .$$

De la même manière la concavité en $\left(\frac{1}{m} , \frac{1}{M}\right)$ demande $f'' \leq 2 \frac{(f')^2}{f}$, ou que $-1/f$ soit concave.

Cela permet d'améliorer la limite due à la concavité de f

$$f(\tfrac{m}{M}) \leq f(0) + \tfrac{m}{M} f^1(0)$$

à

$$f(\tfrac{m}{M}) \leq \frac{f(0)}{1-\frac{m}{M}\frac{f^1(0)}{f(0)}} \quad .$$

Par exemple, pour $N = 1$ on trouve que $f^1(0) = -f(0)$ et cette borne raffinée est exactement la correction pour la masse réduite.

On peut trouver facilement des bornes supérieures pour $\mathcal{E}$ en utilisant le théorème de Ky-Fan. Si l'on devine des bonnes fonctions d'épreuves ces bornes peuvent devenir très précises. Pour les bornes inférieures on à une méthode efficace si $V \geq 0$ et le système est assez simple. On commence avec l'inégalité

$$Q = Q^2 = Q^* \Rightarrow V^{1/2}\, QV^{1/2} \leq V \quad .$$

En écrivant le projecteur dans la forme

$$Q = V^{-1/2}\, AP(PAV^{-1}AP)^{-1}\, PAV^{-1/2} \quad , \; P = P^2 = P^* \; , \; A = A^*$$

on arrive à l'inégalité

$$H_L := H_o + AP(PAV^{-1}AP)^{-1}PA \leq H_o + V \qquad (3)$$

$$\forall \; P = P^2 = P^* \; , \; A = A^*$$

<u>Remarques (4):</u>

1) $(\;)^{-1}$ signifie l'invers dans $P\mathcal{H}$

2) Si V et A sont des opérateurs non-bornes il y a des problèmes concernant les domaines. Dans les applications P sera un projecteur de rang fini ou rang fini $\otimes 1$. Dans ces cas les problèmes deviennent trivials.

Applications (5)

1) $A = 1$, P de rang un; $P = |X\rangle\langle X|$

Alors les valeurs propres E_L de H_L sont les solutions d'équation

$\langle X|(H_o-E_L)^{-1} + V^{-1}|X\rangle = 0$

ou ces valeurs propres $E_i(0)$ de H_o , $(H_o-E_i(0))|\psi_i\rangle = 0$ pour lesquelles $\langle X|\psi_i\rangle = 0$. En particulier si $X = \psi_1$:

$$E_1(0) + \alpha \langle \psi_1|V^{-1}|\psi_1\rangle \leq E_1(\alpha) \quad \forall\ 0 \leq \alpha \leq \bar{\alpha} :$$

$$E_1(0) + \bar{\alpha} \langle \psi_1|V^{-1}|\psi_1\rangle = E_2(0) \quad .$$

2) $A = H_o - E_L$, $P = |X\rangle\langle X|$. De nouveau les solutions réelles de

$$\langle X|H_o-E_L + (H_o-E_L)V^{-1}(H_o-E_L)|X\rangle =$$

$$= \langle X|H-E_L - (H-E_L)\, V^{-1}(H-E_L)|X\rangle = 0$$

sont valeur propre de H_L . Si l'on trouve $E_L < E_2(0)$ cela doit être l'état fondamental de H_L parce que $H_o \leq H_L$. En écrivant cette relation comme

$E_L = \langle X|H|X\rangle - \langle X|(H-E_L)V^{-1}(H-E_L)|X\rangle$ nous voyons que $\langle X|(H-E_L)V^{-1}(H-E_L)|X\rangle$ est la différence entre une limite supérieure ($\langle H\rangle$) et une limite inférieure pour $E_1(\alpha)$. Si on réussit à fabriquer une fonction d'épreuve pour laquelle cette différence est suffisamment petite on a pratiquement résolue le problème. De nouveau cela marche seulement si $E_L < E_2(0)$. Pour aller plus loin il faut prendre des projecteurs multi-dimensionaux.

Comme illustration prenons l'Hamiltonien (2.1) avec $N = 2$ et calculons des bornes pour l'état fondamental dans les configurations ^1S , ^3S , ^1P , ^3P . Premièrement on peut calculer $\langle \psi_1|V|\psi_1\rangle$ et $\langle \psi_1|V^{-1}|\psi_1\rangle$ $(V=|X_1-X_2|^{-1})$ et améliorer les bornes linéaires à des bornes paraboliques. Comme raffinement se calcule la matrice $\langle \psi_i|V^{-1}\psi_1\rangle$, $i,j = 1,2$

et détermine les valeurs propres de la matrice correspondante. Sur les figures suivantes on voit les résultats de cette exploration élémentaire.

Remarques (6):

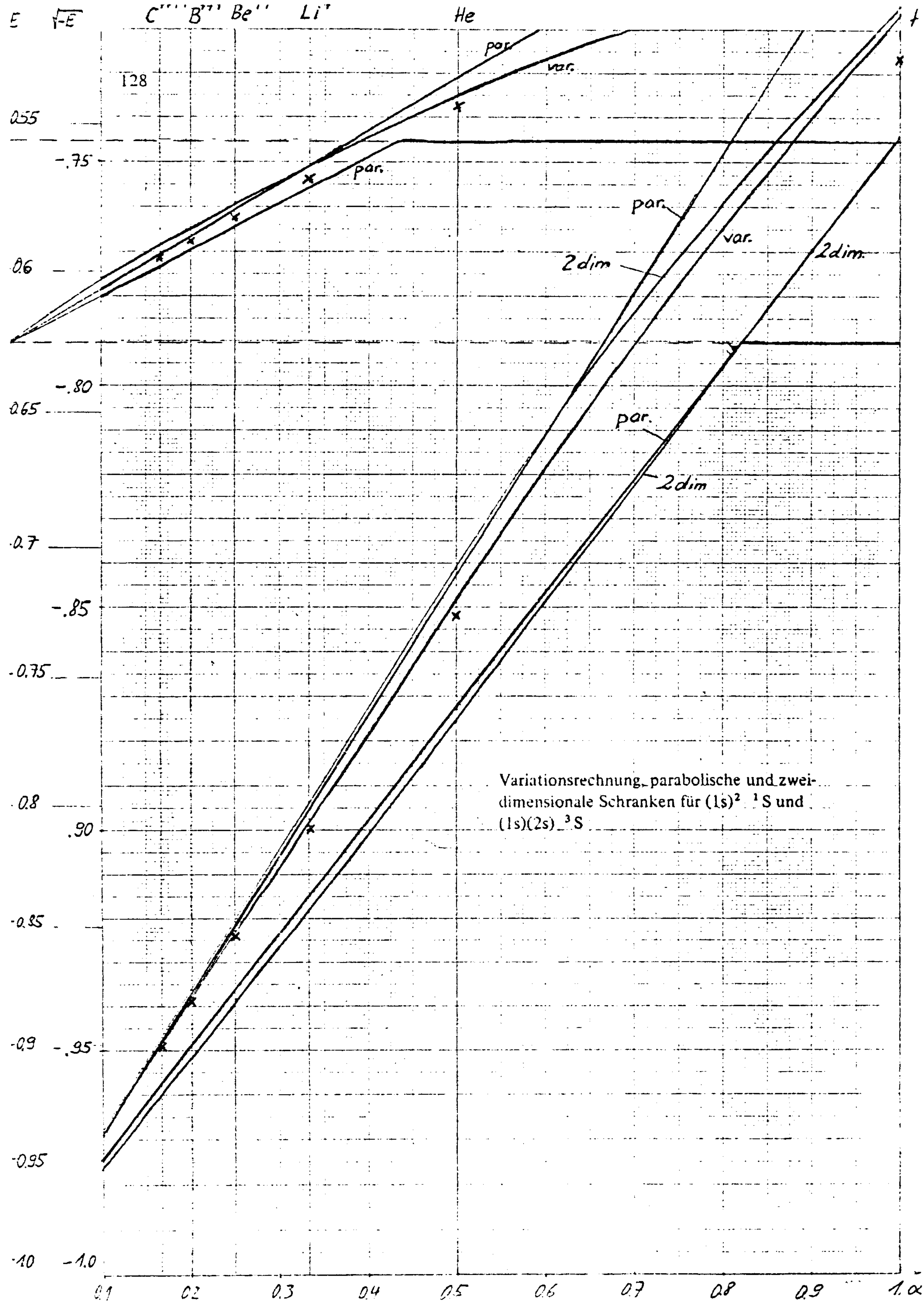
1) Nous avons désigné $-\sqrt{-E(\alpha)}$ et on voit que les points expérimentaux indiquent la concavité de cette fonction.

2) Pour une borne supérieure nous avons calculé $\inf \frac{<\psi|H\psi>}{<\psi|\psi>}$,

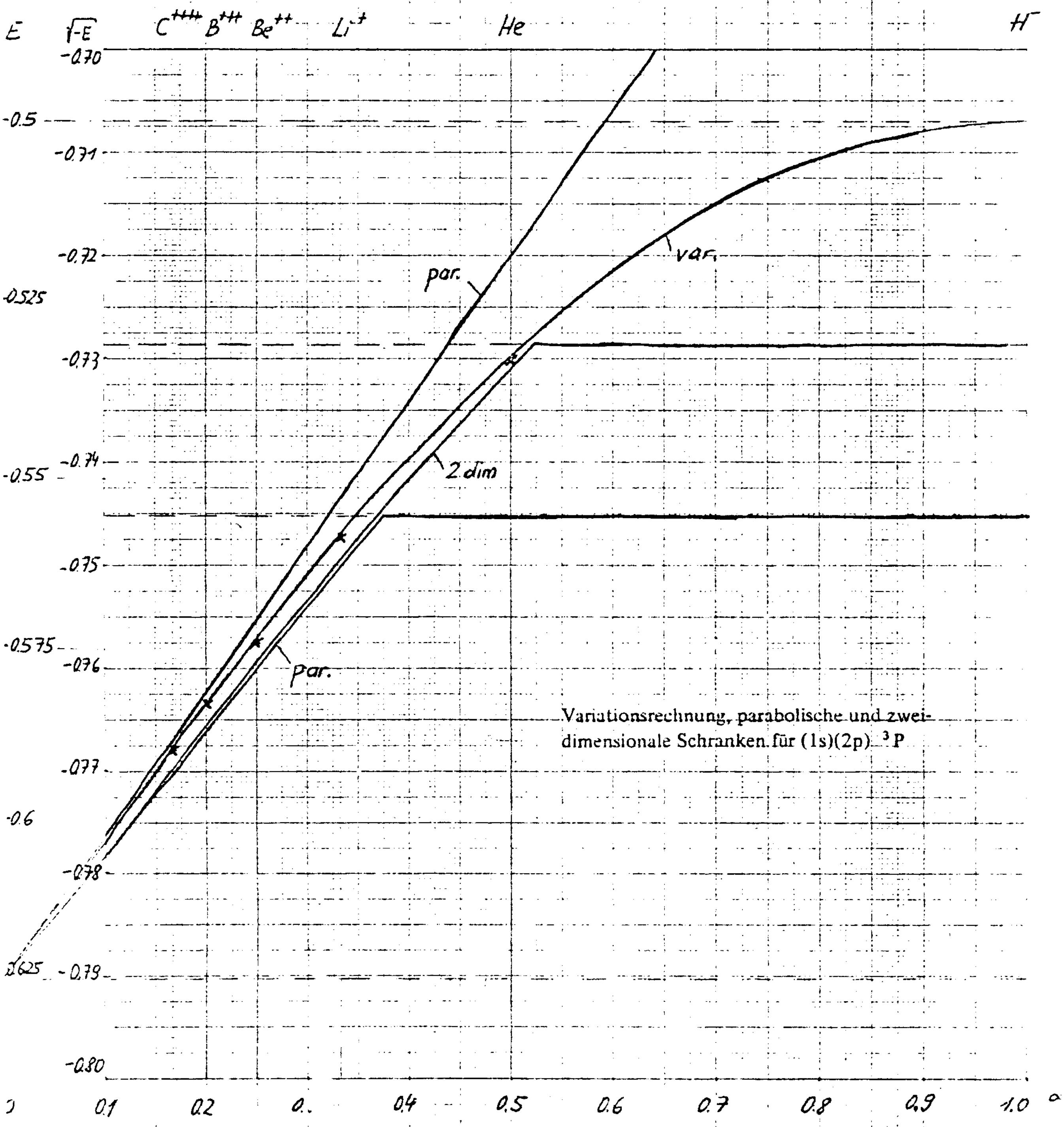
$$\psi(X_1,X_2) = e^{-\alpha r_1-\beta r_1} \pm e^{-\beta r_2-\alpha r_1}$$

3) Cette méthode simple est déjà suffisante pour séparer les trois valeurs propres qui sont dégénérées pour $\alpha = 0$. On vérifie la règle de Hund, selon laquelle l'ordre soit ${}^3S$, ${}^3P$, ${}^1P$.

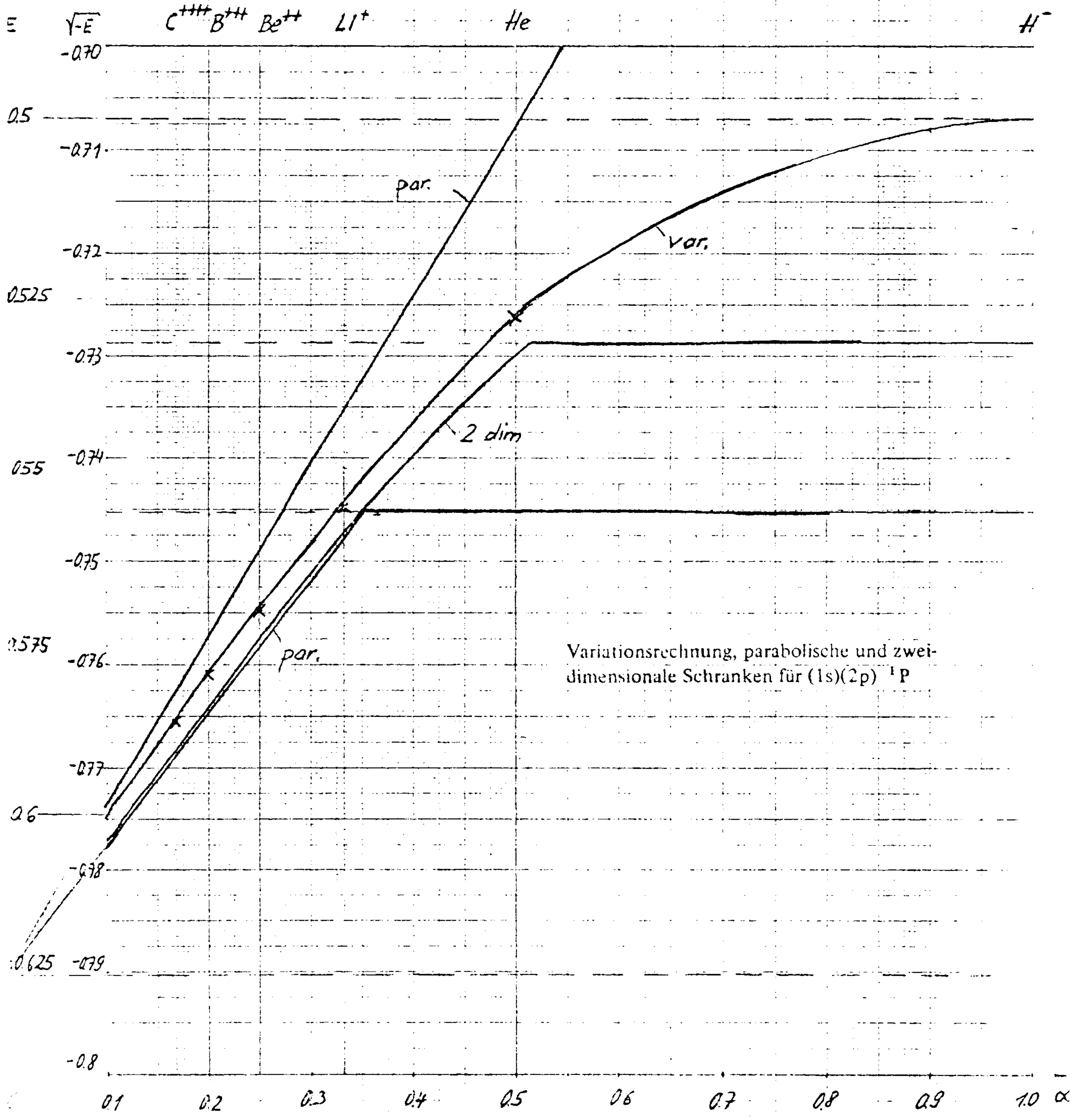
3) Avec des fonctions plus compliquées et un ordinateur on peut trouver avec la méthode (5.2) des limites pratiquement coincidentes si $\alpha <.7$.



Variationsrechnung, parabolische und zweidimensionale Schranken für $(1s)^2\ {}^1S$ und $(1s)(2s)\ {}^3S$



Variationsrechnung, parabolische und zweidimensionale Schranken für (1s)(2p) ^{3}P



Variationsrechnung, parabolische und zweidimensionale Schranken für (1s)(2p) ^{1}P