



HAL
open science

Sur la modélisation de l'interaction entre polarons et cristaux quantiques

Nicolas Rougerie

► **To cite this version:**

Nicolas Rougerie. Sur la modélisation de l'interaction entre polarons et cristaux quantiques. Séminaire Laurent Schwartz - EDP et applications, 2013, Exposé n° 7, année 2012-2013. hal-00829053

HAL Id: hal-00829053

<https://hal.science/hal-00829053>

Submitted on 2 Jun 2013

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.

Sur la modélisation de l'interaction entre polarons et cristaux quantiques*

N. Rougerie

Université Grenoble 1 et CNRS, LPMMC, UMR 5493, BP 166, 38042 Grenoble, France.

1^{er} Juin 2013

Résumé

Je résume dans ce texte des travaux récents, en collaboration avec Mathieu Lewin, sur la modélisation des (multi-)polarons. Il s'agit de décrire le système physique formé par l'interaction entre une ou plusieurs particules chargées et un cristal constitué d'un nombre infini de noyaux classiques et d'électrons quantiques. Nous définissons un nouveau modèle en couplant l'équation de Schrödinger pour les particules chargées avec un modèle de type Hartree-Fock réduit décrivant la réaction des électrons du cristal. Nous étudions l'existence d'états liés (minimiseurs de la fonctionnelle d'énergie) et démontrons que le modèle de Pekar pour le grand polaron peut se déduire du nôtre dans une limite macroscopique.

Sommaire

1	Le concept de polaron	2
1.1	Forme générique possible d'un modèle de polaron	3
1.2	Le modèle de Pekar pour le grand polaron	5
2	Modèles de cristaux quantiques	7
2.1	Théorie de Hartree-Fock réduite	8
2.2	Modèle rHF pour le cristal parfait	10
2.3	Modèle rHF pour le cristal avec défaut	12
3	Un nouveau modèle pour le (petit) polaron	14
3.1	Existence d'états liés	15
4	Le grand polaron: dérivation du modèle de Pekar	17
4.1	Limite macroscopique	17
4.2	La matrice diélectrique du cristal	18
4.3	Le modèle de Pekar anisotrope et la limite macroscopique	19

En physique de la matière condensée on appelle *polaron* le système formé par l'interaction entre un cristal quantique et une particule chargée (en général un électron) (voir [1] pour des références dans la littérature physique). Similairement, on appelle *multi-polaron* le système formé par l'interaction entre un cristal quantique et plusieurs particules chargées. Un fait remarquable est la possibilité d'obtenir des états liés dans un tel système. En effet, dans le vide, les électrons (ou

*Séminaire Laurent Schwartz "EDP et applications", donné le 18 Décembre 2012 à l'Ecole Polytechnique.

n'importe quel type de particules de même charges) se repoussent et la formation d'états liés n'est donc jamais favorable énergétiquement. L'interaction avec le cristal résulte en une force attractive qui permet aux électrons de s'agglomérer en un état stable. Le mécanisme est grossièrement le suivant: un électron crée une polarisation locale des atomes du cristal en attirant leurs nucléons et repoussant leurs électrons. Cette polarisation locale autour d'un électron sera à son tour ressentie par les autres électrons, qui seront ainsi en position d'interagir entre eux via le cristal. L'interaction effective résultant de ce mécanisme est attractive et peut dans certains cas contrebalancer la répulsion (de type Coulomb) existant naturellement entre les électrons.

Le polaron est la particule effective formée par l'électron ajouté au cristal et le champ de polarisation qu'il y crée. On parle parfois d'électrons habillés (par le champ de polarisation), avec de nouvelles propriétés physiques effectives. Dans cet exposé je ferais un abus de langage en appelant "polarons" les électrons ajoutés au cristal. Cela permettra de les distinguer des électrons des atomes du cristal qui ne seront pas traités de la même manière, comme discuté plus bas.

Cet exposé est consacré à la modélisation précise de l'interaction effective polaron-cristal. Je résume les travaux [33, 34] où nous avons introduit un nouveau modèle de polaron en couplant l'équation de Schrödinger à N corps avec un modèle de cristal quantique avec défaut introduit dans [6, 7, 9] (dans la lignée du travail [13] sur le cristal parfait). Nous démontrons tout d'abord l'existence d'états liés (minimiseurs de la fonctionnelle d'énergie) pour le cas d'un polaron, et un théorème de type HVZ pour le cas du multi-polaron, c'est-à-dire l'existence d'états liés en supposant la validité d'inégalités de liaisons quantifiées. Dans un deuxième temps nous montrons que le fameux modèle de Pekar pour le grand polaron peut se déduire du nôtre dans une limite macroscopique (taille caractéristique du cristal tendant vers l'infini ou, de manière équivalente, masse du polaron tendant vers zéro).

Dans une première section, j'explique plus en détail le concept de polaron, donne une forme générique possible pour la fonctionnelle d'énergie et discute le cas le plus simple rentrant dans ce cadre, c'est-à-dire le modèle de Pekar. Une deuxième section décrit le modèle de cristal quantique que nous utiliserons, résumant les travaux [13, 6, 7, 9]. Notre modèle de polaron est présenté dans la Section 3, avec les résultats d'existence d'états liés associés, prouvés dans [34]. Enfin, la Section 4 résume le travail [33] et explique comment retrouver le modèle de Pekar dans une limite macroscopique.

Les travaux résumés dans cet exposé ont été financés par l'European Research Council : European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013 Grant Agreement MNIQS No. 258023).

1 Le concept de polaron

Génériquement, on obtient un modèle de polaron en couplant un modèle pour les électrons dans le vide avec un modèle décrivant les excitations d'un cristal. Le Hamiltonien pour N électrons tri-dimensionnels non relativistes dans le vide est (en version adimensionalisée)

$$H_N := \sum_{j=1}^N -\frac{1}{2}\Delta_{x_j} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|} \quad (1.1)$$

agissant sur $\bigotimes_{j=1}^N L^2(\mathbb{R}^3)$, le produit tensoriel de N copies de l'espace de Hilbert pour une particule, $L^2(\mathbb{R}^3)$. Comme d'habitude on identifiera cet espace avec $L^2(\mathbb{R}^{3N})$. Pour des électrons, qui sont des particules fermioniques, il faut de plus imposer une contrainte d'antisymétrie (principe d'exclusion de Pauli) sur les fonctions d'onde Ψ décrivant les N particules:

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \text{sgn}(\sigma)\Psi(x_{\sigma(1)}, \dots, x_{\sigma(N)}) \quad (1.2)$$

pour toute permutation σ des N particules, avec $\text{sgn}(\sigma)$ la signature de la permutation. En d'autres termes, on considère l'action du Hamiltonien sur le produit tensoriel antisymétrique de N copies de $L^2(\mathbb{R}^3)$. Pour les résultats que nous présentons, le principe de Pauli ne joue en fait pas un rôle essentiel et on pourra ignorer la contrainte (1.2), ou même la remplacer par une contrainte de symétrie (remplaçant $\text{sgn}(\sigma)$ par 1 dans (1.2)) ce qui revient à considérer des particules bosoniques plutôt que fermioniques.

La fonctionnelle d'énergie pour des électrons dans le vide, décrits par une fonction d'onde à N corps $\Psi \in L^2(\mathbb{R}^{3N})$ est donnée par

$$\mathcal{E}[\Psi] := \langle \Psi, H_N \Psi \rangle_{L^2}. \quad (1.3)$$

Comme toujours, $|\Psi|^2$ est interprétée comme une densité de probabilité de trouver le système dans un certain état. Les fonctions d'onde admissibles satisfont donc

$$\|\Psi\|_{L^2(\mathbb{R}^{3N})} = 1 \quad (1.4)$$

et au vu du caractère répulsif des interactions (deuxième terme dans (1.1)) la fonctionnelle (1.3) n'a pas de minimiseur sous cette contrainte, ce qui revient à dire que les électrons ne forment jamais d'états liés dans le vide.

Comme on le voit, aucun effort de modélisation particulier n'est fait pour les électrons que l'on rajoute au cristal: on utilise le modèle le plus fondamental, et a priori le plus complexe imaginable pour décrire l'interaction d'électrons non relativistes.

La description du cristal est plus délicate. On pense généralement à un cristal très étendu dans lequel les polarons évoluent. Pour éviter des effets de bord, on imagine donc un cristal infini, et il s'agit alors de décrire un système composé d'un nombre infini de particules. Il faut ensuite décrire la réaction de ce système à l'insertion de une ou plusieurs particules chargées supplémentaires (les polarons), et enfin coupler cette description avec le Hamiltonien (1.1).

On est souvent amené à utiliser une description très simplifiée du cristal, en particulier lorsqu'il s'agit de démontrer des résultats mathématiques rigoureux. La simplification la plus extrême consiste à voir le cristal comme un milieu diélectrique classique continu, ce qui conduit au modèle de Pekar décrit plus bas.

Nous adopterons dans cet exposé les hypothèses de modélisation suivantes (et en ferons quelques autres au fur et à mesure):

- (H1) *Absence de corrélations entre les ou les polarons et le milieu diélectrique ambiant.*
- (H2) *Les électrons en surplus qui constituent le multi-polaron sont distinguables des électrons du cristal.*
- (H3) *Les noyaux du cristal sont traités classiquement.*

La deuxième hypothèse est très difficile à contourner, puisqu' implicite dans le concept de polaron tel que nous l'avons décrit informellement plus haut. La troisième est parfaitement naturelle au vu de la grande disproportion entre la masse des noyaux et celle des électrons (approximation de Born-Oppenheimer). La première hypothèse est d'une nature plus subtile et est certainement discutable du point de vue physique. On peut la voir comme une hypothèse de couplage fort entre les polarons et le cristal. Dans le cadre du modèle de Fröhlich (auquel nous ferons allusion plus bas), on peut démontrer rigoureusement cette connexion entre couplage fort et absence de corrélations [16, 42].

1.1 Forme générique possible d'un modèle de polaron

Dans cette section nous décrivons informellement le genre de fonctionnelle qu'il nous faudra construire et étudier dans la suite. On suppose un cristal occupant tout l'espace pour ne pas avoir à se

soucier de conditions de bord. Il est constitué de noyaux classiques décrits par d'une distribution de charge \mathcal{L} -périodique $\mu_{\text{per}}^0 \geq 0$ (avec \mathcal{L} un réseau de \mathbb{R}^3) et d'électrons quantiques décrits par une densité \mathcal{L} -périodique ρ_{per}^0 . On notera Γ la cellule unité du réseau, un exemple simple étant simplement $\mathcal{L} = \mathbb{Z}^3$, avec Γ le cube unité. Au repos le cristal est localement neutre :

$$\int_{\Gamma} \rho_{\text{per}}^0 = \int_{\Gamma} \mu_{\text{per}}^0 \quad (1.5)$$

et produit un potentiel électrostatique V_{per}^0 :

$$-\Delta V_{\text{per}}^0 = 4\pi(\rho_{\text{per}}^0 - \mu_{\text{per}}^0)$$

que ressentira toute nouvelle particule insérée dans le cristal. Par la suite on sera amené à décrire les électrons plus finement, par une matrice de densité plutôt qu'une simple densité de charge comme ici. Pour simplifier l'exposé nous commençons par ce cas plus simple, auquel il y aura toujours moyen de se ramener, quoique de manière un peu artificielle (voir Section 3).

Quand une nouvelle particule chargée est ajoutée au système, elle déplace les noyaux et les électrons du cristal. Pour des raisons d'adéquation entre la technologie mathématique actuelle et le phénomène physique en question nous ferons une nouvelle hypothèse de modélisation:

(H4) *Les noyaux du cristal ne sont pas déplacés par les polarons.*

Il s'agit d'une hypothèse discutable mais la relaxer amène des difficultés mathématiques importantes: il faudrait pouvoir démontrer que la distribution périodique des noyaux est bien optimale énergétiquement, de sorte que les perturbations autour de cet arrangement soient petites et quantifiables. Étant donné que ceci est un des plus fameux problèmes ouverts en mathématiques et en physique (problème de cristallisation), nous ne nous aventurerons pas de ce côté là et ferons toujours l'hypothèse 4. Ceci implique que nous n'obtiendrons dans nos modèles que la contribution des électrons aux propriétés diélectriques du cristal, mais pour ce qui concerne par exemple le modèle de Pekar, cela n'influera pas la forme de la fonctionnelle obtenue, seulement les valeurs de ses paramètres.

Nous décrivons donc l'effet des polarons sur le cristal par une perturbation de la densité des électrons:

$$\rho_{\text{per}}^0 \rightarrow \rho = \rho_{\text{per}}^0 + \delta\rho.$$

Les polarons ressentiront la perturbation du potentiel électrique ¹

$$\delta\rho \star |\cdot|^{-1}$$

induite par le déplacement des électrons, et c'est cette rétroaction qui induit la force attractive effective entre les polarons. Bien sûr, déplacer les électrons du cristal de leurs positions d'équilibre a un certain coût énergétique que nous noterons $\mathcal{F}_{\text{crys}}[\delta\rho]$. Tout l'effort de modélisation portera sur la définition d'une fonctionnelle appropriée, qui soit raisonnable à la fois du point de vue du réalisme physique et de celui de la rigueur mathématique, ce qui demandera des compromis bien choisis.

Pour un seul polaron décrit par une fonction d'onde $\psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$ nous arrivons donc à la forme suivante pour l'énergie du système perturbé:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}[\psi, \delta\rho] = & \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\psi(x)|^2 dx + \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{per}}^0(x) |\psi(x)|^2 dx \\ & + \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\delta\rho(x) |\psi(y)|^2}{|x-y|} dx dy + \mathcal{F}_{\text{crys}}[\delta\rho]. \quad (1.6) \end{aligned}$$

¹ \star représente la convolution

Le premier terme est l'énergie cinétique du polaron dans le vide, le deuxième l'interaction entre le polaron et le champ électrique du cristal au repos, le troisième l'interaction Coulombienne (classique) entre le polaron et la perturbation $\delta\rho$ des électrons du cristal, le quatrième le coût énergétique pour créer la perturbation.

En écrivant une fonctionnelle de deux variables séparées ψ et $\delta\rho$ nous avons suivi notre hypothèse 1 de décorrélation entre le comportement du polaron et celui du cristal. Dans ce cadre il est possible de complètement éliminer les degrés de liberté du cristal en minimisant par rapport à $\delta\rho$ pour un ψ fixé. On obtient ainsi une fonctionnelle effective pour le seul polaron

$$\mathcal{E}_{\text{eff}}[\psi] = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\psi(x)|^2 dx + \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{per}}^0(x) |\psi(x)|^2 dx + F_{\text{crys}}[|\psi|^2], \quad (1.7)$$

avec

$$F_{\text{crys}}[|\psi|^2] = \inf_{\delta\rho \geq -\rho_{\text{per}}^0} \left(\int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\delta\rho(x) |\psi(y)|^2}{|x-y|} dx dy + \mathcal{F}_{\text{crys}}[\delta\rho] \right) \quad (1.8)$$

Notons la contrainte $\delta\rho \geq -\rho_{\text{per}}^0$ qui exprime simplement le fait que la densité de charge perturbée des électrons $\rho_{\text{per}}^0 + \delta\rho$ doit garder le bon signe puisqu'on ne fait que déplacer des charges.

Dans le cas d'un N -polaron décrit par une fonction d'onde à N -corps $\Psi \in L^2(\mathbb{R}^{3N})$ il faut aussi tenir compte des interactions Coulombiennes entre chaque paire d'électrons, décrites par le Hamiltonien (1.1):

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{eff}}[\Psi] = \int_{\mathbb{R}^{3N}} & \left(\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N |\nabla_{x_j} \Psi(x_1, \dots, x_N)|^2 + \sum_{1 \leq k < \ell \leq N} \frac{|\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2}{|x_k - x_\ell|} \right) dx_1 \cdots dx_N \\ & + \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{per}}^0(x) \rho_\Psi(x) dx + F_{\text{crys}}[\rho_\Psi] \quad (1.9) \end{aligned}$$

où

$$\rho_\Psi(x) := \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\Psi(x, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_2 \cdots dx_N \quad (1.10)$$

est la densité de charge associée au N -polaron (vue la contrainte (1.2), le choix des variables sur lesquelles on intègre $|\Psi|^2$ n'a pas d'importance). Nous tenons compte des corrélations possibles entre les polarons puisque nous les décrivons par une fonction d'onde à N corps plutôt que par une collection de N fonctions à 1 corps. En fait il se trouve que les états liés entre polarons, lorsqu'ils existent, sont purement dus aux corrélations, par exemple sous forme de forces de Van der Waals, voir [31, Section 5.3]. Il n'y a donc pas de simplification raisonnable à faire à ce niveau.

La tâche la plus difficile du programme esquissé ci-dessus est la définition de la fonctionnelle $F_{\text{crys}}[\rho]$ décrivant la réponse du cristal à l'insertion d'une nouvelle densité de charge ρ . Cette fonctionnelle devra avoir un caractère mathématiquement bien posé au sens de l'existence d'un infimum dans (1.8), et si possible d'un minimiseur. Le paragraphe suivant est consacré à la fonctionnelle sans doute la plus simple (mais déjà largement utilisée par les physiciens) rentrant dans ce cadre, la fonctionnelle de Pekar.

1.2 Le modèle de Pekar pour le grand polaron

Dans le cadre du modèle de Pekar, on suppose que le cristal peut être approximé par un milieu diélectrique classique, continu et isotrope, avec constante diélectrique $\varepsilon_M > 1$. Vu le caractère discret d'un cristal véritable il est clair qu'une telle description n'a de chances d'être valable que dans le cas d'un *grand polaron*, c'est-à-dire d'un polaron vivant sur une échelle de longueur très grande devant la cellule unité du cristal sous-jacent. Dans ce cas, la contrainte de neutralité locale (1.5) suggère que l'influence du potentiel électrique du cristal au repos V_{per}^0 sera négligeable, et

nous l'ignorerons donc dans ce paragraphe. Dans cette description simplifiée, le cristal au repos apparaît (du point de vue du polaron) comme complètement neutre. Dès lors le polaron ressentira exclusivement l'influence de la perturbation $\delta\rho$ qu'il induit dans le milieu apparemment neutre dans lequel il est inséré.

Dans un milieu classique continu le coût pour créer la perturbation $\delta\rho$ est simplement donné par son énergie électrostatique:

$$\mathcal{F}_{\text{crys}}[\delta\rho] = \frac{\alpha}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\delta\rho(x)\delta\rho(y)}{|x-y|} dx dy$$

avec $\alpha = 1 - \varepsilon_M^{-1} > 0$. La minimisation par rapport à $\delta\rho$ dans (1.8) est alors explicite et la fonctionnelle (1.7) devient

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\varepsilon_M}^{\text{P}}[\psi] &= \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{2} |\nabla\psi|^2 dx - \frac{\alpha}{2} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\psi(x)|^2 |\psi(y)|^2}{|x-y|} dx dy \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{2} |\nabla\psi|^2 dx + F_{\varepsilon_M}^{\text{P}}[\rho] \end{aligned} \quad (1.11)$$

qui se généralise en

$$\mathcal{E}_{\varepsilon_M}^{\text{P}}[\Psi] = \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^{3N}} \frac{1}{2} |\nabla_i \Psi|^2 dX + \sum_{i < j} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \frac{|\Psi(X)|^2}{|x_i - x_j|} dX + F_{\varepsilon_M}^{\text{P}}[\rho\Psi] \quad (1.12)$$

pour le cas du N -polaron. Le caractère attractif de l'interaction effective induite par le cristal est évidente dans ce cas (de manière générale $\alpha = 1 - \varepsilon_M^{-1} > 0$ pour tout milieu diélectrique).

Pour des raisons pédagogiques, notre introduction du modèle de Pekar est un brin naïve. On le considère souvent [45, 46, 47] comme une simplification du fameux modèle de Fröhlich [21, 22] où les excitations du cristal sont modélisés par des phonons, c'est-à-dire des modes vibratoires du réseau atomique. Dans ce cadre il est usuel de prendre en compte les corrélations possibles entre polarons et phonons, et le système complet est décrit par un vecteur de $L^2(\mathbb{R}^{3N}) \otimes \mathcal{F}$ où \mathcal{F} désigne l'espace de Fock (bosonique) pour les phonons. Vu que les phonons décrivent de petits déplacements des particules du cristal, l'interaction phonons-polarons est alors linéaire et de nature dipolaire, et le coût énergétique pour créer un phonon de moment \mathbf{k} est considéré comme indépendant de \mathbf{k} (phonons optiques, avec relation de dispersion plate). Dans la limite d'un couplage fort entre polarons et phonons, les corrélations disparaissent au sens où un ansatz de la forme $\Psi \otimes \Phi$, avec $\Psi \in L^2(\mathbb{R}^{3N})$ et $\Phi \in \mathcal{F}$, donne une approximation correcte du fondamental du modèle. Le Φ optimal est alors explicitement donné par un état cohérent (voir par exemple [23]) et les phonons peuvent être éliminés du modèle, ce qui conduit à la fonctionnelle de Pekar. Une preuve rigoureuse de cette dérivation a été donnée d'abord par Donsker et Varadhan [16] puis grandement simplifiée par Lieb et Thomas [42]. Nous en resterons là pour notre évocation du modèle de Fröhlich et renvoyons le lecteur aux travaux [19, 20, 23] et leurs références pour une présentation plus complète et des résultats mathématiques.

L'existence et l'unicité d'un minimiseur pour la fonctionnelle (1.11) sont dues à Lieb. La précompacité des suites minimisantes (et donc l'existence) se déduit également de la méthode de concentration-compacité de Lions [43, 44].

Théorème 1.1 (Minimisation de la fonctionnelle de Pekar, $N = 1$, [35, 43, 44]).

On suppose que $\varepsilon_M > 1$

1. (**Existence et unicité**). La fonctionnelle (1.11) admet un unique minimiseur sous la contrainte de masse $\|\psi\|_{L^2} = 1$ qui satisfait

$$-\Delta \psi_{\varepsilon_M}^{\text{P}} - \psi_{\varepsilon_M}^{\text{P}} (1 - \varepsilon_M^{-1}) |\psi_{\varepsilon_M}^{\text{P}}|^2 \star |\cdot|^{-1} = \lambda \psi_{\varepsilon_M}^{\text{P}} \quad (1.13)$$

pour un certain $\lambda \in \mathbb{R}$.

2. (**Convergence des suites minimisantes**). Toutes les suite minimisantes (ψ_n) pour (1.11) sont précompactes dans $H^1(\mathbb{R}^3)$, à translation près: il existe une sous-suite $(n_k)_{k \in \mathbb{N}}$, une suite de translations $(\tau_k) \subset \mathbb{R}^3$ et un minimiseur $\psi_{\varepsilon_M}^P$ tels que

$$\psi_{n_k}(\cdot - \tau_k) \rightarrow \psi_{\varepsilon_M}^P$$

fortement dans $H^1(\mathbb{R}^3)$.

L'équation variationnelle (1.13) est parfois appelée équation de Schrödinger-Newton ou de Choquard. La présence du multiplicateur de Lagrange λ est bien sûr due à la contrainte de masse sous laquelle s'effectue la minimisation. On voit ici que le modèle de Pekar prédit correctement l'existence des états liés d'un polaron: le polaron est piégé dans une perturbation du cristal induite par sa propre densité de charge.

L'existence d'états liés de plusieurs polarons est une question beaucoup plus subtile: pour qu'elle soit possible, l'attraction effective due au terme de Pekar doit contrebalancer la répulsion Coulombienne entre les électrons, ce qui n'est possible que pour certaines valeurs des paramètres ε_M et N du modèle. Citons deux résultats, extraits respectivement de [20] et de [31]:

Théorème 1.2 (Non-existence de multi-polarons [20]).

Il existe $\beta > 1$ tel que $\mathcal{E}_{\varepsilon_M}^P$ n'a pas de minimiseur pour $\varepsilon_M < \beta$ et $N \geq 2$.

Théorème 1.3 (Existence de N -polarons [31]).

Pour tout $N \geq 2$, il existe $\beta(N)$ tel que $\mathcal{E}_{\varepsilon_M}^P$ a un minimiseur pour $\varepsilon_M > \beta(N)$.

On notera l'absence de dépendance en N du β donné par le Théorème 1.2, ce qui n'est certainement pas optimal. Comblent l'écart entre les deux précédents résultats constitue un problème ouvert intéressant qui implique l'étude d'inégalités de liaison (dans l'esprit du principe de concentration-compacité) quantifiées, au vu du résultat suivant:

Théorème 1.4 (Existence de multi-polarons et inégalités de liaison [31]).

On suppose que $\varepsilon_M > 1$. Les propositions suivantes sont équivalentes:

1. (**Inégalités de liaisons**). On a

$$E_{\varepsilon_M}^P(N) < E_{\varepsilon_M}^P(N - k) + E_{\varepsilon_M}^P(k) \text{ pour tout } k = 1 \dots N - 1. \quad (1.14)$$

2. (**Convergence des suites minimisantes**). Toutes les suites minimisantes pour $E_{\varepsilon_M}^P(N)$ sont précompactes dans $H^1(\mathbb{R}^{3N})$, à translation près. En particulier, il existe un minimiseur $\Psi_{\varepsilon_M}^P$ pour $E_{\varepsilon_M}^P(N)$.

Ceci est un résultat de type HVZ (Hunziker-Van Winter-Zhislin [30, 52, 53]), mais pour une fonctionnelle non-linéaire, ce qui est la difficulté majeure de sa preuve. Les inégalités de liaison 1.14 expriment le fait qu'il n'est pas favorable d'envoyer des particules à l'infini, ce qui empêche le cas de dichotomie dans le principe de concentration-compacité.

2 Modèles de cristaux quantiques

Cette section est consacrée à la description de la fonctionnelle d'énergie des électrons du cristal. Rappelons que les noyaux sont considérés comme fixes, leur distribution est donc une donnée du problème. Dans un premier temps nous expliquons le cadre général de la théorie de Hartree-Fock réduite, avant de présenter le modèle cristallin qui nous intéressera plus particulièrement, en deux étapes: le cristal parfait (périodique) et le cristal avec défaut. Dans les deux cas, la justification physique des modèles que nous introduisons est basée sur des arguments de limite

thermodynamique [40, 12, 13, 6] : on considère d’abord un modèle avec un nombre de particules N fini, puis on prend la limite $N \rightarrow \infty$ du modèle en fixant le nombre de particules par unité de volume. Les fonctionnelles que nous utiliserons sont celles obtenues à la limite, nous renvoyons à la littérature pour leur dérivation. Pour obtenir une fonctionnelle bien définie, il est nécessaire de simplifier l’équation de Schrödinger: l’existence de la limite thermodynamique est connue dans le cadre de l’équation de Schrödinger [39, 17, 28, 29], mais sans expression explicite.

Comme dans le reste de l’exposé nous nous en tiendrons à des propriétés statiques, voir [11, 10] pour le cas dynamique.

2.1 Théorie de Hartree-Fock réduite

La description du cristal que nous utilisons dans notre modèle de polaron est de type Hartree-Fock réduite: l’état des électrons du système est décrit par une matrice densité, c’est à dire un opérateur auto-adjoint à trace sur $L^2(\mathbb{R}^3)$. Ceci est une description plus complète que celle basée uniquement sur une densité électronique comme dans la section précédente, mais il y a cependant une perte d’information, correspondant à deux hypothèses de modélisations indiquées plus bas.

On imagine un système à N électrons décrit par une fonction d’onde $\Psi \in L^2(\mathbb{R}^{3N})$ satisfaisant le principe de Pauli (1.2). Puisqu’on veut décrire un système infini il faudrait pouvoir prendre $N = \infty$, ce qui n’a pas de sens mathématiquement à ce niveau puisque l’espace lui-même dépend de N . Il se trouve cependant que l’énergie d’un système quantique à N -corps avec interactions de paire ne dépend que de deux opérateurs liés à la fonction d’onde Ψ : les matrices densité à un et deux corps définies par leurs noyaux

$$\begin{aligned}\gamma_1(x; y) &:= N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} \overline{\Psi(x, x_2, \dots, x_N)} \Psi(y, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N \\ \gamma_2(x, x'; y, y') &:= N(N-1) \int_{\mathbb{R}^{3(N-2)}} \overline{\Psi(x, x', x_3, \dots, x_N)} \Psi(y, y', x_3, \dots, x_N) dx_3 \dots dx_N.\end{aligned}\quad (2.1)$$

Les matrices densités γ_1 et γ_2 sont des opérateurs à trace agissant respectivement sur $L^2(\mathbb{R}^3)$ et $L^2(\mathbb{R}^3)^{\otimes 2} \simeq L^2(\mathbb{R}^6)$. Ces espaces ne dépendent plus de N , la dépendance en le nombre de particules N étant simplement encodée dans les traces

$$\text{Tr}(\gamma_1) = N, \quad \text{Tr}(\gamma_2) = N(N-1),$$

que l’on peut facilement normaliser. Ces objets, contrairement à la fonction d’onde, sont donc bien adaptés pour étudier la limite $N \rightarrow \infty$. On a, par exemple dans le cas du Hamiltonien (1.1), la formule

$$\langle \Psi, H_N \Psi \rangle = \text{Tr}_{L^2(\mathbb{R}^3)} \left(-\frac{1}{2} \Delta \gamma_1 \right) + \frac{1}{2} \text{Tr}_{L^2(\mathbb{R}^6)} \left(\frac{1}{|x-y|} \gamma_2 \right) \quad (2.2)$$

pour l’énergie d’une fonction d’onde $\Psi \in L^2(\mathbb{R}^{3N})$ en fonction des matrices densité, qui permet de formuler le problème uniquement en termes de γ_1 et γ_2 .

Notre description des électrons du cristal (désignés sous le vocable évocateur de “mer de Fermi”) est basée sur deux hypothèses supplémentaires:

- (H5) *Les électrons du cristal ont les corrélations minimales permises par le principe de Pauli.*
- (H6) *L’énergie dite d’échange des électrons du cristal est négligeable.*

Des particules complètement décorréllées auraient une fonction d’onde

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \psi(x_1) \dots \psi(x_N)$$

avec $\psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$, ce qui revient à dire que toutes les particules sont dans l’état quantique ψ . Une telle fonction d’onde n’est pas antisymétrique et donc incompatible avec le principe de Pauli (1.2)

qui interdit à deux électrons d'occuper simultanément le même état. La fonction d'onde la plus simple et la moins corrélée que l'on puisse imaginer satisfaisant (1.2) est un déterminant de Slater

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \det(\psi_i(x_j)) \quad (2.3)$$

où les orbitales $\psi_1, \dots, \psi_N \in L^2(\mathbb{R}^3)$ décrivent l'état des N électrons. L'hypothèse 5 correspond à supposer que les électrons peuvent être décrits par un déterminant de Slater. Dans le langage des matrices densité, plus adapté à la limite thermodynamique $N \rightarrow \infty$, ceci revient à demander que la matrice densité à deux corps soit entièrement déterminée par la matrice à un corps:

$$\gamma_2 = \gamma_1^{\otimes 2} (\mathbb{1}_2 - \text{Ex}) \quad (2.4)$$

avec $\mathbb{1}_2$ l'identité sur $L^2(\mathbb{R}^3)^{\otimes 2}$ et Ex l'opérateur d'échange défini par son action sur les produits tensoriels purs

$$\text{Ex}(u \otimes v) = v \otimes u, \quad \forall u, v \in L^2(\mathbb{R}^3). \quad (2.5)$$

L'énergie d'un déterminant de Slater (2.3) s'exprime donc par la formule (2.2) uniquement en fonction de sa matrice densité à un corps, un opérateur à trace positif et auto-adjoint sur $L^2(\mathbb{R}^3)$ qui peut s'écrire

$$\gamma = \sum_{i=1}^N |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (2.6)$$

où $|\psi_i\rangle \langle \psi_i|$ désigne le projecteur orthogonal sur l'espace vectoriel engendré par ψ_i . Dans ce langage, le principe de Pauli (1.2) se traduit par la contrainte

$$0 \leq \gamma \leq \mathbb{1} \quad (2.7)$$

au sens des opérateurs, où on a noté $\mathbb{1}$ l'opérateur identité sur $L^2(\mathbb{R}^3)$. Notons que nous minimiserons une fonctionnelle de γ sur tout l'espace des opérateurs auto-adjoints à trace satisfaisant (2.7). Il n'est pas évident a priori que l'énergie minimum dans cette classe soit donnée par un déterminant de Slater, i.e. par un γ de forme (2.6). C'est cependant vrai [37], ce qui garantit qu'il n'y a pas de perte d'information lorsque nous considérons des matrices densité générales.

L'hypothèse 6 postule que le terme d'énergie dû à l'opérateur d'échange dans (2.4) est négligeable, ce qui revient à supposer que la matrice à deux corps (en fonction de laquelle s'exprime l'énergie d'interaction) est approximativement donnée en fonction de γ par

$$\gamma_2 = \gamma^{\otimes 2},$$

l'énergie de γ étant obtenue en insérant ce postulat dans la formule (2.2). Dans ce cadre, le fait que nous considérons un système de fermions n'apparaît plus que dans la contrainte (2.7), et nous avons l'immense avantage que l'énergie des électrons est une fonction convexe de la matrice densité. Dans notre vocabulaire (introduit dans [51]), la théorie obtenue après cette simplification sera dite de Hartree-Fock réduite. On l'appelle souvent théorie de Hartree dans la littérature physique, ce qui est légèrement impropre puisque la théorie de Hartree correspond stricto sensu à considérer la même fonctionnelle d'énergie mais sans la contrainte cruciale (2.7), auquel cas c'est un modèle valable pour des bosons mais pas pour des fermions.

Les hypothèses 5 et 6 sont parfaitement raisonnables d'un point de vue physique: il est connu que pour un grand système fermionique, la limite $N \rightarrow \infty$ peut-être calculée au premier ordre dans une théorie Hartree-Fock réduite (voir les travaux [41, 36, 3, 5] et leurs références). En fait, on peut même dans certains cas la calculer en utilisant des théories encore plus simples (de type Thomas-Fermi), et on pourrait donc imaginer utiliser un modèle de ce type pour décrire les électrons du cristal. Remarquons cependant que ce modèle aurait des défauts importants [8], ce qui constitue une motivation pour ne pas aller trop loin dans la simplification et en rester à un

modèle de type Hartree-Fock. Nous négligerons le terme d'échange pour obtenir une théorie de Hartree-Fock réduite, ceci car à cause de son manque de convexité il n'est pas clair du tout (et en tout état de cause, non prouvé à ce jour) que la fonctionnelle de Hartree-Fock complète se comporte convenablement dans la limite $N \rightarrow \infty$.

2.2 Modèle rHF pour le cristal parfait

Nous entrons maintenant plus dans les détails en décrivant le cadre mathématique approprié au cas d'un cristal parfait, avec un réseau cristallin régulier.

Etant donnée une densité de charge périodique μ_{per}^0 pour les noyaux, il s'agit de donner un sens à l'énergie

$$\mathcal{E}_{\mu_{\text{per}}^0}^{\text{rHF}}[\gamma] = \text{Tr} \left(-\frac{1}{2} \Delta \gamma \right) - \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\rho_\gamma(x) \mu_{\text{per}}^0(y)}{|x-y|} dx dy + \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\rho_\gamma(x) \rho_\gamma(y)}{|x-y|} dx dy, \quad (2.8)$$

où γ est une matrice densité à un corps, ρ_γ est la densité de charge correspondante, donnée formellement par $\rho_\gamma(x) = \gamma(x, x)$ et plus rigoureusement par

$$\rho_\gamma(x) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(x)|^2 \quad (2.9)$$

si γ est de la forme (2.6). Par rapport à (2.2) nous avons inclut l'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons (deuxième terme) et nous avons exprimé l'interaction électrons-électrons en utilisant la densité de charge (diagonale de la matrice densité). Notons l'absence d'un terme d'échange qui serait de la forme

$$- \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\gamma(x, y)|^2}{|x-y|} dx dy,$$

et rendrait la fonctionnelle non convexe.

Pour un système \mathcal{L} -périodique, l'espace variationnel approprié est celui des matrices commutant avec les translations du réseau (qui correspondent à des fonctions d'onde invariantes par les translations du réseau):

$$\mathcal{P}_{\text{per}} := \{ \gamma \in \mathcal{B}(L^2(\mathbb{R}^3)) \mid \gamma = \gamma^*, 0 \leq \gamma \leq 1, \gamma \tau_k = \tau_k \gamma \forall k \in \mathcal{L} \}. \quad (2.10)$$

Ici et dans la suite nous notons $\mathcal{B}(\mathfrak{H})$ l'espace des opérateurs bornés sur un espace de Hilbert \mathfrak{H} . Comme noté précédemment, les matrices densité admissibles sont autoadjointes et satisfont (2.7).

La bonne façon de donner un sens rigoureux à l'énergie par unité de volume correspondant à (2.8) est de prendre avantage de l'invariance par translation du problème en utilisant une décomposition en ondes de Bloch [48] des opérateurs $\gamma \in \mathcal{P}_{\text{per}}$ admissibles. En notant $\Gamma^* = 2\pi\Gamma$ la zone de Brillouin du réseau, tout opérateur de \mathcal{P}_{per} admet une décomposition sous la forme

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\Gamma^*} \gamma_\xi d\xi, \quad \gamma_\xi \in \mathcal{B}(L_\xi^2(\Gamma)) \\ L_\xi^2(\Gamma) &= \{ u \in L_{\text{loc}}^2(\mathbb{R}^3), \tau_k u = e^{-ik \cdot \xi} u \forall k \in \mathcal{L} \} \end{aligned} \quad (2.11)$$

au sens où toute fonction de $L^2(\mathbb{R}^3)$ s'écrit

$$u = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\Gamma^*} u_\xi d\xi, \quad u_\xi \in L_\xi^2(\Gamma)$$

et $\gamma \in \mathcal{P}_{\text{per}}$ agit comme

$$\gamma u = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\Gamma^*} \gamma_\xi u_\xi d\xi.$$

Cette représentation correspond à la décomposition en fibrés $L^2(\mathbb{R}^3) = \int_{\Gamma^*}^{\oplus} L_{\xi}^2(\Gamma)$.

Le sens précis à donner à (2.8) est alors

$$\mathcal{E}_{\mu_{\text{per}}^0}^{\text{rHF}}[\gamma] = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\Gamma^*} \text{Tr} \left(-\frac{1}{2} \Delta_{\xi} \gamma_{\xi} \right) d\xi + D_G(\mu_{\text{per}}^0 - \rho_{\gamma}, \mu_{\text{per}}^0 - \rho_{\gamma}) \quad (2.12)$$

où ρ_{γ} se définit (formellement, voir-ci dessus) comme

$$\rho_{\gamma}(x) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\Gamma^*} \gamma_{\xi}(x, x) d\xi$$

et $D_G(., .)$ est l'interaction Coulombienne entre densités de charge périodiques:

$$D_G(f, g) = \iint_{\Gamma \times \Gamma} f(x) G(x, y) g(y) dx dy \quad (2.13)$$

avec G la fonction de Green définie par

$$\begin{cases} -\Delta G = 4\pi (\sum_{k \in \mathcal{L}} \delta_k - 1) \text{ in } \mathbb{R}^3 \\ G \mathcal{L} - \text{périodique, } \min_{\mathbb{R}^3} G = 0. \end{cases}$$

Remarquons que l'énergie (2.12) inclut le terme constant $D(\mu_{\text{per}}^0, \mu_{\text{per}}^0)$.

L'état fondamental du cristal parfait périodique est défini par le problème de minimisation

$$E_{\mu_{\text{per}}^0}^{\text{rHF}} = \inf \left\{ \mathcal{E}_{\mu_{\text{per}}^0}^{\text{rHF}}[\gamma], \gamma \in \mathcal{P}_{\text{per}}, \int_{\Gamma} \rho_{\gamma} = Z \right\} \quad (2.14)$$

où nous notons

$$Z = \int_{\Gamma} \mu_{\text{per}}^0$$

et la minimisation s'effectue donc sous une contrainte de neutralité locale de la même forme que (1.5). Le choix pour l'espace variationnel à considérer pour définir les termes de (2.12) est évident, il faut notamment que γ_{ξ} et $|\nabla|\gamma_{\xi}|\nabla|$ soient des opérateurs à trace pour tout ξ , ce qui garantit l'existence d'une densité de charge associée et permet de donner un sens à tous les termes de la fonctionnelle.

L'existence d'un minimiseur est établie dans [13], son unicité dans [6]. La justification du modèle par un argument de limite thermodynamique est également présentée dans [13]. Il sera crucial pour la suite de savoir que l'unique minimiseur γ_{per}^0 satisfait l'équation d'Euler-Lagrange (voir [6])

$$\begin{cases} \gamma_{\text{per}}^0 = \mathbb{1}_{(-\infty, \varepsilon_{\text{F}})}(H_{\text{per}}^0) \\ H_{\text{per}}^0 = -\frac{1}{2} \Delta + V_{\text{per}}^0 \\ V_{\text{per}}^0 = (\mu_{\text{per}}^0 - \rho_{\text{per}}^0) \star |\cdot|^{-1} \end{cases} \quad (2.15)$$

avec $\rho_{\text{per}}^0(x) = \gamma_{\text{per}}^0(x, x)$ la densité associée et ε_{F} le multiplicateur de Lagrange, appelé niveau de Fermi dans ce contexte. Ici $\mathbb{1}_{(-\infty, \varepsilon_{\text{F}})}(H_{\text{per}}^0)$ désigne le projecteur spectral jusqu'au niveau ε_{F} associé à H_{per}^0 , que l'on définit aisément [48] en diagonalisant chaque composante de Bloch $(H_{\text{per}}^0)_{\xi}$ de H_{per}^0 qui est un opérateur de Schrödinger périodique. L'interprétation de (2.15) est fort naturelle: à cause du principe de Pauli, des électrons libres (sans interaction), remplissent les niveaux d'énergie successifs de leur Hamiltonien. Ici les interactions sont prises en compte donc les électrons du cristal parfait remplissent les niveaux d'énergie d'un Hamiltonien auto-consistant (dit de champ moyen) H_{per}^0 qui est le Hamiltonien effectif ressenti par chaque électron. Le niveau de remplissage est déterminé par le niveau de Fermi ε_{F} pour assurer la neutralité locale du cristal.

2.3 Modèle rHF pour le cristal avec défaut

Nous décrivons maintenant le modèle pour cristal avec défaut introduit dans [6, 7]. L'idée principale est de définir l'énergie du cristal en présence d'un défaut de charge local $\nu \in L^1(\mathbb{R}^3)$ par référence au cristal parfait. On obtient ainsi la différence d'énergie avec la mer de Fermi périodique causé par la présence du défaut ν , une méthodologie inspirée des travaux [14, 15, 24, 25, 26] où l'énergie de particules relativistes en présence d'une mer de Dirac d'électrons virtuels est rigoureusement définie, voir [27, 32] pour une description synthétique. Dans le cadre des cristaux le défaut de charge peut modéliser par exemple une impureté, un noyau manquant ou en excès dans le réseau ou un réarrangement local du réseau. Pour la description des polarons, ν représentera la densité de charge des électrons ajoutés au cristal.

On écrira l'état γ du cristal en présence du défaut comme une perturbation du cristal parfait:

$$\gamma = \gamma_{\text{per}}^0 + Q$$

et on exprimera l'énergie en fonction de Q en faisant le calcul formel

$$\mathcal{E}_{\mu_{\text{per}}^0 + \nu}^{\text{rHF}}[\gamma] - \mathcal{E}_{\mu_{\text{per}}^0 + \nu}^{\text{rHF}}[\gamma_{\text{per}}^0] = \text{Tr}(H_{\text{per}}^0 Q) + D(\nu, \rho_Q) + \frac{1}{2}D(\rho_Q, \rho_Q) \quad (2.16)$$

avec

$$D(\nu, \mu) = \int_{\mathbb{R}^3} \nu (\mu \star |\cdot|^{-1}) \quad (2.17)$$

l'interaction Coulombienne et ρ_Q la densité de charge associée à Q , dans l'esprit de (2.9). Bien que les deux termes au membre du gauche soient infinis, on peut donner un sens rigoureux au membre de droite, et démontrer que c'est bien cette quantité qui apparaît à la limite thermodynamique si on part d'un modèle avec un nombre fini de particules pour lequel le membre de gauche fait sens et peut se calculer. Il s'agit en fait de calculer le deuxième ordre dans la limite thermodynamique en présence d'un défaut localisé, le premier étant donné (par unité de volume) par la fonctionnelle périodique décrite à la section précédente.

Ici nous présentons le cadre fonctionnel adapté à la définition et l'étude de (2.16), renvoyant à [6, 9] pour les détails et l'étude de la limite thermodynamique correspondante. Le point le plus important est sans aucun doute la nécessité de revoir le sens du symbole Tr dans (2.8). Il convient en fait de généraliser la notion de trace, car la perturbation Q n'est pas a priori un opérateur à trace (a posteriori non plus d'ailleurs, voir plus bas). Suivant une idée développée dans [2, 24, 25], on décompose Q sous la forme

$$\begin{aligned} Q &= \gamma_{\text{per}}^0 Q \gamma_{\text{per}}^0 + (1 - \gamma_{\text{per}}^0) Q (1 - \gamma_{\text{per}}^0) + \gamma_{\text{per}}^0 Q (1 - \gamma_{\text{per}}^0) + (1 - \gamma_{\text{per}}^0) Q \gamma_{\text{per}}^0 \\ &= Q^{--} + Q^{++} + Q^{-+} + Q^{+-} \end{aligned} \quad (2.18)$$

et on considérera des opérateurs pour lesquels les composantes diagonales Q^{--} et Q^{++} sont séparément à trace. On peut alors définir la trace généralisée

$$\text{Tr}_0(Q) := \text{Tr}(Q^{--}) + \text{Tr}(Q^{++}). \quad (2.19)$$

Puisque, d'après (2.15), γ_{per}^0 est un projecteur orthogonal, il est évident que Tr et Tr_0 coïncident pour des opérateurs à trace. Cependant un opérateur peut avoir une trace généralisée sans avoir de trace au sens usuel: on a fixé une décomposition de l'espace de Hilbert ambiant et calculé la trace dans une base associée à cette décomposition, ce qui ne garantit en rien que la trace puisse se calculer avec une autre décomposition et donner le même résultat.

Il est aussi important de noter que le principe de Pauli implique la contrainte $0 \leq \gamma \leq 1$, i.e.

$$-\gamma_{\text{per}}^0 \leq Q \leq 1 - \gamma_{\text{per}}^0 \quad (2.20)$$

au sens des opérateurs, et que ceci est en fait équivalent à la contrainte

$$Q^{++} - Q^{--} \geq Q^2. \quad (2.21)$$

Avec ces éléments en main, le sens naturel à donner au terme d'énergie cinétique de (2.16) est

$$\mathrm{Tr}_0(H_{\mathrm{per}}^0 Q) := \mathrm{Tr} H_{\mathrm{per}}^0 Q^{++} + \mathrm{Tr} H_{\mathrm{per}}^0 Q^{--} = \mathrm{Tr} |H_{\mathrm{per}}^0 - \varepsilon_{\mathrm{F}}| (Q^{++} - Q^{--}) + \varepsilon_{\mathrm{F}} \mathrm{Tr}_0 Q.$$

On a alors la propriété de coercivité

$$\mathrm{Tr}_0(H_{\mathrm{per}}^0 - \varepsilon_{\mathrm{F}}) Q \geq \mathrm{Tr} |H_{\mathrm{per}}^0 - \varepsilon_{\mathrm{F}}| Q^2 \quad (2.22)$$

qui permet de définir un espace variationnel naturel et de déduire de bonnes propriétés, telle que l'existence d'une densité de charge pour les Q admissibles. Sans plus de détail (voir [6]), donnons l'expression

$$\mathcal{F}_{\mathrm{cryst}}[\nu, Q] = \mathrm{Tr}_0((H_{\mathrm{per}}^0 - \varepsilon_{\mathrm{F}}) Q) + D(\nu, \rho_Q) + \frac{1}{2} D(\rho_Q, \rho_Q) \quad (2.23)$$

pour l'énergie du cristal en présence du défaut ν . On a utilisé le niveau de Fermi ε_{F} du cristal parfait comme potentiel chimique pour fixer une référence d'énergie et donner un sens au terme d'énergie cinétique. Pour que la notion de cristal perturbé fasse sens il faut faire l'hypothèse

(H7) *Le cristal hôte est un isolant. L'opérateur de Schrödinger périodique H_{per}^0 défini par (2.15) a un trou spectral entre sa Z -ième et $(Z+1)$ -ième bande, et ε_{F} est dans ce gap.*

On peut alors définir le changement d'énergie minimal en présence du défaut ν comme

$$-\gamma_{\mathrm{per}}^0 \inf_{\leq Q \leq 1 - \gamma_{\mathrm{per}}^0} \left\{ \mathrm{Tr}_0((H_{\mathrm{per}}^0 - \varepsilon_{\mathrm{F}}) Q) + D(\nu, \rho_Q) + \frac{1}{2} D(\rho_Q, \rho_Q) \right\}. \quad (2.24)$$

Au vu de la propriété de coercivité (2.22), l'espace variationnel adapté à la minimisation est²

$$\mathcal{Q} = \{ |\nabla| Q \in \mathfrak{S}^2, Q = Q^*, |\nabla| Q^{++} |\nabla| \in \mathfrak{S}^1, |\nabla| Q^{--} |\nabla| \in \mathfrak{S}^1 \} \quad (2.25)$$

où les classes de Schatten sont données par

$$\mathfrak{S}^p(L^2(\mathbb{R}^3)) := \left\{ Q \in \mathcal{B}(L^2(\mathbb{R}^3)), \mathrm{Tr}(|Q|^p)^{1/p} < +\infty \right\}.$$

En particulier, \mathfrak{S}^1 est l'espace des opérateurs à trace et \mathfrak{S}^2 l'espace des opérateurs Hilbert-Schmidt. Bien sûr il faut aussi donner un sens à la densité ρ_Q dans (2.23), ce qui se fait par dualité: pour tout $Q \in \mathcal{Q}$, il existe $\rho_Q \in L^2(\mathbb{R}^3)$ tel que

$$\mathrm{Tr}_0(QV) = \int_{\mathbb{R}^3} \rho_Q V$$

pour tout V assez régulier, et on a $D(\rho_Q, \rho_Q) < \infty$.

L'existence d'un minimiseur pour (2.23) dans la classe (2.25) est établie dans [6] et certaines de ses propriétés importantes sont fournies dans [9]. En particulier il est établi que le cadre fonctionnel plutôt complexe évoqué ci-dessus ne peut pas se simplifier: un minimiseur n'est en général (c'est-à-dire à part éventuellement pour le réseau cubique $\mathcal{L} = \mathbb{Z}^3$) pas un opérateur à trace. Ceci est une propriété physique fondamentale due à la nature des interactions Coulombiennes: la réponse du cristal à un défaut de charge comporte des oscillations à longue portée, ce qui se traduit par le fait que la densité de charge ρ_Q de la perturbation du cristal n'est pas dans $L^1(\mathbb{R}^3)$. Il est donc a posteriori logique que la définition du modèle soit assez délicate.

²Le lecteur doit avoir en tête la correspondance $|H_{\mathrm{per}}^0 - \varepsilon_{\mathrm{F}}| \simeq -\Delta = |\nabla|^2$.

3 Un nouveau modèle pour le (petit) polaron

Nous pouvons maintenant définir proprement le modèle que nous avons étudié [33, 34]. Dans l'esprit de la présentation générale donnée auparavant l'énergie d'un seul polaron est donnée par

$$\mathcal{E}[\psi] = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \psi(x)|^2 dx + \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{per}}^0(x) |\psi(x)|^2 dx + F_{\text{crys}}[|\psi|^2] \quad (3.1)$$

avec ψ la fonction d'onde du polaron, et l'énergie de N polarons en interaction par

$$\begin{aligned} \mathcal{E}[\Psi] = \int_{\mathbb{R}^{3N}} & \left(\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N |\nabla_{x_j} \Psi(x_1, \dots, x_N)|^2 + \sum_{1 \leq k < \ell \leq N} \frac{|\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2}{|x_k - x_\ell|} \right) dx_1 \cdots dx_N \\ & + \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{per}}^0 \rho_\Psi + F_{\text{crys}}[\rho_\Psi] \end{aligned} \quad (3.2)$$

où $\Psi \in L^2(\mathbb{R}^{3N})$ est la fonction d'onde du système de N polarons, auquel on associe une densité de charge ρ_Ψ par la formule (1.10).

Le potentiel V_{per}^0 est celui généré par le cristal au repos (2.15) et la fonctionnelle F_{crys} est définie à partir du modèle pour le cristal avec défaut de charge de la section précédente:

$$F_{\text{crys}}[\nu] = \inf_{-\gamma_{\text{per}}^0 \leq Q \leq 1 - \gamma_{\text{per}}^0} \left\{ \text{Tr}_0 \left((H_{\text{per}}^0 - \varepsilon_{\text{F}}) Q \right) + D(\nu, \rho_Q) + \frac{1}{2} D(\rho_Q, \rho_Q) \right\}. \quad (3.3)$$

Faisons quelques commentaires avant de commencer l'étude mathématique:

- Ce modèle peut être mis sous la forme générale décrite à la Section 1.1 en utilisant une formulation de type fonctionnelle de densité [38]: avec $\delta\rho = \rho_Q$, on définit l'énergie pour créer la perturbation $\delta\rho$ dans le cristal par

$$\mathcal{F}'_{\text{crys}}[\delta\rho] = \inf_{\substack{-\gamma_{\text{per}}^0 \leq Q \leq 1 - \gamma_{\text{per}}^0 \\ \rho_Q = \delta\rho}} \left(\text{Tr}_0 \left((H_{\text{per}}^0 - \varepsilon_{\text{F}}) Q \right) + \frac{1}{2} D(\rho_Q, \rho_Q) \right),$$

et $F_{\text{crys}}[\nu]$ peut aussi s'exprimer

$$F_{\text{crys}}[\nu] = \inf_{\delta\rho \geq -\rho_{\text{per}}^0} \left(D(\nu, \delta\rho) + \mathcal{F}'_{\text{crys}}[\delta\rho] \right).$$

Cette formulation n'est pas vraiment utile pour la suite, et ne devrait pas faire oublier le fait que notre modèle de cristal inclut l'effet du principe de Pauli (sous la forme de la contrainte imposée à Q dans la minimisation), contrairement aux fonctionnelles plus simples évoquées auparavant.

- La nouveauté principale de ce modèle est qu'il est approprié pour la description d'un petit polaron, c'est-à-dire que nous n'avons fait aucune hypothèse sur la taille relative du polaron et de la cellule unité du réseau cristallin. Les modèles les plus utilisés dans la littérature, i.e. ceux de Pekar et de Fröhlich sont tous deux limités au grand polaron: ils ne prennent pas en compte la structure détaillée du cristal et ils postulent donc que la fonction d'onde ψ est étalée sur une échelle de longueur très grande devant la longueur caractéristique du cristal.
- Le prix à payer pour cet avantage est le caractère hautement non linéaire de la fonctionnelle que nous avons introduite, qui pose des difficultés mathématiques considérables pour obtenir l'existence d'états liés, comme expliqué plus bas.

- Ce modèle néglige les corrélations polarons-cristal, il est donc de nature assez différente du modèle de Fröhlich évoqué auparavant. C'est en revanche une généralisation naturelle du modèle de Pekar, et nous verrons à la Section 4 qu'il permet une dérivation rigoureuse des fonctionnelles (1.11) et (1.12).

La suite de cette section est consacrée à l'existence d'états liés. Nous résumons le travail [34] où l'équivalent des théorèmes 1.1 et 1.4 pour les fonctionnelles (3.1) et (3.2) est démontré.

3.1 Existence d'états liés

L'état fondamental d'un système de petits polarons est défini par la minimisation des fonctionnelles (3.1) et (3.2):

$$E(1) := \inf \left\{ \mathcal{E}[\psi], \psi \in H^1(\mathbb{R}^3), \int_{\mathbb{R}^3} |\psi|^2 = 1 \right\} \quad (3.4)$$

$$E(N) := \inf \left\{ \mathcal{E}[\Psi], \Psi \in H^1(\mathbb{R}^{3N}), \Psi \text{ satisfait (1.2)}, \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\Psi|^2 = 1 \right\}. \quad (3.5)$$

Dans le cas d'un seul polaron nous avons le résultat suivant:

Théorème 3.1 (Existence de petits polarons [34]).

Pour $N = 1$, on a

$$E(1) < E_{\text{per}} := \inf \sigma \left(-\frac{1}{2m} \Delta + V_{\text{per}}^0 \right). \quad (3.6)$$

Toutes les suites minimisantes pour $E(1)$ convergent fortement dans $H^1(\mathbb{R}^3)$ vers un minimiseur, à extraction et translation près.

En d'autres termes, l'existence d'états liés pour un polaron est garantie par le modèle (3.1). L'inégalité (3.6) exprime le fait que l'énergie d'un petit polaron est toujours plus petite que l'énergie d'un électron libre dans le potentiel V_{per}^0 , i.e. qu'il est plus favorable d'avoir un état lié qu'un état diffusif. Notons que que la nécessité d'une translation pour rendre les suites minimisantes pré-compactes est naturelle vu que le modèle est invariant par toutes les translations du réseau cristallin.

Le cas de $N \geq 2$ polarons est plus subtil: vu le Théorème 1.2 pour la fonctionnelle de Pekar, on ne peut s'attendre à avoir un état lié quelle que soit la valeur de N . L'existence d'un minimiseur est par contre garantie si certaines inégalités de liaison sont vérifiées:

Théorème 3.2 (Théorème HVZ pour le petit N -polaron [34]).

Pour $N \geq 2$, les propositions suivantes sont équivalentes:

1. On a

$$E(N) < E(N - k) + E(k) \text{ pour tout } k = 1, \dots, N - 1. \quad (3.7)$$

2. Toutes les suites minimisantes pour $E(N)$ convergent fortement dans $H^1(\mathbb{R}^{3N})$ vers un minimiseur, à extraction et translation près.

Ceci est la généralisation naturelle du théorème HVZ [30, 52, 53] dans le cas des polarons. Les inégalités (3.7) expriment le fait qu'il n'est pas favorable de séparer le N -polaron en un k -polaron et un $(N - k)$ -polaron, ce pour toute valeur de $0 < k < N$. Dans le langage de la concentration-compacité [43, 44], il s'agit d'éviter le défaut de compacité dû à la dichotomie des suites minimisantes. L'évanescence est empêchée par l'inégalité (3.6). Bien sûr, l'inégalité large correspondant à (3.7) est toujours vraie: puisqu'on regarde un système dans tout l'espace, on peut toujours construire un état test avec k polarons sur la Lune et $N - k$ polarons sur Terre, et ces deux système n'interagiront pratiquement pas, ce qui implique que l'énergie de l'état test est donnée

par le membre de droite de (3.7). On peut toutefois imaginer qu'il y ait existence de minimiseurs dans certains cas limites sans que (3.7) soit valable. Seules certaines suites minimisantes seront précompactes dans ce cas, voir par exemple [18] où un cas de ce genre est étudié dans le cadre de la théorie de Pekar.

Le Théorème 3.1 se prouve dans un cadre de concentration compacité classique, à la Lions. La preuve du Théorème 3.2 est plus subtile: il s'agit de traiter un problème à N corps non linéaire. Une théorie générale a été développée par Mathieu Lewin [31] pour gérer ce genre de problème, le cadre proposé couvrant à la fois le cas du Théorème 1.4 et (à des adaptations mineures près) celui du Théorème 3.2. Il s'agit de combiner les méthodes dites "géométriques" inventées pour le problème à N corps dans les années 80 (voir par exemple [49, 50]) avec l'approche par concentration compacité. La difficulté principale vient du fait que les problèmes de minimisation définissant les termes de (3.7) sont posés dans des espaces de Hilbert différents, correspondant à des nombres de particules différents. La méthode géométrique met tous ces problèmes sous le même toit en utilisant l'espace de Fock tronqué $\mathbb{C} \oplus L^2(\mathbb{R}^3) \oplus L^2(\mathbb{R}^6) \oplus \dots \oplus L^2(\mathbb{R}^{3N})$. Une notion de convergence dans cet espace est introduite, adaptée aux théorèmes de type HVZ. En particulier, une suite de fonctions $\Psi_n \in L^2(\mathbb{R}^{3N})$, vue comme un élément de l'espace de Fock tronqué, pourra converger vers une fonction $\Psi \in L^2(\mathbb{R}^{3M})$ avec $M < N$. Un exemple important, typique des difficultés que l'on rencontre dans ce contexte, est donné par une suite $\Psi_n \in L^2(\mathbb{R}^6)$ avec

$$\Psi_n(x, y) = (\psi \otimes \phi_n)(x, y) = \psi(x)\phi_n(y)$$

où $\phi_n \rightharpoonup 0$ dans $L^2(\mathbb{R}^3)$. Au sens de la convergence faible usuelle de $L^2(\mathbb{R}^6)$ on a $\Psi \rightharpoonup 0$, mais au sens de la convergence géométrique définie dans [31] on a $\Psi_n \rightharpoonup_g \psi$, ce qui permet de capturer des informations plus précises sur le comportement de la suite: ici on voit que le défaut de compacité n'est due qu'à une des deux variables.

Un autre outil généralisé dans [31] est la localisation d'une fonction dans une boule, outil typique de la méthode de concentration compacité. La généralisation naturelle de ce concept dans le cadre des preuves de théorèmes de type HVZ nécessite d'utiliser l'espace de Fock: la localisation naturelle d'une fonction d'onde $\Psi \in L^2(\mathbb{R}^{3N})$, c'est-à-dire l'état quantique construit en localisant les matrices de densité associées à Ψ est en général un état mixte sur l'espace de Fock tronqué.

Nous renvoyons à [31] pour plus de détails sur les méthodes géométriques (le théorème général que nous utilisons est le Théorème 25 de cet article) et mentionnons dans la suite seulement les problèmes spécifiquement liés à nos fonctionnelles d'énergie pour le polaron.

La propriété cruciale dont on a besoin pour implémenter une approche de type concentration-compacité est celle de "découplage à l'infini": étant données deux densités de charge bien localisées, et très éloignées l'une de l'autre, l'énergie de la somme des deux densités doit être quasiment égale à la somme des énergies des deux densités prises séparément. C'est cette propriété qui permet le lien entre compacité des suites minimisantes et inégalités de liaison. Elle est assez évidente dans le cas de l'interaction Coulombienne utilisée pour définir la fonctionnelle de Pekar, mais hautement non triviale pour l'interaction via le cristal (3.3). Le résultat technique principal de [34], qui permet de conclure la preuve des théorèmes précédents est

Proposition 3.1 (Découplage à l'infini [34]).

Soit (ρ_n) une suite d'énergie électrostatique (2.17) bornée:

$$D(\rho_n, \rho_n) \leq C$$

indépendamment de n . On suppose que $\rho_n \rightharpoonup \rho$ faiblement au sens où

$$D(\rho_n, \nu) \rightarrow D(\rho, \nu),$$

pour tout ν tel que $D(\nu, \nu) < \infty$. Alors

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(F_{\text{crys}}[\rho_n] - F_{\text{crys}}[\rho] - F_{\text{crys}}[\rho_n - \rho] \right) = 0. \quad (3.8)$$

Dans cet énoncé, il faut imaginer ρ_n comme constitué de deux morceaux de charge, ρ et $\rho_n - \rho$, dont les “supports” sont infiniment éloignés dans la limite $n \rightarrow \infty$, ce qui est matérialisé par la convergence $\rho_n - \rho \rightarrow 0$. Le résultat dit alors que l’énergie totale de ρ_n est presque la somme des énergies des deux morceaux de masse. La difficulté pour prouver la Proposition 3.1 est la présence d’oscillations à longue portée dans la réponse de la mer de Fermi à un défaut de charge, même local. A cause de celles-ci il n’est pas évident a priori que la réponse Q_n à un défaut de charge ρ_n comme dans l’énoncé ci-dessus se décompose lui-même en deux morceaux avec des propriétés similaires, l’un localisé autour de ρ , l’autre suivant $\rho_n - \rho$. Mathématiquement, le problème est que ρ_{Q_n} n’est pas dans $L^1(\mathbb{R}^3)$, ce qui empêche d’utiliser des estimations naïves pour estimer son énergie Coulomb. Il se trouve que des estimations plus faibles peuvent être implémentées, ce qui permet de conclure la preuve.

Pour montrer que la matrice de densité Q_n associée à ρ_n par la minimisation (3.3) se décompose bien en deux morceaux, on utilise des opérateurs de localisation adaptés à la décomposition (2.18). Étant données des fonctions lisses χ_R et η_R localisant respectivement à l’intérieur et à l’extérieur d’une boule de rayon R , on introduit les opérateurs (inspirés du travail antérieur [26])

$$\begin{aligned} X_R &= \gamma_{\text{per}}^0 \chi_R \gamma_{\text{per}}^0 + (1 - \gamma_{\text{per}}^0) \chi_R (1 - \gamma_{\text{per}}^0) \\ Y_R &= \gamma_{\text{per}}^0 \eta_R \gamma_{\text{per}}^0 + (1 - \gamma_{\text{per}}^0) \eta_R (1 - \gamma_{\text{per}}^0) \end{aligned} \quad (3.9)$$

qui servent à localiser les matrices de densité Q en préservant la contrainte (2.20). On a une résolution de l’identité approximative:

$$X_R^2 + Y_R^2 \simeq 1$$

pour R grand, en un précisé dans le Lemme 3.4 de [34]. Le fait que la résolution de l’identité ne soit pas exacte est le prix à payer pour avoir la propriété bien utile que si Q_1 et Q_2 satisfont (2.20), alors $X_R Q_1 X_R + Y_R Q_2 Y_R$ satisfait aussi cette contrainte, ce qui est précieux pour construire des états tests admissibles constitués de deux morceaux bien séparés.

4 Le grand polaron: dérivation du modèle de Pekar

Dans cette section nous résumons la dérivation du modèle de Pekar présentée en détail dans [33].

4.1 Limite macroscopique

Comme expliqué plus haut, le modèle de Pekar décrit un “grand polaron” étalé sur une échelle grande devant le pas du cristal. Pour déduire cette description à partir du modèle introduit à la section précédente, nous introduisons un paramètre $m \ll 1$ pour quantifier le rapport entre les échelles macroscopique et microscopiques:

$$\mathcal{E}_m[\psi] := \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \psi(x)|^2 dx + m^{-1} \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{per}}^0(x/m) |\psi(x)|^2 dx + m^{-1} F_{\text{crys}}[m^3 |\psi(m \cdot)|^2], \quad (4.1)$$

avec V_{per}^0 et F_{crys} comme précédemment. L’énergie fondamentale correspondante est donnée par

$$E_m(1) = \inf \left\{ \mathcal{E}_m[\psi], \int_{\mathbb{R}^3} |\psi|^2 = 1 \right\}. \quad (4.2)$$

De même, pour $N \geq 2$ l’énergie du N -polaron est définie par

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_m[\Psi] &= \int_{\mathbb{R}^{3N}} \left(\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N |\nabla_{x_j} \Psi(x_1, \dots, x_N)|^2 + \sum_{1 \leq k < \ell \leq N} \frac{|\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2}{|x_k - x_\ell|} \right) dx_1 \dots dx_N \\ &\quad + m^{-1} \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{per}}^0(x/m) \rho_\Psi(x) dx + m^{-1} F_{\text{crys}}[m^3 |\rho_\Psi(m \cdot)|^2], \end{aligned} \quad (4.3)$$

et l'énergie fondamentale associée est

$$E_m(N) := \inf \left\{ \mathcal{E}_m[\Psi], \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\Psi|^2 = 1, \Psi \text{ satisfaisant (1.2)} \right\}. \quad (4.4)$$

Dans ces fonctionnelles nous imposons la séparation d'échelle en prenant un réseau cristallin dont la cellule unité a une longueur caractéristique d'ordre m . Les scalings des différents termes sont motivés par les propriétés de changement d'échelle naturelles des énergies électrostatiques, pour que tous les termes contribuent également à l'énergie dans la limite $m \rightarrow 0$.

Un changement d'échelle $\tilde{\psi} = m^{3/2}\psi(m\cdot)$ montre que la fonctionnelle s'exprime en variables microscopiques (i.e. du point de vue du cristal, alors que le point de vue du polaron est représenté par (4.1)) comme

$$\mathcal{E}_m[\tilde{\psi}] = m^{-1} \left(\frac{1}{2m} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \tilde{\psi}(x)|^2 dx + \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{per}}^0(x) |\tilde{\psi}(x)|^2 dx + F_{\text{crys}}[|\tilde{\psi}|^2] \right). \quad (4.5)$$

Notre choix d'échelle revient donc à considérer un cristal fixe et un polaron très léger, de masse $m \ll 1$ (ce qui est la raison de notre choix de notation pour le rapport m des échelles de longueur).

Le reste de cette section explique comment retrouver la fonctionnelle de Pekar dans la limite $m \rightarrow 0$. Soulignons qu'il s'agit d'une démarche très différente de la dérivation habituelle, à partir du modèle de Fröhlich. Ici nous regardons la transition petit polaron/grand polaron, et non la transition couplage fort/couplage faible comme dans [16, 42].

4.2 La matrice diélectrique du cristal

Le point le plus important est de comprendre comment la constante diélectrique ε_M , qui est un paramètre de la fonctionnelle de Pekar, se déduit du modèle de cristal défini à la Section 2. En général, cette constante est en fait une matrice, car la réponse diélectrique du cristal n'est isotrope (et donc ε_M scalaire) que dans le cas où le réseau cristallin est cubique, $\mathcal{L} = \mathbb{Z}^3$. Conséquentment nous définissons une fonctionnelle de Pekar anisotrope pour le cas où ε_M est une matrice:

$$\mathcal{E}_{\varepsilon_M}^P[\psi] := \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \psi|^2 dx + F_{\varepsilon_M}^P[|\psi|^2] \quad (4.6)$$

avec $F_{\varepsilon_M}^P$ défini en variables de Fourier:

$$F_{\varepsilon_M}^P[\rho] := 2\pi \int_{\mathbb{R}^3} |\hat{\rho}(k)|^2 \left(\frac{1}{k^T \varepsilon_M k} - \frac{1}{|k|^2} \right) dk. \quad (4.7)$$

On peut bien sûr définir $\mathcal{E}_{\varepsilon_M}^P$ et $F_{\varepsilon_M}^P$ en considérant W_ρ la solution de l'équation de Poisson

$$-\text{div}(\varepsilon_M \nabla W_\rho) = 4\pi \rho. \quad (4.8)$$

On a alors

$$\mathcal{E}_{\varepsilon_M}^P[\psi] := \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \psi|^2 dx + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\psi|^2 (W_{|\psi|^2} - |\psi|^2 \star |\cdot|^{-1}) \quad (4.9)$$

et l'énergie fondamentale correspondante est

$$E_{\varepsilon_M}^P(1) = \inf \left\{ \mathcal{E}_{\varepsilon_M}^P[\psi], \int_{\mathbb{R}^3} |\psi|^2 = 1 \right\}. \quad (4.10)$$

Comme les matrices diélectriques satisfont toujours $\varepsilon_M > 1$ au sens des opérateurs, il est clair que l'interaction $F_{\varepsilon_M}^P$ est attractive. Pour le cas du N -polaron on définit de même

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\varepsilon_M}^P[\Psi] = \int_{\mathbb{R}^{3N}} \left(\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N |\nabla_{x_j} \Psi(x_1, \dots, x_N)|^2 + \sum_{1 \leq k < \ell \leq N} \frac{|\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2}{|x_k - x_\ell|} \right) dx_1 \cdots dx_N \\ + F_{\varepsilon_M}^P[\rho_\Psi] \end{aligned} \quad (4.11)$$

et

$$E_{\varepsilon_M}^{\text{P}}(N) = \inf \left\{ \mathcal{E}_{\varepsilon_M}^{\text{P}}[\Psi], \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\Psi|^2 = 1, \Psi \text{ satisfaisant (1.2)} \right\}. \quad (4.12)$$

Lorsque ε_M est proportionnelle à la matrice identité, on retrouve les fonctionnelles (1.11)-(1.12)

Il existe une formule explicite pour la matrice diélectrique d'un cristal [4, 9], mais la définition la plus naturelle dans notre contexte passe par la démarche de [9]. En résumé, ε_M s'obtient en considérant une excitation macroscopique de la mer de Fermi. Plus précisément, on considère un défaut de charge de la forme

$$\nu_m(x) = m^3 \nu(mx)$$

avec ν fixé, c'est-à-dire un défaut vivant à une échelle très grande devant le pas du cristal. Nous appellerons Q_m une solution de (3.3) associée, et W_m le potentiel électrique correspondant, remis à la bonne échelle de longueur ³

$$W_m(x) := m^{-1}(\nu - \rho_{Q_m}) \star |\cdot|^{-1}(x/m). \quad (4.13)$$

Cancès et Lewin prouvent dans [9, Théorème 3] qu'il existe ε_M (qui peut se calculer explicitement à partir des données μ_{per}^0 et \mathcal{L} caractérisant le cristal) telle que

$$W_m \rightharpoonup W_\nu, \quad (4.14)$$

la solution unique de l'équation (4.8) avec $\rho = \nu$. Le résultat (4.14) nous servira de définition pour ε_M : il exprime le fait que le potentiel électrique total renvoyé par le cristal en réponse à un défaut de charge étalé est donné par la solution de l'équation de Poisson (4.8).

Vu qu'on espère obtenir un polaron étalé à l'échelle m^{-1} en prenant la limite macroscopique présentée ci-dessus, il est naturel que ε_M intervienne dans la fonctionnelle de Pekar. Plus précisément, on a le résultat suivant qui éclaire le lien entre (3.3) et (4.7):

Théorème 4.1 (Comportement macroscopique de l'énergie du cristal [34]).

Soit $(\psi_m)_m$ une suite bornée dans $H^s(\mathbb{R}^3)$ pour $s > 1/4$. Alors

$$\lim_{m \rightarrow 0} \left(m^{-1} F_{\text{crys}}[m^3 |\psi_m(m \cdot)|^2] - F_{\varepsilon_M}^{\text{P}}[|\psi_m|^2] \right) = 0. \quad (4.15)$$

Ce résultat est l'élément principal de notre démarche (voir [33]). L'hypothèse sur la suite $(\psi_m)_m$ est faite pour assurer une compacité locale suffisante, sans laquelle on ne peut espérer obtenir (4.15) (voir contre-exemple dans [33, Section 3.3]). En effet, si la suite se concentre à une échelle trop petite, la réponse du cristal sera beaucoup plus complexe. Bien sûr, vu le terme d'énergie cinétique dans (3.1) on aura une borne dans H^1 naturelle en étudiant notre modèle de polaron, largement supérieure à la borne dans $H^s(\mathbb{R}^3)$ pour $s > 1/4$ supposée ci-dessus. L'hypothèse du théorème 4.1 assure cependant une compacité locale dans $L^{12/5}$, ce qui suffit pour dominer l'énergie électrostatique de $|\psi_m|^2$ et obtenir (4.15).

4.3 Le modèle de Pekar anisotrope et la limite macroscopique

Avant de présenter les résultats principaux de [33], il faut remarquer que le potentiel $V_{\text{per}}^0(\cdot/m)$ présent dans (4.1) vit à l'échelle du cristal, beaucoup plus petite que celle du polaron. Il faut donc s'attendre à ce que la fonction d'onde du polaron incorpore des oscillations microscopiques pour s'adapter à ce potentiel dont l'effet est négligé dans la fonctionnelle de Pekar. Il se trouve que

³Encore une fois, les normalisations des changements d'échelle sont motivés par la réponse de l'énergie électrostatique à la dilatation des densités de charge.

ces oscillations peuvent être prises en compte via un problème aux valeurs propres très simple: on notera u_m^{per} l'unique solution positive de

$$E_m^{\text{per}} = \inf \left\{ \mathcal{E}_m^{\text{per}}[v] : v \in H_{\text{per}}^1(\Gamma), \int_{\Gamma} |v|^2 = |\Gamma| \right\} = \mathcal{E}_m^{\text{per}}[u_m^{\text{per}}]$$

avec Γ la cellule unité du réseau et

$$\mathcal{E}_m^{\text{per}}[v] = \int_{\Gamma} \frac{1}{2m} |\nabla v|^2 + V_{\text{per}}^0 |v|^2, \quad (4.16)$$

qui donne l'énergie d'une particule de masse m très légère dans le potentiel périodique V_{per}^0 .

Par périodicité, u_m^{per} peut s'étendre à \mathbb{R}^3 tout entier. Un simple argument perturbatif montre que $u_m^{\text{per}} \rightarrow 1$ dans $L^\infty(\mathbb{R}^3)$ quand $m \rightarrow 0$, et que

$$E^{\text{per}} := \lim_{m \rightarrow 0} m^{-1} E_m^{\text{per}} = \lim_{m \rightarrow 0} m^{-1} \mathcal{E}_m^{\text{per}}[u_m^{\text{per}}] = \int_{\Gamma} V_{\text{per}}^0 f^{\text{per}} \quad (4.17)$$

où la fonction $f^{\text{per}} \in L^\infty(\mathbb{R}^3)$ est l'unique solution \mathcal{L} -périodique de

$$\begin{cases} \Delta f^{\text{per}} = 2V_{\text{per}}^0 \\ \int_{\Gamma} f^{\text{per}} = 0. \end{cases}$$

Elle intervient dans le développement perturbatif de u_m^{per} , voir [33, Section 2]:

$$\|u_m^{\text{per}} - 1 - m f^{\text{per}}\|_{L^\infty(\mathbb{R}^3)} \leq C m^2. \quad (4.18)$$

On peut en fait se débarrasser assez facilement des oscillations microscopiques par un découplage d'énergie. En combinant avec le Théorème 4.1 on obtient alors notre résultat principal sur la dérivation de la fonctionnelle de Pekar:

Théorème 4.2 (La fonctionnelle de Pekar dans la limite macroscopique [33]).

On note $\varepsilon_M > 1$ la matrice diélectrique définie par (4.8) et (4.14). Soit $N \geq 1$ un entier.

- **(Convergence de l'énergie).** On a

$$\boxed{\lim_{m \rightarrow 0} E_m(N) = N E^{\text{per}} + E_{\varepsilon_M}^{\text{P}}(N)} \quad (4.19)$$

avec E^{per} donnée par (4.17), et $E_{\varepsilon_M}^{\text{P}}(N)$ est l'énergie de Pekar donnée par (4.10) pour $N = 1$ et par (4.12) pour $N \geq 2$.

- **(Convergence des états).** Soit $(\Psi_m)_m$ une suite de minimiseurs approchés pour $E_m(N)$ au sens où

$$\lim_{m \rightarrow 0} (\mathcal{E}_m[\Psi_m] - E_m(N)) = 0.$$

On définit Ψ_m^{pol} par la relation

$$\boxed{\Psi_m(x_1, \dots, x_N) = \prod_{j=1}^N u_m^{\text{per}}(x_j/m) \Psi_m^{\text{pol}}(x_1, \dots, x_N).} \quad (4.20)$$

Alors $(\Psi_m^{\text{pol}})_m$ est une suite minimisante pour l'énergie de Pekar $E_{\varepsilon_M}^{\text{P}}(N)$ (4.12).

Si $N = 1$ ou si $N \geq 2$ et les inégalités de liaison (1.14) sont satisfaites, il existe une suite de translations $(\tau_m)_m \subset \mathbb{R}^3$ et un minimiseur $\Psi_{\varepsilon_M}^{\text{P}}$ pour $E_{\varepsilon_M}^{\text{P}}(N)$ tels que

$$\Psi_m^{\text{pol}}(x_1 - \tau_m, \dots, x_N - \tau_m) \rightarrow \Psi_{\varepsilon_M}^{\text{P}}(x_1, \dots, x_N) \text{ fortement dans } H^1(\mathbb{R}^{3N}) \quad (4.21)$$

le long d'une sous-suite lorsque $m \rightarrow 0$.

Pour conclure, faisons deux remarques sur ce résultat:

- Le résultat (4.20) montre la séparation d'échelles micro/macro: la fonction d'onde du polaron suit à l'échelle macroscopique un profil donné par la fonctionnelle de Pekar, mais incorpore aussi des oscillations à l'échelle du cristal, décrites par u_m^{per} . On pourrait aussi bien utiliser (4.18) pour remplacer u_m^{per} dans l'énoncé, et au vu de cette estimation, les oscillations n'apparaîtraient pas dans une estimation L^2 (ou toute autre norme n'impliquant pas de dérivées). Les oscillations contribuent cependant au même niveau que l'énergie de Pekar au vu de (4.19) et il est crucial de les extraire pour avoir le résultat (4.21) dans H^1 .
- En combinant avec le résultat de Lewin, Théorème 1.3, on voit que pour certaines valeurs de N et ε_M (qui ne dépend que des données du cristal μ_{per}^0 et \mathcal{L}) et dans la limite macroscopique, les suites minimisantes pour notre modèle de polaron convergent, ce qui confirme qu'il encode bien le phénomène de liaison, au moins pour les grands polarons.

Références

- [1] A. ALEXANDROV AND J. DEVREESE, *Advances in Polaron Physics*, Springer Series in Solid-State Sciences, Springer, 2009.
- [2] V. BACH, J. M. BARBAROUX, B. HELFFER, AND H. SIEDENTOP, *On the stability of the relativistic electron-positron field*, Commun. Math. Phys., 201 (1999), pp. 445–460.
- [3] C. BARDOS, F. GOLSE, A. D. GOTTLIEB, AND N. J. MAUSER, *Mean field dynamics of fermions and the time-dependent Hartree-Fock equation*, J. Math. Pures. Appl., 82 (2003), pp. 665–683.
- [4] S. BARONI AND R. RESTA, *Ab initio calculation of the macroscopic dielectric constant in silicon*, Phys. Rev. B, 33 (1986), pp. 7017–7021.
- [5] N. BENEDIKTER, M. PORTA, AND B. SCHLEIN, *Mean-field evolution of fermionic systems*, ArXiv e-prints, (2013).
- [6] É. CANCÈS, A. DELEURENCE, AND M. LEWIN, *A new approach to the modelling of local defects in crystals: the reduced Hartree-Fock case*, Commun. Math. Phys., 281 (2008), pp. 129–177.
- [7] ———, *Non-perturbative embedding of local defects in crystalline materials*, J. Phys.: Condens. Matter, 20 (2008), p. 294213.
- [8] E. CANCÈS AND V. EHRLACHER, *Local defects are always neutral in the Thomas-Fermi-von Weizsäcker theory of crystals*, Arch. Rat. Mech. Ana., 202 (2011).
- [9] É. CANCÈS AND M. LEWIN, *The dielectric permittivity of crystals in the reduced Hartree-Fock approximation*, Arch. Ration. Mech. Anal., 197 (2010), pp. 139–177.
- [10] É. CANCÈS, M. LEWIN, AND G. STOLTZ, *The microscopic origin of the macroscopic dielectric permittivity of crystals: A mathematical viewpoint*, in Numerical Analysis of Multiscale Computations, B. Engquist, O. Runborg, and Y. Tsai, eds., vol. 82 of Lecture Notes in Computational Science and Engineering, 2011, pp. 87–125.
- [11] E. CANCÈS AND G. STOLTZ, *A mathematical formulation of the random phase approximation for crystals*, Ann. I. H. Poincaré C, 29 (2012).

- [12] I. CATTO, C. LE BRIS, AND P.-L. LIONS, *The mathematical theory of thermodynamic limits: Thomas-Fermi type models*, Oxford Mathematical Monographs, The Clarendon Press Oxford University Press, New York, 1998.
- [13] ———, *On the thermodynamic limit for Hartree-Fock type models*, Ann. Inst. H. Poincaré Anal. Non Linéaire, 18 (2001), pp. 687–760.
- [14] P. CHAIX AND D. IRACANE, *From quantum electrodynamics to mean field theory: I. The Bogoliubov-Dirac-Fock formalism*, J. Phys. B, 22 (1989), pp. 3791–3814.
- [15] 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 (1989), pp. 3815–3828.
- [16] M. D. DONSKER AND S. R. S. VARADHAN, *Asymptotics for the polaron*, Comm. Pure Appl. Math., 36 (1983), pp. 505–528.
- [17] C. FEFFERMAN, *The thermodynamic limit for a crystal*, Commun. Math. Phys., 98 (1985), pp. 289–311.
- [18] R. L. FRANK, E. H. LIEB, AND R. SEIRINGER, *Binding of Polarons and Atoms at Threshold*, Comm. Math. Phys., 75 (2012), pp. 405–424.
- [19] R. L. FRANK, E. H. LIEB, R. SEIRINGER, AND L. E. THOMAS, *Bi-polaron and N-polaron binding energies*, Phys. Rev. Lett., 104 (2010), p. 210402.
- [20] R. L. FRANK, E. H. LIEB, R. SEIRINGER, AND L. E. THOMAS, *Stability and absence of binding for multi-polaron systems*, Publ. Math. Inst. Hautes Études Sci., (2011), pp. 39–67.
- [21] H. FRÖHLICH, *Theory of Electrical Breakdown in Ionic Crystals*, Royal Society of London Proceedings Series A, 160 (1937), pp. 230–241.
- [22] ———, *Interaction of electrons with lattice vibrations*, Proc. R. Soc. Lond. A, 215 (1952), pp. 291–298.
- [23] M. GRIESEMER AND J. S. MØLLER, *Bounds on the minimal energy of translation invariant n-polaron systems*, Commun. Math. Phys., 297 (2010), pp. 283–297.
- [24] C. HAINZL, M. LEWIN, AND É. SÉRÉ, *Existence of a stable polarized vacuum in the Bogoliubov-Dirac-Fock approximation*, Commun. Math. Phys., 257 (2005), pp. 515–562.
- [25] ———, *Self-consistent solution for the polarized vacuum in a no-photon QED model*, J. Phys. A, 38 (2005), pp. 4483–4499.
- [26] ———, *Existence of atoms and molecules in the mean-field approximation of no-photon quantum electrodynamics*, Arch. Ration. Mech. Anal., 192 (2009), pp. 453–499.
- [27] C. HAINZL, M. LEWIN, É. SÉRÉ, AND J. P. SOLOVEJ, *A minimization method for relativistic electrons in a mean-field approximation of quantum electrodynamics*, Phys. Rev. A, 76 (2007), p. 052104.
- [28] C. HAINZL, M. LEWIN, AND J. P. SOLOVEJ, *The thermodynamic limit of quantum Coulomb systems. Part I. General theory*, Advances in Math., 221 (2009), pp. 454–487.
- [29] ———, *The thermodynamic limit of quantum Coulomb systems. Part II. Applications*, Advances in Math., 221 (2009), pp. 488–546.

- [30] W. HUNZIKER, *On the spectra of Schrödinger multiparticle Hamiltonians*, *Helv. Phys. Acta*, 39 (1966), pp. 451–462.
- [31] M. LEWIN, *Geometric methods for nonlinear many-body quantum systems*, *J. Funct. Anal.*, 260 (2011), pp. 3535–3595.
- [32] ———, *A nonlinear variational problem in relativistic quantum mechanics*, *Proceeding of the 6th European Congress of Mathematics, Krakow (Poland)*, (2012).
- [33] M. LEWIN AND N. ROUGERIE, *Derivation of Pekar’s Polarons from a Microscopic Model of Quantum Crystals*, *SIAM J. Math. Anal.*, (2011).
- [34] ———, *On the binding of small polarons in a mean-field quantum crystal*, *ESAIM:COCV*, (2012).
- [35] E. H. LIEB, *Existence and uniqueness of the minimizing solution of Choquard’s nonlinear equation*, *Studies in Applied Mathematics*, 57 (1977), pp. 93–105.
- [36] ———, *Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules*, *Reviews of Modern Physics*, 53 (1981), pp. 603–641.
- [37] ———, *Variational principle for many-fermion systems*, *Phys. Rev. Lett.*, 46 (1981), pp. 457–459.
- [38] ———, *Density functionals for Coulomb systems*, *Int. J. Quantum Chem.*, 24 (1983), pp. 243–277.
- [39] E. H. LIEB AND J. L. LEBOWITZ, *The constitution of matter: Existence of thermodynamics for systems composed of electrons and nuclei*, *Advances in Math.*, 9 (1972), pp. 316–398.
- [40] E. H. LIEB AND B. SIMON, *The Hartree-Fock theory for Coulomb systems*, *Commun. Math. Phys.*, 53 (1977), pp. 185–194.
- [41] ———, *The Thomas-Fermi theory of atoms, molecules and solids*, *Advances in Math.*, 23 (1977), pp. 22–116.
- [42] E. H. LIEB AND L. E. THOMAS, *Exact ground state energy of the strong-coupling polaron*, *Comm. Math. Phys.*, 183 (1997), pp. 511–519.
- [43] P.-L. LIONS, *The concentration-compactness principle in the calculus of variations. The locally compact case, Part I*, *Ann. Inst. H. Poincaré Anal. Non Linéaire*, 1 (1984), pp. 109–149.
- [44] ———, *The concentration-compactness principle in the calculus of variations. The locally compact case, Part II*, *Ann. Inst. H. Poincaré Anal. Non Linéaire*, 1 (1984), pp. 223–283.
- [45] S. PEKAR, *Untersuchungen fiber die Elektronen Theorie der Kristalle*, Berlin: Akademie-Verlag, 1954.
- [46] ———, *Research in electron theory of crystals*, *Tech. Rep. AEC-tr-5575*, United States Atomic Energy Commission, Washington, DC, 1963.
- [47] S. PEKAR AND O. TOMASEVICH, *Theory of F centers*, *Zh. Eksp. Teor. Fys.*, 21 (1951), pp. 1218–1222.
- [48] M. REED AND B. SIMON, *Methods of Modern Mathematical Physics. IV. Analysis of operators*, Academic Press, New York, 1978.

- [49] I. M. SIGAL, *Geometric methods in the quantum many-body problem. Non existence of very negative ions*, Commun. Math. Phys., 85 (1982), pp. 309–324.
- [50] B. SIMON, *Geometric methods in multiparticle quantum systems*, Comm. Math. Phys., 55 (1977), pp. 259–274.
- [51] J. P. SOLOVEJ, *Proof of the ionization conjecture in a reduced Hartree-Fock model.*, Invent. Math., 104 (1991), pp. 291–311.
- [52] C. VAN WINTER, *Theory of finite systems of particles. I. The Green function*, Mat.-Fys. Skr. Danske Vid. Selsk., 2 (1964).
- [53] G. M. ZHISLIN, *On the finiteness of the discrete spectrum of the energy operator of negative atomic and molecular ions*, Teoret. Mat. Fiz., 21 (1971), pp. 332–341.