Examen de Chimie Quantique Numérique

29 avril 2004

Avertissement. Il sera tenu grand compte de la rigueur et de la précision des arguments. Les problèmes 1, 2 et 3 sont indépendants.

Problème 1. Soit $\mathcal{H}$ un espace de Hilbert et A un opérateur auto-adjoint défini sur $\mathcal{H}$, tel que

$$\forall x \in \mathcal{H}, \quad 0 \leq (Ax, x) \leq \|x\|^2$$

où $(\cdot, \cdot)$ désigne le produit scalaire sur $\mathcal{H}$ et $\|\cdot\|$ la norme associée.

On note $(P_\lambda)_{\lambda \in \mathbb{R}}$ la famille spectrale associée à A.

1. Pour $x \in \mathcal{H}$ calculer $P_\lambda x$ pour $\lambda < 0$ et $\lambda > 1$.

2. On définit formellement la suite $(T_k)_{k \in \mathbb{N}}$ par

$$T_0 = A, \qquad T_{k+1} = 3\, T_k \circ T_k - 2 T_k \circ T_k \circ T_k. \tag{1}$$

   Montrer que cette relation de récurrence définit une suite d'opérateur bornés auto-adjoints sur $\mathcal{H}$ et donner une expression de T_k pour tout $k \geq 1$ en fonction de la famille spectrale $(P_\lambda)_{\lambda \in \mathbb{R}}$ associée à A. On pourra pour cela introduire la fonction f de $\mathbb{R}$ dans $\mathbb{R}$ définie par

$$\forall x \in \mathbb{R}, \quad f(x) = 3x^2 - 2x^3.$$

3. Identifier la limite T de la suite $(T_k)_{k \in \mathbb{N}}$.

4. Donner une condition sur $(P_\lambda)_{\lambda \in \mathbb{R}}$ pour que l'opérateur T soit un projecteur orthogonal.

5. On considère maintenant un opérateur B borné sur $\mathcal{H}$, auto-adjoint, et tel que le spectre de B soit de la forme

$$\sigma(B) = \{\lambda_n\}_{n \in \mathbb{N}} \cup [0, 1]$$

   où $(\lambda_n)_{n \in \mathbb{N}}$ désigne une suite strictement croissante de valeurs propres simples de B strictement négatives, tendant vers 0. On cherche à construire le projecteur orthogonal de rang N

$$D = \sum_{n=1}^{N} (e_n, \cdot)\, e_n$$

   où e_n désigne un vecteur propre normalisé de B associé à la valeur propre λ_n. Au vu des questions précédentes, proposer une méthode itérative pour calculer D.

Problème 2. Pour $f \in \mathcal{S}'(\mathbb{R}^3)$, on note $\hat{f}$ ou $\mathcal{F}[f]$ la transformée de Fourier de f obtenue en adoptant la convention de normalisation suivante : si $f \in L^1(\mathbb{R}^3)$,

$$\hat{f}(\xi) = (\mathcal{F}[f])\,(\xi) = \int_{\mathbb{R}^3} f(x)\, e^{-ix\cdot\xi}\, dx.$$

On rappelle qu'avec cette convention

$$\forall (f,g) \in L^2(\mathbb{R}^3,\mathbb{C}) \times \mathrm{L}^2(\mathbb{R}^3,\mathbb{C}), \qquad \int_{\mathbb{R}^3} \overline{\mathrm{f(x)}}\,\mathrm{g(x)}\,\mathrm{dx} = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_{\mathbb{R}^3} \overline{\hat{\mathrm{f}}(\xi)}\,\hat{\mathrm{g}}(\xi)\,\mathrm{d}\xi.$$

Soit w la fonction continue sur $\mathbb{R}^3$ à valeurs dans $\mathbb{R}$ définie par

$$\forall \xi \in \mathbb{R}^3, \qquad w(\xi) = \alpha\left(\frac{|\xi|}{2k_F}\right)$$

où k_F est une constante strictement positive et où α est une fonction continue de $\mathbb{R}^+$ à valeurs dans $[0,-2]$ telle que $\alpha(0)=0$, et $\lim_{t\to+\infty} \alpha(t) = -2$.

On considère la fonctionnelle T définie formellement par

$$T(\phi) = \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi|^2 + C_0 \int_{\mathbb{R}^3} |\phi|^{10/3} + \frac{C_0}{(2\pi)^3}\int_{\mathbb{R}^3} w(\xi)\,\left|\left(\mathcal{F}\left[|\phi|^{5/3}\right]\right)(\xi)\right|^2\, d\xi.$$

où C_0 désigne une constante strictement positive, et la fonctionnelle E définie formellement par

$$E(\phi) = T(\phi) - Z\int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\phi(x)|^2}{|x|}\, dx$$

où Z est un entier strictement positif.

On note enfin

$$K = \inf\left\{ \frac{\displaystyle\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla u|^2}{\displaystyle\int_{\mathbb{R}^3} |u|^{10/3}}, \quad u \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} u^2 = 1 \right\}. \tag{2}$$

et

$$N_0 = \left(\frac{K}{2C_0}\right)^{3/2}.$$

1. Montrer que les fonctionnelles T et E sont bien définies sur $H^1(\mathbb{R}^3)$.
2. Montrer que pour tout $\phi \in H^1(\mathbb{R}^3)$,
$$T(\phi) \geq \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi|^2 - C_0\int_{\mathbb{R}^3} |\phi|^{10/3}.$$
3. Soit $\phi \in H^1(\mathbb{R}^3)$. Pour $\sigma > 0$, on note ϕ_σ la fonction définie par $\phi_\sigma(x) = \sigma^{3/2}\phi(\sigma x)$. Identifier la limite de la quantité $\frac{1}{\sigma^2}T(\phi_\sigma)$ lorsque σ tend vers $+\infty$.
4. En déduire que si $N > N_0$
$$\inf\left\{E(\phi), \quad \phi \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi^2 = N\right\} \;=\; -\infty.$$

5. Montrer que si $N < N_0$, le problème

$$\inf\left\{E(\phi), \quad \phi \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi^2 = N\right\}$$

admet un minimiseur ϕ_0.

6. On suppose que le problème (2) admet un minimiseur u_0. Montrer qu'on peut supposer $u_0 \geq 0$ presque partout sur $\mathbb{R}^3$, et écrire l'équation d'Euler-Lagrange vérifiée par u_0.
7. Montrer que u_0 est de classe C^∞ et est strictement positif sur $\mathbb{R}^3$.
8. Proposer une méthode numérique pour estimer la valeur de K.

Problème 3. On considère une matrice symétrique H de taille $N_b \times N_b$ et on note $(\lambda_n)_{1\leq n\leq N_b}$ la suite croissante formée par les valeurs propres de H comptées avec leur multiplicité, et $(e_n)_{1\leq n\leq N_b}$ une base orthogonale de vecteurs propres associés :

$$\left\{\begin{array}{l} He_n = \lambda_n e_n \\ (e_n, e_m) = \delta_{nm}. \end{array}\right.$$

On suppose en outre que

$$\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \cdots \leq \lambda_N < 0 < \lambda_{N+1} \leq \cdots \leq \lambda_{N_b}.$$

On note

$$D_\star = \sum_{n=1}^{N} (e_n, \cdot)\, e_n$$

le projecteur orthogonal sur le sous-espace de $\mathbb{R}^{N_b}$ engendré par les N vecteurs $(e_n)_{1\leq n\leq N}$.

Pour $D \in \mathcal{M}_S(N_b)$ (matrice symétrique de taille $N_b \times N_b$), on pose

$$g(D) = \mathrm{Tr}\,\left(H\left(3D^2 - 2D^3\right)\right).$$

1. Calculer le gradient de la fonction g en un point $D \in \mathcal{M}_S(N_b)$ pour le produit scalaire de Frobenius défini sur $\mathcal{M}_S(N_b)$ par $(X, Y) = \mathrm{Tr}\,(XY)$.
2. Montrer que $D_\star$ est un point critique de g. *Indication : on remarquera que $D_\star$ commute avec H.*
3. Montrer que $D_\star$ est un minimum local de g.
4. L'objectif de cette question est de montrer que $D_\star$ est l'unique minimum local de g. On suppose pour cela qu'il existe un autre minimum local de g, noté $D'_\star$ et on considère la fonction h de $\mathbb{R}$ dans $\mathbb{R}$ définie par

   $$h(\lambda) = g\left((1-\lambda)D_\star + \lambda D'_\star\right).$$

   Montrer que $\lambda = 0$ et $\lambda = 1$ sont alors deux minima locaux de h. Montrer que cela conduit à une contradiction. *Indication : examiner pour cela la dépendance de h en le paramètre λ.*
5. $D_\star$ est-il un minimum global de g ?
6. Proposer un algorithme numérique pour le calcul de $D_\star$.