Examen de simulation moléculaire

M2 ANEDP

16 mai 2008

La partie I est indépendante des parties II et III.

Rappel. On dit qu'une fonction mesurable $\psi : \mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}$ est radiale s'il existe une fonction mesurable $f : \mathbb{R}_+ \to \mathbb{R}$ telle que

$$u(x) = f(|x|) \quad \text{pour presque tout } x \in \mathbb{R}^3.$$

On rappelle également que

$$\left(\rho \star \frac{1}{|x|}\right)(x) = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x')}{|x - x'|}\, dx'.$$

Partie I.

Soit

$$\mathcal{W}_N = \left\{ \Phi = (\phi_1, \cdots, \phi_N) \mid \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3),\ \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i \phi_j = \delta_{ij} \right\}$$

où δ_{ij} désigne le symbole de Kronecker ($\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ et 0 sinon). A $\Phi = (\phi_1, \cdots, \phi_N) \in \mathcal{W}_N$, on associe la matrice densité

$$\gamma_\Phi(x, x') = \sum_{i=1}^{N} \phi_i(x)\phi_i(x') \tag{1}$$

et la densité

$$\rho_\Phi(x) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i(x)|^2. \tag{2}$$

On introduit les potentiels de Coulomb et de Slater associés à Φ, définis respectivement par

$$v_{\mathrm{C}}^{\Phi} = \rho_\Phi \star \frac{1}{|x|} \qquad \text{et} \qquad v_{\mathrm{S}}^{\Phi}(x) = -\frac{1}{\rho_\Phi(x)} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\gamma_\Phi(x, x')|^2}{|x - x'|}\, dx'. \tag{3}$$

On pose enfin pour tout $1 \leq i, j \leq N$

$$V_{ij}^{\Phi}(x) = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\phi_i(x')\phi_j(x')}{|x - x'|}\, dx'.$$

Question 1. Vérifier que pour tout $\Phi \in \mathcal{W}_N$ les fonctions $v_{\rm C}^\Phi$ et $v_{\rm S}^\Phi$ sont dans $L^\infty(\mathbb{R}^3)$ et qu'on a

$$-v_{\rm C}^\Phi \leq v_{\rm S}^\Phi \leq 0 \qquad \text{presque partout.}$$

Question 2. On suppose dans cette question (et seulement dans cette question) que toutes les ϕ_i sont des fonctions radiales. En utilisant le théorème de Gauss, montrer que

$$\left| V_{ij}^\Phi(x) - \frac{\delta_{ij}}{|x|} \right| \leq \frac{2}{|x|} \int_{|x'| \geq r} |\phi_i(x')\phi_j(x')| \, dx'.$$

En déduire que

$$V_{ij}^\Phi(x) = \frac{\delta_{ij}}{|x|} + o\left(\frac{1}{|x|}\right).$$

Question 3.

1. Soit ψ une fonction dans $L^p(\mathbb{R}^3) \cap L^q(\mathbb{R}^3)$ avec $1 \leq p < 3/2 < q \leq 2$. Montrer que $\psi \star \frac{1}{|x|}$ est une fonction continue et bornée sur tout $\mathbb{R}^3$, qui tend vers 0 à l'infini.
2. On suppose dans cette question (et seulement dans cette question) qu'il existe $1 \leq p < 3/2 < q \leq 2$ tels que pour tout $1 \leq i \leq i \leq N$, $|x| \, |\phi_i(x)\phi_j(x)| \in L^p(\mathbb{R}^3) \cap L^q(\mathbb{R}^3)$. Montrer que pour tout $x \in \mathbb{R}^3$,

$$\big| |x| V_{ij}^\Phi(x) - \delta_{ij} \big| \leq \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|x'| \, |\phi_i(x')\phi_j(x')|}{|x-x'|} \, dx',$$

et en déduire que dans ce cas également

$$V_{ij}^\Phi(x) = \frac{\delta_{ij}}{|x|} + o\left(\frac{1}{|x|}\right).$$

Question 4. Déduire des deux questions 2 et 3 que si toutes les fonctions ϕ_i sont radiales, ou s'il existe $1 \leq p < 3/2 < q \leq 2$ tels que pour tout $1 \leq i \leq i \leq N$, $|x| \, |\phi_i(x)\phi_j(x)| \in L^p(\mathbb{R}^3) \cap L^q(\mathbb{R}^3)$, alors

$$v_{\rm S}^\Phi(x) = -\frac{1}{|x|} + o\left(\frac{1}{|x|}\right).$$

Question 5. Soit $\Phi \in \mathcal{W}_N$. Montrer que pour tout $v \in L^3(\mathbb{R}^3) + L^\infty(\mathbb{R}^3)$, la fonction $(x,x') \mapsto v(x)\gamma_\Phi(x,x')$ est dans $L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)$ (on rappelle qu'une fonction v est dans $L^3(\mathbb{R}^3) + L^\infty(\mathbb{R}^3)$ si et seulement si v peut s'écrire comme la somme d'une fonction de $L^3(\mathbb{R}^3)$ et d'une fonction de $L^\infty(\mathbb{R}^3)$).

Question 6. Soit $\Phi \in \mathcal{W}_N$. Pour $v \in L^3(\mathbb{R}^3) + L^\infty(\mathbb{R}^3)$, on pose

$$J^\Phi(v) = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \left| v(x)\gamma_\Phi(x,x') + \frac{\gamma_\Phi(x,x')}{|x-x'|} \right|^2 dx \, dx'.$$

Ecrire la condition d'optimalité du premier ordre (équation d'Euler) associée au problème d'optimisation sans contrainte

$$\inf \left\{ J^\Phi(v), \; v \in L^3(\mathbb{R}^3) + L^\infty(\mathbb{R}^3) \right\}. \tag{4}$$

En déduire que si $\rho_\Phi > 0$ presque partout, alors $v_{\rm S}^\Phi$ est l'unique solution du problème (4).

Question 7. Quelle est interprétation du potentiel de Slater $v_{\rm S}^\Phi$?

Partie II.

On considère les espaces

$$\begin{array}{rcl} L^p_r(\mathbb{R}^3) & = & \left\{\phi \in L^p(\mathbb{R}^3)\,|\,\phi \text{ radiale}\right\}, \qquad 1 \leq p \leq \infty \\ H^1_r(\mathbb{R}^3) & = & L^2_r(\mathbb{R}^3) \cap H^1(\mathbb{R}^3) \\ H^2_r(\mathbb{R}^3) & = & L^2_r(\mathbb{R}^3) \cap H^2(\mathbb{R}^3). \end{array}$$

On admettra que muni des produit scalaires L^2, H^1 et H^2 respectivement, $L^2_r(\mathbb{R}^3)$, $H^1_r(\mathbb{R}^3)$ et $H^2_r(\mathbb{R}^3)$ sont des espaces de Hilbert, et que $H^2_r(\mathbb{R}^3)$ est dense dans $L^2_r(\mathbb{R}^3)$. On rappelle que si $u \in L^2_r(\mathbb{R}^3)$, et si $u(x) = f(|x|)$, alors

$$\int_{\mathbb{R}^3} |u|^2 = 4\pi \int_0^{+\infty} r^2\, f(r)^2\, dr.$$

Si de plus $u \in H^2_r(\mathbb{R}^3)$, alors $\Delta u \in L^2_r(\mathbb{R}^3)$ et

$$\Delta u(x) = \frac{1}{|x|}\,\frac{d^2}{dr^2}(rf(r))\bigg|_{r=|x|}.$$

Question 8. Soit H_0 l'opérateur sur $L^2_r(\mathbb{R}^3)$ de domaine $H^2_r(\mathbb{R}^3)$ défini par

$$\forall \phi \in H^2_r(\mathbb{R}^3), \quad H_0\phi = -\frac{1}{2}\Delta\phi.$$

Montrer que H_0 est auto-adjoint.

Question 9. Montrer que $H_0 \geq 0$.

Question 10. Soit $\chi \in C^\infty(\mathbb{R})$ à support dans l'intervalle $[1, 2]$ et telle que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \chi^2 = \frac{1}{2\pi}.$$

Pour $k > 0$ et $n \in \mathbb{N}^*$, on pose

$$u_n(x) = \frac{1}{n^{\frac{1}{2}}}\,\chi\left(\frac{|x|}{n}\right)\,\frac{\sin(k|x|)}{|x|}$$

Montrer que lorsque n tend vers l'infini, la suite $(\|u_n\|_{L^2})_{n\in\mathbb{N}^*}$ tend vers 1, la suite $(u_n)_{n\in\mathbb{N}^*}$ converge faiblement vers 0 dans $L^2_r(\mathbb{R}^3)$, et la suite $(H_0u_n - k^2u_n)_{n\in\mathbb{N}^*}$ converge fortement vers 0 dans $L^2_r(\mathbb{R}^3)$.

Que peut-on en déduire sur le spectre de H_0 ?

Question 11. Montrer que le spectre ponctuel de H_0 est vide.

Question 12. Soit $\alpha > 0$, $\rho : \mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}_+$ une fonction mesurable radiale, telle que $\int_{\mathbb{R}^3} \rho < \alpha$, et $V \in L^2_r(\mathbb{R}^3)$ telle que $V(x) \leq 0$ presque partout. Montrer que l'opérateur

$$H_{\alpha,\rho,V} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{\alpha}{|\cdot|} + \rho \star |\cdot|^{-1} + V$$

définit un opérateur auto-adjoint sur $L^2_r(\mathbb{R}^3)$ de domaine $H^2_r(\mathbb{R}^3)$ borné inférieurement, de spectre essentiel $\mathbb{R}_+$ et possédant une infinité de valeurs propres strictement négatives.

Question 13. Soit u_1 et u_2 deux vecteurs propres de H associés à la même valeur propre ϵ. Soit f_1 et f_2 les fonctions mesurables de $\mathbb{R}_+$ dans $\mathbb{R}$ telles que $u_i(x) = f_i(|x|)$. On pose enfin $w_i(r) = rf_i(r)$.

1. Montrer que les fonctions w_i sont dans $C^{0,\frac{1}{2}}(\mathbb{R}_+)$, que $w_i(0) = 0$ et que les fonctions w_i sont solutions sur $\mathbb{R}_+^*$ d'une équation différentielle linéaire du second ordre.
2. Soit
$$W(r) = w_1(r)\frac{dw_2}{dr}(r) - \frac{dw_1}{dr}(r)w_2(r).$$
Montrer que W est une fonction constante sur $\mathbb{R}_+^*$, puis que $W = 0$ sur $\mathbb{R}_+$.
3. En déduire que toutes les valeurs propres de H sont simples.

Question 14. On peut montrer (ne pas le faire !) que si $\rho = 0$ et $V = 0$, la k-ième plus petite valeur propre de $H_{\alpha,0,0}$ vaut $-\frac{\alpha^2}{2k^2}$.

Montrer que pour α, ρ et V comme à la question 12, la k-ième plus petite valeur propre $\lambda_k(H_{\alpha,\rho,V})$ de $H_{\alpha,\rho,V}$ est telle que

$$-\frac{\alpha^2}{2k^2} \leq \lambda_k(H_{\alpha,\rho,V}) \leq -\frac{\left(\alpha - \int_{\mathbb{R}^3} \rho\right)^2}{2k^2}.$$

Partie III.

On reprend les notations de la partie II.

Question 15. Montrer que pour tout $2 < p < 6$, l'injection de $H_r^1(\mathbb{R}^3)$ dans $L^p(\mathbb{R}^3)$ est compacte.

Question 16. On note $\mathcal{W}_{N,r} := \mathcal{W}_N \cap H_r^1(\mathbb{R}^3)^N$ le sous-espace des fonctions radiales dans $\mathcal{W}_N$. Soit $Z \in \mathbb{N}^*$ et $N \in \mathbb{N}^*$ tels que $N \leq Z$. Pour $\Phi = (\phi_1, \cdots, \phi_N) \in \mathcal{W}_{N,r}$, on pose

$$E(\Phi) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi_i|^2 - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{Z\rho_\Phi(x)}{|x|}\,dx + \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_\Phi(x)\rho_\Phi(x')}{|x-x'|}\,dx\,dx' - \int_{\mathbb{R}^3} \rho_\Phi^{4/3}$$

Montrer que le problème variationnel

$$\inf\{E(\Phi),\ \Phi \in \mathcal{W}_{N,r}\}$$

admet un minimiseur.