Examen de M2 ANEDP (2010-11)

Modélisation et simulation des atomes et molécules
en physique quantique (Éric Cancès & Mathieu Lewin)

6 Mai 2011

Les notes de cours sont autorisées. Il sera tenu compte de la rédaction.

Dans ce problème, on étudie un modèle général en théorie de la fonctionnelle de la densité, permettant de décrire les atomes et molécules. On s'intéresse à l'existence d'un *état fondamental*, c'est-à-dire d'un minimiseur de l'énergie.

On considère la fonctionnelle suivante

$$\mathcal{E}^V(\varphi) := \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\varphi(x)|^2\,dx + \int_{\mathbb{R}^3} V(x)|\varphi(x)|^2\,dx \\ + \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\varphi(x)|^2\,|\varphi(y)|^2}{|x-y|}dx\,dy + \int_{\mathbb{R}^3} F\big(|\varphi(x)|^2\big)\,dx. \quad (1)$$

On suppose que

- V est une fonction à valeurs réelles qui peut s'écrire $V = V_1 + V_2$ où $V_1 \in L^2(\mathbb{R}^3)$ et $V_2 \in L^4(\mathbb{R}^3)$;
- F est une fonction de classe C^1 sur $\mathbb{R}^+$, à *valeurs positives* (c'est-à-dire on a $F(x) \geqslant 0$ pour tout $x \in \mathbb{R}^+$), telle que
$$\forall s \geqslant 0, \quad 0 \leqslant F(s) + s\,|F'(s)| \leqslant C\left(s^{\frac{4}{3}} + s^{\frac{5}{2}}\right). \quad (2)$$

Plus tard nous prendrons pour V le potentiel Coulombien créé par des noyaux atomiques, mais pour l'instant, V est une fonction arbitraire. Noter que l'hypothèse (2) *n'implique pas* que F est convexe.

On introduit les ensembles de minimisation

$$\mathcal{S}(\lambda) := \left\{\varphi \in H^1(\mathbb{R}^3),\ \int_{\mathbb{R}^3}|\varphi|^2 = \lambda\right\}, \qquad \mathcal{S}_\leqslant(\lambda) := \left\{\varphi \in H^1(\mathbb{R}^3),\ \int_{\mathbb{R}^3}|\varphi|^2 \leqslant \lambda\right\}$$

et on définit les problèmes variationnels correspondants

$$I^V(\lambda) = \inf_{\varphi\in\mathcal{S}(\lambda)} \mathcal{E}^V(\varphi), \qquad I^V_\leqslant(\lambda) = \inf_{\varphi\in\mathcal{S}_\leqslant(\lambda)} \mathcal{E}^V(\varphi).$$

Question 1. Les ensembles $\mathcal{S}(\lambda)$ et $\mathcal{S}_\leqslant(\lambda)$ sont-il fermés pour la topologie forte de $H^1(\mathbb{R}^3)$? pour la topologie faible de $H^1(\mathbb{R}^3)$? *(justifier la réponse)*

Question 2. Montrer que la fonctionnelle $\mathcal{E}^V$ est bien définie sur $H^1(\mathbb{R}^3)$.

Question 3. Soit (φ_n) une suite de $H^1(\mathbb{R}^3)$ telle que $\varphi_n \to \varphi$ fortement.

3-a. Rappeler pourquoi $\varphi_n \to \varphi$ fortement dans $L^2(\mathbb{R}^3) \cap L^6(\mathbb{R}^3)$, puis expliquer rapidement pourquoi $|\varphi_n|^2$ converge fortement vers $|\varphi|^2$ dans $L^1(\mathbb{R}^3)\cap L^3(\mathbb{R}^3)$.

3-b. En déduire que
$$\lim_{n\to\infty}\int_{\mathbb{R}^3} F(|\varphi_n|^2) = \int_{\mathbb{R}^3} F(|\varphi|^2),$$
puis que $\mathcal{E}^V$ est continue sur $H^1(\mathbb{R}^3)$.
Indications : utiliser la formule de Taylor et l'hypothèse (2) *sur* F' *pour estimer* $F(|\varphi_n|^2) - F(|\varphi|^2)$.

Question 4.

4-a Montrer que pour tout $\epsilon > 0$, il existe une constante C_ϵ telle que

$$\forall \varphi \in H^1(\mathbb{R}^3), \qquad \int_{\mathbb{R}^3} V(x)\,|\varphi(x)|^2\,dx \leqslant \epsilon \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\varphi(x)|^2\,dx + C_\epsilon \int_{\mathbb{R}^3} |\varphi(x)|^2\,dx.$$

En déduire que $\mathcal{E}^V$ est bornée inférieurement sur $\mathcal{S}_\leqslant(\lambda)$, pour tout $\lambda > 0$ fixé.

4-b Montrer aussi que si (φ_n) est une suite de $\mathcal{S}_\leqslant(\lambda)$ telle que $\mathcal{E}^V(\varphi_n)$ est bornée, alors (φ_n) est bornée dans $H^1(\mathbb{R}^3)$ (c'est-à-dire que $\mathcal{E}^V$ est coercive sur $\mathcal{S}_\leqslant(\lambda)$).

Question 5. Soit (φ_n) une suite telle que $\varphi_n \rightharpoonup \varphi$ faiblement dans $H^1(\mathbb{R}^3)$.

5-a. Rappeler pourquoi $\varphi_n \to \varphi$ fortement dans $L^p(B(0,R))$ pour tout $2 \leqslant p < 6$ et tout $R > 0$.

5-b. Montrer que

$$\lim_{n\to\infty} \int_{\mathbb{R}^3} V(x)\,|\varphi_n(x)|^2\,dx = \int_{\mathbb{R}^3} V(x)\,|\varphi(x)|^2\,dx.$$

5-c. Montrer que $\mathcal{E}^V$ est faiblement sci :

$$\mathcal{E}^V(\varphi) \leqslant \liminf_{n\to\infty} \mathcal{E}^V(\varphi_n).$$

5-d. En déduire que $\mathcal{E}^V$ admet au moins un minimum $\tilde{\varphi}$ sur $\mathcal{S}_\leqslant(\lambda)$, c'est-à-dire que le problème de minimisation $I^V_\leqslant(\lambda)$ a une solution.

Question 6. Montrer que $\mathcal{E}^V(\varphi) = \mathcal{E}^V(|\varphi|)$ pour tout $\varphi \in H^1(\mathbb{R}^3)$ (on rappelle que φ est à valeur réelles). Que cela implique-t-il pour les problèmes de minimisation $I^V(\lambda)$ et $I^V_\leqslant(\lambda)$?

On s'intéresse maintenant à l'existence d'un minimiseur pour le problème $I^V(\lambda)$.

Question 7. Dans cette question on montre que

$$I^V(\lambda) \leqslant I^V(\lambda') \quad \text{pour tous } 0 \leqslant \lambda' \leqslant \lambda,$$

c'est-à-dire que $\lambda \mapsto I^V(\lambda)$ est une fonction décroissante.

7-a. Montrer que $I^0(\lambda) \geqslant 0$.

7-b. En utilisant une suite dilatée sous la forme $t^{3/2}\varphi(tx)$ avec $\varphi \in \mathcal{S}(\lambda)$ fixée, montrer que $I^0(\lambda) = 0$.

On se donne maintenant $0 < \lambda' < \lambda$ et $\epsilon > 0$. Soient $u \in \mathcal{S}(\lambda')$ et $v \in \mathcal{S}(\lambda - \lambda')$ deux fonctions telles que $I^V(\lambda') \leqslant \mathcal{E}^V(u) \leqslant I^V(\lambda') + \epsilon$ et $0 \leqslant \mathcal{E}^0(v) \leqslant \epsilon$.

7-c. Expliquer rapidement pourquoi on peut choisir u et v à support compact, ce qu'on supposera dans la suite de la Question 7.

7-d. On pose $v_n(x) = v(x - ne)$ pour $e \in \mathbb{R}^3$ un vecteur unitaire fixé et $\varphi_n(x) = u(x) + v_n(x)$. Montrer que $\varphi_n \in \mathcal{S}(\lambda)$ pour n assez grand. Quelle est la limite faible de φ_n dans $H^1(\mathbb{R}^3)$?

7-e. Montrer que, pour n assez grand,

$$\mathcal{E}^V(\varphi_n) = \mathcal{E}^V(u) + \mathcal{E}^0(v) + \int_{\mathbb{R}^3} V|v_n|^2 + \int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} \frac{|u(x)|^2\,|v_n(y)|^2}{|x-y|}dx\,dy.$$

7-f. Conclure

Question 8. Montrer que $I^V_{\leqslant}(\lambda) = I^V(\lambda)$ pour tout $\lambda \geqslant 0$.

Question 9. On suppose dans cette question seulement que l'inégalité de liaison (=binding) est vraie, pour un certain $\lambda > 0$:

$$I^V(\lambda) < I^V(\lambda'), \qquad \forall 0 \leqslant \lambda' < \lambda. \tag{3}$$

On désire démontrer que dans ce cas toutes les suites minimisantes pour $I^V(\lambda)$ sont compactes dans $H^1(\mathbb{R}^3)$, et convergent vers un minimiseur, à une sous-suite près. On se fixe donc une suite minimisante (φ_n) pour le problème $I^V(\lambda)$.

9-a. Rappeler pourquoi (φ_n) est bornée dans $H^1(\mathbb{R}^3)$.

9-b. Quitte à extraire une sous-suite, on peut supposer que $\varphi_n \rightharpoonup \varphi$ faiblement dans $H^1(\mathbb{R}^3)$. Montrer en utilisant (3) que $\varphi \in \mathcal{S}(\lambda)$, donc que φ est un minimiseur pour $I^V(\lambda)$, et que $\lim_{n\to\infty} \mathcal{E}^V(\varphi_n) = \mathcal{E}^V(\varphi)$.

9-c. Montrer que $\varphi_n \to \varphi$ fortement dans $L^2(\mathbb{R}^3)$, donc fortement dans $L^p(\mathbb{R}^3)$ pour tout $2 \leqslant p < 6$.

9-d. En déduire que $\lim_{n\to\infty} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\varphi_n|^2 = \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\varphi|^2$, puis que $\varphi_n \to \varphi$ fortement dans $H^1(\mathbb{R}^3)$.

Question 10. À la question précédente, on a montré que si l'inégalité de liaison (3) est vérifiée pour un certain $\lambda > 0$, alors toutes les suites minimisantes pour $I^V(\lambda)$ sont compactes dans $H^1(\mathbb{R}^3)$, et convergent vers un minimiseur φ (à une sous-suite près). Ici on démontre la contraposée.

On suppose que $I^V(\lambda) = I^V(\lambda')$ pour un certain $0 \leqslant \lambda' < \lambda$. En utilisant la construction de la Question 7, prouver que $I^V(\lambda)$ admet au moins une suite minimisante qui n'a pas de sous-suite qui converge fortement dans $H^1(\mathbb{R}^3)$.

Question 11. Dans cette question on *suppose* que $I^V(\lambda)$ admet un minimiseur positif $0 \leqslant \bar\varphi \in H^1(\mathbb{R}^3)$ et on trouve l'équation d'Euler-Lagrange associée.

11-a. En utilisant soit un théorème abstrait (dont on justifiera proprement l'applica--tion), soit une variation de la forme $(\bar\varphi + t\psi)\,\|\bar\varphi + t\psi\|^{-1}$, montrer que $\bar\varphi$ est solution de l'équation suivante dans $H^{-1}(\mathbb{R}^3)$:

$$\left(\frac{-\Delta}{2} + V(x) + |\bar\varphi|^2 * \frac{1}{|x|} + F'(|\bar\varphi|^2)\right)\bar\varphi = \bar\beta\,\bar\varphi \tag{4}$$

pour un certain $\bar\beta \in \mathbb{R}$, appelé multiplicateur de Lagrange.

11-b. Pour $\varphi \in H^1(\mathbb{R}^3)$, on définit l'opérateur

$$H_\varphi := \frac{-\Delta}{2} + V(x) + |\varphi|^2 * \frac{1}{|x|} + F'(|\varphi|^2). \tag{5}$$

Montrer que H_φ est autoadjoint sur $H^2(\mathbb{R}^3)$ et que son spectre essentiel est

$$\sigma_{\mathrm{ess}}(H_\varphi) = [0, \infty).$$

11-c. En déduire que $\bar\varphi \in H^2(\mathbb{R}^3)$.

11-d. En utilisant l'information que $\bar\varphi \geqslant 0$, montrer que le multiplicateur $\bar\beta$ apparaissant dans l'équation (4) est la plus petite valeur propre de $H_{\bar\varphi}$, et en particulier que $\bar\beta \leqslant 0$.

À partir de maintenant on suppose que V est le potentiel de Coulomb généré par un ensemble de M noyaux situés en $R_1, ..., R_M \in \mathbb{R}^3$, de charges $z_1, ..., z_M \geqslant 0$:

$$V(x) = -\sum_{m=1}^{M} \frac{z_m}{|x - R_m|}.$$

On rappelle que $V \in L^2(\mathbb{R}^3) + L^4(\mathbb{R}^3)$. On introduit aussi la charge totale des noyaux :

$$Z = \sum_{m=1}^{M} z_m.$$

On désire démontrer que $I^V(\lambda)$ admet un minimiseur pour tout $0 \leqslant \lambda \leqslant Z$ (molécules neutres ou chargées positivement). Pour cela, on rappelle qu'il suffit de démontrer l'inégalité de liaison (3).

Question 12. En prenant une fonction test sous la forme $t\varphi(x)$, montrer que $I^V(\lambda) < 0$ pour tout $\lambda > 0$.

Question 13. Dans cette question on démontre que $I^V(\lambda) < I^V(\lambda')$ pour tous $0 \leqslant \lambda' < \lambda \leqslant Z$, ce qui montrera bien que $I^V(\lambda)$ admet un minimiseur, d'après la Question 9.

13-a. Soit $0 < \lambda \leqslant Z$ et μ le plus petit réel tel que $I^V(\mu) = I^V(\lambda)$. Expliquer pourquoi $\mu > 0$.

13-b. Montrer que $I^V(\mu) < I^V(\mu')$ pour tout $0 \leqslant \mu' < \mu$ et en déduire que $I^V(\mu)$ admet au moins un minimiseur positif $\bar{\varphi} \geqslant 0$.

13-c. On suppose par l'absurde que $\mu < \lambda$, ce qui implique $\mu < Z$. Montrer que l'opérateur $H_{\bar{\varphi}}$ défini en (5), possède une infinité de valeurs propres négatives. En déduire que le multiplicateur $\bar{\beta}$ apparaissant dans l'équation de $\bar{\varphi}$ vérifie $\bar{\beta} < 0$.

13-d. Calculer $\mathcal{E}^V\big((1+\epsilon)\varphi\big)$ pour $\epsilon > 0$ assez petit, et en déduire que $I^V(\mu+\epsilon) < I^V(\mu)$ pour $\epsilon > 0$ assez petit.

13-e. Conclure.