

Équations aux dérivées partielles et applications

M. Pierre-Louis LIONS, membre de l'Institut
(Académie des Sciences), professeur

COURS : De la Physique Atomique à l'Élasticité non linéaire : une approche mathématique

Le cours de cette année a été consacré à l'étude de la chaîne de modèles mathématiques permettant d'« aller » de la Physique Atomique et Moléculaire jusqu'à l'Élasticité non linéaire et les propriétés mécaniques (macroscopiques) des solides. Cette année, une première partie de la chaîne a été traitée et la suite le sera dans le cours de l'année prochaine. Nous étudierons ainsi quelques modèles classiques de la Chimie Quantique et aborderons dans ce contexte le problème de la géométrie optimale des molécules et de la liaison des systèmes moléculaires neutres. Puis nous considérerons la limite thermodynamique pour la détermination des densités électroniques dans les cristaux.

1. Rappel de quelques modèles

Nous considérerons deux grandes classes de modèles à savoir les modèles de type de Thomas Fermi et les modèles de type Hartree ou Hartree-Fock. Pour $m \geq 1$ (correspondant au nombre de noyaux), on considère des noyaux (identifiés à des points) $(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_m) \in (\mathbf{R}^3)^m$ de charge respectives $z_1, \dots, z_m > 0$. On note $Z = \sum_{i=1}^m z_i$ la charge totale. Pour les modèles de type Thomas-Fermi (typiques des modèles de la DFT « Density Functional Theory »), on ne s'intéresse qu'à la densité électronique $\rho \in L^1(\mathbf{R}^3)$, $\rho \geq 0$ et $N = \int_{\mathbf{R}^3} \rho(x) dx$ correspond au nombre total d'électrons du système moléculaire étudié ($N > 0$). La fonctionnelle d'énergie s'écrit alors

$$(1) \quad \begin{cases} E[\rho; \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_m] = \int_{\mathbf{R}^3} c_0 \rho^{5/3} + c_1 |\nabla \sqrt{\rho}|^2 - c_2 \rho^{4/3} dx \\ - \sum_{i=1}^m \frac{z_i}{|\bar{x} - \bar{x}_i|} \rho dx + \frac{1}{2} \iint_{\mathbf{R}^3 \times \mathbf{R}^3} \frac{\rho(x)\rho(y)}{|x-y|} dx dy + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{z_i z_j}{|\bar{x}_i - \bar{x}_j|} \end{cases}$$

où $c_0, c_1, c_2 \geq 0$. Le modèle de Thomas Fermi (*TF* abrégé) correspond au choix $c_1 = c_2 = 0, c_0 > 0$, le modèle de Thomas Fermi-Von Weiszäcker (*TFW* en abrégé) à celui de $c_0, c_1 > 0, c_2 = 0$; et enfin le modèle de Thomas-Fermi-Dirac-Von Weiszäcker (*TFDW* en abrégé) à celui de $c_0, c_1, c_2 > 0$.

Pour les modèles de Hartree ou Hartree-Fock, on introduit N fonctions d'onde $\phi_1, \dots, \phi_N \in H^1(\mathbf{R}^3)$ ($N \geq 1, N \in \mathbf{N}$) normalisées i.e. $\int |\phi_i|^2 dx = 1, \forall 1 \leq i \leq N$. Et la fonctionnelle d'énergie est pour le modèle de Hartree (*H* en abrégé)

$$(2) \quad \begin{cases} E^H[\phi_1, \dots, \phi_N; \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_m] = \int_{\mathbf{R}^3} \sum_{i=1}^N |\nabla \phi_i|^2 - \sum_{j=1}^m \frac{z_j}{|\bar{x} - \bar{x}_j|} \rho \\ + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \iint_{\mathbf{R}^3 \times \mathbf{R}^3} \frac{|\phi_i|^2(x) |\phi_j|^2(y)}{|x-y|} dx dy + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^m \frac{z_i z_j}{|\bar{x}_i - \bar{x}_j|} \end{cases}$$

et pour le modèle de Hartree-Fock (*HF* en abrégé)

$$(3) \quad \begin{cases} E^{HF}[\phi_1, \dots, \phi_N; \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_m] = \int_{\mathbf{R}^3} \sum_{i=1}^N |\nabla \phi_i|^2 - \sum_{j=1}^m \frac{z_j}{|\bar{x} - \bar{x}_j|} \rho \\ + \frac{1}{2} \iint_{\mathbf{R}^3 \times \mathbf{R}^3} \frac{\rho(x)\rho(y) - |\rho(x,y)|^2}{|x-y|} dx dy + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^m \frac{z_i z_j}{|\bar{x}_i - \bar{x}_j|} \end{cases}$$

et dans ce cas les fonctions ϕ_i sont orthogonales i.e. $\int_{\mathbf{R}^3} \phi_i \phi_j^* = \delta_{ij}, \forall 1 \leq i, j \leq N$. Dans les expressions précédentes, on note $\rho(x) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(x)|^2$, $\rho(x,y) = \sum_{i=1}^N \phi_i(x) \phi_i^*(y)$.

L'énergie fondamentale du système moléculaire étudié $S = \{N, m; z_1, \dots, z_m\}$ est alors pour chacun de ses modèles, l'infimum de l'énergie parmi toutes les configurations possibles ($(\rho; \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_m)$ pour les modèles de type *TF*, $(\phi_1, \dots, \phi_N; \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_m)$ pour les modèles de type *H* ou *HF*) vérifiant les contraintes décrites ci-dessus ($\rho \geq 0, \int_{\mathbf{R}^3} \rho dx = N$ pour les modèles de type *TF*; $\int_{\mathbf{R}^3} |\phi_i|^2 dx = 1$ pour *H* et $\int_{\mathbf{R}^3} \phi_i \phi_j dx = \delta_{ij}$ pour *HF*).

Lorsque la géométrie est fixée (i.e. $\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_m$ sont fixés), l'existence d'un minimum est connue sous l'hypothèse $Z \geq N$ pour les modèles de type *TF* (travaux de E.H. Lieb et B. Simon pour *TF*, R. Benguria, H. Brézis et E.H. Lieb pour *TFW* et l'auteur pour *TFDW*), et $Z > N - 1$ pour les modèles *H* ou *HF* (travaux de E.H. Lieb et B. Simon, et de l'auteur). En revanche la question de l'existence d'une configuration optimale complète (géométrie incluse) est beaucoup plus délicate puisque la réponse est négative pour *TF* (argument de Teller, justifié mathématiquement par E.H. Lieb et B. Simon). On note $E(S)$ l'énergie fondamentale du système étudié.

2. Existence d'une géométrie optimale

Les énergies considérées ci-dessus sont clairement invariantes par translation globale du système. Ceci motive la notion suivante de stabilité moléculaire : S est

dit stable si toute suite minimisante $((\rho^n, \bar{x}_1^n, \dots, \bar{x}_m^n)$ ou $(\phi_1^n, \dots, \phi_N^n, \bar{x}_1^n, \dots, \bar{x}_m^n)$) est relativement compacte à une translation près. Bien sûr, si S est stable, il existe une configuration optimale.

Ainsi que nous l'avons indiqué ci-dessus, pour le modèle TF , aucun système S avec $m \geq 2$ n'est stable. En revanche, il avait été conjecturé par E.H. Lieb que tout système neutre ($Z = N$) est stable dans le cadre du modèle TFW à la suite des travaux antérieurs (théoriques ou numériques) de Balasz ; Benguria, Brézis et Lieb ; et Gombasz dans le cas où $m = 2$. Dans une série de travaux en collaboration avec I. Catto, nous avons établi que c'était bien le cas pour les modèles TFW , $TFDW$ et H . Le cas du modèle HF reste entièrement ouvert. Plus précisément, les résultats suivants sont connus : on appelle partition non triviale (S_1, S_2) de S le choix de $p \in \{0, \dots, m\}$, $M \in]0, N]$ et de deux sous-systèmes complémentaires

$$S_1 = \{M, p; z_{\sigma(1)}, \dots, z_{\sigma(p)}\}, S_2 = \{N - M, m - p; z_{\sigma(p+1)}, \dots, z_{\sigma(m)}\}$$

où σ est une perturbation de $\{1, \dots, m\}$ et on s'interdit de choisir $(p, M) = (0, 0)$ ou $(p, M) = (m, N)$.

Enfin, l'opération d'union de deux systèmes étant clairement défini par l'addition du nombre de noyaux et d'électrons et par l'union des charges, on dit que l'on peut lier S_1 et S_2 si

$$(4) \quad E(S) < E(S_1) + E(S_2)$$

THÉORÈME :

i) (tous modèles) S est stable si et seulement si (4) a lieu pour toute partition non-triviale (S_1, S_2) de S .

ii) (tous modèles) si S est neutre (i.e. $Z = N$), S est stable si et seulement si (4) a lieu pour toute partition (S_1, S_2) non triviale de S telle que S_1 et S_2 soient neutres ;

iii) (modèles TFW , $TFDW$ ou H) on peut lier deux systèmes neutres quelconques et donc tout système neutre est stable.

3. Limite thermodynamique

Nous considérons maintenant la question de la limite thermodynamique (ou « bulk limit ») pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique d'un cristal i.e. d'un système moléculaire infini avec une géométrie périodique fixée. Pour simplifier la présentation (les extensions à un cadre général étant sans difficulté), nous considérons le réseau périodique $\Lambda = \mathbf{Z}^3$ et supposons que sur chaque site $k \in \mathbf{Z}^3$ se trouve un noyau de charge z prise égale à 1 (par exemple...). Et nous nous restreindrons ici au cas du modèle TFW (le modèle TF ayant été déjà traité par E.H. Lieb et B. Simon). Les résultats qui suivent ont été obtenus en collaboration avec I. Catto et C. Le Bris.

On approxime le problème « infini » par une suite de systèmes finis i.e. une suite croissante d'ensemble finis $\Lambda_N \subset \Lambda$ tels que

$$\#\Lambda_N = N, \Lambda_N \subset \Lambda_{N+1} (N \geq 1), \frac{|\partial\Gamma(\Lambda_N)|}{|\Gamma(\Lambda_N)|} \xrightarrow{N} 0$$

où $\Gamma(\Lambda_N) = \cup_{k \in \Lambda_N} (k + Q)$ et $Q = [-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]^3$. On note alors

$$(5) \quad I_N = \inf\{E(\rho; \Lambda_N) / \rho \geq 0, \int_{\mathbf{R}^3} \rho dx = N\}$$

et ρ_N l'unique minimum correspondant de sorte que $\sqrt{\rho_N} = u_N$ vérifie $u_N \in H^1(\mathbf{R}^3)$, $u_N > 0$ et

$$(6) \quad \begin{cases} -c_1 \Delta u_N + \frac{5c_0}{3} u_N^{7/3} - \Phi_N u_N + \theta_N u_N = 0 & \text{dans } \mathbf{R}^3, \\ -\Delta \Phi_N = 4\pi \left(\sum_{k \in \Lambda_N} \delta_k - u_N^2 \right) & \text{dans } \mathbf{R}^3 \end{cases}$$

avec $\theta_N \in \mathbf{R}$, $\theta_N > 0$, $\Phi_N \in L^{3,\infty}(\mathbf{R}^3)$

THÉORÈME :

i)

$\frac{I_N}{N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \bar{I} = \inf\{\bar{E}(\rho)/\rho \text{ } \mathbf{Z}^3\text{-périodique, } \rho \geq 0, \int_Q \rho dx = 1\}$, où $\bar{E}(\rho) = \int_Q c_0 \rho^{5/3} + c_1 |\nabla \sqrt{\rho}|^2 - G \rho dx + \frac{1}{2} \iint_{Q \times Q} \rho(x) \rho(y) G(x-y) dx dy + \frac{M}{2}$, $M = \lim_{x \rightarrow 0} (G(x) - \frac{1}{|x|})$ et G résout

$$(7) \quad -\Delta G = 4\pi \left(\sum_{k \in Q} \delta_k - 1 \right) \text{ dans } \mathbf{R}^3, G \text{ } \mathbf{Z}^3\text{-périodique et } \int_Q G dx = 0;$$

ii) ρ_N converge uniformément sur tout compact, quand N tend vers $+\infty$, vers la solution ρ du problème de minimisation précédent.

La (longue !) démonstration de ce résultat inclut diverses étapes dont le résultat suivant sur l'existence et l'unicité des solutions du système correspondant à (6) pour des systèmes infinis beaucoup plus généraux que des cristaux... On considère en effet une mesure non négative m vérifiant la propriété suivante (pour un réseau, cette hypothèse correspond à la notion classique de réseau de Delaunay)

$$(8) \quad \begin{cases} \sup_x m(x + Q) < \infty \\ \exists R_0 \in]0, \infty[, \inf_x m(x + R_0 Q) > 0. \end{cases}$$

Et on introduit le système

$$(9) \quad \begin{cases} -c_1 \Delta u + \frac{5c_0}{3} u^{7/3} - \Phi u = 0 \text{ } u \geq 0 & \text{dans } \mathbf{R}^3, u \in L^\infty(\mathbf{R}^3), \\ -\Delta \Phi = 4\pi (m - u^2) & \text{dans } \mathbf{R}^3, \Phi \in L_{\text{unif}}^{3,\infty}(\mathbf{R}^3), \end{cases}$$

THÉORÈME :

Il existe une unique solution (u, Φ) de (9). De plus, $\inf_{\mathbf{R}^3} u > 0$.

REMARQUE :

i) La propriété de minoration de u joue en fait un rôle crucial dans notre démonstration de l'unicité. Et l'hypothèse (8) est en fait nécessaire et suffisante pour assurer cette propriété.

ii) Bien sûr, si m est presque périodique, $(u, \bar{\Phi})$ l'est aussi et on peut alors définir une notion d'énergie par unité de volume généralisant ainsi complètement le résultat concernant la limite thermodynamique pour une géométrie périodique au cas presque périodique.

SÉMINAIRES

— 17 octobre 2003 : Laure Saint-Raymond (Université Paris 6-Laboratoire J.-L. Lions). De la dynamique moléculaire aux équations de la mécanique des fluides.

— 24 octobre 2003 : Mario Pulvirenti (Université de Rome 1). On the derivation of the Quantum Boltzmann equation.

— 7 novembre 2003 : Takis Souganidis (Université du Texas à Austin). Stochastic homogenization for first and second order partial differential equations.

— 14 novembre 2003 : Jean-Frédéric Gerbeau (INRIA-Rocquencourt). Simuler l'interaction fluide-structure dans les artères.

— 21 novembre 2003 : Éric Séré (Université Paris-Dauphine) : Modèles relativistes en Chimie Quantique.

— 28 novembre 2003 : Bertrand Maury (Université d'Orsay) : Simulation directe d'écoulements particulaires.

— 5 décembre 2003 : Michel Sorine (INRIA-Rocquencourt). Modélisation multi-échelle des muscles striés.

— 12 décembre 2003 : Pierre Rouchon (École des Mines-Centre Automatique et Systèmes). Calcul symbolique et génération de trajectoires pour certaines EDP avec contrôle frontière.

— 9 janvier 2004 : Olivier Pironneau (Université de Paris 6). Contrôle des chocs pour quelques systèmes hyperboliques.

— 16 janvier 2004 : Anne de Bouard (Université d'Orsay). Perturbations stochastiques des équations de Schrödinger non linéaires.

— 23 janvier 2004 : Alexandre Komech (Université de Moscou). Attractors of nonlinear wave equations.

— 30 janvier 2004 : Giovanni Gallavotti (Université de Rome « La Sapienza »). Summation of divergent series in Hamiltonian Mechanics and PDE's.

— 6 février 2004 : Grégoire Allaire (CMAP, École Polytechnique). Homogénéisation et ondes de Bloch : théorème de masse effective pour l'équation de Schrödinger.

- 5 mars 2004 : Felix Otto (Université de Bonn). Multiscale analysis in micro-magnetics.
- 12 mars 2004 : Vincenzo Ferone (Université de Naples « Federico II »). Symmetrization methods and applications.
- 19 mars 2004 : Luigi Ambrosio (École Normale Supérieure de Pise). Cauchy problem and transport equation for BV vector fields.
- Thomas Hagstrom (Université du Nouveau Mexique). What's New with the Wave Equation and Beyond.
- 26 mars 2004 : David Colton (Université du Delaware). Open Problems in the Inverse Scattering Problem for Electromagnetic waves.
- 2 avril 2004 : Bruno Després (Université Paris 6). Lois de conservation lagrangiennes pour les gaz compressibles.
- 30 avril 2004 : Tai-Ping Liu (Université de Stanford). Boltzmann equation and shock wave theory.
- 7 mai 2004 : Fabrice Bethuel (Université de Paris 6). Mouvement par courbure moyenne des ensembles de concentration dans l'équation de Ginzburg-Landau parabolique.
- 14 mai 2004 : Isabelle Gallagher (École Polytechnique). Équations de Navier-Stokes bidimensionnelles avec tourbillon initial mesure.
- 28 mai 2004 : Chi-Wang Shu (Université de Brown). Reinterpretation and Simplified Implementation of a Discontinuous Galerkin Method for Hamilton-Jacobi Equations.
- Shouhong Wang (Université de l'Indiana). Dynamic bifurcation in geophysical fluid dynamics.
- 4 juin 2004 : Enrique Fernandez-Cara (Université de Séville) : Controllability and inverse problems for the Navier-Stokes and Boussinesq systems.
- 11 juin 2004 : Michael Loss (Georgia Institute of Technology, Atlanta) : Matter interacting with electromagnetic radiation : a non perturbative approach.
- 18 juin 2004 : Andrew Majda (Courant Institute, New York University) : Nonlinear Waves and PDE's for the Tropics : Theory and Observations.

PUBLICATIONS

- Leçon inaugurale au Collège de France : Analyse, Modèles et Simulations.
- Renormalized solutions of some transport equations with partially $W^{1,1}$: velocities and applications. En collaboration avec C. Le Bris, *Annali di Mat.*, 183 (2004), p. 97-103.
- Correctors for the homogenization of Hamilton-Jacobi equations in the stationary ergodic setting. En collaboration avec P.E. Sougouidis, *Comm. Pure Appl. Math.*, LVI (2003), p. 1501-1524.

- Ergodicity of diffusion processes. En collaboration avec M. Musiela.
- Large investor trading impacts on volatility. En collaboration avec J.-M. Lasry.
- Correlations and bounds for stochastic volatility models. En collaboration avec M. Musiela.
- From atoms to crystals : a mathematical journey. En collaboration avec C. Lebris.
- Homogenisation of Euler equations. En collaboration avec N. Masmoudi.
- Periodic homogenisation of fully non linear elliptic equations. En collaboration avec P.E. Sougenis.

MISSIONS, INVITATIONS, CONFÉRENCES

- Conférence au Palais des Congrès de Nancy, organisée par l'INRIA et l'Université de Nancy (29 septembre 2003).
- Mission à l'Institute for Advanced Study, Princeton (30 septembre - 2 octobre 2003).
- Conférence à l'Université de Pavie (14 octobre 2003).
- Picone Lecture, IAC et Université de Rome « La Sapienza » (2 décembre 2003).
- Lezione Guido Castelnuovo, Rome (3 décembre 2003).
- Conférence à l'INRIA, Sophia-Antipolis (22 décembre 2003).
- Mission à l'Université d'Austin et série de six conférences (5-18 février 2004).
- Conferenza Lincea Lagrange, Accademia Nazionale dei Lincei (11 mars 2004).
- Mission à l'Université d'Austin et série de six conférences (21 mars-3 avril 2004).
- Dean Distinguished Lecture in Natural Sciences and Mathematics, Université de Houston (30 mars 2004).
- Conférence au Congrès HYKE, Paris (14 avril 2004).
- Conférence à l'INRIA, Sophia-Antipolis (16 avril 2004).
- Question d'actualité, Institut de France, Académie des Sciences (25 mai 2004).
- Conférence à l'International Conference on Mathematics and its Applications, Hong-Kong (29-30 mai 2004).
- Conférence au Congrès MC2QMC, Juan-les-Pins (7 juin 2004).
- Conférence au Congrès Control Theory, Viscosity Solutions and Stochastic Methods, Rouen (14 juin 2004).

- Conférence au Colloque en l'honneur de Haïm Brézis, Paris (23 juin 2004).
- Conférence au Congrès M2NTS, Louvain-la-Neuve (6 juillet 2004).
- Conférence au Colloque en l'honneur d'Ivar Ekeland, Paris (7 juillet 2004).

DISTINCTIONS

- Prix du meilleur article en Finance Mathématique, Institut Europlace de Finance (co-auteurs : E. Fournier, J.-M. Lasry et J. Lebuchoux), (Paris, 2003).
- Prix des citations (catégorie Mathématiques), Thomson et INIST-CNRS (Paris, 2004).

RESPONSABILITÉS COLLECTIVES ET FONCTIONS DIVERSES

- Professeur à temps partiel à l'École Polytechnique.
- Président de la Commission d'Évaluation (des Projets et Programmes) de l'INRIA.
- Président du Conseil Scientifique du CEA-DAM.
- Président du Conseil Scientifique d'EDF.
- Président du jury du prix « Science et Défense ».
- Membre du Conseil Scientifique de la Défense.
- Membre du Visiting Committee du CEA.
- Membre du Conseil Scientifique de l'Institut Europlace de Finance.
- Membre du Scientific Advisory Panel de l'European Mathematical Society.
- Membre fondateur du Comité International de l'« International Summer School of Applied Mathematics », Morningside Institute, Chinese Academy of Sciences.
- Administrateur d'Alcatel.
- Conseiller Scientifique auprès de BNP-Paribas, CAI-CPR, EADS-LV.