Examen de simulation moléculaire

M2 ANEDP

7 mai 2010

Les modèles de structures électroniques étudiés dans le cours permettent de simuler des atomes et des molécules en phase gazeuse peu dense. Pour simuler des solides ou des liquides (phases condensées), l'approche généralement utilisée consiste à travailler sur un domaine borné (typiquement un cube) et à imposer des conditions aux bords périodiques à la densité électronique (pour TFW) ou aux orbitales (pour Hartree-Fock).

Pour $L \in \mathbb{N}^*$, on note Γ_L le cube $[-L/2, L/2)^3$. On rappelle que pour $a > 0$, la notation $a\mathbb{Z}^3$ désigne le groupe $\left\{(az_1, az_2, az_3) \,|\, (z_1, z_2, z_3) \in \mathbb{Z}^3\right\}$ et qu'une fonction mesurable v de $\mathbb{R}^3$ dans $\mathbb{R}$ est dite $L\mathbb{Z}^3$-périodique si pour tout $R \in L\mathbb{Z}^3$, $v(x - R) = v(x)$ pour presque tout $x \in \mathbb{R}^3$.

Les principaux espaces fonctionnels utilisés pour travailler dans ce cadre périodique sont :

– l'espace
$$L^2_{\rm per}(\Gamma_L) = \left\{v_L \in L^2_{\rm loc}(\mathbb{R}^3) \,|\, v_L \ L\mathbb{Z}^3\text{-périodique}\right\},$$
muni du produit scalaire
$$(v_L, w_L)_{L^2_{\rm per}(\Gamma_L)} = \int_{\Gamma_L} v_L\, w_L,$$

– l'espace
$$H^1_{\rm per}(\Gamma_L) = \left\{v_L \in L^2_{\rm per}(\Gamma_L) \,|\, \nabla v_L \in (L^2_{\rm per}(\Gamma_L))^3\right\},$$
muni du produit scalaire
$$(v_L, w_L)_{H^1_{\rm per}(\Gamma_L)} = \int_{\Gamma_L} v_L\, w_L + \int_{\Gamma_L} \nabla v_L \cdot \nabla w_L.$$

On définit de même les espaces $L^p_{\rm per}(\Gamma_L)$ et $H^s_{\rm per}(\Gamma_L)$ pour tout $1 \le p \le \infty$ et tout $s \in \mathbb{R}$.

Selon la théorie de Fourier, toute fonction $v_L \in L^2_{\rm per}(\Gamma_L)$ se décompose selon
$$v_L(x) = \sum_{k \in \frac{2\pi}{L}\mathbb{Z}^3} c_k(v_L) \frac{e^{ik\cdot x}}{L^{3/2}} \qquad \text{où} \qquad c_k(v_L) = \frac{1}{L^{3/2}} \int_{\Gamma_L} v_L(x) e^{-ik\cdot x}\, dx.$$

La convergence de la série ci-dessus a lieu dans l'espace $L^2_{\rm per}(\Gamma_L, \mathbb{C})$ des fonctions de $\mathbb{R}^3$ dans $\mathbb{C}$, $L\mathbb{Z}^3$-périodiques et dont le module est dans $L^2_{\rm per}(\Gamma_L)$. On rappelle que
$$\forall (v_L, w_L) \in (L^2_{\rm per}(\Gamma_L))^2, \qquad (v_L, w_L)_{L^2_{\rm per}(\Gamma_L)} = \sum_{k \in \frac{2\pi}{L}\mathbb{Z}^3} \overline{c_k(v_L)} c_k(w_L), \tag{1}$$
$$\forall (v_L, w_L) \in (H^s_{\rm per}(\Gamma_L))^2, \qquad (v_L, w_L)_{H^s_{\rm per}(\Gamma_L)} = \sum_{k \in \frac{2\pi}{L}\mathbb{Z}^3} (1 + |k|^2)^s\, \overline{c_k(v_L)} c_k(w_L). \tag{2}$$

La partie I établit des résultats d'analyse fonctionnelle et de théorie spectrale utilisés dans les parties II et III.

Partie I.

Question 1. Etude des espaces $H^1_{\rm per}(\Gamma_L)$ et $H^2_{\rm per}(\Gamma_L)$.

1a. Montrer qu'il existe une constante C_6 telle que

$$\forall v_1 \in H^1_{\rm per}(\Gamma_1), \quad \|v_1\|_{L^6_{\rm per}(\Gamma_1)} \le C_6 \|v_1\|_{H^1_{\rm per}(\Gamma_1)}.$$

Indication : on pourra utiliser le fait qu'il existe une fonction $\chi \in C^\infty_c(\mathbb{R}^3)$ vérifiant $0 \le \chi \le 1$ dans $\mathbb{R}^3$ et $\chi = 1$ sur Γ_1.

1b. En utilisant un argument de changement d'échelle, montrer que pour tout $L \in \mathbb{N}^*$

$$\forall v_L \in H^1_{\rm per}(\Gamma_L), \quad \|v_L\|_{L^6_{\rm per}(\Gamma_L)} \le C_6 \|v_L\|_{H^1_{\rm per}(\Gamma_L)},$$

où C_6 est la constante (indépendante de L) obtenue à la question 1a.

1c. Montrer que l'injection de $H^1_{\rm per}(\Gamma_L)$ dans $L^2_{\rm per}(\Gamma_L)$ est compacte et que $H^2_{\rm per}(\Gamma_L)$ s'injecte de façon continue dans $L^\infty(\mathbb{R}^3)$. *Indication : on pourra soit utiliser le fait qu'il existe une fonction $\psi \in C^\infty_c(\mathbb{R}^3)$ vérifiant $0 \le \psi \le 1$ dans $\mathbb{R}^3$ et $\psi = 1$ sur Γ_L, soit raisonner à partir de (1) et (2).*

Question 2. Opérateurs de Schrödinger périodiques.

2a. On considère l'opérateur non-borné H^0_L sur $L^2_{\rm per}(\Gamma_L)$ défini par $D(H^0_L) = H^2_{\rm per}(\Gamma_L)$ et

$$\forall v_L \in D(H^0_L), \quad H^0_L v_L = -\frac{1}{2}\Delta v_L,$$

Calculer les coefficients de Fourier de $H^0_L v_L$ et en déduire que H^0_L est auto-adjoint.

2b. Montrer que $-1 \in \rho(H^0_L)$ et que $(1 + H^0_L)^{-1}$ est un opérateur compact sur $L^2_{\rm per}(\Gamma_L)$.

2c. Déterminer le spectre essentiel et le spectre discret de H^0_L.

2d. Soit $V_L \in L^2_{\rm per}(\Gamma_L) \cap L^\infty(\mathbb{R}^3)$. Montrer que $H_L = H^0_L + V_L$ définit un opérateur auto-adjoint sur $L^2_{\rm per}(\Gamma_L)$ borné inférieurement, dont le spectre essentiel est vide et dont la plus petite valeur propre est simple et possède un vecteur propre associé $u_{1,L}$ continu et strictement positif sur $\mathbb{R}^3$.

Question 3. Problème de Coulomb périodique.

Cette question est facultative mais les résultats prouvés sont indispensables pour traiter les parties II et III.

On note G_L l'unique fonction de $L^2_{\rm per}(\Gamma_L)$ solution du problème linéaire elliptique

$$\left\{ \begin{array}{l} -\Delta G_L = 4\pi \left(\displaystyle\sum_{k \in L\mathbb{Z}^3} \delta_k - L^{-3} \right) \qquad \text{dans } \mathcal{D}'(\mathbb{R}^3) \\ \min_{\mathbb{R}^3} G_L = 0, \end{array} \right.$$

et pour tout $(f_L, g_L) \in L^2_{\rm per}(\Gamma_L) \times L^2_{\rm per}(\Gamma_L)$, on pose

$$D_L(f_L, g_L) = L^2 g_1 \overline{c_0(f_L)}\, c_0(g_L) + \sum_{k \in \frac{2\pi}{L^3} \setminus \{0\}} \frac{4\pi}{|k|^2} \overline{c_k(f_L)}\, c_k(g_L) \qquad \text{où} \qquad 0 < g_1 = \int_{\Gamma_1} G_1 < \infty$$

3.a. Vérifier pour tout $L \in \mathbb{N}^*$ et presque tout $x \in \mathbb{R}^3$, $G_L(x) = L^{-1} G_1(L^{-1}x)$.

3.b. Soit $f_L \in L^2_{\rm per}(\Gamma_L)$. En utilisant la théorie des séries de Fourier, montrer que le problème consistant à chercher $W_L \in H^2_{\rm per}(\Gamma_L)$ vérifiant

$$\left\{ \begin{array}{l} -\Delta W_L = 4\pi \left(f_L - L^{-3} \displaystyle\int_{\Gamma_L} f_L \right) \qquad \text{dans } \mathcal{D}'(\mathbb{R}^3) \\ \displaystyle\int_{\Gamma_L} W_L = 0, \end{array} \right.$$

admet une unique solution et que

$$D_L(f_L, g_L) = L^2 g_1 \overline{c_0(f_L)}\, c_0(g_L) + \int_{\Gamma_L} g_L W_L.$$

3.c. On note 1_{Γ_L} la fonction caractéristique du cube Γ_L. Calculer $-\Delta(G_L \star (1_{\Gamma_L} f_L))$ et en déduire que $G_L \star (1_{\Gamma_L} f_L) = W_L + c_L$, où c_L est une constante que l'on déterminera.

3.d. Déduire de ce qui précède que

$$D_L(f_L, g_L) = \int_{\Gamma_L} \left(\int_{\Gamma_L} G_L(x - x')\, f_L(x')\, dx' \right) g_L(x)\, dx.$$

On admettra qu'il existe une constante $C \in \mathbb{R}_+$ telle que pour tout $L \in \mathbb{N}^*$,

$$\sup_{x \in \Gamma_L} |G_L(x) - |x|^{-1}| \leq \frac{C}{L}. \qquad (3)$$

Partie II. Dans cette partie, on se donne un entier $L \in \mathbb{N}^*$ et un réel positif Q fixés une fois pour toute.

On introduit la fonctionnelle d'énergie de type TFW

$$E_L(\rho_L, v_L) = \frac{1}{2} \int_{\Gamma_L} |\nabla v_L|^2 + \int_{\Gamma_L} |v_L|^{10/3} + \frac{1}{2} D_L(v_L^2 - \rho_L, v_L^2 - \rho_L),$$

définie sur $L^2_{\rm per}(\Gamma) \times H^1_{\rm per}(\Gamma_L)$, et on pose

$$I_{L,Q}(\rho_L) = \inf \left\{ E_L(\rho_L, v_L),\ v_L \in H^1_{\rm per}(\Gamma_L),\ \int_{\Gamma_L} |v_L|^2 = Q \right\}. \qquad (4)$$

Question 4. Dans cette question, on suppose que ρ_L est une fonction de $L^2_{\rm per}(\Gamma_L)$ donnée.

4.a. Montrer que le problème (4) admet un minimiseur u_L vérifiant $u_L \geq 0$ sur $\mathbb{R}^3$.

4.b. Ecrire l'équation d'Euler-Lagrange vérifiée par u_L.

4.c. Montrer que $u_L \in C^0(\mathbb{R}^3) \cap L^\infty(\mathbb{R}^3)$ et que $u_L > 0$ sur $\mathbb{R}^3$.

4.d. Montrer (sans détailler tous les arguments) que (4) admet exactement deux minimiseurs : $u_L^{\rho_L}$ et $-u_L^{\rho_L}$.

Question 5. On considère une fonction $\tau_L : [-1, 1] \to L^2_{\rm per}(\Gamma_L)$ de classe C^1 et on pose

$$\phi(t) = I_{L,Q}(\tau_L(t)) = \inf \left\{ E_L(\tau_L(t), v_L),\ v_L \in H^1_{\rm per}(\Gamma_L),\ \int_{\Gamma_L} |v_L|^2 = Q \right\}. \qquad (5)$$

5.a. (Facultative) Montrer que la fonction $[-1,1] \ni t \mapsto u_L(t) \in H^1_{\rm per}(\Gamma_L)$, où $u_L(t)$ est l'unique minimiseur strictement positif de (5), est de classe C^1 au voisinage de $t=0$.

5.b. Calculer $\phi'(0)$ en fonction de $u_L(0)$ et de $\frac{d\tau_L}{dt}(0)$.

Partie III. Cristal présentant un défaut local.

Dans cette partie, on se donne une fonction $\rho^0 \in H^1_{\rm per}(\Gamma_1)$ telle que $\displaystyle\int_{\Gamma_1} \rho^0 = 1$ (distribution de charge des noyaux du cristal parfait), et une fonction $m \in C^\infty_c(\mathbb{R}^3)$ ($\rho^0 + m$ représente la distribution de charge des noyaux du cristal avec défaut). Soit $L_0 \in \mathbb{N}^*$ tel que $\mathrm{Supp}(m) \subset \Gamma_{L_0}$ et $q \in \mathbb{R}$.

Question 6. Pour tout $L \in \mathbb{N}^*$, on note u^0_L l'unique solution de (4) pour $\rho_L = \rho^0$ et $Q = L^3$ vérifiant $u^0_L > 0$ sur $\mathbb{R}^3$ (cette définition a bien un sens puisque $H^1_{\rm per}(\Gamma_1) \subset H^1_{\rm per}(\Gamma_L)$ pour tout $L \in \mathbb{N}^*$). Vérifier que u^0_L est une fonction indépendante de L, que l'on notera désormais u^0. Montrer que u^0 vérifie une équation du type

$$H^0 u^0 = \epsilon_{\rm F} u^0 \qquad \text{avec} \qquad H^0 = -\frac{1}{2}\Delta + \frac{5}{3}(u^0)^{4/3} + V^0,$$

où V^0 est une fonction de $L^2_{\rm per}(\Gamma_1)$ telle que $\int_{\Gamma_1} V^0 = 0$, et où $\epsilon_{\rm F}$ est une constante réelle. Exprimer V^0 en fonction de G_1, ρ^0 et u^0. Donner une interprétation physique de $|u^0|^2$.

Question 7. On note u_L l'unique solution strictement positive de (4) pour $\rho_L = \rho^0 + m_L$ où $m_L = \sum_{R \in L\mathbb{Z}^3} m(\cdot - R)$ et $Q = L^3 + q$. Montrer que $u_L = u^0 + w_L$, où w_L est l'unique minimiseur du problème

$$\inf \left\{ \mathcal{E}_L(z_L),\ z_L \in H^1_{\rm per}(\Gamma_L),\ z_L \geq -u^0,\ \int_{\Gamma_L} z_L^2 + 2u^0 z_L = q \right\},$$

où

$$\mathcal{E}_L(z_L) = \langle (H^0 - \epsilon_{\rm F}) z_L, z_L \rangle_{H^{-1}_{\rm per}(\Gamma_L), H^1_{\rm per}(\Gamma_L)} + \int_{\Gamma_L} f(u^0, z_L) + \frac{1}{2} D_L(z_L^2 + 2u^0 z_L - m_L, z_L^2 + 2u^0 z_L - m_L),$$

$f : \mathbb{R}_+ \times \mathbb{R} \to \mathbb{R}_+$ désignant une fonction telle que $f(\cdot, 0) = 0$ que l'on précisera.

Question 8. Pour simplifier, on se limitera au cas où $q = 0$.

8.a. Montrer que la suite $(\mathcal{E}_L(w_L))_{L \in \mathbb{N}^*}$ est bornée.

8.b. En utilisant l'inégalité de convexité

$$\forall t \in \mathbb{R}_+, \quad \forall s \geq -t, \quad |t+s|^{10/3} - t^{10/3} - \frac{10}{3} t^{7/3} s \geq \frac{7}{3} t^{4/3} s^2,$$

montrer qu'il existe $\beta > 0$ tel que pour tout $L \in \mathbb{N}^*$ et tout $z_L \in H^1_{\rm per}(\Gamma_L)$ tel que $z_L \geq -u^0$,

$$\mathcal{E}_L(z_L) \geq \beta \|z_L\|^2_{H^1_{\rm per}(\Gamma_L)} + \frac{1}{2} D_L(z_L^2 + 2u^0 z_L - m_L, z_L^2 + 2u^0 z_L - m_L). \qquad (6)$$

8.c. Déduire de (3) et de (6) qu'il existe une constante $C \in \mathbb{R}_+$ telle que

$$\forall L \in \mathbb{N}^*, \quad \|w_L\|_{H^1_{\rm per}(\Gamma_L)} \leq C \quad \text{et} \quad D_L(u^0 w_L, u^0 w_L) \leq C,$$

puis que la suite $(w_L)_{L\in\mathbb{N}^*}$ converge à extraction près faiblement dans $H^1_{\rm loc}(\mathbb{R}^3)$, fortement dans $L^p_{\rm loc}(\mathbb{R}^3)$ pour tout $2 \leq p < 6$ et presque partout dans $\mathbb{R}^3$, vers une fonction $w \in H^1(\mathbb{R}^3)$ telle que $w \geq -u^0$ et

$$D(u^0w, u^0w) := 4\pi \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\widehat{(u^0w)}(k)|^2}{|k|^2}\, dk < \infty.$$

8.d. Donner une interprétation physique de ce résultat.