# Simulation moléculaire

documents autorisés

6 juin 2005

## Objectif du problème.

Sous l'approximation *Restricted Hartree-Fock* (RHF), le fondamental électronique de l'atome d'Hélium est solution du problème variationnel

$$\inf \left\{ E^{RHF}(\phi), \quad \phi \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \|\phi\|_{L^2} = 1 \right\} \tag{1}$$

où la fonctionnelle $E^{RHF}$ est définie par

$$E^{RHF}(\phi) = \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi|^2 + 2 \int_{\mathbb{R}^3} V \phi^2 + D(\phi^2, \phi^2)$$

avec

$$V(x) = -\frac{2}{|x|}$$

et

$$D(\rho_1, \rho_2) = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_1(x)\, \rho_2(y)}{|x-y|}\, dx\, dy.$$

Le problème (1) admet exactement deux solutions, dont une, que l'on note $\phi_+$, vérifie $\phi_+ \in H^2(\mathbb{R}^3)$ et $\phi_+(x) > 0$ pour tout $x \in \mathbb{R}^3$. L'autre solution du problème (1) est donnée par $\phi_- = -\phi_+$.

A $\phi \in H^1(\mathbb{R}^3)$ vérifiant $\|\phi\|_{L^2} = 1$, on associe l'opérateur de Fock $\mathcal{F}_\phi$. Il s'agit de l'opérateur auto-adjoint non borné sur $L^2(\mathbb{R}^3)$ défini par

$$\left\{ \begin{array}{l} D(\mathcal{F}_\phi) = H^2(\mathbb{R}^3) \\ \forall \psi \in D(\mathcal{F}_\phi), \quad \mathcal{F}_\phi \cdot \psi = -\frac{1}{2}\Delta \psi + V\psi + \left( \phi^2 \star \frac{1}{|x|} \right) \psi, \end{array} \right.$$

la notation $\star$ désignant le produit de convolution.

Soit $b \in \mathbb{R}^+$ et $\phi \in H^1(\mathbb{R}^3)$ vérifiant $\|\phi\|_{L^2} = 1$. On note $\mathcal{F}_\phi^b$ l'opérateur non borné sur $L^2(\mathbb{R}^3)$ défini par

$$\left\{ \begin{array}{l} D(\mathcal{F}_\phi^b) = H^2(\mathbb{R}^3) \\ \forall \psi \in D(\mathcal{F}_\phi), \quad \mathcal{F}_\phi^b \cdot \psi = \mathcal{F}_\phi \cdot \psi - b\, (\phi, \psi)_{L^2}\, \phi. \end{array} \right.$$

On pose enfin

$$\mathcal{C} = \left\{ \phi \in H^2(\mathbb{R}^3), \quad \|\phi\|_{L^2} = 1, \quad \phi \geq 0 \text{ dans } \mathbb{R}^3 \right\}$$

et

$$\mathcal{C}_\alpha = \left\{ \phi \in H^2(\mathbb{R}^3), \quad \|\phi\|_{L^2} = 1, \quad \|\nabla \phi\|_{L^2} \leq \alpha, \quad \phi \geq 0 \text{ dans } \mathbb{R}^3 \right\}$$

pour tout $\alpha > 0$.

Soit $\phi_0 \in \mathcal{C}$ vérifiant $E^{RHF}(\phi_0) < 0$ (on peut construire un tel $\phi_0$ par une méthode de *scaling* par exemple). L'objectif du problème est de montrer que la suite $(\phi_n^b)_{n\in\mathbb{N}}$ engendrée par l'algorithme de *level-shifting*

$$(LS^b) \quad \left| \begin{array}{l} \text{Etape 0 - Poser } \phi_0^b = \phi_0 \text{ et } n = 0. \\ \text{Etape 1 - Assembler l'opérateur } \mathcal{F}^b_{\phi_n^b} \\ \text{Etape 2 - Chercher l'unique fondamental } \phi_{n+1}^b \text{ de } \mathcal{F}^b_{\phi_n^b} \text{ appartenant à } \mathcal{C} \\ \text{Etape 3 - Poser } n = n+1 \text{ et retourner à l'étape 1} \end{array} \right.$$

- est bien définie (i.e. l'étape 2 définit effectivement $\phi_{n+1}^b$ de manière unique)
- et converge fortement vers $\phi_+$ dans $H^1$

dès que le paramètre $b$ est choisi plus grand qu'un certain $b_0$ à déterminer.

## **Première partie :** Analyse spectrale de l'opérateur $\mathcal{F}^b_\phi$.

Comme dans le cours, on pose pour tout opérateur $H$ auto-adjoint non borné sur $L^2(\mathbb{R}^3)$ de domaine $D(H)$

$$\lambda_1(H) = \inf_{\psi\in D(H),\, \|\psi\|_{L^2}=1} (\psi, H\psi)$$

et pour tout $n \geq 2$,

$$\lambda_n(H) = \inf_{V_n\in\mathcal{V}_n} \sup_{\psi\in V_n,\, \|\psi\|_{L^2}=1} (\psi, H\psi)$$

où $\mathcal{V}_n$ est l'ensemble des sous-espaces vectoriels de $D(H)$ de dimension $n$.

**Question 1.** Soit $\phi \in H^1(\mathbb{R}^3)$ vérifiant $\|\phi\|_{L^2} = 1$. Montrer que $\mathcal{F}^b_\phi$ est auto-adjoint et que $\sigma_{ess}(\mathcal{F}^b_\phi) = [0, +\infty[$.

*Indication : on pourra utiliser <u>sans le redémontrer</u> le résultat du cours établissant que l'opérateur $W$ défini par $W\psi = V\psi + \left(\phi^2 \star \frac{1}{|x|}\right)\psi$ est $H_0$-compact, $H_0$ désignant l'opérateur auto-adjoint sur $L^2(\mathbb{R}^3)$ de domaine $D(H_0) = H^2(\mathbb{R}^3)$ défini pour tout $\psi \in H^2(\mathbb{R}^3)$ par $H_0\psi = -\frac{1}{2}\Delta\psi$.*

**Question 2.** Soit $\phi \in H^1(\mathbb{R}^3)$ vérifiant $\|\phi\|_{L^2} = 1$. Montrer que

$$(\phi, \mathcal{F}^b_\phi \phi) \leq \frac{1}{2}\|\nabla\phi\|^2_{L^2} + 2\|\nabla\phi\|_{L^2} - b.$$

En déduire que

$$\lambda_1\left(\mathcal{F}^b_\phi\right) \leq \frac{1}{2}\|\nabla\phi\|^2_{L^2} + 2\|\nabla\phi\|_{L^2} - b.$$

**Question 3.** Soit $\phi \in H^1(\mathbb{R}^3)$ vérifiant $\|\phi\|_{L^2} = 1$. Montrer que si $\psi \in H^2(\mathbb{R}^3)$ vérifie $(\phi, \psi)_{L^2} = 0$ et $\|\psi\|_{L^2} = 1$ on a

$$(\psi, \mathcal{F}^b_\phi \psi) \geq \lambda_1\left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{2}{|x|}\right).$$

En déduire que

$$\lambda_2\left(\mathcal{F}^b_\phi\right) \geq \lambda_1\left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{2}{|x|}\right).$$

**Question 4.** Soit $\alpha > 0$. Montrer qu'il existe une constante $b_\alpha$ telle que

$$\forall \phi \in \mathcal{C}_\alpha, \quad \forall b \geq b_\alpha, \qquad \lambda_2(\mathcal{F}_\phi^b) \geq \lambda_1(\mathcal{F}_\phi^b) + 1.$$

En déduire que $\lambda_1(\mathcal{F}_\phi^b)$ est alors une valeur propre simple de $\mathcal{F}_\phi^b$.

**Question 5.** Soit $\alpha > 0$, $\phi \in \mathcal{C}_\alpha$ et $b \geq b_\alpha$. Montrer que

$$\lambda_1(\mathcal{F}_\phi^b) = \inf \left\{ (\psi, \mathcal{F}_\phi^b \psi), \quad \psi \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \|\psi\|_{L^2} = 1 \right\}.$$

En déduire que $\mathcal{F}_\phi^b$ possède un unique fondamental appartenant à $\mathcal{C}$.

## **Deuxième partie :** Construction de la suite $(\phi_n^b)_{n \in \mathbb{N}}$.

A $b \geq 0$, on associe la fonctionnelle $E^b$ définie sur $H^1(\mathbb{R}^3) \times H^1(\mathbb{R}^3)$ par

$$E^b(\phi, \psi) = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi|^2 + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \psi|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} V \phi^2 + \int_{\mathbb{R}^3} V \psi^2 + D(\phi^2, \psi^2) - b(\phi, \psi)^2.$$

**Question 6.** Soit $b \geq 0$ et $(\phi, \psi) \in \mathcal{C} \times \mathcal{C}$ vérifiant

$$E^b(\phi, \psi) \leq E^b(\phi_0, \phi_0).$$

Montrer qu'il existe une constante $\alpha_0 > 0$ indépendante de $b$ (mais fonction de $\phi_0$) vérifiant

$$(\phi, \psi) \in \mathcal{C}_{\alpha_0} \times \mathcal{C}_{\alpha_0}.$$

**Question 7.** Soit $b \geq b_{\alpha_0}$ ($b_{\alpha_0}$ est la constante définie à la question 4 correspondant au $\alpha_0$ défini à la question 7). Vérifier que $\phi_0^b \in \mathcal{C}_{\alpha_0}$ et en déduire que l'algorithme de *level-shifting* $(LS^b)$ définit l'itéré $\phi_1^b$ de manière unique.

**Question 8.** Soit $b \geq b_{\alpha_0}$. Montrer que $\phi_1^b$ est aussi solution du problème de minimisation

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Chercher } \phi_1 \in H^2(\mathbb{R}^3) \text{ vérifiant} \\ E^b(\phi_0^b, \phi_1) = \inf \left\{ E^b(\phi_0^b, \psi), \quad \psi \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \|\psi\|_{L^2} = 1 \right\}. \end{array} \right.$$

En déduire que $\phi_1^b \in \mathcal{C}_{\alpha_0}$.

**Question 9.** Soit $b \geq b_{\alpha_0}$. Montrer par récurrence que l'algorithme de *level-shifting* $(LS^b)$ permet d'engendrer une suite $(\phi_n^b)_{n \in \mathbb{N}}$ définie de manière unique et vérifiant pour tout $n \in \mathbb{N}^*$

$$\phi_n^b \in \mathcal{C}_{\alpha_0}$$

et

$$E^b(\phi_n^b, \phi_{n+1}^b) = \inf \left\{ E^b(\phi_n^b, \psi), \quad \psi \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \|\psi\|_{L^2} = 1 \right\}.$$

## **Troisième partie :** Convergence d'une sous-suite $(\phi_{n_k}^b)_{n \in \mathbb{N}}$.

**Question 10.** Soit $b \geq b_{\alpha_0}$. En partant de l'inégalité

$$E^b(\phi_n^b, \phi_{n+1}^b) \leq E^b(\phi_n^b, \phi_n^b)$$

(que l'on justifiera) établir que

$$E^{RHF}(\phi_{n+1}^b)+2b\left(1-(\phi_n^b, \phi_{n+1}^b)_{L^2}^2\right)-D\left((\phi_n^b)^2-(\phi_{n+1}^b)^2, (\phi_n^b)^2-(\phi_{n+1}^b)^2\right) \leq E^{RHF}(\phi_n^b).$$

Montrer que

$$1-(\phi_n^b, \phi_{n+1}^b)_{L^2}^2 \geq \frac{1}{2}\|\phi_n^b - \phi_{n+1}^b\|_{L^2}^2$$

puis que

$$D\left((\phi_n^b)^2-(\phi_{n+1}^b)^2, (\phi_n^b)^2-(\phi_{n+1}^b)^2\right) \leq 8\alpha_0\|\phi_n^b - \phi_{n+1}^b\|_{L^2}^2.$$

En déduire que si $b \geq b_0 = \max(b_{\alpha_0}, 8\alpha_0+1)$, alors

1. la suite $(E^{RHF}(\phi_n^b))_{n\in\mathbb{N}}$ est décroissante et converge dans $\mathbb{R}$ ; on note

$$\lambda^b = \lim_{n\to+\infty} E^{RHF}(\phi_n^b)\ ;$$

2. la série

$$\sum_{n=0}^{+\infty} \left\|\phi_n^b - \phi_{n+1}^b\right\|_{L^2}^2$$

est convergente.

**Question 11.** Soit $b \geq b_0$. On pose $\epsilon_n^b = -\lambda_1\left(\mathcal{F}_{\phi_n^b}^b\right)$. Montrer qu'on peut extraire de la suite $(\phi_n^b)_{n\in\mathbb{N}}$ une sous-suite $(\phi_{n_k}^b)_{k\in\mathbb{N}}$ et de la suite $(\epsilon_n^b)_{n\in\mathbb{N}}$ une sous-suite $(\epsilon_{n_k}^b)_{k\in\mathbb{N}}$ telles que

$$\phi_{n_k-1}^b \longrightarrow \phi_\infty^b \quad \text{dans } H^1(\mathbb{R}^3) \text{ faible, } L^2_{loc}(\mathbb{R}^3) \text{ fort, et presque partout dans } \mathbb{R}^3$$

$$\phi_{n_k}^b \longrightarrow \phi_\infty^b \quad \text{dans } H^1(\mathbb{R}^3) \text{ faible, } L^2_{loc}(\mathbb{R}^3) \text{ fort, et presque partout dans } \mathbb{R}^3$$

$$\epsilon_{n_k}^b \longrightarrow \epsilon_\infty^b.$$

En utilisant le résultat 2 de la question 10, montrer que

$$(\phi_{n_{k-1}}^b, \phi_{n_k}^b)_{L^2} \longrightarrow 1.$$

En déduire que

$$-\frac{1}{2}\Delta\phi_\infty^b + V\phi_\infty^b + \left((\phi_\infty^b)^2 \star \frac{1}{|x|}\right)\phi_\infty^b = -\theta_\infty^b\phi_\infty^b$$

avec $\theta_\infty^b = \epsilon_\infty^b - b$. Montrer par ailleurs que

$$\|\phi_\infty^b\|_{L^2} \leq 1 \qquad \text{et que} \qquad \phi_\infty^b \geq 0 \quad \text{presque partout dans } \mathbb{R}^3.$$

**Question 12.** Soit $b \geq b_0$. Montrer que si $\phi_\infty^b$ n'est pas identiquement nulle, alors $\theta_\infty^b > 0$.
*Indication : on remarquera que si $\phi_\infty^b$ n'est pas identiquement nulle, c'est un vecteur propre de l'opérateur*

$$-\frac{1}{2}\Delta + W$$

*avec $W = V + (\phi_\infty^b)^2 \star \frac{1}{|x|}$.*

**Question 13.** Soit $b \geq b_0$. Montrer que

$$E^{RHF}(\phi_\infty^b) \leq E^{RHF}(\phi_0).$$

En déduire que $\phi_\infty^b$ n'est pas identiquement nulle et qu'en conséquence $\theta_\infty^b > 0$.

*Indication : on rappelle que $\phi_0$ vérifie $E^{RHF}(\phi_0) < 0$.*

**Question 14.** Soit $b \geq b_0$. En passant à la limite dans l'expression,

$$\frac{1}{2}\int_{\mathbf{R}^3} |\nabla \phi_{n_k}^b|^2 + \int_{\mathbf{R}^3} V|\phi_{n_k}^b|^2 + \int_{\mathbf{R}^3}\int_{\mathbf{R}^3} \frac{|\phi_{n_k-1}^b|^2(x)\,|\phi_{n_k}^b|^2(y)}{|x-y|}\,dx\,dy = -\left(\epsilon_{n_k}^b - b(\phi_{n_{k-1}}^b, \phi_{n_k}^b)^2\right)$$

montrer que

$$-\theta_\infty^b \int_{\mathbf{R}^3} |\phi_\infty^b|^2 \leq -\theta_\infty^b$$

et en déduire que

$$\int_{\mathbf{R}^3} |\phi_\infty^b|^2 \geq 1.$$

Montrer que d'autre part

$$\int_{\mathbf{R}^3} |\phi_\infty^b|^2 \leq 1.$$

En déduire que $\phi_{n_k}^b$ converge fortement dans $L^2(\mathbb{R}^3)$ vers $\phi_\infty^b$, et que $\phi_\infty^b$ est un point critique du problème (1).

En passant à la limite dans l'expression

$$\frac{1}{2}\int_{\mathbf{R}^3} |\nabla \phi_{n_k}^b|^2 = -\epsilon_{n_k}^b - \int_{\mathbf{R}^3} V|\phi_{n_k}^b|^2 - \int_{\mathbf{R}^3}\int_{\mathbf{R}^3} \frac{|\phi_{n_k-1}^b|^2(x)\,|\phi_{n_k}^b|^2(y)}{|x-y|}\,dx\,dy + b(\phi_{n_{k-1}}^b, \phi_{n_k}^b)_{L^2}^2$$

montrer que

$$\int_{\mathbf{R}^3} |\nabla \phi_{n_k}^b|^2 \longrightarrow \int_{\mathbf{R}^3} |\nabla \phi_\infty^b|^2$$

et en déduire que $\phi_{n_k}^b$ converge fortement vers $\phi_\infty^b$ dans $H^1(\mathbb{R}^3)$ et que

$$E^{RHF}(\phi_\infty^b) = \lambda^b.$$

## **Quatrième partie :** Convergence de la suite $(\phi_n^b)_{n\in\mathbf{N}}$ vers $\phi_+$.

**Question 15.** Soit $b \geq b_0$. Montrer que

$$\forall h \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad (\phi_\infty^b, h)_{L^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad (h, (\mathcal{F}_{\phi_\infty^b} + \theta_\infty^b)h) + D(\phi_\infty^b h, \phi_\infty^b h) \geq C\,\|h\|_{L^2}^2$$

pour un certain $C > 0$. En raisonnant par l'absurde en déduire qu'il existe une constante $\widetilde{C} > 0$ telle que

$$\forall h \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad (\phi_\infty^b, h)_{L^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad (h, (\mathcal{F}_{\phi_\infty^b} + \theta_\infty^b)h) + D(\phi_\infty^b h, \phi_\infty^b h) \geq \widetilde{C}\,\|h\|_{H^1}^2.$$

**Question 16.** Soit $b \geq b_0$. Utiliser le résultat établi à la question précédente pour montrer que $\phi_\infty^b$ est un minimum local strict du problème (1) et que toute la suite $(\phi_n^b)_{n\in\mathbf{N}}$ converge vers $\phi_\infty^b$.

**Question 17.** Soit $\widetilde{\phi} \in \mathcal{C}$ tel que $\widetilde{\phi} \neq \phi_+$. On pose pour tout $t \in [0,1]$

$$\phi(t) = \left(t\widetilde{\phi}^2 + (1-t)\phi_+^2\right)^{1/2}.$$

Vérifier que pour tout $t \in [0,1]$, $\phi(t) \in H^1(\mathbb{R}^3)$ et $\|\phi\|_{L^2} = 1$. Montrer que la fonction $t \mapsto E^{RHF}(\phi(t))$ est strictement décroissante sur $[0,1]$. En déduire que pour tout $b \geq b_0$, $\phi_\infty^b = \phi_+$.

*Indication : on rappelle que la fonctionnelle*

$$F(\rho) = \int_{\mathbf{R}^3} |\nabla\sqrt{\rho}|^2 + 2\int_{\mathbf{R}^3} V\rho + D(\rho,\rho)$$

*est strictement convexe sur l'ensemble convexe*

$$\left\{\rho \geq 0, \quad \sqrt{\rho} \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbf{R}^3} \rho = 1\right\}.$$

## **Cinquième partie :** Mise en oeuvre numérique.

**Question 18.** Soit $\{\chi_k\}_{1\leq k\leq N}$ un ensemble de $N$ fonctions de $H^1(\mathbb{R}^3)$. Ecrire l'approximation de Galerkin du problème (1) dans la base $\{\chi_k\}_{1\leq k\leq N}$.

**Question 19.** Expliciter les différentes étapes de la résolution numérique du problème ainsi obtenu.