

Des modèles quantiques à la matière condensée. Modélisation et outils mathématiques. Partie I

B. Bidégaray-Fesquet

Cours de M2R — 2009–2010

Ce cours est un cours de mathématiques appliquées autour de l'équation de Schrödinger et de modèles physiques en découlant plus ou moins directement. Des problématiques mathématiques vont bien sûr être abordées, mais un accent important va être donné sur les origines physiques et les applications à la physique de ces équations.

Nous allons commencer par une introduction historique à la théorie de la mécanique quantique aboutissant à une dérivation de l'équation de Schrödinger comme la seule équation possible pour rendre cohérente une théorie quantique et sa limite de la mécanique classique. Ceci donnera lieu à des équations linéaires. Une autre dérivation sera donnée, qui elle part de l'équation des ondes, et qui permet d'aboutir à des équations éventuellement non linéaires.

Ceci sera suivi de l'analyse mathématique de cette équation par différentes méthodes et dans différents contextes.

Un premier complément de dérivation physique introduisant différentes notions de densité permettra d'aborder une première application qui constituent la chimie quantique et la dynamique moléculaire.

Une deuxième partie de ce cours, nécessitant un nouvel effort de dérivation physique, sera consacrée au micro-magnétisme.

1 Dérivation de l'équation de Schrödinger

La mécanique classique rend bien compte de la réalité telle que nous l'observons au quotidien. Elle distingue deux types d'objets : la **matière** et le **rayonnement**. La matière suit les lois de la **mécanique rationnelle de Newton**, le rayonnement les **lois de l'électromagnétisme de Maxwell**.

À la fin du 19^{ème} siècle, on sait presque tout expliquer à l'aide de ces deux théories et on attribue les échecs aux difficultés mathématiques et non aux fondements des modèles. La première brèche dans cet édifice est provoqué par l'explication de l'expérience de Michelson–Morley (1887) (cherchant à déceler comment la vitesse de propagation de la lumière par rapport à la terre varie avec la direction de propagation). L'explication de ce phénomène aboutira en 1905 à la **théorie de la relativité d'Einstein**.

À la même époque l'étude de la structure microscopique aboutit en 1897 à la découverte par Thomson de l'électron, particule du rayonnement cathodique. Une théorie de son interaction avec le rayonnement électromagnétique est également construite, la théorie de l'électron de Lorentz. L'existence des atomes et des molécules est généralement admise, la radio-activité est découverte (1896).

Différents modèles d'atomes vont se succéder. Le premier est celui de l'**atome de Rutherford** (1911) qui formé d'un noyau central de petite dimension (10^{-15} m à 10^{-14} m) autour duquel gravitent Z électrons, sur des orbites dont la taille est environ 10^{-10} m. C'est une sorte de système solaire en miniature.

L'étude de la distribution spectrale du rayonnement électromagnétique en équilibre thermodynamique avec la matière, comme un corps noir, donne lieu à un nouveau désaccord entre théorie

et expérience. On émet alors l'hypothèse que les échanges d'énergie se font par petites quantités discrètes et indivisibles : des **quanta** d'énergie. Leur **énergie** E est proportionnelle à la **fréquence** ν du rayonnement

$$E = h\nu.$$

La constante de proportionnalité est la constante de Planck h . On utilise plus couramment $\hbar = h/2\pi$.

1.1 Double aspect ondulatoire et corpusculaire de la lumière

1.1.1 L'effet photo-électrique

En 1905, Einstein écrit un mémoire sur l'effet photoélectrique (Lénnard, 1902). Il s'agit de l'émission d'électrons par un métal alcalin, irradié sous vide par de la lumière ultraviolette. L'intensité du courant électrique est proportionnelle à l'intensité du rayonnement, mais la vitesse des électrons ne dépend pas de cette intensité, mais uniquement de la fréquence du rayonnement. Plutôt que de restreindre les quanta aux phénomènes d'absorption et d'émission, il prétend que la lumière est un jet de corpuscules, les photons, d'énergie $h\nu$ et de vitesse c . Lorsqu'un photon rencontre un électron celui-ci absorbe son énergie $h\nu$ et une partie W , l'énergie de liaison, est utilisée pour s'extraire du métal. On a donc

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W.$$

Si on tentait une explication par la théorie ondulatoire, on détecterait un temps minimal d'absorption continue de l'énergie par l'électron avant de s'extraire, ce qui n'a pas été mis en évidence expérimentalement (expérience de Meyer et Gerlach en 1914).

1.1.2 L'effet Compton

Une confirmation de la nature corpusculaire de la lumière est donnée par Compton en 1924. Lors de la diffusion des rayons X (découverts en 1895 par Röntgen) par des électrons libres, la longueur d'onde du rayonnement diffusé est supérieure à celle du rayonnement incident. Dans la théorie classique, le rayonnement émis aurait dû être à la même fréquence que l'onde incidente. La différence $\Delta\lambda$ varie en fonction de l'angle θ entre la direction du rayonnement incident et celle d'observation de la lumière diffusée :

$$\Delta\lambda = 4\pi \frac{\hbar}{mc} \sin^2 \frac{\theta}{2}.$$

Ceci traduit une simple collision élastique entre un photon et un électron. Le photon doit donc être une corpuscule.

D'après la théorie de la relativité, comme les photons ont la vitesse c , c'est que leur masse est nulle. On a donc un lien direct entre l'énergie E et l'**impulsion** p d'un photon :

$$E = pc, \text{ où } p = |\mathbf{p}|.$$

Pour une onde lumineuse plane monochromatique $\exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t))$, de **vecteur d'onde** \mathbf{k} et de **fréquence circulaire** $\omega = 2\pi\nu$, le module de l'impulsion des photons est donc donné par $p = h\nu/c$. On a donc

$$E = \hbar\omega \text{ et } \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}.$$

Ces relations sont dites **relations de correspondance**.

1.2 La quantification dans l'atome

Les spectres d'émission et d'absorption de la matière mettent en évidence des raies spectrales très fines. Ces deux spectres coïncident par ailleurs. Cela fournit entre autre une technique d'identification des atomes, une fois les spectres connus.

Le spectre de l'hydrogène (un proton et un électron) est donné par la formule empirique de Rydberg-Ritz (1888, initiée par celle de Balmer pour $n = 2$, 1885)

$$\nu = R\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right),$$

où n et $m > n$ sont deux entiers positifs et $R = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$ une constante spécifique à l'hydrogène, la constante de Rydberg. Cette formule présente une propriété que partagent d'autres spectres pour lesquels on ne dispose pas de formule précise : lorsque deux fréquences font partie du spectre, il arrive que leur différence en fasse aussi partie. Plus précisément, à chaque atome, on peut faire correspondre un tableau de fréquences dont les différences forment le spectre de l'atome.

Cette observation est en désaccord avec le modèle de l'atome de Rutherford, qui possède l'autre désagrément de prévoir un ralentissement, puis un effondrement des électrons sur le noyau comme limite de leurs orbites. Ce ralentissement devrait entraîner en toute logique l'émission s'un spectre continu de lumière.

C'est le modèle de l'**atome de Bohr** (1913) qui propose une alternative qui complète l'existence des quanta de lumière par la quantification des niveaux d'énergie des atomes. Dans ce modèle un atome ne peut exister que dans un certain nombre d'états stationnaires (états quantiques) ayant chacun une énergie E_i bien définie. Le spectre observé correspond au saut d'un état à l'autre, en absorbant ou en émettant un photon

$$h\nu = E_j - E_i.$$

Ceci explique la formule de Balmer, pour l'hydrogène les niveaux d'énergie seraient les

$$E_n = -h\frac{R}{n^2}, \quad (n = 1, 2, \dots).$$

1.3 Quantification dans l'espace

L'expérience de Stern et Gerlach (1922) a permis la mise en évidence que l'orientation du système quantique est limitée à certaines valeurs lorsque le système est plongé dans un champ magnétique \mathcal{H} de direction privilégiée (nous choisisons z pour cette direction). Cette expérience concerne des jets d'atomes paramagnétiques dans un champ magnétique. Les atomes ont un moment magnétique permanent μ et se comportent comme de petits gyroscopes de moment cinétique l proportionnels à μ . L'orientation de l'atome est donnée par ces vecteurs. Si le champ \mathcal{H} est constant l'énergie magnétique est $E = -\mu \cdot \mathcal{H}$. Si \mathcal{H} n'est pas constant, le centre de masse de l'atome subit une force $F = \nabla(\mu \cdot \mathcal{H})$ et le jet est défléchi. L'angle de déflexion est donné par $\mu_z \partial_z \mathcal{H}_z l / T$, où l est la demi-longueur parcourue par l'atome dans le champ magnétique et T est l'énergie cinétique des atomes du jet. Sur un écran en champ lointain, on observe alors λ taches distinctes, qui traduisent le fait que μ_z ne peut prendre qu'un nombre quantifié de valeurs.

1.4 Ondes de matière

Deux présentations assez différentes de la mécanique quantique ont été données. Elles ont été montrées équivalentes par des travaux ultérieurs de Dirac (1930).

Une première théorie est celle de la **mécanique des matrices de Heisenberg, Born et Jordan** (1925-1926). Celle-ci abandonne la notion d'orbite et part de données physiquement mesurables (observables) comme les fréquences et les intensités. La théorie associe alors à chaque grandeur

physique une matrice. L'ensemble de ces matrices obéissent à une algèbre non commutative contrairement à ce qui se passerait en mécanique classique.

Nous allons ici plutôt suivre le formalisme de la **mécanique ondulatoire de Schrödinger** qui a pour base les travaux de de Broglie (1923) sur les ondes de matière. Celle-ci essaie d'établir une théorie unifiée de la matière et du rayonnement. Cette théorie confirmée par des expériences d'interférence est prolongée par Schrödinger (1925-1926) qui associe à chaque système quantique une fonction d'onde.

Associons à chaque particule de matière une onde de fréquence circulaire ω reliée à l'énergie de cette particule par la relation $E = \hbar\omega$. Les propriétés de ces ondes de matière s'obtiennent par analogie avec l'optique. En particulier l'intensité en un point d'une onde associée à une particule est la probabilité de la trouver en ce point.

La mécanique classique correspond à des ondes suffisamment localisées en espace pour pouvoir l'assimiler à un point, la position de la particule, et écrire l'évolution de cette position au cours du temps. Dans le cas de champs lentement variables à l'échelle de la particule, on peut espérer se trouver dans cette approximation. Dans cette limite, il faut que la théorie quantique soit équivalente à la théorie classique.

1.4.1 Paquet d'onde, vitesse de phase, vitesse de groupe

Dans un milieu isotrope, le type d'onde le plus simple est l'onde plane monochromatique

$$e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}.$$

Les plans de phase égale, perpendiculaires au vecteur d'onde \mathbf{k} , se propagent alors à la vitesse, dite **vitesse de phase**,

$$v_\phi = \frac{\omega}{k},$$

où $k = |\mathbf{k}|$. La fréquence de l'onde est indépendante de la direction du vecteur d'onde (le milieu est isotrope), mais en revanche elle dépend de son module *via* la **loi de dispersion** $\omega(k)$.

L'approximation classique va nous permettre de relier le vecteur d'onde \mathbf{k} à l'impulsion de la particule. Pour cela, on considère une onde d'extension réduite, obtenue en superposant des ondes planes de vecteurs d'onde voisins

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{k}') e^{i(\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}-\omega't)} d\mathbf{k}'.$$

On appelle ceci un **paquet d'ondes**. L'hypothèse d'onde réduite consiste au fait que le module $|f(\mathbf{k}')|$ n'a de valeurs significatives que dans un petit domaine autour de \mathbf{k} .

Restreignons nous dans un premier temps au cas mono-dimensionnel :

$$\psi(x, t) = \int f(k') e^{i(k'x-\omega't)} dk'.$$

La phase totale à l'intérieur de l'intégrale est

$$\phi = k'x - \omega't + \alpha(k'),$$

où $\alpha(k')$ est la phase de $f(k')$. Si cette phase est très oscillante pour k' voisin de k alors les interférences sont destructives et ψ reste faible. Les grandes valeurs de ψ qui nous intéressent sont obtenues pour une phase presque stationnaire pour k' proche de k , sur un intervalle Δk . Il ne faut pas que ϕ parcoure 2π sur le domaine où $|f(k')|$ est significatif.

$$|\Delta k| \left| \frac{d\phi}{dk} \right| \leq 1 \text{ avec } \frac{d\phi}{dk} = x - \frac{d\omega}{dk}t + \frac{d\alpha}{dk}.$$

Le centre du paquet d'onde est défini comme le point où $d\phi/dk = 0$, à savoir

$$x = \frac{d\omega}{dk}t - \frac{d\alpha}{dk}.$$

La vitesse de ce point est la **vitesse de groupe**

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}.$$

C'est cette vitesse et non la vitesse de phase qu'il convient d'identifier à la vitesse de la particule dans le cadre de l'approximation classique.

Exercice 1 Montrer que dans le cas tri-dimensionnel, la vitesse de phase est donnée par $v_g = \nabla_{\mathbf{k}}\omega$.

1.4.2 Relations de correspondance

Dans les cadres relativiste et non relativiste, on peut définir l'**impulsion** à partir de l'énergie et de la vitesse par

$$v = \frac{dE}{dp}.$$

On en déduit que

$$p = \hbar k$$

à une constante près qui est nulle pour ne pas dépendre du sens de parcours.

En dimension 3 la vitesse de groupe est donnée par

$$v_g = \nabla_{\mathbf{k}}\omega$$

que l'on identifie avec la vitesse de la particule

$$v = \nabla_{\mathbf{p}}\omega$$

et on obtient les relations de correspondance

$$E = \hbar\omega \text{ et } \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$$

qui sont identiques à celles pour les photons.

Dans l'approximation non relativiste, E n'est définie qu'à une constante près. En effet, ajouter une fréquence constante ω_0 à $\omega(k)$ dans le raisonnement précédent ne change rien. En revanche, le principe de relativité permet de définir l'énergie sans constante arbitraire : $E = \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2}$.

Dans l'approximation non relativiste, on a

$$v = \frac{dE}{dp} = \frac{p}{m}.$$

à une constante additive près, on a donc

$$E = \frac{p^2}{2m}.$$

Dans le cadre d'un paquet d'onde non relativiste dans un champ lentement variable, cette relation devient

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}),$$

où V est le potentiel scalaire du champ.

Les relations de correspondance permettent de comprendre la quantification de l'énergie des atomes dont nous avons déjà parlé. En effet, à chaque révolution la phase de l'onde en un point de l'orbite est augmentée de $\oint \mathbf{k} \cdot d\mathbf{r}$. Pour que l'onde soit stationnaire, il faut que cette phase soit un multiple de 2π , ce qui peut s'écrire

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r} = \hbar \oint \mathbf{k} \cdot d\mathbf{r} = n\hbar,$$

avec n entier. Ceci induit une quantification de \mathbf{p} et donc de l'énergie.

1.5 L'équation de Schrödinger

Si on se limite aux conditions de la physique atomique (énergies inférieures à celles permettant la création de paires électron/positron), il y a conservation du nombre des électrons. Ceci les distingue des photons qui peuvent être créés ou annihilés. On va donc considérer des systèmes qui comportent un nombre bien défini de particules de matière. Dans le cas d'une seule particule, on pourra représenter ce système par une fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}; t)$, où \mathbf{r} est la position de la particule et t le temps. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, on a deux particules, un proton et un électron. La fonction d'onde sera alors $\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p; t)$ et dépendra des positions \mathbf{r}_e et \mathbf{r}_p des deux particules. En général, un atome est formé d'un noyau de charge Ze et de position \mathbf{R} et de Z électrons de charge $-e$ et de positions $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z$. L'onde associée est alors $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z; t)$.

On cherche l'équation que doit vérifier cette fonction d'onde. Cette équation n'est pas dérivée à partir d'autres équations, mais à partir de postulats de base. Le premier d'entre eux est que la fonction d'onde décrit tout le système et son comportement. Elle doit en particulier permettre de prédire l'état au temps t étant donné son état à un temps t_0 . Pour cela nous avons besoin d'une équation d'évolution (comportant des dérivées en temps).

Les autres postulats sont les suivants.

- L'équation doit être **linéaire** et **homogène**. Cela permet à une superposition d'ondes solutions d'être aussi solution.
- L'équation doit être une **équation différentielle du premier ordre**. Seule la connaissance de l'état initial suffira alors à déterminer les autres états.
- Dans le domaine de validité de la mécanique classique, les prévisions de la théorie quantique doivent coïncider avec la théorie classique. Autrement dit, on doit vérifier le **principe de correspondance**.

1.5.1 Cas de la particule libre

Plaçons nous dans le cadre des ondes de matière à l'approximation non relativiste. Une particule libre peut être représentée par la superposition

$$\Psi(\mathbf{r}; t) = \int F(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar} d\mathbf{p}.$$

Rappelons que les relations de correspondance peuvent alors être rendues par

$$E = \frac{p^2}{2m}.$$

Dérivons Ψ par rapport au temps et à l'espace

$$\begin{aligned} \partial_t \Psi(\mathbf{r}; t) &= -\frac{i}{\hbar} \int E F(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar} d\mathbf{p}, \\ \nabla \Psi(\mathbf{r}; t) &= \frac{i}{\hbar} \int \mathbf{p} F(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar} d\mathbf{p}, \\ \Delta \Psi(\mathbf{r}; t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \int p^2 F(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar} d\mathbf{p}. \end{aligned}$$

Pour que $E = p^2/2m$, il faut que Ψ vérifie l'équation

$$i\hbar\partial_t\Psi(\mathbf{r}; t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\mathbf{r}; t).$$

Ceci est l'équation de Schrödinger.

On peut aussi dériver une équation selon le même principe dans le cadre relativiste.

Exercice 2 *Dériver selon le même principe une équation dans le cadre relativiste.*

1.5.2 Cas de la particule dans un potentiel scalaire

Dans le cas d'un potentiel scalaire lentement variable, le champ est pratiquement constant sur toute l'extension du paquet d'onde. On peut donc identifier

$$V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}; t) \simeq V(\mathbf{r}_{cl})\Psi(\mathbf{r}; t),$$

où \mathbf{r}_{cl} est la position classique de la particule, c'est-à-dire une valeur moyenne de l'extension spatiale de la particule. Sur un court intervalle de temps toutes les autres grandeurs ont des variations négligeables à l'échelle classique. On a donc

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t\Psi(\mathbf{r}; t) &\simeq E_{cl}\Psi(\mathbf{r}; t), \\ -i\hbar\nabla\Psi(\mathbf{r}; t) &\simeq \mathbf{p}_{cl}\Psi(\mathbf{r}; t), \\ -\hbar^2\Delta\Psi(\mathbf{r}; t) &\simeq p_{cl}^2\Psi(\mathbf{r}; t). \end{aligned}$$

L'équation de Schrödinger alors obtenue est

$$i\hbar\partial_t\Psi(\mathbf{r}; t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r})\right)\Psi(\mathbf{r}; t).$$

1.5.3 Cas de la particule dans un champ électromagnétique

Plaçons nous dans le cas d'un champ électromagnétique dérivant d'un potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ et d'un potentiel scalaire $\varphi(\mathbf{r}, t)$. (On a alors $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ et $\mathbf{E} = -\nabla\varphi - \partial_t\mathbf{A}$.) L'énergie est alors donnée par

$$E = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)\right)^2 + e\varphi(\mathbf{r}, t).$$

L'analyse précédente dans les conditions de l'optique géométrique donne l'analogie de l'équation de Schrödinger souvent appelée **équation de Dirac** :

$$i\hbar\partial_t\Psi(\mathbf{r}; t) = \left(\frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + e\varphi\right)\Psi(\mathbf{r}; t).$$

1.5.4 Cas d'un atome

Dans le cas d'un atome, avec les notations précédentes et si on note M la masse du noyau et m celle d'un électron, l'énergie du système est la somme des énergies cinétiques et des termes d'interaction coulombienne :

$$E = \frac{p^2}{2M} + \sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

L'équation de Schrödinger qui en découle est alors

$$i\hbar\partial_t\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z; t) = \left(-\hbar^2 \left(\frac{\Delta_{\mathbf{R}}}{2M} + \sum_{i=1}^Z \frac{\Delta_i}{2m}\right) - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\right)\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z; t),$$

où $\Delta_{\mathbf{R}} = \partial_X^2 + \partial_Y^2 + \partial_Z^2$ et $\Delta_i = \partial_{x_i}^2 + \partial_{y_i}^2 + \partial_{z_i}^2$.

1.6 L'équation de Schrödinger non linéaire

On peut dériver la même équation dans un tout autre contexte applicatif. Il s'agit de l'approximation d'enveloppe lentement variable pour une équation des ondes. On part ainsi de l'équation des ondes non linéaires

$$\partial_t^2 u - v^2 \Delta u = f(|u|^2)u.$$

L'équation des ondes apparaît dans de nombreux contextes. Des non-linéarités du type de celle donnée peuvent être observées par exemple en optique non linéaire.

On effectue une première approximation appelée **approximation paraxiale**, qui consiste à supposer que u est de la forme

$$u(\mathbf{r}; t) = a(\mathbf{r}; t)e^{i(k_z z - \omega t)} + \text{c.c.}$$

Ceci revient à écrire la fonction u comme la perturbation d'une onde plane de vecteur d'onde dans la direction z . Cette perturbation est donnée par la fonction a appelée **enveloppe**. En injectant cette forme dans l'équation des ondes, on obtient

$$(\partial_t^2 a - 2i\omega \partial_t a - \omega^2 a) - v^2(\Delta a + 2ik_z \partial_z a - k_z^2 a) = f(|a|^2)a.$$

Comme l'onde se propage dans le milieu, on a nécessairement la relation de dispersion $\omega^2 = v^2 k_z^2$, ainsi ceci se réduit à

$$(\partial_t^2 a - 2i\omega \partial_t a) - v^2(\Delta a + 2ik_z \partial_z a) = f(|a|^2)a.$$

Dans un deuxième temps, on fait l'**approximation d'enveloppe lentement variable**. Celle-ci consiste à dire que la perturbation est bien une perturbation, c'est-à-dire que ses variations sont lentes par rapport à celles de l'onde plane. Ceci s'écrit

$$|\partial_t^2 a| \ll |\omega \partial_t a| \ll |\omega^2 a| \text{ et } |\partial_z^2 a| \ll |k_z \partial_z a| \ll |k_z^2 a|.$$

En appliquant ceci à l'équation d'enveloppe, on obtient

$$-2i\omega \partial_t a - v^2 \Delta_{x,y} a = f(|a|^2)a,$$

qui a aussi la forme d'une équation de Schrödinger, mais cette fois-ci on peut avoir des termes non linéaires alors que cela était exclu dans les postulats de la théorie quantique.

2 Systèmes quantiques à une dimension

Pour commencer à appréhender les propriétés de l'équation de Schrödinger, nous allons regarder le cas d'un système à une dimension d'espace avec potentiel. L'équation s'écrit alors

$$i\hbar \partial_t \Psi(x; t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + V(x) \right) \Psi(x; t).$$

Cela correspond au cas, absolument pas physique, où la particule serait assujettie à se déplacer uniquement sur une droite et soumise à un potentiel V .

Nous allons plus particulièrement étudier les états stationnaires. Il ne s'agit pas de solutions ne dépendant pas du temps mais de solutions associées à une énergie particulière E sous la forme

$$\Psi(x; t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}.$$

La fonction ψ vérifie alors l'équation

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi(x) = E\psi(x).$$

Pour ne pas garder des constantes dans les calculs, on pose

$$V(x) = \frac{\hbar^2}{2m}U(x) \text{ et } E = \frac{\hbar^2}{2m}\varepsilon.$$

On regarde donc l'équation

$$\psi''(x) + (\varepsilon - U(x))\psi(x) = 0.$$

Cette équation différentielle est de type **Sturm–Liouville**. On va en chercher les solutions finies, continues et dérivables sur tout \mathbb{R} . Par linéarité de l'équation, il suffira de chercher les solutions réelles de cette équation, même si le problème est complexe au départ. Toujours par linéarité de l'équation, les solutions ne seront définies qu'à une constante multiplicative près.

2.1 Potentiels carrés

Nous allons commencer par considérer des potentiels U carrés. Il s'agit de fonctions U qui sont constantes sur un nombre fini de morceaux. On notera U_i la valeur constante de $U(x)$ sur le i ème intervalle, $i = 1, \dots, n$.

Les discontinuités d'un tel type de potentiel ne sont pas incompatibles avec la recherche de solutions régulières. En effet, c'est ψ'' qui va subir des sauts de quantité finie. Sa primitive ψ' et *a fortiori* ψ seront bien continus.

Dans chaque intervalle, la solution de l'équation (du second degré à coefficients constants) est une superposition linéaire d'exponentielles.

- Si $\varepsilon > U_i$, on pose $k_i = \sqrt{\varepsilon - U_i}$ et on a une combinaison des exponentielles imaginaires e^{ik_ix} et e^{-ik_ix} . La solution est alors oscillante.
- Si $\varepsilon < U_i$, on pose $\kappa_i = \sqrt{U_i - \varepsilon}$ et on a une combinaison des exponentielles réelles e^{κ_ix} et $e^{-\kappa_ix}$. La solution a alors un comportement exponentiel.

La solution du problème complet consiste à raccorder ces solutions. On a $2n$ paramètres à fixer qui sont les coefficients des combinaisons linéaires sur les n intervalles. Le raccord continu et dérivable aux interfaces des intervalles fournit $2(n - 1)$ conditions sur ces paramètres. Il reste deux paramètres qui seront ou non fixés pour respecter le caractère borné de la solution en $\pm\infty$.

Si l'énergie est partout inférieure au potentiel, le comportement est exponentiel partout, la dérivée seconde a le même signe que la fonction, ce qui fait croître la dérivée en module et fait diverger les solutions à au moins un des infinis. Le problème n'admet pas alors de solutions bornées.

Dans le cas où l'énergie est par endroit supérieure au potentiel, l'existence de solutions dépend principalement du comportement oscillatoire ou exponentiel en $\pm\infty$.

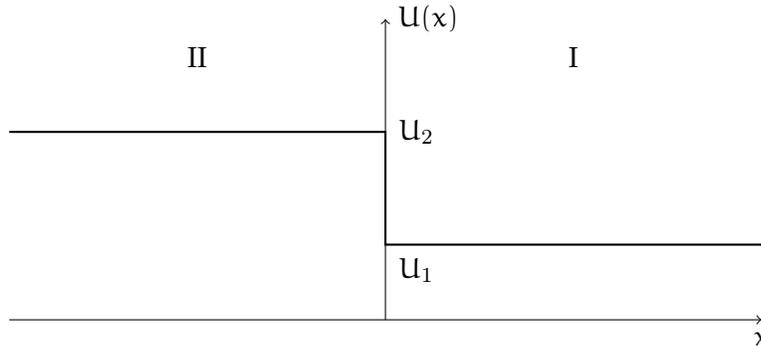
En mécanique classique, le problème n'admet de solution (valeur de la vitesse et donc mouvement possible) que si l'énergie est supérieure au potentiel dans au moins un intervalle de \mathbb{R} . La particule reste alors dans ces intervalles de faible potentiel, sans pouvoir sauter de barrière.

2.1.1 Saut de potentiel

On commence par considérer le cas où il n'y a qu'un seul saut ($n = 2$). On écrit

$$U(x) = \begin{cases} U_1 & \text{si } x > 0, \\ U_2 & \text{si } x < 0. \end{cases}$$

Pour fixer les idées, on prend $U_2 > U_1$.



Si $\varepsilon < U_1$, on a déjà vu qu'il ne peut pas y avoir de solution. Il nous reste deux autres cas à traiter.

Cas $U_2 > \varepsilon > U_1$. La solution a un comportement oscillatoire dans la région I et un comportement exponentiel dans la région II. Il faut qu'elle soit exponentiellement décroissante dans cette région. Une solution peut donc s'écrire *a priori* sous la forme

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1 \sin(k_1 x + \phi) & \text{si } x > 0, \\ A_2 e^{\kappa_2 x} & \text{si } x < 0. \end{cases}$$

La continuité de la fonction ψ et de sa dérivée peut aussi se traduire par la continuité de ψ et de sa dérivée logarithmique ψ'/ψ . Cette dérivée logarithmique a l'avantage de ne pas tenir compte des constantes multiplicatives de part et d'autre du saut.

La continuité de la dérivée logarithmique s'écrit

$$k_1 \cotan \phi = \kappa_2.$$

Comme changer ϕ en $\phi + \pi$ correspond à changer le signe de A_1 , on peut choisir une détermination de ϕ dans l'intervalle $]-\pi/2, \pi/2[$. On a alors $\phi = \text{Atan}(k_1/\kappa_2)$.

La continuité de la fonction s'écrit

$$\frac{A_2}{A_1} = \sin \phi = \frac{k_1}{\sqrt{k_1^2 + \kappa_2^2}} = \sqrt{\frac{\varepsilon - U_1}{U_2 - U_1}}.$$

Toutes les valeurs de ε comprises entre U_1 et U_2 donnent donc lieu à une unique solution (à une constante multiplicative près). Le spectre est donc continu et non dégénéré dans cet intervalle.

Considérons la fonction

$$\psi_\varepsilon(x) = \begin{cases} e^{-ik_1 x} - e^{i(k_1 x + 2\phi)} & \text{si } x > 0, \\ \frac{2A_2}{iA_1} e^{i\phi} e^{\kappa_2 x} & \text{si } x < 0. \end{cases}$$

qui correspond à un choix particulier de la constante multiplicative et à une énergie renormalisée ε . On peut construire des paquets d'ondes à partir de ces fonctions

$$\Psi(x; t) = \int_0^\infty f(k'_1 - k_1) \psi_{\varepsilon'}(x) e^{-iE't/\hbar} dk'_1 = \int_0^\infty f(k'_1 - k_1) \psi_{\varepsilon'}(x) e^{-i\varepsilon'\hbar t/2m} dk'_1,$$

avec f suffisamment resserrée autour de 0 pour que $U_1 < \varepsilon' < U_2$.

Dans le domaine I, on a la superposition d'une onde incidente qui vient de la droite avec le centre $x = -\hbar(d\varepsilon/dk_1)t/2m = -v_1 t$ se déplaçant à la vitesse $v_1 = \hbar k_1/m$ et de son onde réfléchie sur le saut de potentiel dont le centre est $x = +\hbar(d\varepsilon/dk_1)t/2m - 2d\phi/dk_1 = v_1(t - \tau)$. La réflexion est élastique mais l'onde réfléchie a le retard τ . Ce retard distingue la solution quantique de la solution classique.

Une autre différence par rapport au cas classique est le comportement dans le domaine II. En effet, la solution existe même dans l'intervalle où l'énergie est inférieure au potentiel. Elle y est certes exponentiellement décroissante en espace et en temps sur une échelle $\tau/2$. Ceci traduit la non parfaite définition de la position de la particule dans le cas quantique.

Cas $\varepsilon > U_2$. Le comportement est alors oscillatoire dans tout \mathbb{R} . On pourra toujours raccorder les solutions à l'interface et il restera deux paramètres à fixer. Le spectre est donc continu et dégénéré d'ordre 2 pour $\varepsilon > U_2$.

Nous allons étudier une solution particulière non réelle. C'est celle, définie à une constante près, par e^{-ik_2x} dans la région II. La constante est définie par le fait que l'on veut que le coefficient de e^{-ik_1x} est 1 dans la région I. Cette solution particulière est donc de la forme

$$\chi(x) = \begin{cases} e^{-ik_1x} + Re^{ik_1x} & \text{si } x > 0, \\ Se^{-ik_2x} & \text{si } x < 0. \end{cases}$$

Nous avons déjà fixé deux paramètres, les deux conditions de continuité fixent de manière unique les deux paramètres restants, R et S. La continuité de la dérivée logarithmique permet de calculer le paramètre R :

$$R = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}.$$

La continuité de la fonction permet d'en déduire le paramètre S :

$$S = 1 + R = \frac{2k_1}{k_1 + k_2}.$$

On remarque que la fonction χ^* est linéairement indépendante de χ . Toute solution peut donc s'exprimer comme combinaison linéaire de χ et χ^* .

Si on forme à nouveau un paquet d'onde

$$\Psi(x; t) = \int_0^\infty f(k'_1 - k_1) \chi_{\varepsilon'}(x) e^{-i\hbar\varepsilon't/2m} dk'_1,$$

Si $t \leq 0$, $\Psi(x; t)$ est pratiquement nul dans la région II et est principalement une onde qui se propage depuis $+\infty$ vers la gauche avec la vitesse $-v_1 = -\hbar k_1/m$, dont une partie se réfléchit sur le saut de potentiel avec la vitesse v_1 et une autre est transmise dans région II avec la vitesse $-v_2 = -\hbar k_2/m$.

Dans le cas classique, il n'y aurait pas de réflexion mais uniquement un changement de vitesse au passage du saut de potentiel. Dans le cas quantique, en revanche, il y a une possibilité de réflexion sur le saut de potentiel. La probabilité de présence d'une particule est grosso modo (nous en reparlerons plus loin) égale à $|\Psi(x; t)|^2$. Il en découle que la probabilité de réflexion est $|R|^2$, ce que l'on appelle le **coefficient de réflexion** et la probabilité de transmission est $T = |S|^2 k_2/k_1$, que l'on appelle **coefficient de transmission**. La probabilité totale est bien de 1 :

$$|R|^2 + \frac{k_2}{k_1} |S|^2 = 1.$$

En résumé, pour un saut de potentiel, il n'y a pas de solution pour $\varepsilon < U_1$, il y a une solution unique (spectre non dégénéré) (pour $U_1 < \varepsilon < U_2$, et deux solutions indépendantes (spectre dégénéré d'ordre 2) pour $\varepsilon > U_2$.

Exercice 3 Calculer les solutions pour $\varepsilon = U_1$ et $\varepsilon = U_2$, les commenter.

2.1.2 Barrière de potentiel infiniment élevée

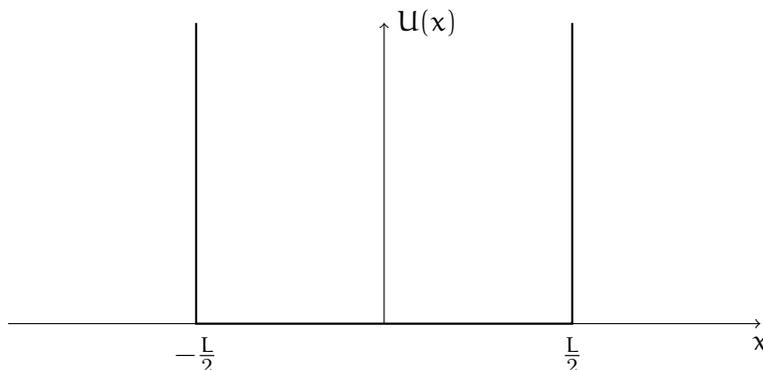
Le cas de la barrière de potentiel infiniment élevée correspond à la limite $U_2 \rightarrow +\infty$ dans le problème précédent. On est alors toujours dans le premier cas, $k_2 \rightarrow \infty$ et $A_2/A_1 \rightarrow 0$. L'onde s'annule donc dans le domaine II.

Ce résultat ne dépend pas de la forme du potentiel pour $x > 0$ qui peut avoir un profil quelconque.

2.1.3 Puits de potentiel infiniment profond

Le cas du puits de potentiel infiniment profond correspond au profil

$$U(x) = \begin{cases} +\infty & \text{si } x < -\frac{L}{2}, \\ 0 & \text{si } -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}, \\ +\infty & \text{si } x > \frac{L}{2}. \end{cases}$$



À nouveau, nous ne pouvons pas espérer de solution pour $\varepsilon < 0$. Pour $\varepsilon > 0$, la solution est oscillante sur l'intervalle $]-L/2, L/2[$. La solution générale est une combinaison de $\sin(kx)$ et $\cos(kx)$ avec $k = \sqrt{\varepsilon}$. La condition aux bords de l'intervalle est l'annulation de ψ . Cela impose que l'énergie ε ne peut prendre que des valeurs discrètes, à savoir

$$\varepsilon_n = \frac{n^2\pi^2}{L^2}, \text{ avec } n = 1, \dots, \infty.$$

On a alors $kL = n\pi$. Chacune de ces valeurs propres est simple. Lorsque n est impair, la fonction propre correspondante est

$$\psi_n(x) = \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right),$$

lorsque n est pair, c'est

$$\psi_n(x) = \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right).$$

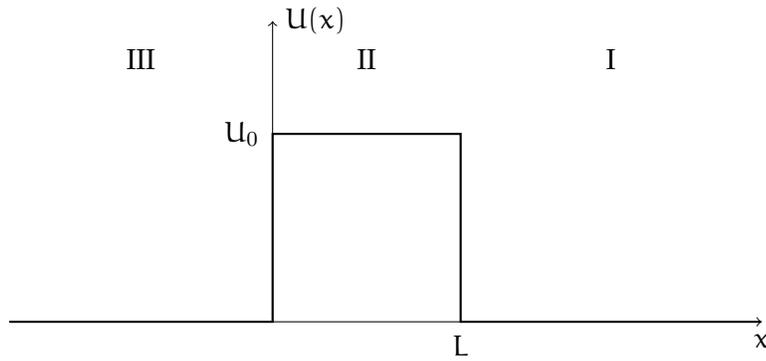
Dans le cas classique, il n'y aurait pas cette quantification de l'énergie, toute énergie positive donne lieu à des solutions. On observe aussi une parité ou imparité des solutions qui sera une propriété générale de fonctions propres pour des potentiels plus généraux, à partir du moment où le potentiel est pair, ou plutôt invariant par une symétrie autour de l'origine dans un contexte multi-dimensionnel.

2.1.4 Barrière de potentiel

Le cas de la barrière de potentiel correspond au profil

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x > L, \\ U_0 & \text{si } 0 < x < L, \\ 0 & \text{si } x < 0, \end{cases}$$

avec $U_0 > 0$.



Conformément à nos études précédentes, dès que $\varepsilon > 0$, nous avons deux valeurs propres doublement dégénérées. Les comportements dans les deux zones extrêmes sont toujours (modulo le choix d'une constante multiplicative et pour une onde se propageant initialement intégralement vers la gauche)

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{-i\sqrt{\varepsilon}x} + R e^{i\sqrt{\varepsilon}x} & \text{si } x > L, \\ S e^{-i\sqrt{\varepsilon}x} & \text{si } x < 0. \end{cases}$$

En revanche, le comportement dans la zone II dépend de la valeur de ε par rapport à U_0 .

$$\psi(x) = \begin{cases} A e^{\kappa x} + B e^{-\kappa x} & \text{si } \varepsilon < U_0 \text{ avec } \kappa = \sqrt{U_0 - \varepsilon}, \\ C e^{ikx} + D e^{-ikx} & \text{si } \varepsilon > U_0 \text{ avec } k = \sqrt{\varepsilon - U_0}. \end{cases}$$

Exercice 4 Calculer le coefficient de transmission dans les deux cas $0 < \varepsilon < U_0$ et $\varepsilon > U_0$.

On obtient pour le coefficient de transmission

$$T = |S|^2 = \begin{cases} \frac{4\varepsilon(U_0 - \varepsilon)}{4\varepsilon(U_0 - \varepsilon) + U_0^2 \text{sh}^2(\kappa L)} & \text{si } \varepsilon < U_0, \\ \frac{4\varepsilon(\varepsilon - U_0)}{4\varepsilon(\varepsilon - U_0) + U_0^2 \sin^2(kL)} & \text{si } \varepsilon > U_0. \end{cases}$$

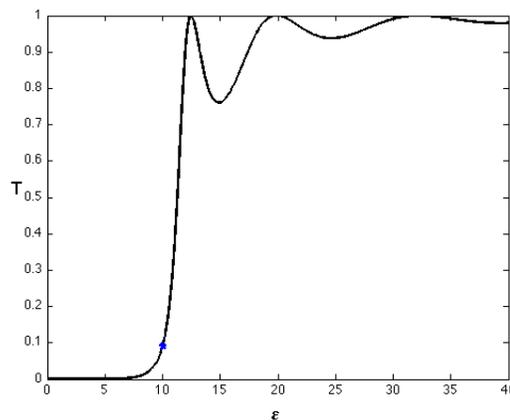


FIGURE 1 – Transmission à travers une barrière de potentiel

Dans le cas classique, une particule d'énergie $\varepsilon < U_0$ rebondirait intégralement sur la barrière de potentiel. Dans le cas quantique, il y a une possibilité de sauter cette barrière de potentiel puisque T est non nul, et croît de 0 à $1/(1 + U_0 L^2/4)$ quand ε croît de 0 à U_0 . Cette transmission est d'autant

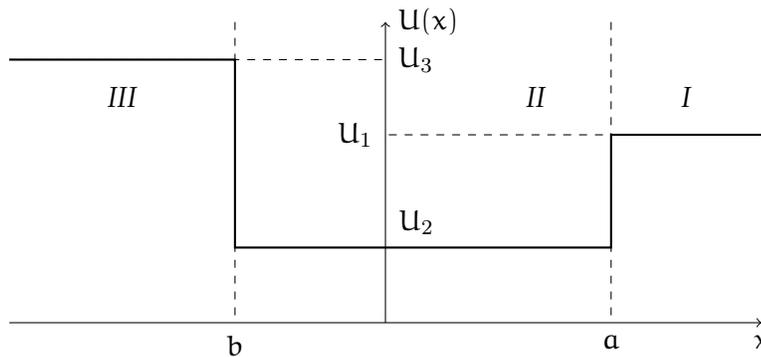
plus efficace que la hauteur de la barrière U_0 et que sa largeur L sont faibles. C'est ce que l'on appelle l'**effet tunnel**.

Lorsque $\varepsilon > U_0$, on a $k < \sqrt{\varepsilon}$ et donc l'onde est ralentie lors de la traversée de la barrière puis elle retrouve sa vitesse initiale. (En toute rigueur, il faudrait faire le raisonnement sur les vitesses de groupe et non de phase.) Contrairement au cas classique, une partie de l'énergie est cependant réfléchi, la transmission n'étant complète que si $T = 1$, ce qui correspond à $\sin^2(kL) = 0$, et donc $kL = 0 \text{ } [\pi]$. Ceci s'apparente aux cas de résonance précédemment décrits.

Exercice 5 Considérer le puits de potentiel

$$U(x) = \begin{cases} U_1 & \text{si } x > a, \\ U_2 & \text{si } b < x < a, \\ U_3 & \text{si } x < b, \end{cases}$$

avec $U_2 < U_1 < U_3$.



Commenter en particulier le cas du puits fini symétrique pour lequel $U_1 = U_3$.

2.2 Potentiels généraux

Nous quittons les potentiels carrés pour s'intéresser à des potentiels plus généraux $U(x)$ qui conservent néanmoins la propriété d'être bornés inférieurement et de ne présenter que des discontinuités de première espèce (sauts de continuité du même type que ceux des potentiels carrés). On s'intéresse donc de nouveau à l'équation

$$y'' + (\varepsilon - U(x))y = 0.$$

2.2.1 Un outil : le Wronskien

Étant donné deux fonctions y_1 et y_2 continument dérivables sur \mathbb{R} , on définit le **Wronskien** par

$$W(y_1, y_2) = y_1 y_2' - y_2 y_1'.$$

Ceci est bilinéaire et antisymétrique, ce qui implique en particulier que $W(y, y) = 0$. L'équation ponctuelle $W(y_1, y_2)(x) = 0$ implique que $y_1'/y_1 = y_2'/y_2$; les dérivées logarithmiques sont égales. Si cette annulation a lieu sur tout \mathbb{R} , alors y_1 et y_2 sont multiples l'une de l'autre.

Théorème 1 (Théorème du Wronskien) Soient $F_1(x)$ et $F_2(x)$ deux fonctions ne présentant au plus que des discontinuités de première espèce. Soient z_1 et z_2 des solutions des équations

$$z_1'' + F_1(x)z_1 = 0,$$

$$z_2'' + F_2(x)z_2 = 0.$$

Alors

$$[W(z_1, z_2)]_a^b = \int_a^b (F_1(x) - F_2(x))z_1 z_2 \, dx.$$

Preuve :

Sous les hypothèses sur F_1 et F_2 , les solutions z_1 et z_2 sont continuellement dérivables et leurs dérivées secondes peuvent comporter des discontinuités de première espèce. Multiplions les deux équations par z_2 et z_1 respectivement et retranchons, nous obtenons

$$z_2 z_1'' - z_1 z_2'' = -(F_1(x) - F_2(x)) z_1 z_2.$$

Or $z_2 z_1'' - z_1 z_2'' = (z_2 z_1' - z_1 z_2')' = -W(z_1, z_2)'$, d'où le résultat. ■

Appliquons ceci à deux équations de Sturm–Liouville, pour un même potentiel mais deux énergies différentes ε_1 et ε_2 , on a alors $F_1(x) - F_2(x) = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$. Les deux solutions respectives y_1 et y_2 vérifient alors

$$[W(y_1, y_2)]_a^b = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \int_a^b y_1 y_2 \, dx.$$

Si de plus les deux énergies sont égales et les solutions ne diffèrent que par leurs données initiales, on a donc $[W(y_1, y_2)]_a^b = 0$ pour tout a et b , d'où

$$W(y_1, y_2) = \text{Cste}.$$

Ces deux propriétés des solutions des équations de Sturm–Liouville ne dépendent en rien du potentiel $U(x)$.

Nous utiliserons aussi le résultat plus subtil suivant.

Corollaire 1 *On se fixe un point $a \in \mathbb{R}$, et on définit par $Y(x; \varepsilon)$ la solution (définie à une constante multiplicative près) de dérivée logarithmique f_a en a . On note $f(x; \varepsilon)$ sa dérivée logarithmique en tout point. Alors $f(x; \varepsilon)$ est une fonction monotone de ε , croissante si $x < a$, décroissante si $x > a$, dont la dérivée est*

$$\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}(x; \varepsilon) = -\frac{1}{Y^2(x; \varepsilon)} \int_a^x Y^2(\xi; \varepsilon) \, d\xi.$$

Exercice 6 *Démontrer ce corollaire.*

2.2.2 Comportement asymptotique des solutions

Le comportement asymptotique est le comportement de la solution en $\pm\infty$. Nous allons restreindre ici l'étude à ce qui se passe en $+\infty$, l'autre limite se traitant de manière symétrique. Nous ne traitons pas le cas où $\varepsilon - U(x)$ changerait de signe dans sa limite quand $x \rightarrow +\infty$ (oscillations de $U(x)$ autour de la valeur ε). On peut donc supposer que pour x suffisamment grand, supérieur à une valeur x_0 , $\varepsilon - U(x)$ garde un signe constant.

Cas $\varepsilon > U(x)$ lorsque $x > x_0$. On fait l'hypothèse supplémentaire (valide dans les applications à des systèmes physiques concrets) que $U(x)$ admet une limite (forcément) finie (car $\varepsilon > U(x)$) U_+ lorsque $x \rightarrow +\infty$. Posons $k = \sqrt{\varepsilon - U_+}$, la solution de l'équation limite à l'infini dépend alors de deux paramètres A et φ : $A \sin(kx + \varphi)$.

Pour trouver une solution, on fait un Ansatz du type

$$y(x) = A(x) \sin(kx + \varphi(x)),$$

en effectuant une variation de la constante A et φ qui maintenant dépendent de x . On impose de plus une condition sur la dérivée à l'infini qui mime celle de l'équation limite, à savoir

$$y'(x) = A(x)k \cos(kx + \varphi(x)).$$

Cette condition est artificielle car en fait le comportement en $+\infty$ est certainement commandé par ce qui se passe à gauche et que nous ne cherchons pas à décrire ici. La justification d'une telle approche est que l'on trouve une solution et que l'on montre que les termes que l'on a négligés sont *a posteriori* petits (comme dans un calcul de pH en chimie !). En effet sous cette double condition, on trouve que

$$A(x) = A(x_0) \exp\left\{\int_{x_0}^x \frac{U(\xi) - U_+}{2k} \sin(2(k\xi + \varphi(\xi))) d\xi\right\},$$

$$\varphi(x) = \varphi(x_0) - \int_{x_0}^x \frac{U(\xi) - U_+}{k} \sin^2(k\xi + \varphi(\xi)) d\xi,$$

convient. En analysant ces expressions, on obtient que

- les solutions restent bornées à l'infini et oscillent indéfiniment entre deux valeurs opposées,
- si de plus $U(x)$ tend vers U_+ plus rapidement que $1/x$, alors il existe A_+ et φ_+ tels que

$$y(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} A_+ \sin(kx + \varphi_+).$$

Exercice 7 (i) Calculer l'amplitude et la phase sous les hypothèses données.

(ii) Vérifier que pour ces valeurs d'amplitude et de phase, les hypothèses sont asymptotiquement justifiées.

(iii) Calculer la limite quand $U(x)$ tend vers U_+ plus rapidement que $1/x$.

Cas $\varepsilon < U(x)$ lorsque $x > x_0$. Dans ce cas, les résultats que l'on obtient ne dépendent pas du comportement de $U(x)$ à l'infini. Nous devons cependant faire une hypothèse supplémentaire (valable dans le cas des potentiels carrés), à savoir qu'il existe une constante M telle que, pour tout $x > x_0$,

$$U(x) - \varepsilon \geq M^2 > 0.$$

Nous montrons alors que pour $x \rightarrow \infty$

- il existe une solution particulière qui tend vers 0 au moins aussi vite que $\exp(-Mx)$,
- toutes les autres solutions tendent vers ∞ au moins aussi vite que $\exp(Mx)$.

Comme on ne cherche des solutions qu'à une constante près, nous choisissons ici la normalisation $y(x_0) = 1$. On peut définir des solutions de l'équation différentielle du second degré sur y en se donnant des conditions initiales en x_0 , sur y et y' . Désignons par Y et Z , les deux solutions particulières correspondant au choix

$$Y(x_0) = 1, Y'(x_0) = 0, \quad Z(x_0) = 0, Z'(x_0) = 1.$$

Les solutions générales de l'équation qui vérifient $y(x_0) = 1$, peuvent s'écrire $y(x) = Y(x) + fZ(x)$, où $f = y'(x_0)$ (moralement la dérivée logarithmique) peut prendre toutes les valeurs dans \mathbb{R} .

La solution Y est clairement croissante et on peut comparer sa croissance avec celle de $\bar{Y}(x) = \text{ch}(M(x - x_0))$, solution de l'équation

$$\bar{Y}'' - M^2 \bar{Y} = 0, \quad \bar{Y}(x_0) = 1, \bar{Y}'(x_0) = 0,$$

grâce au théorème du Wronskien : $[W(Y, \bar{Y})]_{x_0}^x = W(Y, \bar{Y})(x) \leq 0$. On a deux fonctions positives dont les données initiales sont les mêmes mais Y a une croissance relative plus rapide et donc sa valeur est supérieure à \bar{Y} partout (pour $x > x_0$). Ceci donne

$$\frac{Y'(x)}{Y(x)} \geq M \text{th}(M(x - x_0)), \quad Y(x) \geq \text{ch}(M(x - x_0)) = \bar{Y}(x).$$

$Y(x)$ tend donc vers l'infini au moins à la même vitesse que $\exp(Mx)$.

De même la solution Z est clairement croissante et on peut comparer sa croissance avec celle de $\bar{Z}(x) = \frac{1}{M} \text{sh}(M(x - x_0))$, solution de l'équation

$$\bar{Z}'' - M^2 \bar{Z} = 0, \quad \bar{Z}(x_0) = 0, \bar{Z}'(x_0) = 1,$$

grâce au théorème du Wronskien : $W(Z, \bar{Z}) \leq 0$. Ceci donne

$$\frac{Z'(x)}{Z(x)} \geq M \coth(M(x - x_0)), \quad Z(x) \geq \frac{1}{M} \operatorname{sh}(M(x - x_0)) = \bar{Z}(x).$$

$Z(x)$ tend donc également vers l'infini au moins à la même vitesse que $\exp(Mx)$.

Posons

$$u(x) = \frac{Y(x)}{Z(x)} \text{ et } v(x) = \frac{Y'(x)}{Z'(x)}$$

Le théorème du Wronskien implique que $Z'(x)Y(x) - Y'(x)Z(x) = 1$ pour tout x et donc

$$u(x) - v(x) = \frac{Y(x)}{Z(x)} - \frac{Y'(x)}{Z'(x)} = \frac{1}{Z(x)Z'(x)}.$$

Par ailleurs

$$\begin{aligned} u'(x) &= \frac{Y'(x)Z(x) - Y(x)Z'(x)}{Z^2(x)} = -\frac{1}{Z^2(x)}, \\ v'(x) &= \frac{Y''(x)Z'(x) - Y'(x)Z''(x)}{(Z')^2(x)} = \frac{U(x) - \varepsilon}{(Z')^2(x)}. \end{aligned}$$

Sur l'intervalle $[x_0, +\infty[$, u est décroissante, v est croissante et leur différence tend vers 0 à l'infini. Elles ont donc une même limite que l'on appelle C et on a de plus

$$v(x) < C < u(x).$$

La solution particulière

$$\hat{y}(x) = Y(x) - CZ(x) = (u(x) - C)Z(x)$$

a pour dérivée

$$\hat{y}'(x) = Y'(x) - CZ'(x) = (v(x) - C)Z'(x)$$

et vérifie

$$-\frac{1}{Z(x)} < \hat{y}'(x) < 0 < \hat{y}(x) < \frac{1}{Z'(x)}.$$

La fonction \hat{y} est donc positive sur $[x_0, +\infty[$, tend vers 0 au moins aussi vite que $\exp(-Mx)$ et sa dérivée \hat{y}' est négative sur le même intervalle et tend vers 0 au moins aussi vite que $\exp(-Mx)$. Cette solution vérifie les propriétés de la solution que nous cherchions initialement.

Rappelons que les solutions générales de l'équation qui vérifient $y(x_0) = 1$, peuvent s'écrire $y(x) = Y(x) + fZ(x)$. On a vu que $f = -C$ donne une solution admissible. Toute autre solution s'écrit

$$y(x) = \hat{y}(x) + (f + C)Z(x),$$

dont le comportement en l'infini est (éventuellement au signe près) celui de Z et donc de croissance exponentielle quand $x \rightarrow \infty$.

2.2.3 Spectre de l'équation

Supposons maintenant que $U(x)$ tend vers U_{\pm} en $\pm\infty$, ces limites étant éventuellement infinies. Pour se fixer les idées, on choisit $U_+ < U_-$.

Cas $\varepsilon > U_-$. Si $\varepsilon > U_-$, $\varepsilon - U(x)$ est positif aux deux extrémités et toute solution de l'équation restant bornée est acceptable. Le spectre est alors continu et dégénéré d'ordre 2. Les fonctions propres associées sont oscillantes à l'infini et correspondent à des solutions non localisées : états non liés.

Cas $U_+ < \varepsilon < U_-$. Comme $\varepsilon - U(x)$ est négatif quand $x \rightarrow -\infty$, on a vu qu'il ne pouvait y avoir au plus qu'une solution exponentiellement décroissante dans cette région. Celle-ci se raccorde avec une solution oscillante en $+\infty$. On a donc cette fois-ci un spectre continu non dégénéré, correspondant à un état non lié.

Cas $\varepsilon < U_+$. La solution, si elle existe, correspond à un état lié exponentiellement décroissant aux deux extrémités. Elle ne peut en pratique n'exister que pour des valeurs discrètes de ε . Une telle solution doit en effet être proportionnelle à \hat{y}_\pm en $\pm\infty$ pour une valeur unique de dérivée logarithmique f_\pm en un point de \mathbb{R} . On n'a de valeur propre que si $f_+ = f_-$. Or d'après le corollaire du théorème du Wronskien f_- est une fonction monotone décroissante de ε et f_+ est une fonction monotone croissante de ε , le spectre est donc discret et non dégénéré. Le nombre des valeurs du spectre peut aller de 0 à $+\infty$ dans cet intervalle en fonction de la forme de $U(x)$.

2.2.4 Orthogonalité des fonctions propres

Supposons que y_1 et y_2 soient deux fonctions propres associées à deux valeurs propres ε_1 et ε_2 distinctes du spectre discret. Comme elles s'annulent en l'infini, leur Wronskien également et on a donc

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y_1(x)y_2(x)dx = 0.$$

Les deux fonctions y_1 et y_2 sont donc orthogonales.

Ce résultat subsiste si une seule des deux valeurs propres appartient au spectre discret, car le Wronskien va continuer à s'annuler à l'infini.

Une extension (compliquée) de cette propriété existe pour deux fonctions propres correspondant au spectre continu.

2.2.5 Propriétés de parité

Si le potentiel $U(x)$ est un potentiel pair, et $\psi(x)$ est une fonction propre associée à ε , alors clairement, $\psi(-x)$ est également une fonction propre associée à ε . Par linéarité, il en est de même de la fonction paire $\psi(x) + \psi(-x)$ et de la fonction impaire $\psi(x) - \psi(-x)$. Au moins une de ces deux fonctions n'est pas identiquement nulle.

Si ε appartient au spectre non dégénéré, ces quatre fonctions sont clairement toutes multiples les unes des autres (l'une des deux combinaisons linéaires étant nulle) et $\psi(x)$ est donc paire ou impaire.

Si ε appartient au spectre dégénéré et $\psi(x)$ n'a pas de parité clairement définie, alors $\psi(x) + \psi(-x)$ et $\psi(x) - \psi(-x)$ sont de parité définie, toutes deux non nulles et linéairement indépendantes. Elles forment une base de l'espace des fonctions propres, qui peuvent donc toutes s'écrire comme combinaison linéaire de deux fonctions de parité bien déterminée.

3 Un peu d'analyse fonctionnelle

3.1 Opérateurs dissipatifs

Nous commençons par donner quelques définitions et propriétés des opérateurs dissipatifs sans démonstration. Nous renvoyons à [3, 5] pour plus de détails. Nous les appliquerons ensuite à l'équation de Schrödinger.

3.1.1 Définitions et propriétés générales

On suppose dans un premier temps que X est un espace de Banach. On note $\|\cdot\|_X$ sa norme.

Définition 1 Un *opérateur linéaire* dans un espace de Banach X est un couple (D, A) , où D est un sous-espace vectoriel de X et $A : D \rightarrow X$ est une application linéaire. Le **graphe** de A et l'**image** A sont les sous-espaces de X définis respectivement par

$$\begin{aligned} G(A) &= \{(u, f) \in X \times X, u \in D, f = Au\}, \\ R(A) &= A(D). \end{aligned}$$

On dit que A est **borné** si $\|Au\|_X$ reste borné lorsque $u \in \{x \in D, \|x\|_X \leq 1\}$.

Dans la suite, on notera uniquement A l'opérateur et $D(A)$ son domaine.

Définition 2 Un opérateur linéaire A dans X est dit **dissipatif** si on a

$$\|u - \lambda Au\|_X \geq \|u\|_X, \quad \forall u \in D(A), \forall \lambda > 0.$$

L'opérateur A est **m-dissipatif** si de plus

$$\forall f \in X, \forall \lambda > 0, \exists u \in D(A), \quad u - \lambda Au = f.$$

On note alors $J_\lambda f$ cette solution u .

J_λ est alors une application linéaire de X et $\|J_\lambda\|_{L(X)} \leq 1$.

Proposition 1 Si A est m-dissipatif, alors pour $u \in D(A)$, on définit la norme

$$\|u\|_{D(A)} = \|u\|_X + \|Au\|_X.$$

Alors $D(A)$ muni de cette norme est un espace de Banach et $A \in L(D(A), X)$.

Définition 3 Si A est m-dissipatif, alors pour tout $\lambda > 0$, on note A_λ l'opérateur défini par

$$A_\lambda = AJ_\lambda = (J_\lambda - I)/\lambda.$$

Proposition 2 Si A est m-dissipatif et $u \in \overline{D(A)}$, on a

$$\lim_{\lambda \searrow 0} \|J_\lambda u - u\|_X = 0.$$

Si de plus l'opérateur est **de domaine dense**, à savoir $\overline{D(A)} = X$, alors pour $u \in D(A)$

$$\lim_{\lambda \searrow 0} \|A_\lambda u - Au\|_X = 0.$$

Proposition 3 Soit A un opérateur m-dissipatif dans X , de domaine dense. Il existe un espace de Banach Y et un opérateur m-dissipatif B dans Y tels que

- (i) $X \subset Y$, avec injection dense,
- (ii) pour tout $u \in X$, la norme de u dans Y est égale à $\|J_1 u\|_X$,
- (iii) $D(B) = X$, avec des normes équivalentes,
- (iv) $\forall u \in D(A), Bu = Au$.

Supposons maintenant que X est un espace de Hilbert. On note $\langle \cdot, \cdot \rangle$ son produit scalaire.

Définition 4 Pour un opérateur linéaire A dans X de domaine dense, on définit l'**opérateur adjoint** A^* par son graphe

$$G(A^*) = \{(v, \varphi) \in X \times X, \forall (u, f) \in G(A), \langle \varphi, u \rangle = \langle v, f \rangle\}.$$

Son domaine est alors

$$D(A^*) = \{v \in X, \exists C < \infty, |\langle Au, v \rangle| \leq C \|u\|_X, \forall u \in D(A)\}.$$

Il vérifie pour tout $u \in D(A)$, et $v \in D(A^*)$,

$$\langle A^*v, u \rangle = \langle v, Au \rangle.$$

Proposition 4 A est dissipatif dans X si et seulement si $\langle Au, u \rangle \leq 0$, pour tout $u \in D(A)$.

Proposition 5

- (a) Si A est m -dissipatif dans X , alors $D(A)$ est dense dans X .
- (b) Soit A un opérateur linéaire dissipatif dans X , de domaine dense. Alors A est m -dissipatif si et seulement si A^* est dissipatif et $G(A)$ est fermé.

Définition 5 Soit A un opérateur linéaire dans X , de domaine dense. On dit que A est **auto-adjoint** (resp. **anti-adjoint**) si $A^* = A$ (resp. $A^* = -A$).

Corollaire 2

- (a) Si A est un opérateur auto-adjoint dans X et si $\langle Au, u \rangle \leq 0$, pour tout $u \in D(A)$, alors A est m -dissipatif.
- (b) Si A est un opérateur anti-adjoint dans X , alors A et $-A$ sont m -dissipatifs.

Exercice 8 Montrer les propositions de cette section.

3.1.2 Application à l'opérateur de Schrödinger

Soit Ω un ouvert quelconque de \mathbb{R}^n et $X = L^2(\Omega) \equiv L^2(\Omega, \mathbb{C})$. Pour cela on définit la forme \mathbb{R} -bilinéaire continue :

$$b : (u, v) \in X \times X \longrightarrow b(u, v) = \int_{\Omega} \bar{v}u dx \in \mathbb{C},$$

qui vérifie

$$b(iu, v) = ib(u, v), \quad b(v, u) = \overline{b(u, v)}, \quad b(u, u) = \|u\|_X^2.$$

Alors $\langle u, v \rangle = \text{Re}(b(u, v))$ définit un produit scalaire (réel) sur \mathbb{R} et on considère X comme un espace de Hilbert réel.

On définit les opérateurs linéaires B et B' sur Y par

$$D(B) = \{u \in H_0^1(\Omega) \equiv H_0^1(\Omega, \mathbb{C}), \Delta u \in X\},$$

$$Bu = i\Delta u, \quad u \in X,$$

et

$$D(B') = D(B),$$

$$B'u = \Delta u, \quad u \in X,$$

Proposition 6 B est anti-adjoint, B et $-B$ sont m -dissipatifs avec des domaines denses.

Preuve :

Comme $\mathcal{D}(\Omega) \subset D(B')$, $D(B')$ est dense dans X . Pour $u \in D(B')$ et $v \in H_0^1(\Omega)$, on montre (par densité) que

$$\int_{\Omega} \Delta u v dx = - \int_{\Omega} \nabla u \cdot \nabla v dx.$$

En particulier pour $v = u$, on obtient $\langle B'u, u \rangle \leq 0$, et donc B' est dissipatif. De plus la forme

$$b(u, v) = \int_{\Omega} (u v + \nabla u \cdot \nabla v) dx$$

est bilinéaire et coercive sur $H_0^1(\Omega)$. D'après le théorème de Lax-Milgram (cf. [3]), pour tout $f \in L^2(\Omega)$, il existe $u \in H_0^1(\Omega)$ tel que pour tout $v \in H_0^1(\Omega)$

$$\int_{\Omega} (u v + \nabla u \cdot \nabla v) dx = \int_{\Omega} f v dx.$$

Ceci veut dire que $u - \Delta u = f$ au sens des distributions. Pour tout $u, v \in D(B')$, on a de plus

$$\langle B'u, v \rangle = \langle u, B'v \rangle.$$

Donc B' est auto-adjoint et m -dissipatif. Comme $B = iB'$, B est anti-adjoint et donc B et $-B$ sont m -dissipatifs avec des domaines denses. ■

Si la frontière de Ω est de classe \mathcal{C}^2 , on peut montrer (cf. [3], Théorème IX.25, page 187) que $D(B) = H^2(\Omega) \cap H_0^1(\Omega)$.

On pose ensuite $Y = H^{-1}(\Omega)$ et pour $u \in Y$ on note φ_u la solution de

$$\varphi_u \in H_0^1(\Omega), \Delta \varphi_u - \varphi_u = u \text{ dans } \mathcal{D}'(\Omega).$$

On munit Y du produit scalaire

$$\langle u, v \rangle_{-1} = \langle \varphi_u, \varphi_v \rangle_{H^1} = \operatorname{Re} \left(\int_{\Omega} (\overline{\nabla \varphi_v} \cdot \nabla \varphi_u + \overline{\varphi_v} \cdot \varphi_u) dx \right), \text{ pour } (u, v) \in Y \times Y.$$

On définit l'opérateur linéaire A et A' sur X par

$$D(A) = H_0^1(\Omega),$$

$$Au = i\Delta u, u \in Y,$$

et

$$D(A') = D(A),$$

$$A'u = \Delta u, u \in Y,$$

Proposition 7 A' est auto-adjoint négatif.

Preuve :

Comme $\mathcal{D}(\Omega, \mathbb{C}) \subset D(A')$, $D(A')$ est dense dans Y . De plus, pour tout $u, v \in D(A')$,

$$\langle A'u, v \rangle_{-1} = \langle A'u - u, v \rangle_{-1} + \langle u, v \rangle_{-1} = \langle u, \varphi_v \rangle_{H^1} + \langle u, v \rangle_{-1} = -\langle u, v \rangle_{L^2} + \langle u, v \rangle_{-1}.$$

Pour $u = v$, on a en particulier

$$\langle A'u, u \rangle_{-1} = -\langle u, u \rangle_{L^2} + \langle u, u \rangle_{-1} = -\|u\|_{L^2}^2 + \|u\|_{H^{-1}}^2 \leq 0.$$

A' est donc dissipatif. Il est de plus m -dissipatif d'après le théorème de Lax-Milgram. Par ailleurs, on a clairement pour tout $u, v \in D(A')$, $\langle A'u, v \rangle_{-1} = \langle u, A'v \rangle_{-1}$. A' est donc auto-adjoint. ■

Corollaire 3 A est anti-adjoint et A et $-A$ sont m -dissipatifs avec des domaines denses.

3.2 Semi-groupes engendrés par un opérateur m-dissipatif

3.2.1 Définition et propriété de semi-groupe

Soit X un espace de Banach et A un opérateur m-dissipatif dans X de domaine dense. Pour tout $t \geq 0$, on pose $T_\lambda(t) = \exp(tA_\lambda)$.

Théorème 2 *Pour tout $x \in X$, la suite de fonctions $u_\lambda(t) = T_\lambda(t)x$ converge uniformément sur tout intervalle $[0, T]$ vers une fonction $u \in \mathcal{C}([0, +\infty[, X)$ quand $\lambda \searrow 0$. On pose $T(t)x = u(t)$. Alors, pour tout $x \in X$ et $s, t \geq 0$, on a*

$$T(t) \in L(X),$$

$$\|T(t)\|_{L(X)} \leq 1,$$

$$T(0) = I,$$

$$T(t+s) = T(t)T(s).$$

De plus, pour tout $x \in D(A)$, $u(t) = T(t)x$ est l'unique solution du problème

$$u \in \mathcal{C}([0, +\infty[, D(A)) \cap \mathcal{C}^1([0, +\infty[, X),$$

$$u'(t) = Au(t),$$

$$u(0) = x.$$

Enfin, pour tout $x \in D(A)$ et $t \geq 0$, on a

$$T(t)Ax = AT(t)x.$$

Les propriétés de T en font un semi-groupe d'opérateurs.

Exercice 9 *Montrer ce théorème.*

3.2.2 Le cas des opérateurs anti-adjoints

On suppose maintenant que X est espace de Hilbert réel.

Théorème 3 *Si A est un opérateur anti-adjoint, on peut étendre $T(t)$ à un groupe à un paramètre $T : \mathbb{R} \rightarrow L(X)$ tel que*

$$\forall x \in X, T(t)x \in \mathcal{C}(\mathbb{R}, X),$$

$$\forall x \in X, \forall t \in \mathbb{R}, \|T(t)x\|_X = \|x\|_X,$$

$$T(0) = I,$$

$$\forall s, t \in \mathbb{R}, T(t+s) = T(t)T(s).$$

Pour tout $x \in D(A)$, $u(t) = T(t)x$ vérifie $u \in \mathcal{C}(\mathbb{R}, D(A)) \cap \mathcal{C}^1(\mathbb{R}, X)$ et $u'(t) = Au(t)$ pour tout $t \in \mathbb{R}$.

On a cette fois-ci un groupe car $T(0) = T(t)T(-t)$, et on peut donc définir un inverse. De plus $T(t)$ est une isométrie.

Exercice 10 *Montrer ce théorème.*

3.2.3 Application à l'équation de Schrödinger

En reprenant les notations précédentes, on note $S(t)$ et $T(t)$ les groupes d'isométrie engendrés par les opérateurs B et A respectivement. (On rappelle que B est définie sur $X = L^2(\Omega)$ et A sur $Y = H^{-1}(\Omega)$.) On a $G(B) \subset G(A)$ et de manière évidente pour tout $x \in X$, on a $S(t)x = T(t)x$.

Proposition 8 Soit $\varphi \in H_0^1(\Omega)$ et $u(t) = T(t)\varphi$. Alors u est l'unique solution du problème

$$u \in \mathcal{C}(\mathbb{R}, H_0^1(\Omega)) \cap \mathcal{C}^1(\mathbb{R}, H^{-1}(\Omega)),$$

$$iu_t + \Delta u = 0 \text{ dans } H^{-1}(\Omega), \forall t \in \mathbb{R},$$

$$u(0) = \varphi$$

De plus

$$\int_{\Omega} |u(x, t)|^2 dx = \int_{\Omega} |\varphi(x)|^2 dx,$$

$$\int_{\Omega} |\nabla u(x, t)|^2 dx = \int_{\Omega} |\nabla \varphi(x)|^2 dx.$$

Enfin, si $\Delta \varphi \in L^2$, $u \in \mathcal{C}^1(\mathbb{R}, L^2(\Omega))$ et $\Delta u \in \mathcal{C}(\mathbb{R}, L^2(\Omega))$.

3.2.4 Cas de $\Omega = \mathbb{R}^n$

Dans le cas des opérateurs auto-adjoints que nous n'avons pas traité ici, au lieu d'avoir une isométrie, on a une régularisation qui fait que même pour $x \in X$, $x \notin D(A)$, on a $T(t)x \in D(A)$, avec $\|Au(t)\|_X \leq (1/\sqrt{2t})\|x\|_X$.

Dans notre cas $x \notin D(A)$ implique que $T(t)x \notin D(A)$, mais en variant les espaces, on peut néanmoins montrer une décroissance en temps.

Proposition 9 Soit $2 \leq p \leq \infty$ et $t \neq 0$. Alors $T(t)$ s'étend à un opérateur de $L(L^{p'}(\mathbb{R}^n), L^p(\mathbb{R}^n))$ où p et p' sont conjugués ($1/p + 1/p' = 1$) et on a

$$\|T(t)\|_{L(L^{p'}(\mathbb{R}^n), L^p(\mathbb{R}^n))} \leq (4\pi|t|)^{-n(1/2-1/p)}.$$

Preuve :

Dans \mathbb{R}^n , on peut utiliser la transformation de Fourier que l'on note \mathcal{F} . Soit $\varphi \in \mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$. On définit $u \in \mathcal{C}^\infty(\mathbb{R}, \mathcal{S}(\mathbb{R}^n))$ par

$$\mathcal{F}u(t)(\xi) = \exp(-i|\xi|^2 t) \mathcal{F}\varphi(\xi),$$

ce qui en particulier implique $u(0) = \varphi$. On a alors pour tout $\xi \in \mathbb{R}^n$ et pour tout $t \in \mathbb{R}$,

$$i(\mathcal{F}u(t)(\xi))_t - |\xi|^2 \mathcal{F}u(t)(\xi) = 0.$$

La transformée de Fourier et la dérivation en temps commutent et en prenant la transformée de Fourier inverse, on a

$$iu_t + \Delta u = 0.$$

On peut donc identifier $u(t)$ comme étant $u(t) = T(t)\varphi$. Par ailleurs, pour tout $x \in \mathbb{R}^n$ et $t \neq 0$,

$$\mathcal{F}^{-1}(\exp(-i|\xi|^2 t)(x) = \frac{1}{(4\pi|t|)^{n/2}} \exp\left(i\frac{|x|^2}{4t}\right) \equiv K(t)(x).$$

La définition de $u(t)$ peut donc se réécrire pour tout $t \neq 0$,

$$u(t) = K(t) \star \varphi.$$

Par propriété de la convolution, on a donc

$$\|u(t)\|_{L^\infty(\mathbb{R}^n)} \leq \|K(t)\|_{L^\infty(\mathbb{R}^n)} \|\varphi\|_{L^1(\mathbb{R}^n)},$$

ce qui se revient pour tout $t \neq 0$ et $\varphi \in \mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$ à

$$\|T(t)\varphi\|_{L^\infty(\mathbb{R}^n)} \leq \frac{1}{(4\pi|t|)^{n/2}} \|\varphi\|_{L^1(\mathbb{R}^n)}.$$

$T(t)$ peut s'étendre à un opérateur de $L(L^1(\mathbb{R}^n), L^\infty(\mathbb{R}^n))$ et le résultat est montré pour $p = \infty$ (et donc $p' = 1$). Par ailleurs, on a déjà vu que $T(t)$ est une isométrie de $L(L^2(\mathbb{R}^n), L^2(\mathbb{R}^n))$, ce qui démontre le résultat pour $p = 2$ (et donc $p' = 2$). Le cas général $p \in]2, \infty[$ se démontre par des techniques d'interpolation (interpolation de Riesz) qui sortent du cadre de ce cours. On pourra consulter [6] ou [1]. ■

4 Un peu plus de modélisation : spin et modèles de densité

4.1 Importance des états stationnaires, état fondamental

Considérons un système isolé, dont l'hamiltonien ne dépend donc pas du temps. On a vu que les états stationnaires étaient définis comme les solutions dont la dépendance temporelle était de la forme

$$\Psi(\mathbf{x}; t) = \psi(\mathbf{x})e^{-iEt/\hbar}.$$

Dans cette formulation, la fonction ψ désigne un élément de l'espace des états physiques \mathcal{E} et n'est pas nécessairement **normalisable** (au sens de la norme L^2 de l'espace tout entier). On autorise aux états stationnaires une dépendance en temps à travers leur phase, car cette forme de dépendance ne modifie pas le résultat probabiliste d'une mesure de l'état du système. On a vu qu'alors, la fonction ψ est solution de $H\psi = E\psi$. Si on peut normer ψ , c'est que l'on a un état lié. Dans le cas contraire, la solution n'est pas physiquement acceptable. Il y a donc un lien entre les états stationnaires et les états propres de l'observable énergie. Une mesure de l'énergie met le système dans un état stationnaire.

Notons $(P_\lambda)_{\lambda \in \mathbb{R}}$, les projecteurs sur la famille spectrale associée à l'hamiltonien H , et $\psi_0(\mathbf{x})$ la donnée initiale de $\Psi(\mathbf{x}; t)$ alors

$$\Psi(\mathbf{x}; t) = \int_{\mathbb{R}} e^{-i\lambda t/\hbar} dP_\lambda \psi_0(\mathbf{x}).$$

La connaissance de la décomposition spectrale de l'hamiltonien permet donc d'exprimer explicitement la dynamique du système.

On appelle **état fondamental** une solution de

$$\inf \{ \langle \psi, H\psi \rangle, \psi \in \mathcal{E}, \|\psi\|_{L^2} = 1 \}.$$

C'est nécessairement un état lié (car normé) de plus basse énergie. Cet état est physiquement stable. C'est la recherche de ce type d'état que nous traiterons dans notre application à la chimie quantique.

4.2 Le spin

4.2.1 Lois de transformation par rotation

L'espace est isotrope. Une rotation globale de tout le système et des appareils de mesure dans un référentiel galiléen ne doit pas changer le résultats des mesures. Il faut donc que les lois de la physique soient invariantes par rotation. On définit la rotation $R_{\mathbf{n},\theta}$ par son vecteur directeur \mathbf{n} et son angle θ . Cette rotation peut s'exprimer sous la forme

$$R_{\mathbf{n},\theta} = e^{-i\theta\mathbf{n}\cdot\mathbf{J}},$$

avec

$$J_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, J_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix}, J_z = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Pour s'en persuader, prenons $\mathbf{n} = \mathbf{e}_z$, alors

$$R_{\mathbf{e}_z,\theta} = e^{-i\theta J_z} = \exp \begin{pmatrix} 0 & -\theta & 0 \\ \theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Pour une grandeur physique A relative au système, on note $A_{\mathbf{n},\theta}$ sa valeur après rotation par $R_{\mathbf{n},\theta}$. Si cette grandeur physique est un champ scalaire S , on a

$$S_{\mathbf{n},\theta}(\mathbf{x}) = S(R_{\mathbf{n},\theta}^{-1}\mathbf{x}).$$

Si la grandeur physique est un champ de vecteurs \mathbf{V} , on a

$$\mathbf{V}_{\mathbf{n},\theta}(\mathbf{x}) = R_{\mathbf{n},\theta}\mathbf{V}(R_{\mathbf{n},\theta}^{-1}\mathbf{x}).$$

Si la grandeur physique est un tenseur $\underline{\underline{T}}$, on a

$$\underline{\underline{T}}_{\mathbf{n},\theta}(\mathbf{x}) = R_{\mathbf{n},\theta}\underline{\underline{T}}(R_{\mathbf{n},\theta}^{-1}\mathbf{x})R_{\mathbf{n},\theta}^{-1}.$$

On observe donc que la loi de transformation dépend du type d'objet que l'on manipule.

4.2.2 Définition du spin

Inversement, la connaissance de la loi de transformation permet de caractériser le type d'objet que l'on manipule. On peut donc se poser la question de savoir quels sont les objets associés aux représentations irréductibles du groupe des rotations. Celles-ci sont indexées par un nombre positif entier ou demi-entier. Ce nombre est le **spin**.

L'objet associé au spin j possède $2j + 1$ composantes complexes. Ses composantes sont repérées par une variable σ , dite **variable de spin**, dans un ensemble de cardinal $2j + 1$ que l'on indexe habituellement par l'ensemble $\Sigma_j = \{-j, -j + 1, \dots, j - 1, j\}$. Ainsi la fonction d'onde d'une particule de spin j s'écrit

$$\begin{aligned} \Psi : \mathbb{R} \times \mathbb{R}^3 \times \Sigma_j &\rightarrow \mathbb{C} \\ (t; \mathbf{x}; \sigma) &\mapsto \Psi(t; \mathbf{x}; \sigma), \end{aligned}$$

ou de manière équivalente

$$\Psi : \mathbb{R} \times \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}^{2j+1}$$

$$(t; \mathbf{x}) \mapsto \begin{pmatrix} \Psi(t; \mathbf{x}; +j) \\ \Psi(t; \mathbf{x}; +j - 1) \\ \vdots \\ \Psi(t; \mathbf{x}; -j + 1) \\ \Psi(t; \mathbf{x}; -j) \end{pmatrix}.$$

4.2.3 Spins 0, 1 et 1/2

La représentation de spin 0 correspond à des objets qui admettent 1 composante complexe. Ce sont des champs scalaires. Ajouter ici une dépendance en une variable de spin qui ne prend qu'une seule valeur ne présente bien sûr aucun intérêt.

La représentation de spin 1 correspond à des objets qui admettent 3 composantes complexes. Ce sont des champs vectoriels.

La représentation de spin 1/2 correspond à des objets qui admettent 2 composantes complexes. On appelle ces deux composantes **spin up** ($\sigma = 1/2$ ou simplement + ou \uparrow) et **spin down** ($\sigma = -1/2$ ou simplement - ou \downarrow). Sans préciser la dépendance en t , notons

$$\psi(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \psi(\mathbf{x}; \uparrow) \\ \psi(\mathbf{x}; \downarrow) \end{pmatrix}.$$

Alors la loi de transformation s'écrit

$$\begin{pmatrix} \psi_{\mathbf{n},\theta}(\mathbf{x}; \uparrow) \\ \psi_{\mathbf{n},\theta}(\mathbf{x}; \downarrow) \end{pmatrix} = \tilde{\mathbf{R}}_{\mathbf{n},\theta} \begin{pmatrix} \psi(\mathbf{R}_{\mathbf{n},\theta}^{-1}\mathbf{x}; \uparrow) \\ \psi(\mathbf{R}_{\mathbf{n},\theta}^{-1}\mathbf{x}; \downarrow) \end{pmatrix},$$

où $\tilde{\mathbf{R}}_{\mathbf{n},\theta}$ est le tenseur d'ordre 2 donné par

$$\tilde{\mathbf{R}}_{\mathbf{n},\theta} = \cos \frac{\theta}{2} \mathbf{I} - i \sin \frac{\theta}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n},$$

avec

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Une rotation de $\theta = 2\pi$ donne $\tilde{\mathbf{R}}_{\mathbf{n},2\pi} = -\mathbf{I}$ et non l'identité comme pour les objets que nous avons rencontré jusqu'à maintenant. Ceci permet de représenter les deux états possible d'un électron, les autres paramètres (énergie, moment cinétique orbital) étant fixés.

4.3 Quand utiliser une variable de spin ?

4.3.1 Systèmes à une particule

Si on n'a qu'une seule particule, il n'est en général pas nécessaire d'utiliser le spin car l'hamiltonien et les observables usuels (vitesse, impulsion, moment cinétique, énergie potentielle, énergie cinétique) n'en dépendent pas. Une exception courante est le cas où la particule est soumise à un champ magnétique. L'hamiltonien d'un électron dans un champ électromagnétique se décompose en une partie scalaire ne dépendant pas du spin et une partie dépendant du spin. Si on pose

$$H_0 = \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A}(t;\mathbf{x}))^2 + e\varphi(t;\mathbf{x}),$$

alors

$$H = H_0 \mathbf{I} + \frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}(t;\mathbf{x}).$$

Il en découle que l'évolution spatiale des deux composantes de spin up et spin down est différente. C'est l'expérience de Stern et Gerlach décrite en introduction et la quantification de l'espace.

4.3.2 Systèmes à plusieurs particules

Lorsqu'un système comporte plusieurs particules, on peut lui associer la fonction d'onde

$$\Psi(t; \mathbf{x}_1, \sigma_1; \dots; \mathbf{x}_N, \sigma_N)$$

où \mathbf{x}_i est la variable d'espace associée à la i ème particule et σ_i est sa variable de spin.

La quantité $|\Psi(t; \mathbf{x}_1, \sigma_1; \dots; \mathbf{x}_N, \sigma_N)|^2$ est la densité de probabilité de trouver simultanément à l'instant t les particules 1 à N dans les positions $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$ et dans les états de spin $\sigma_1, \dots, \sigma_N$. La fonction d'onde est normalisée par

$$\sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\Psi(t; \mathbf{x}_1, \sigma_1; \dots; \mathbf{x}_N, \sigma_N)|^2 d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N = 1.$$

Les particules de même nature sont indiscernables par une mesure. Ceci implique que l'espace des fonctions d'ondes n'est pas

$$\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3 \times \Sigma_1, \mathbb{C}) \otimes \dots \otimes L^2(\mathbb{R}^3 \times \Sigma_N, \mathbb{C}),$$

(sauf si les particules sont toutes différentes les unes des autres) mais un sous-espace.

Considérons deux particules identiques, alors la permutation

$$(P\Psi)(t; \mathbf{x}_1, \sigma_1; \mathbf{x}_2, \sigma_2) = \Psi(t; \mathbf{x}_2, \sigma_2; \mathbf{x}_1, \sigma_1)$$

doit mener à la même mesure (en probabilité). Pour tout opérateur de mesure (observable), et tout état admissible, on doit donc avoir

$$\langle P\Psi, AP\Psi \rangle = \langle \Psi, A\Psi \rangle.$$

Comme cela doit être vrai pour tous les opérateurs, on a $P^*AP = A$, ou encore $PA = AP$. Or seules les homothéties commutent avec tous les opérateurs et seules celles de coefficient $+1$ ou -1 conservent la norme. La permutation P a donc deux valeurs propres $+1$ et -1 dont les sous-espaces propres associés sont respectivement

$$\mathcal{H}_S = L^2(\mathbb{R}^3 \times \Sigma_1, \mathbb{C}) \otimes_S L^2(\mathbb{R}^3 \times \Sigma_2, \mathbb{C}) \text{ et } \mathcal{H}_A = L^2(\mathbb{R}^3 \times \Sigma_1, \mathbb{C}) \bigwedge L^2(\mathbb{R}^3 \times \Sigma_2, \mathbb{C})$$

des fonctions de \mathcal{H} qui sont respectivement symétriques et anti-symétriques vis-à-vis de l'échange de deux particules. On a deux alternatives :

- ou $\psi \in \mathcal{H}_S$ pour tout temps et les particules concernées sont des **bosons** (exemple : les photons),
- ou $\psi \in \mathcal{H}_A$ pour tout temps et les particules concernées sont des **fermions** (exemple : les électrons).

Dans le cas des fermions, on remarque que l'on a $\Psi(t; \mathbf{x}, \sigma; \mathbf{x}, \sigma) = 0$: deux fermions indiscernables ne peuvent pas se trouver simultanément au même endroit dans le même état de spin. C'est principe d'exclusion de Pauli.

Il est un peu plus difficile de remarquer, mais c'est néanmoins vrai, que dans le cas de bosons, le comportement est grégaire : la probabilité de trouver un bosons dans état est d'autant plus grande que d'autres bosons se trouvent déjà dans ce même état. C'est ce qui permet d'avoir de la lumière cohérente comme dans les lasers.

Ce comportement est également lié au type de spin : les bosons sont spin entier, les fermions sont de spin demi-entier.

5 Application à la chimie quantique et la dynamique moléculaire

5.1 Les unités atomiques

En chimie quantique, on se place dans les **unités atomiques** qui correspondent à prendre dans ce qui précède :

$$m = 1, \quad e = 1, \quad \hbar = 1, \quad 4\pi\epsilon_0 = 1.$$

L'unité de masse est alors celle de l'électron. L'unité de longueur, notée a_0 et de l'ordre d'un 1/2 angström, est le **rayon de Bohr**. L'unité de temps est de l'ordre de 20 atto-secondes. L'unité d'énergie est le **Hartree** (Ha), de l'ordre de 30 eV.

5.2 Équation de Schrödinger pour une molécule

Considérons une molécule qui contient M noyaux de masse m_k , $k = 1, \dots, M$, et de charge z_k et N électrons. On note \bar{x}_k et $\bar{\sigma}_k$, $k = 1, \dots, M$, les variables d'espace et de spin associées aux noyaux et x_i et σ_i , $i = 1, \dots, N$, les variables d'espace et de spin associées aux électrons. La fonction d'onde du système

$$\Psi(t; \bar{x}_1, \bar{\sigma}_1; \dots; \bar{x}_M, \bar{\sigma}_M; \mathbf{x}_1, \sigma_1; \dots; \mathbf{x}_N, \sigma_N)$$

doit vérifier deux propriétés

(P1) La fonction d'onde est normée dans L^2 :

$$\|\Psi(t; \cdot)\|_{L^2}^2 = \int_{\mathbb{R}^{3M}} d\bar{x}_1 \dots d\bar{x}_M \sum_{\bar{\sigma}_1, \dots, \bar{\sigma}_M} \int_{\mathbb{R}^{3N}} dx_1 \dots dx_N \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_M} |\Psi(t; \bar{x}_1, \bar{\sigma}_1; \dots; \bar{x}_M, \bar{\sigma}_M; \mathbf{x}_1, \sigma_1; \dots; \mathbf{x}_N, \sigma_N)|^2 = 1.$$

(P2) La fonction d'onde respecte le principe d'indiscernabilité des particules identiques. Elles sont donc symétriques vis-à-vis de l'échange des variables de deux bosons indiscernables. Elles sont également antisymétriques vis-à-vis de l'échange des variables de deux fermions indiscernables.

L'évolution en temps est régie par l'équation de Schrödinger

$$i\partial_t \Psi = H\Psi.$$

L'hamiltonien H est comme nous l'avons déjà vu somme des hamiltoniens propres pour chaque particule et de l'hamiltonien de l'interaction coulombienne :

$$H = -\sum_{k=1}^M \frac{1}{2m_k} \Delta_{\bar{x}_k} - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_{x_i} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{z_k}{|x_i - \bar{x}_k|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|} + \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{z_k z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|}.$$

Une généralisation de notre étude du problème de Cauchy permet de montrer que l'équation de Schrödinger est bien posée dans L^2 et préserve les propriétés (P1) et (P2).

Dans tout ce qui suit nous allons nous attacher à définir des formulations pour traiter un des grands thèmes de la chimie quantique qu'est la recherche d'états fondamentaux, point de départ de toutes les déterminations des propriétés physico-chimiques des systèmes moléculaires. La dépendance en temps ne sera plus explicitée.

5.3 Espace des états et état fondamental

On suppose dans la suite que tous les noyaux sont discernables. Ceci est vrai pour certaines molécules et quand cela n'est pas strictement vrai, la forte localisation des noyaux (cf. infra) permet de les discerner. En revanche, les électrons sont non fortement localisés.

En l'absence d'interaction avec l'extérieur (en particulier avec le champ magnétique), les variables de spin ne jouent pas un rôle direct dans l'hamiltonien, mais uniquement dans les propriétés de l'espace des états. Si tous les noyaux sont discernables, il n'y a aucune contrainte de symétrie sur ces variables et on peut résoudre l'équation de Schrödinger pour chaque état de spin des noyaux. On peut donc ne pas tenir compte des variables de spin pour les noyaux.

Sous les hypothèses précédentes, on peut écrire l'espace des états sous la forme

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_n \otimes \mathcal{H}_e$$

où \mathcal{H}_n est l'espace des états des noyaux sans spin

$$\mathcal{H}_n = L^2(\mathbb{R}^{3M}, \mathbb{C}),$$

et \mathcal{H}_e est l'espace des états des électrons

$$\mathcal{H}_e = \bigwedge_{i=1}^N L^2(\mathbb{R}^3 \times \{\uparrow, \downarrow\}, \mathbb{C}).$$

Si on écrit l'hamiltonien H dans le référentiel barycentrique du système, on a

$$H = -\frac{1}{2m_G} \Delta_{\mathbf{x}_G} + H_I,$$

où \mathbf{x}_G est le centre de masse, m_G est la masse totale du système, et H_I s'exprime exclusivement en fonction de coordonnées invariantes par translation. Or le spectre du laplacien est purement continu. Le spectre de H est donc également purement continu. L'hamiltonien H n'a pas de valeurs propres et il n'y a entre autres pas d'état fondamental. En revanche, il y a une énergie fondamentale, qui est solution du problème de minimisation

$$\inf\{\langle \psi, H\psi \rangle, \quad \psi \in \mathcal{H}, \quad \|\psi\|_{L^2} = 1\}$$

(ici dans la définition de la norme, il n'y a évidemment plus de sommation sur les variables de spin nucléaires). Cet infimum n'est pas atteint et l'invariance par translation rend toute suite minimisante évanescence.

5.4 Approximation de Born–Oppenheimer

La manière la plus classique pour trouver un problème de minimisation dont l'infimum est atteint est de se placer dans l'approximation de **Born–Oppenheimer**. Dans cette approximation les noyaux sont considérés comme très lourds par rapport aux électrons. Cette approximation peut être justifiée par une analyse asymptotique.

On suppose de plus que la fonction d'onde ψ peut-être factorisée sous la forme du produit d'une fonction d'onde nucléaire ψ_n et d'une fonction d'onde électronique ψ_e . Le problème de minimisation précédent se réécrit (modulo une nouvelle définition claire des normes dans \mathcal{H}_n et \mathcal{H}_e)

$$\inf\{\langle \psi, H\psi \rangle, \quad \psi = \psi_n \psi_e, \quad \psi_n \in \mathcal{H}_n, \quad \|\psi_n\|_{L^2} = 1, \quad \psi_e \in \mathcal{H}_e, \quad \|\psi_e\|_{L^2} = 1\}.$$

On peut alors définir un hamiltonien qui contient toutes les dépendances en les variables électroniques (dit **hamiltonien électronique**) et dépend paramétriquement des variables nucléaires :

$$H_e^{\{\bar{\mathbf{x}}_k\}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{x}_i} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{z_k}{|\mathbf{x}_i - \bar{\mathbf{x}}_k|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}.$$

Le potentiel vu par les noyaux aux positions $\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_M$ et créé par les électrons dans leur configuration d'énergie minimale est alors

$$U(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_M) = \inf\{\langle \psi_e, H_e^{\{\bar{x}_k\}} \psi_e \rangle, \quad \psi_e \in \mathcal{H}_e, \quad \|\psi_e\|_{L^2} = 1\}.$$

Comme $H_e^{\{\bar{x}_k\}}$ est auto-adjoint sur H^1 et par densité, il suffit de calculer l'infimum pour des fonctions à valeurs réelles et H^1 . Ce problème de minimisation restreint aux électrons est un problème de **minimisation avec contraintes**.

On ajoute à ce potentiel l'hamiltonien d'interaction de Coulomb entre noyaux pour obtenir

$$W(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_M) = U(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_M) + \sum_{1 \leq k < l \leq M} \frac{z_k z_l}{|\bar{x}_k - \bar{x}_l|}.$$

et le problème d'infimum pour tout le système peut alors s'écrire

$$\inf\left\{\sum_{k=1}^M \frac{1}{2m_k} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla_{\bar{x}_k} \psi_n|^2 d\bar{x}_k + \int_{\mathbb{R}^{3M}} W |\psi_n|^2 d\bar{x}_1 \dots d\bar{x}_M, \quad \psi_n \in \mathcal{H}_n, \quad \|\psi_n\|_{L^2} = 1\right\}.$$

On a un deuxième problème de minimisation avec contraintes, cette fois-ci restreint aux noyaux.

On fait ensuite l'**approximation des noyaux classiques**. Ceci correspond à faire tendre les masses des noyaux vers l'infini. Le deuxième problème de minimisation devient alors

$$\inf\{W(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_M), \quad (\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_M) \in \mathbb{R}^{3M}\}.$$

Ce nouveau problème de minimisation a complètement changé de nature. Il s'agit maintenant d'un problème d'**optimisation géométrique** sans contrainte.

En rendant la masse des noyaux infinis, nous les avons en quelque sorte fixés spatialement (aux isométries de \mathbb{R}^3 près), c'est-à-dire rendus classiques. L'invariance par translation a alors disparu ainsi que l'évanescence des suites minimisantes. On peut donc calculer un état fondamental. Pour lever la multiplicité de cet état lié aux isométries de \mathbb{R}^3 , on explicite souvent les configurations dans un jeu de coordonnées liées à la molécule, ne faisant intervenir que des longueurs de liaison, des angles et des angles dièdres entre liaisons.

5.5 N-représentabilité du problème électronique

Nous allons maintenant nous concentrer sur le problème électronique posé dans H^1 ou plus précisément :

$$\inf\{\langle \psi_e, H_e \psi_e \rangle, \quad \psi_e \in \mathcal{H}_e, \quad \|\psi_e\|_{L^2} = 1\},$$

où

$$\mathcal{H}_e = \bigwedge_{i=1}^N H^1(\mathbb{R}^3),$$

$$H_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{x}_i} + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{x}_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|},$$

$$V(\mathbf{x}_i) = - \sum_{k=1}^M \frac{z_k}{|\mathbf{x}_i - \bar{x}_k|},$$

les positions des noyaux $\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_M$ étant ici des paramètres fixés. (Bien que l'espace fonctionnel soit maintenant de type H^1 , la contrainte de norme $\|\psi_e\|_{L^2} = 1$ est toujours une contrainte en norme L^2 .)

On remarque que l'hamiltonien n'est constitué que de termes couplant au plus deux électrons et on pourrait essayer d'exploiter cette propriété pour simplifier le problème. Cela s'avère malheureusement impossible et c'est ce que l'on appelle le **problème de N-représentabilité**.

On définit la **matrice densité d'ordre p** associée à une fonction d'onde $\psi_e \in \mathcal{H}_e$ par

$$\tau_{\psi_e, p}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_p; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_p) = C_p^N \int_{\mathbb{R}^{3(N-p)}} \psi_e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_p, \mathbf{x}_{p+1}, \dots, \mathbf{x}_N) \psi_e(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_p, \mathbf{x}_{p+1}, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_{p+1} \dots d\mathbf{x}_N.$$

Pour $p = 1$, on peut en déduire un observable quantique qu'est la densité électronique et notée $\rho_{\psi_e}(\mathbf{x})$ et définie par

$$\rho_{\psi_e}(\mathbf{x}) = \tau_{\psi_e, 1}(\mathbf{x}; \mathbf{x}) = N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\psi_e(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N.$$

Pour un p quelconque, on peut définir l'opérateur $\mathcal{D}_{\psi_e, p}$ dont le noyau dans $\bigoplus_{i=1}^p L^2(\mathbb{R}^3)$ est $\tau_{\psi_e, p}$. Il est donc défini par

$$(\mathcal{D}_{\psi_e, p} \psi)(\tilde{\mathbf{x}}) = \int_{\mathbb{R}^{3p}} \tau_{\psi_e, p}(\tilde{\mathbf{x}}, \tilde{\mathbf{x}}') \psi(\tilde{\mathbf{x}}') d\tilde{\mathbf{x}}', \quad \text{pour tout } \tilde{\mathbf{x}} \in \mathbb{R}^{3p} \text{ et } \psi \in \bigoplus_{i=1}^p L^2(\mathbb{R}^3).$$

Nous allons maintenant regarder le cas de $p = 2$. On définit un hamiltonien réduit à deux électrons et renormalisé

$$H_{e,2} = \frac{1}{N-1} \left(-\frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{x}_1} - \frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{x}_2} + V(\mathbf{x}_1) + V(\mathbf{x}_2) \right) + \frac{1}{|\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1|}.$$

On peut alors montrer que

$$\langle \psi_e, H_e \psi_e \rangle = \text{Tr}(H_{e,2} \mathcal{D}_{\psi_e, 2}).$$

Exercice 11 Montrer de manière formelle cette relation sachant que la trace d'un opérateur linéaire A sur un espace de Hilbert peut être définie par

$$\text{Tr}(A) = \sum_{i=1}^{+\infty} (\psi_i, A \psi_i),$$

où $\{\psi_i\}_{i \in \mathbb{N}^*}$ est une base hilbertienne de l'espace de Hilbert.

Le problème électronique est alors équivalent à

$$\inf\{\text{Tr}(H_{e,2} \mathcal{D}_2), \quad \mathcal{D}_2 \in \mathcal{M}_2\},$$

où

$$\mathcal{M}_2 = \{\mathcal{D}_2 \in \mathcal{L}(\bigotimes_{i=1}^2 L^2(\mathbb{R}^3)) / \exists \psi_e \in \mathcal{H}_e, \mathcal{D}_{\psi_e, 2} = \mathcal{D}_2\}.$$

L'avantage de cette nouvelle formulation est qu'elle est posée sur \mathbb{R}^6 et donc *a priori* simulable numériquement quelque soit N , contrairement au problème de départ. Bien sûr, il reste une difficulté, qui réside dans la caractérisation directe de \mathcal{M}_2 .

Ce problème est actuellement ouvert. On ne connaît que des conditions nécessaires de N-représentabilité d'une densité d'ordre 2. Si on s'en tient à ces conditions pour traiter le problème de minimisation, on minimise *a priori* sur un ensemble trop grand et donc le minimum obtenu par cette méthode sous-estime l'énergie fondamentale du système.

5.6 Modèle de Hartree–Fock

La **méthode de Hartree–Fock** consiste à restreindre l'ensemble de minimisation initial $\{\psi_e \in \mathcal{H}_e, \|\psi_e\| = 1\}$ en ne considérant que les fonctions d'ondes qui s'écrivent sous la forme d'un **déterminant de Slater** :

$$\psi_e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_i(\mathbf{x}_j)) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_1(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}.$$

Dans cette expression, les N fonctions d'ondes mono-électroniques, dites **orbitales moléculaires** sont orthonormées et orthogonales deux-à-deux dans L^2 . On note

$$\mathcal{W}_N = \left\{ \Phi = \{\phi_i\}_{1 \leq i \leq N}, \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3), \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij}, 1 \leq i, j \leq N \right\},$$

l'ensemble des configurations de N orbitales moléculaires et

$$\mathcal{S}_N = \left\{ \psi_e \in \mathcal{H}_e, \exists \Phi = \{\phi_i\}_{1 \leq i \leq N} \in \mathcal{W}_N, \psi_e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_i(\mathbf{x}_j)) \right\}.$$

Les fonctions de \mathcal{S}_N sont bien de norme L^2 unité.

Preuve :

En notant \mathfrak{S}_N l'ensemble des permutations de l'ensemble $\{1, \dots, N\}$ et $\varepsilon(\pi)$ la signature d'une permutation $\pi \in \mathfrak{S}_N$, on a

$$\det(\phi_i(\mathbf{x}_j)) = \sum_{\pi \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi) \prod_{i=1}^N \phi_{\pi(i)}(\mathbf{x}_i).$$

On a alors

$$\begin{aligned} \|\psi_e\|_{L^2}^2 &= \frac{1}{N!} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \left(\sum_{\pi \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi) \prod_{i=1}^N \phi_{\pi(i)}(\mathbf{x}_i) \right) \left(\sum_{\pi' \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi') \prod_{i=1}^N \phi_{\pi'(i)}(\mathbf{x}_i) \right) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\pi, \pi' \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi) \varepsilon(\pi') \int_{\mathbb{R}^{3N}} \prod_{i=1}^N \phi_{\pi(i)}(\mathbf{x}_i) \phi_{\pi'(i)}(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\pi, \pi' \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi) \varepsilon(\pi') \prod_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} \phi_{\pi(i)}(\mathbf{x}_i) \phi_{\pi'(i)}(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i. \end{aligned}$$

D'après la propriété d'orthogonalité des orbitales moléculaires, le produit n'est non nul que si toutes les intégrales sont non nulles, et donc $\pi(i) = \pi'(i)$ pour tout i . On a donc $\pi = \pi'$ et $\varepsilon(\pi) \varepsilon(\pi') = 1$. Comme, de plus, il y a exactement $N!$ éléments dans \mathfrak{S}_N ,

$$\|\psi_e\|_{L^2}^2 = \frac{1}{N!} \sum_{\pi \in \mathfrak{S}_N} 1 = 1.$$

Les fonctions de \mathcal{S}_N sont donc bien de norme L^2 unité. ■

Le problème de Hartree–Fock s'écrit

$$\inf\{\langle \psi_e, H_e \psi_e \rangle, \psi_e \in \mathcal{S}_N\}.$$

Cette fois-ci, on a restreint l'ensemble du domaine sur lequel on minimise. Cette méthode permet donc de trouver une valeur sur-estimée de l'énergie fondamentale. La différence entre

l'énergie fondamentale et celle estimée grâce à l'approximation de Hartree–Fock s'appelle **énergie de corrélation**.

On montre dans un premier temps que

$$\tau_{\Phi}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \tau_{\psi_{e,1}}(\mathbf{x}; \mathbf{x}') = \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{x})\phi_i(\mathbf{x}'),$$

$$\mathcal{D}_{\Phi} = \mathcal{D}_{\psi_{e,1}} = \sum_{i=1}^N (\phi_i, \cdot)_{L^2} \phi_i,$$

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

Exercice 12 *Montrer ces trois propriétés.*

Notons $E^{\text{HF}}(\Phi) = \langle \psi_e, H_e \psi_e \rangle$. On a tout d'abord

$$\begin{aligned} E^{\text{HF}}(\Phi) &= \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} \left(\frac{1}{2} |\nabla \phi_i|^2 + |\phi_i|^2 V \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\left(\sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{x})|^2 \right) \left(\sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{x}')|^2 \right)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \, d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \\ &\quad - \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\left| \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{x})\phi_i(\mathbf{x}') \right|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \, d\mathbf{x} d\mathbf{x}'. \end{aligned}$$

Preuve :

$$\langle \psi_e, \Delta_{\mathbf{x}_k} \psi_e \rangle.$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_e, \Delta_{\mathbf{x}_k} \psi_e \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{\pi, \pi' \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi) \varepsilon(\pi') \prod_{i \neq k} \int_{\mathbb{R}^3} \phi_{\pi(i)}(\mathbf{x}_i) \phi_{\pi'(i)}(\mathbf{x}_i) \, d\mathbf{x}_i \\ &\quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_{\pi(k)}(\mathbf{x}_k) (\Delta_{\mathbf{x}_k} \phi_{\pi'(k)}(\mathbf{x}_k)) \, d\mathbf{x}_k \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\pi \in \mathfrak{S}_N} \int_{\mathbb{R}^3} \phi_{\pi(k)}(\mathbf{x}_k) (\Delta_{\mathbf{x}_k} \phi_{\pi(k)}(\mathbf{x}_k)) \, d\mathbf{x}_k \\ &= -\frac{1}{N!} \sum_{\pi \in \mathfrak{S}_N} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla_{\mathbf{x}_k} \phi_{\pi(k)}(\mathbf{x}_k)|^2 \, d\mathbf{x}_k = -\frac{1}{N!} \sum_{\pi \in \mathfrak{S}_N} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_{\pi(k)}(\mathbf{x})|^2 \, d\mathbf{x} \\ &= -\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_i(\mathbf{x})|^2 \, d\mathbf{x}. \end{aligned}$$

En sommant sur tous les k cette quantité qui n'en dépend pas, on a

$$\langle \psi_e, -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \Delta_{\mathbf{x}_k} \psi_e \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_i(\mathbf{x})|^2 \, d\mathbf{x}.$$

$$\langle \psi_e, V(\mathbf{x}_k) \psi_e \rangle.$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_e, V(\mathbf{x}_k) \psi_e \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{\pi, \pi' \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi) \varepsilon(\pi') \prod_{i \neq k} \int_{\mathbb{R}^3} \phi_{\pi(i)}(\mathbf{x}_i) \phi_{\pi'(i)}(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i \\ &\quad \int_{\mathbb{R}^3} \phi_{\pi(k)}(\mathbf{x}_k) V(\mathbf{x}_k) \phi_{\pi'(k)}(\mathbf{x}_k) d\mathbf{x}_k \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} V(\mathbf{x}) |\phi_i(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}. \end{aligned}$$

En sommant sur tous les k cette quantité qui n'en dépend pas, on a

$$\langle \psi_e, \sum_{k=1}^N V(\mathbf{x}_k) \psi_e \rangle = \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} V(\mathbf{x}) |\phi_i(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}.$$

$$\langle \psi_e, \frac{1}{|\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l|} \psi_e \rangle.$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_e, \frac{1}{|\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l|} \psi_e \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{\pi, \pi' \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi) \varepsilon(\pi') \prod_{i \neq k, l} \int_{\mathbb{R}^3} \phi_{\pi(i)}(\mathbf{x}_i) \phi_{\pi'(i)}(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i \\ &\quad \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{|\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l|} \phi_{\pi(k)}(\mathbf{x}_k) \phi_{\pi'(k)}(\mathbf{x}_k) \phi_{\pi(l)}(\mathbf{x}_l) \phi_{\pi'(l)}(\mathbf{x}_l) d\mathbf{x}_k d\mathbf{x}_l. \end{aligned}$$

Les permutations π et π' doivent coïncider pour $i \neq k, l$. Deux permutations vérifient cette condition, $\pi' = \pi$ (auquel cas on a $\varepsilon(\pi') = \varepsilon(\pi)$) et la permutation π' telle que $\pi'(k) = \pi(l)$ et $\pi'(l) = \pi(k)$ (auquel cas on a $\varepsilon(\pi') = -\varepsilon(\pi)$). Ainsi

$$\begin{aligned} \langle \psi_e, \frac{1}{|\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l|} \psi_e \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{\pi \in \mathfrak{S}_N} \left(\int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{|\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l|} \phi_{\pi(k)}(\mathbf{x}_k) \phi_{\pi(k)}(\mathbf{x}_k) \phi_{\pi(l)}(\mathbf{x}_l) \phi_{\pi(l)}(\mathbf{x}_l) d\mathbf{x}_k d\mathbf{x}_l \right. \\ &\quad \left. - \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{|\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l|} \phi_{\pi(k)}(\mathbf{x}_k) \phi_{\pi(l)}(\mathbf{x}_k) \phi_{\pi(l)}(\mathbf{x}_l) \phi_{\pi(k)}(\mathbf{x}_l) d\mathbf{x}_k d\mathbf{x}_l \right). \end{aligned}$$

à i et j distincts fixés, il y a $(N-2)!$ permutations qui vérifient $\pi(k) = i$ et $\pi(l) = j$, on a donc

$$\begin{aligned} \langle \psi_e, \frac{1}{|\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l|} \psi_e \rangle &= \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i, j, i \neq j} \left(\int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \phi_i(\mathbf{x}) \phi_i(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}') \phi_j(\mathbf{x}') d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \right. \\ &\quad \left. - \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \phi_i(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}') \phi_i(\mathbf{x}') d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \right) \\ &= \frac{1}{N(N-1)} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \left(\sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{x})|^2 \sum_{i=1}^N |\phi_j(\mathbf{x}')|^2 \right. \\ &\quad \left. - \left| \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{x}) \phi_i(\mathbf{x}') \right|^2 \right) d\mathbf{x} d\mathbf{x}', \end{aligned}$$

où on a retranché et ajouté la quantité $\sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{x})|^2 \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{x}')|^2$. Cette quantité ne dépend plus de k et l et comme il y a $N(N-1)/2$ façons de choisir $k < l$, on a

$$\langle \psi_e, \sum_{k < l} \frac{1}{|\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l|} \psi_e \rangle = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \left(\sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{x})|^2 \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{x}')|^2 - \left| \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{x}) \phi_i(\mathbf{x}') \right|^2 \right) d\mathbf{x} d\mathbf{x}'.$$

■

En utilisant la matrice densité d'ordre 1 τ_Φ et la densité électronique ρ_Φ , ceci se réécrit

$$\begin{aligned} E^{\text{HF}}(\Phi) &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_i|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} \rho_\Phi V \\ &+ \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_\Phi(\mathbf{x})\rho_\Phi(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d\mathbf{x}d\mathbf{x}' - \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\tau_\Phi(\mathbf{x}, \mathbf{x}')|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d\mathbf{x}d\mathbf{x}'. \end{aligned}$$

Cette énergie se compose de quatre termes. Le premier est l'énergie cinétique, le deuxième est le terme d'interaction coulombienne entre noyaux et électrons, le troisième est le terme de **répulsion coulombienne** entre électrons et correspond à l'énergie coulombienne classique appliquée à la moyenne ρ_Φ . Le quatrième terme est lui purement d'origine quantique et traduit aussi cette répulsion mais à travers τ_Φ , c'est le **terme d'échange**.

Le problème de Hartree–Fock s'écrit

$$\inf\{E^{\text{HF}}(\Phi), \quad \Phi \in \mathcal{W}_N\}.$$

Contrairement au problème de minimisation initial, ce problème n'est plus quadratique.

5.7 Théorie de la fonctionnelle densité

Le problème de minimisation que l'on veut résoudre est

$$\inf\{\langle \psi_e, H_e \psi_e \rangle, \psi_e \in \mathcal{H}_e, \|\psi_e\|_{L^2} = 1\}.$$

Parmi les termes, on a

$$\begin{aligned} \langle \psi_e, V(\mathbf{x}_k) \psi_e \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{x}_k V(\mathbf{x}_k) \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\psi_e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{k-1} d\mathbf{x}_{k+1} \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \frac{1}{N} \int_{\mathbb{R}^3} V(\mathbf{x}_k) \rho_{\psi_e}(\mathbf{x}_k) d\mathbf{x}_k = \frac{1}{N} \int_{\mathbb{R}^3} V(\mathbf{x}) \rho_{\psi_e}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \\ \langle \psi_e, \sum_{k=1}^N V(\mathbf{x}_k) \psi_e \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} V(\mathbf{x}) \rho_{\psi_e}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \end{aligned}$$

Donc le problème de minimisation peut dans un premier temps se réécrire

$$\inf\{\langle \psi_e, H_e^0 \psi_e \rangle + \int_{\mathbb{R}^3} V(\mathbf{x}) \rho_{\psi_e}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \psi_e \in \mathcal{H}_e, \|\psi_e\|_{L^2} = 1\},$$

où H_e^0 se définit comme H_e mais avec $V = 0$. Le but de la théorie de la fonctionnelle densité est d'écrire tout le problème de minimisation en fonction de la densité électronique.

Soit \mathcal{J}_N l'ensemble des densités électroniques atteignables par des fonctions d'ondes de $\psi_e \in \mathcal{H}_e$ de norme 1 :

$$\mathcal{J}_N = \{\rho, \exists \psi_e \in \mathcal{H}_e / \|\psi_e\|_{L^2} = 1 \text{ et } \rho_{\psi_e} = \rho\}.$$

Pour $\rho \in \mathcal{J}_N$, on peut définir la **fonctionnelle de Levy–Lieb** par

$$F(\rho) = \inf\{\langle \psi_e, H_e^0 \psi_e \rangle, \psi_e \in \mathcal{H}_e, \|\psi_e\|_{L^2} = 1, \rho_{\psi_e} = \rho\}$$

et le problème de minimisation s'écrit

$$\inf\{F(\rho) + \int_{\mathbb{R}^3} V(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \rho \in \mathcal{J}_N\}.$$

On commence ainsi à minimiser sur tous les ψ_e qui correspondent au même ρ , ce qui donne $F(\rho)$, puis on minimise sur les ρ atteignables. Pour que ceci soit utile, il faut bien sûr être capable de

caractériser l'ensemble \mathcal{J}_N et l'expression de la fonctionnelle de Levy–Lieb. Le premier point est résolu par un résultat de **N-représentabilité des densités** (dont la preuve est hors de portée dans ce cours) qui assure que

$$\mathcal{J}_N = \{\rho \geq 0, \sqrt{\rho} \in H^1(\mathbb{R}^3), \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = N\}.$$

En pratique, dans la théorie de la fonctionnelle densité, on va minimiser sur un espace un peu plus grand que \mathcal{J}_N

$$E^{\text{DFT}} = \inf\{F(\rho) + \int_{\mathbb{R}^3} V(\mathbf{x})\rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \rho \geq 0, \rho \in L^1(\mathbb{R}^3), \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = N\}.$$

ce qui fait que le minimum obtenu sera inférieur à l'énergie fondamentale.

L'espace de minimisation est considérablement simplifié par rapport à celui du problème de départ. Néanmoins, on ne connaît pas d'expression utile pour les calculs de la fonctionnelle $F(\rho)$ sur \mathcal{J}_N . On doit donc approcher cette fonctionnelle. Il existe deux manières classiques de réaliser ceci :

- les modèles de Thomas–Fermi qui consistent à assimiler le système à un gaz homogène d'électrons,
- les modèles de Kohn–Sham qui consistent à assimiler le système à un système de N électrons (de Fermi) sans interaction.

5.7.1 Modèles de type Thomas–Fermi

Dans les **modèles de type Thomas–Fermi**, on approche $F(\rho)$ par la somme de quatre termes (dont les trois premiers s'appellent de von Weizsäcker, de Thomas–Fermi, de Dirac) :

$$F(\rho) = C_W \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \sqrt{\rho}(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} + C_{\text{TF}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - C_D \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{4/3}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + J(\rho),$$

avec

$$J(\rho) = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x} d\mathbf{y}.$$

Ces modèles sont très intéressants du point de vue du problème de mathématique de minimisation avec contraintes. Cependant, il a été abandonné par les chimistes au profit des modèles de Kohn–Sham.

5.7.2 Modèles de type Kohn–Sham

Dans les **modèles de type Kohn–Sham**, on approche $F(\rho)$ par la somme de trois termes :

$$F(\rho) = T_{\text{KS}}(\rho) + J(\rho) + E_{\text{xc}}(\rho),$$

avec

$$T_{\text{KS}}(\rho) = \inf \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_i(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}, \Psi = \{\psi_i\} \in \mathcal{W}_N, \rho_\Psi = \rho \right\}$$

et $E_{\text{xc}}(\rho)$ est le **terme d'échange–corrélacion**. Le problème de minimisation est donc dans l'espace des configurations des orbitales moléculaires

$$E^{\text{KS}} = \inf\{E^{\text{KS}}(\Phi), \Phi \in \mathcal{W}_N\}.$$

La construction des fonctionnelles d'échange–corrélacion est un sujet encore actuel de recherche. On ne détaille pas ici les formes possibles.

5.8 Spin : le retour

Nous allons maintenant prendre en compte les variables de spin $\sigma \in \Sigma = \{\uparrow, \downarrow\}$ dans le cadre de l'approximation de Hartree–Fock. Les fonctions d'onde vont maintenant s'écrire

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_i(\mathbf{x}_j, \sigma_j)).$$

Ces nouvelles fonctions ϕ_i sont appelées **spin-orbitales moléculaires**. Nous allons minimiser sur l'ensemble

$$\tilde{\mathcal{W}}_N = \{\Phi = \{\phi_i\}_{i=1,\dots,N}, \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3 \times \Sigma), (\phi_i, \phi_j) = \sum_{\sigma \in \Sigma} \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i(\mathbf{x}, \sigma) \phi_j(\mathbf{x}, \sigma) d\mathbf{x} = \delta_{ij}, 1 \leq i, j \leq N\}$$

la fonctionnelle

$$\begin{aligned} \tilde{E}^{\text{HF}}(\Phi) &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{\sigma \in \Sigma} |\nabla \phi_i(\mathbf{x}, \sigma)|^2 d\mathbf{x} + \int_{\mathbb{R}^3} V(\mathbf{x}) \rho_{\Phi}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ &+ \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_{\Phi}(\mathbf{x}) \rho_{\Phi}(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d\mathbf{x} d\mathbf{x}' - \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{\sigma, \sigma' \in \Sigma} \frac{|\tau_{\Phi}(\mathbf{x}, \sigma; \mathbf{x}', \sigma')|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d\mathbf{x} d\mathbf{x}', \end{aligned}$$

où

$$\begin{aligned} \tau_{\Phi}(\mathbf{x}, \sigma; \mathbf{x}', \sigma') &= \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{x}, \sigma) \phi_i(\mathbf{x}', \sigma'), \\ \rho_{\Phi}(\mathbf{x}) &= \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma \in \Sigma} |\phi_i(\mathbf{x}, \sigma)|^2. \end{aligned}$$

Pour les calculs, on préfère à ce modèle un des deux modèles

- UHF : Unrestricted Hartree–Fock,
- RHF : Restricted Hartree–Fock, à ne pas confondre avec Reduced Hartree–Fock, qui correspond à omettre dans une approximation de Hartree–Fock sans spin, le terme d'échange

$$-\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\tau_{\Phi}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d\mathbf{x} d\mathbf{x}'.$$

5.8.1 Approximation RHF

Le modèle Restricted Hartree–Fock est issu du concept des **paires d'électrons de Lewis** et ne peut être mis en œuvre que si N est pair. On a alors $p = N/2$ paires d'électrons, et des fonctions $\tilde{\phi}_i \in H^1(\mathbb{R}^3)$ peuplées par deux électrons l'un de spin up et l'autre de spin down. Les fonctions d'onde admissibles correspondent aux déterminants de Slater construits à partir des spin-orbitales

$$\{\phi_1 s_1, \dots, \phi_N s_N\},$$

où $\phi_i = \tilde{\phi}_{\lceil i/2 \rceil}$, $s_i(\uparrow) = 1$ et $s_i(\downarrow) = 0$ si i est impair et $s_i(\downarrow) = 1$ et $s_i(\uparrow) = 0$ si i est pair. Par ailleurs, $\tilde{\phi}_i \in H^1(\mathbb{R}^3)$ et $\int_{\mathbb{R}^3} \tilde{\phi}_i(\mathbf{x}) \tilde{\phi}_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij}$.

Calculons

$$\begin{aligned} \tau_{\psi_e, 1}(\mathbf{x}, \sigma; \mathbf{x}', \sigma') &= \frac{N!}{N!} \sum_{\pi, \pi' \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi) \varepsilon(\pi') \phi_{\pi(1)}(\mathbf{x}) \phi_{\pi'(1)}(\mathbf{x}') s_{\pi(1)}(\sigma) s_{\pi'(1)}(\sigma') \times \\ &\times \sum_{\sigma_i \in \Sigma, i=2,\dots,N} \prod_{i=2}^N \int_{\mathbb{R}^3} \phi_{\pi(i)}(\mathbf{x}_i) \phi_{\pi'(i)}(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i s_{\pi(i)}(\sigma_i) s_{\pi'(i)}(\sigma_i). \end{aligned}$$

Les produits d'intégrales sont non nuls que si pour tout $i = 2, \dots, N$ $\lceil \pi(i)/2 \rceil = \lceil \pi'(i)/2 \rceil$. Mais si en vérifiant ceci, on a $\pi(i) \neq \pi'(i)$, on a $s_{\pi(i)}(\sigma_i)s_{\pi'(i)}(\sigma_i) = 0$. Il faut donc que l'on ait pour tout $i = 2, \dots, N$ $\pi(i) = \pi'(i)$ et donc $\pi = \pi'$. On a alors $s_{\pi(i)}(\sigma_i)s_{\pi'(i)}(\sigma_i) = s_{\pi(i)}(\sigma_i)$. Pour $\pi = \pi'$, on a à nouveau $\varepsilon(\pi)\varepsilon(\pi') = 1$ et surtout $s_{\pi(1)}(\sigma)s_{\pi'(1)}(\sigma') = 0$ si $\sigma' \neq \sigma$. On a donc comme premier résultat que

$$\tau_{\psi_e,1}(\mathbf{x}, \uparrow; \mathbf{x}', \downarrow) = \tau_{\psi_e,1}(\mathbf{x}, \downarrow; \mathbf{x}', \uparrow) = 0.$$

Dans le cas contraire

$$\tau_{\psi_e,1}(\mathbf{x}, \sigma; \mathbf{x}', \sigma) = \frac{1}{(N-1)!} \sum_{\pi \in \mathfrak{S}_N} \phi_{\pi(1)}(\mathbf{x})\phi_{\pi(1)}(\mathbf{x}')s_{\pi(1)}(\sigma) \sum_{\sigma_i \in \Sigma, i=2, \dots, N} \prod_{i=2}^N s_{\pi(i)}(\sigma_i).$$

Dans la somme sur les σ_i , il n'y a qu'une seule combinaison qui rende le produit non nul et égal à 1 et

$$\tau_{\psi_e,1}(\mathbf{x}, \sigma; \mathbf{x}', \sigma) = \frac{1}{(N-1)!} \sum_{\pi \in \mathfrak{S}_N} \phi_{\pi(1)}(\mathbf{x})\phi_{\pi(1)}(\mathbf{x}')s_{\pi(1)}(\sigma).$$

à $i = 1, \dots, p$ fixé, il y a $2(N-1)!$ permutations π telles que $\phi_{\pi(1)} = \tilde{\phi}_i$, mais seule la moitié donne un $s_{\pi(1)}(\sigma)$ non nul, donc

$$\tau_{\psi_e,1}(\mathbf{x}, \sigma; \mathbf{x}', \sigma) = \sum_{i=1}^p \tilde{\phi}_i(\mathbf{x})\tilde{\phi}_i(\mathbf{x}').$$

On notera pour $\sigma \in \Sigma$

$$\tau_{\Phi}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = 2\tau_{\psi_e,1}(\mathbf{x}, \sigma; \mathbf{x}', \sigma) = 2 \sum_{i=1}^p \tilde{\phi}_i(\mathbf{x})\tilde{\phi}_i(\mathbf{x}')$$

et

$$\rho_{\Phi}(\mathbf{x}) = 2\tau_{\psi_e,1}(\mathbf{x}, \sigma; \mathbf{x}, \sigma) = 2 \sum_{i=1}^p |\tilde{\phi}_i(\mathbf{x})|^2.$$

Le problème de minimisation RHF est donc

$$E^{\text{RHF}} = \inf\{E^{\text{RHF}}(\Phi), \Phi \in \mathcal{W}_p\}$$

avec

$$\begin{aligned} E^{\text{RHF}}(\Phi) &= \sum_{i=1}^p \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \tilde{\phi}_i(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} + \int_{\mathbb{R}^3} V(\mathbf{x})\rho_{\Phi}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_{\Phi}(\mathbf{x})\rho_{\Phi}(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d\mathbf{x}d\mathbf{x}' - \frac{1}{4} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\tau_{\Phi}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d\mathbf{x}d\mathbf{x}'. \end{aligned}$$

5.8.2 Approximation UHF

Le modèle Unrestricted Hartree–Fock fait une hypothèse opposée adaptée aux systèmes à couches ouvertes, où toutes les spin-orbitales sont spin up ou spin down. On a N_{\uparrow} orbitales de type spin up et N_{\downarrow} orbitales de type spin down avec $N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = N$. On construit des déterminants de Slater à partir des spin-orbitales

$$\{\Phi^{\uparrow}, \Phi^{\downarrow}\} \equiv \{\phi_1^{\uparrow}s_{\uparrow}, \dots, \phi_{N_{\uparrow}}^{\uparrow}s_{\uparrow}; \phi_1^{\downarrow}s_{\downarrow}, \dots, \phi_{N_{\downarrow}}^{\downarrow}s_{\downarrow}\}.$$

On note alors

$$\tau_{\Phi^\uparrow}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_{i=1}^{N_\uparrow} \phi_i^\uparrow(\mathbf{x})\phi_i^\uparrow(\mathbf{x}'), \quad \tau_{\Phi^\downarrow}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_{i=1}^{N_\downarrow} \phi_i^\downarrow(\mathbf{x})\phi_i^\downarrow(\mathbf{x}')$$

et

$$\rho_{\Phi^\uparrow}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N_\uparrow} |\phi_i^\uparrow(\mathbf{x})|^2, \quad \rho_{\Phi^\downarrow}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N_\downarrow} |\phi_i^\downarrow(\mathbf{x})|^2, \quad \rho = \rho_{\Phi^\uparrow} + \rho_{\Phi^\downarrow}.$$

Le problème de minimisation UHF est donc

$$E^{\text{UHF}} = \inf_{N_\uparrow + N_\downarrow = N} \inf\{E^{\text{UHF}}(\Phi^\uparrow, \Phi^\downarrow), (\Phi^\uparrow, \Phi^\downarrow) \in \mathcal{W}_{N_\uparrow} \times \mathcal{W}_{N_\downarrow}\}$$

avec

$$\begin{aligned} E^{\text{UHF}}(\Phi^\uparrow, \Phi^\downarrow) &= \sum_{i=1}^{N_\uparrow} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{2} |\nabla \phi_i^\uparrow(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} + \sum_{i=1}^{N_\downarrow} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{2} |\nabla \phi_i^\downarrow(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} + \int_{\mathbb{R}^3} V(\mathbf{x})\rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_{\Phi}(\mathbf{x})\rho_{\Phi}(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d\mathbf{x}d\mathbf{x}' \\ &\quad - \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\tau_{\Phi^\uparrow}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d\mathbf{x}d\mathbf{x}' - \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\tau_{\Phi^\downarrow}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d\mathbf{x}d\mathbf{x}'. \end{aligned}$$

En pratique, on ne réalise pas toujours une minimisation sur les combinaisons $N_\uparrow + N_\downarrow = N$ car des arguments de chimie permettent de déterminer les bonnes valeurs de N_\uparrow et N_\downarrow .

5.9 Calcul de l'énergie fondamentale sur un domaine borné

On considère le modèle de Thomas-Fermi-Weizsäcker (sans terme de Dirac) pour un atome de charge Z et un nombre total d'électrons λ , dans lequel

- on met les constantes à 1 ;
- on oblige la densité à être positive en posant $\rho = u^2$;
- on suppose que u est à support dans un ouvert régulier Ω , typiquement une très grande boule de \mathbb{R}^3 . Ceci est faux en toute rigueur car les fonctions d'onde ont des extensions spatiales infinies, mais leur valeur à l'infini est très faible.

On trouve le problème de minimisation

$$I_{\Omega, \lambda} = \inf \left\{ E_{\Omega}(u), u \in H_0^1(\Omega), \int_{\Omega} |u(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} = \lambda \right\},$$

$$E_{\Omega}(u) = \int_{\Omega} |\nabla u(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} - \int_{\Omega} \frac{Z}{|\mathbf{x}|} u^2(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \int_{\Omega} |u(\mathbf{x})|^{10/3} d\mathbf{x} + \frac{1}{2} \iint_{\Omega \times \Omega} \frac{u(\mathbf{x})^2 u(\mathbf{y})^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x}d\mathbf{y}.$$

5.9.1 Outils d'analyse fonctionnelle

Nous introduisons ici les résultats d'analyse fonctionnelle utiles à la résolution spécifique du problème posé.

Théorème 4 (Inégalité de Hölder) *Soit Ω un ouvert de \mathbb{R}^3 et $p, q \in [1, \infty]$ conjugués, c'est-à-dire tels que $1/p + 1/q = 1$. Alors si $(u, v) \in L^p(\Omega) \times L^q(\Omega)$, $uv \in L^1(\Omega)$ et $\|uv\|_{L^1(\Omega)} \leq \|u\|_{L^p(\Omega)} \|v\|_{L^q(\Omega)}$.*

Pour $p = q = 2$, cette inégalité s'appelle inégalité de Cauchy-Schwarz.

Définition 6 Soient $k \geq 0$, $1 \leq p \leq +\infty$ et $0 < \alpha < 1$ alors On définit les **espaces de Sobolev** par

$$W^{k,p}(\Omega) = \left\{ u \in L^p, \frac{\partial^{|\theta|} u}{\partial x^\theta} \in L^p(\Omega), 1 \leq |\theta| \leq k \right\}.$$

On note $H^p = W^{p,2}(\Omega)$. On définit les **espaces de Hölder** par

$$\mathcal{C}^{0,\alpha}(\Omega) = \left\{ u \in \mathcal{C}(\bar{\Omega}), \sup_{x \neq y \in \bar{\Omega}} \frac{|u(x) - u(y)|}{|x - y|^\alpha} < +\infty \right\}.$$

$$\mathcal{C}^{k,\alpha}(\Omega) = \left\{ u \in \mathcal{C}^k(\bar{\Omega}), \frac{\partial^{|\theta|} u}{\partial x^\theta} \in \mathcal{C}^{0,\alpha}(\Omega), 1 \leq |\theta| \leq k \right\}.$$

Il en existe aussi des définitions (équivalente) dans le domaine de Fourier, qui permettent aussi de définir les espaces de Sobolev pour k réel quelconque, y compris négatif. On a $\mathcal{C}^{k,0}(\bar{\Omega}) = \mathcal{C}^k(\bar{\Omega})$.

Théorème 5 (Injections continues de Sobolev) Soit Ω un ouvert borné de classe \mathcal{C}^1 de \mathbb{R}^3 , alors $H^1(\Omega)$ s'injecte continuellement dans $L^p(\Omega)$ pour tout $p \in [1, 6]$; c'est-à-dire qu'il existe une constante C telle que pour tout $u \in H^1(\Omega)$, $\|u\|_{L^p(\Omega)} \leq C \|u\|_{H^1(\Omega)}$.

Soit E un espace de Banach de dual E' . Une suite (x_n) d'éléments de E **converge faiblement** vers x si pour tout élément $x' \in E'$, $\langle x', x_n \rangle \rightarrow \langle x', x \rangle$.

Théorème 6 Dans un espace de Banach réflexif, on peut extraire de toute suite bornée, une suite faiblement convergente.

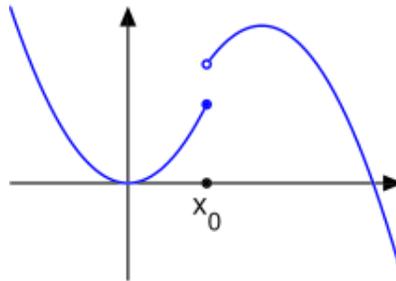
Des exemples de Banach réflexifs sont donnés par les L^p ($1 < p < \infty$) et H_0^1 .

Théorème 7 Une suite (x_n) qui converge faiblement est bornée et sa limite faible x vérifie

$$\|x\|_E \leq \liminf_{n \rightarrow \infty} \|x_n\|_E.$$

Nous allons maintenant utiliser la notion de fonction semi-continue inférieurement (s.c.i.). C'est une fonction pour lesquelles lorsque pour tout x_0 , on a

$$\lim_{x \rightarrow x_0} f(x) \geq f(x_0).$$



Exemple de fonction s.c.i. de \mathbb{R} dans \mathbb{R} .

Théorème 8 Une fonction f définie sur un Banach E , à valeurs réelles, convexe et s.c.i. pour la topologie forte est s.c.i. pour la topologie faible.

Théorème 9 (Théorème de Rellich–Kondrachov) Soit Ω un ouvert borné de classe \mathcal{C}^1 de \mathbb{R}^3 . L'espace $H_0^1(\Omega)$ s'injecte de façon compacte dans $L^p(\Omega)$ pour tout $1 \leq p < 6$.

Théorème 10 Soit Ω un ouvert borné de classe \mathcal{C}^1 de \mathbb{R}^3 . Si $k > 3/p$, et $k - 3/p$ n'est pas entier, $W^{k,p}(\Omega)$ s'injecte de façon continue dans $\mathcal{C}^{m,\alpha}(\bar{\Omega})$ où m et α sont respectivement les parties entière et fractionnaire de $k - 3/p$. L'injection est compacte dans $\mathcal{C}^{m,\alpha'}(\bar{\Omega})$, avec $0 \leq \alpha' < \alpha$.

Théorème 11 (Régularité elliptique) Soit Ω un ouvert borné de \mathbb{R}^3 et $u \in H_0^1(\Omega)$ vérifiant $-\Delta u = f$ au sens des distributions. Soient $k \geq 2$, $1 < p < +\infty$ et $0 < \alpha < 1$ alors

- Si Ω est de classe \mathcal{C}^k et $f \in W^{k-2,p}(\Omega)$, alors $u \in W^{k,p}(\Omega)$ et il existe une constante C qui ne dépend pas de f telle que $\|u\|_{W^{k,p}(\Omega)} \leq C\|f\|_{W^{k-2,p}(\Omega)}$ (estimée L^p).
- Si Ω est de classe $\mathcal{C}^{k,\alpha}$ et $f \in \mathcal{C}^{k-2,p}(\bar{\Omega})$, alors $u \in \mathcal{C}^{k,p}(\bar{\Omega})$ et il existe une constante C qui ne dépend pas de f telle que $\|u\|_{\mathcal{C}^{k,p}(\bar{\Omega})} \leq C\|f\|_{\mathcal{C}^{k-2,p}(\bar{\Omega})}$ (estimée de Schauder).

Théorème 12 (Inégalité de Harnack locale) Soit Ω un ouvert de \mathbb{R}^3 et $u \in H^1(\Omega)$, $u \geq 0$ vérifiant $-\Delta u + Vu = 0$ pour $V \in L^p_{loc}(\Omega)$ pour $p > 3/2$, alors pour tout $R > 0$ et tout $y \in \Omega$ tels que $B_{4R}(y) \in \Omega$, il existe une constante C ne dépendant que de Ω , R et $\|V\|_{L^p(B_{4R}(y))}$

$$\sup_{B_R(y)} u \leq C \inf_{B_R(y)} u.$$

5.9.2 La fonctionnelle a bien un sens dans $H_0^1(\Omega)$

Clairement $\int_{\Omega} |\nabla u(x)|^2 dx$ est bien défini dans $H_0^1(\Omega)$, c'est d'ailleurs ce terme qui a principalement guidé le choix de l'espace fonctionnel.

Pour montrer que $\int_{\Omega} u^2(x)/|x|^2 dx$ est définie, on utilise l'inégalité de Cauchy-Schwarz

$$\int_{\Omega} \frac{u^2(x)}{|x|} dx \leq \left(\int_{\Omega} u^4(x) dx \right)^{1/2} \left(\int_{\Omega} \frac{1}{|x|^2} dx \right)^{1/2},$$

l'injection continue de Sobolev avec $p = 4$ et le fait que $x \mapsto 1/|x|^2$ est localement intégrable sur toute boule de \mathbb{R}^3 .

On utilise l'injection continue de Sobolev avec $p = 10/3$ pour montrer que $\int_{\Omega} |u(x)|^{10/3} dx$ a un sens.

Le dernier terme est un peu plus délicat. Nous venons de voir qu'à x fixé, $\int_{\Omega} u^2(y)/|x-y| dy$ est bien défini. On peut même trouver une borne uniforme (pour le voir expliciter la borne). C'est donc en particulier une fonction $L^2(\Omega)$ en x et son produit scalaire avec $u^2(x)$ est donc bien défini.

Exercice 13 Détailler la majoration du terme de répulsion électronique.

5.9.3 L'énergie E_{Ω} est minorée

Il faut moralement savoir majorer les termes négatifs de l'énergie par des éléments positifs de cette même énergie. Ici, les signes sont bien définis et il n'y a qu'un seul terme négatif, que l'on peut commencer par majorer grâce à l'inégalité de Hölder avec $p = 5/2$ et $q = 5/3$:

$$\int_{\Omega} \frac{1}{|x|} u^2(x) dx \leq \left\| \frac{1}{|x|} \right\|_{L^{5/2}(\Omega)} \|u^2(x)\|_{L^{5/3}(\Omega)}.$$

On a choisit cette valeur de q pour retrouver un $\|u\|_{L^{10/3}(\Omega)}$, le p en découle. On peut négliger des termes positifs dans la minoration de l'énergie et on écrit

$$E_{\Omega}(u) \geq - \int_{\Omega} \frac{Z}{|x|} u^2 dx + \int_{\Omega} |u(x)|^{10/3} dx \geq - \left\| \frac{1}{|x|} \right\|_{L^{5/2}(\Omega)} \|u\|_{L^{10/3}(\Omega)}^2 + \|u\|_{L^{10/3}(\Omega)}^{10/3}.$$

Or l'application $X \mapsto -aX^2 + |X|^{10/3}$ est une fonction continue sur \mathbb{R} et tendant vers l'infini en $\pm\infty$; elle est donc minorée sur \mathbb{R} par une constante C_a , qui est une borne inférieure pour l'énergie.

5.9.4 Les suites minimisantes sont bornées

Le fait que l'énergie soit minorée n'assure pas *a priori* que le minimum soit atteint, et donc l'existence d'un état fondamental et son énergie, ce que nous cherchons à trouver. On espère trouver cette énergie comme limite de l'énergie d'une suite d'états.

On appelle **suite minimisante**, une suite (u_n) de $H_0^1(\Omega)$ qui vérifie

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E_\Omega(u_n) = I_{\Omega, \lambda}, \quad \int_\Omega |u_n(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} = \lambda.$$

Par définition d'une borne inférieure, une telle suite existe toujours. Il suffit par exemple de prendre $E_\Omega(u_n) \leq I_{\Omega, \lambda} + 2^{-n}$.

La suite $E_\Omega(u_n)$ des énergies converge et donc elle est bornée : $E_\Omega(u_n) \leq C$ pour tout n . En particulier, en négligeant une partie positive de l'énergie,

$$\int_\Omega |\nabla u_n(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} - \int_\Omega \frac{Z}{|\mathbf{x}|} u_n^2(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \int_\Omega |u_n(\mathbf{x})|^{10/3} d\mathbf{x} \leq C.$$

On a donc

$$\|u_n\|_{H^1(\Omega)}^2 \leq C + \lambda^2 - C_a$$

et la suite (u_n) est bornée dans $H^1(\Omega)$.

5.9.5 Convergence faible des suites minimisantes

La suite u_n étant bornée dans $H_0^1(\Omega)$, il en existe une sous-suite que l'on notera encore u_n et qui converge faiblement vers $u \in H_0^1(\Omega)$.

Les fonctions $v \mapsto \int_\Omega v^2(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$, $v \mapsto \int_\Omega |\nabla v(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}$ et $v \mapsto \int_\Omega |v(\mathbf{x})|^{10/3} d\mathbf{x}$ sont convexes et continues de $H_0^1(\Omega)$ dans \mathbb{R} . Elles sont donc semi-continues inférieurement pour la topologie faible. En particulier,

$$\begin{aligned} \int_\Omega u^2(\mathbf{x}) d\mathbf{x} &\leq \liminf_{n \rightarrow \infty} \int_\Omega u_n^2(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \\ \int_\Omega |\nabla u(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} &\leq \liminf_{n \rightarrow \infty} \int_\Omega |\nabla u_n(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}, \\ \int_\Omega |u(\mathbf{x})|^{10/3} d\mathbf{x} &\leq \liminf_{n \rightarrow \infty} \int_\Omega |u_n(\mathbf{x})|^{10/3} d\mathbf{x}. \end{aligned}$$

Le même raisonnement s'applique à la dernière fonction $v \mapsto \iint_{\Omega \times \Omega} v^2(\mathbf{x})v^2(\mathbf{y})/|\mathbf{x} - \mathbf{y}| d\mathbf{x}d\mathbf{y}$, bien que sa continuité sur $H_0^1(\Omega)$ soit une propriété moins immédiate que pour les fonctions précédentes. On a donc également

$$\iint_{\Omega \times \Omega} \frac{u^2(\mathbf{x})u^2(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x}d\mathbf{y} \leq \liminf_{n \rightarrow \infty} \iint_{\Omega \times \Omega} \frac{u_n^2(\mathbf{x})u_n^2(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x}d\mathbf{y}.$$

Il nous reste à montrer deux points. Tout d'abord, nous voulons que u soit candidat pour être un minimum, et pour cela il faut montrer que $\int_\Omega u^2(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \lambda$. Pour l'instant, nous n'avons que $\int_\Omega u^2(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \leq \lambda$.

Ensuite, il faut savoir donner une limite (et non une limite inférieure) au terme $-\int_\Omega u_n^2(\mathbf{x})/|\mathbf{x}| d\mathbf{x}$, qui n'a pas le bon signe.

5.9.6 Convergence forte des suites minimisantes

Le théorème de Rellich–Kondrachov nous dit que les bornes sur les dérivées de u_n impliquent en fait la convergence forte de u_n . Ceci est vraiment spécifique aux ensemble bornés. (Physiquement tout va marcher parce que l'on va interdire à l'énergie, les électrons en l'occurrence, d'aller à l'infini en bornant le domaine.)

Cette convergence forte (dans $L^2(\Omega)$ et $L^4(\Omega)$) permet de passer à la limite dans les deux intégrales qui restent. Ainsi

$$\begin{aligned}\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{\Omega} u_n^2(\mathbf{x}) d\mathbf{x} &= \int_{\Omega} u^2(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (= \lambda), \\ \lim_{n \rightarrow \infty} - \int_{\Omega} \frac{u_n^2(\mathbf{x})}{|\mathbf{x}|} d\mathbf{x} &= - \int_{\Omega} \frac{u^2(\mathbf{x})}{|\mathbf{x}|} d\mathbf{x}.\end{aligned}$$

et finalement $\lim_{n \rightarrow \infty} E_{\Omega}(u_n) = E_{\Omega}(u)$

En sommant les inégalités, on obtient que

$$\limsup_{n \rightarrow \infty} \int_{\Omega} |\nabla u_n(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} \leq \int_{\Omega} |\nabla u(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x},$$

et u_n converge donc vers u fortement dans $H^1(\Omega)$.

Il est à remarquer que nous avons travaillé à une sous-suite près et que pour l'instant rien ne nous assure l'unicité de la limite u .

5.9.7 Régularité

Nous avons affaire à un problème de minimisation de la fonctionnelle $E_{\Omega}(u)$ avec la contrainte $J(u) \equiv \int_{\Omega} u^2(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \lambda = 0$. On note $\mathcal{U} = \{u \in L^2(\Omega), J(u) = 0\}$.

Théorème 13 *Si E_{Ω} admet un infimum en u relativement à \mathcal{U} , E_{Ω} et J sont différentiables en u et $J'(u) \neq 0$, alors il existe un unique $\theta \in \mathbb{R}$ tel que $E'_{\Omega}(u) + \theta J'(u) = 0$. Cette équation est appelée **équation d'Euler-Lagrange** et θ est le **multipliateur de Lagrange**.*

Vérifions que ce théorème s'applique, c'est-à-dire que E_{Ω} et J sont bien différentiables. Commençons par la contrainte :

$$J(u+h) = \int_{\Omega} (u+h)^2 d\mathbf{x} - \lambda = \int_{\Omega} (u^2 + 2uh + h^2) d\mathbf{x} - \lambda = J(u) + 2 \int_{\Omega} uh d\mathbf{x} + o(h).$$

Ainsi J est différentiable et $J'(u) = u$.

Pour l'énergie, commençons par un calcul intermédiaire qui est le développement limité

$$|u+h|^{10/3} = |u|^{10/3} \left| 1 + \frac{hu}{|u|^2} \right|^{10/3} = |u|^{10/3} \left(1 + \frac{10}{3} \frac{hu}{|u|^2} + o(h) \right) = |u|^{10/3} + \frac{10}{3} |u|^{4/3} hu + o(h)$$

si $u \neq 0$. Sinon, $|h|^{10/3} = o(h)$, et les deux premiers termes du développement du cas général, donc le résultat est valable aussi si $u = 0$.

$$\begin{aligned}E_{\Omega}(u+h) &= \int_{\Omega} |\nabla(u+h)(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} - \int_{\Omega} \frac{Z}{|\mathbf{x}|} (u+h)^2(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \int_{\Omega} |(u+h)(\mathbf{x})|^{10/3} d\mathbf{x} \\ &\quad + \frac{1}{2} \iint_{\Omega \times \Omega} \frac{(u+h)(\mathbf{x})^2 (u+h)(\mathbf{y})^2}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} d\mathbf{x} d\mathbf{y} \\ &= E_{\Omega}(u) + 2 \left(\int_{\Omega} \nabla u(\mathbf{x}) \cdot \nabla h(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \int_{\Omega} \frac{Z}{|\mathbf{x}|} u(\mathbf{x}) h(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \frac{5}{3} \int_{\Omega} |u|^{4/3}(\mathbf{x}) u(\mathbf{x}) h(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \right. \\ &\quad \left. + \iint_{\Omega \times \Omega} \frac{u(\mathbf{x}) h(\mathbf{x}) u(\mathbf{y})^2}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} d\mathbf{x} d\mathbf{y} \right) + o(h).\end{aligned}$$

Ainsi E_{Ω} est différentiable et l'équation d'Euler-Lagrange s'écrit, pour tout $h \in H_0^1(\Omega)$:

$$\begin{aligned}\int_{\Omega} \nabla u(\mathbf{x}) \cdot \nabla h(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \int_{\Omega} \frac{Z}{|\mathbf{x}|} u(\mathbf{x}) h(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \frac{5}{3} \int_{\Omega} |u|^{4/3}(\mathbf{x}) u(\mathbf{x}) h(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ + \iint_{\Omega \times \Omega} \frac{u(\mathbf{x}) h(\mathbf{x}) u(\mathbf{y})^2}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} d\mathbf{x} d\mathbf{y} + \theta \int_{\Omega} u(\mathbf{x}) h(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 0.\end{aligned}$$

En particulier, si on prend $h \in \mathcal{C}_0^\infty(\Omega)$, on trouve que

$$-\Delta u(\mathbf{x}) - \frac{Z}{|\mathbf{x}|} u(\mathbf{x}) + \frac{5}{3} |u|^{4/3}(\mathbf{x}) u(\mathbf{x}) + \left(\int_{\Omega} \frac{u(\mathbf{y})^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{y} \right) u(\mathbf{x}) + \theta u(\mathbf{x}) = 0,$$

au sens des distributions. Cette équation, qui est une condition nécessaire sur les solutions u du problème de minimisation (si elles existent, elle doivent vérifier cette équation) va nous donner les propriétés principales des solutions. Si on pose

$$f(\mathbf{x}) = \frac{Z}{|\mathbf{x}|} u(\mathbf{x}) - |u|^{4/3}(\mathbf{x}) u(\mathbf{x}) - \left(\int_{\Omega} \frac{u(\mathbf{y})^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{y} \right) u(\mathbf{x}) - \theta u(\mathbf{x}),$$

l'équation se réécrit $-\Delta u = f$. Par le même type d'arguments que ceux qui ont permis de montrer que E_Ω était bien définie, on peut montrer que $u \in H_0^1(\Omega)$ implique que $f \in L^2(\Omega)$. D'après le théorème de régularité elliptique, on en déduit que u est en fait dans $H^2(\Omega)$ et donc dans $\mathcal{C}^{0,\alpha}(\Omega)$ pour $0 \leq \alpha < 1/2$. En particulier $u \in L^\infty(\Omega)$. On peut alors montrer que f est dans $L^p(\Omega)$ pour tout $1 \leq p < 3$ et le théorème de régularité elliptique implique alors que $u \in \mathcal{C}^{0,\alpha}(\Omega)$ pour $0 \leq \alpha < 1$. La difficulté est le terme en $1/|\mathbf{x}|$, on arrive cependant à montrer par argument de bootstrap que pour toute boule $B \in \Omega \setminus \{0\}$, on a $u \in \mathcal{C}^{2,\alpha}(\bar{B})$, $u \in \mathcal{C}^{4,\alpha}(\bar{B})$, ... et finalement $u \in \mathcal{C}^\infty(\Omega \setminus \{0\})$ (modulo le fait que $u > 0$, ce qui est l'objet du paragraphe suivant).

5.9.8 Unicité

La fonctionnelle de départ écrite en la variable $\rho = u^2$ est strictement convexe et on la minimise sur un ensemble convexe. Ceci implique que le minimum, s'il existe, est unique.

En reprenant la formulation en u , on voit facilement que si u est un minimiseur, alors $-u$ et $|u|$ le sont aussi (le seul point délicat consistant à montrer que

$$\int_{\Omega} |\nabla u(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} = \int_{\Omega} |\nabla |u|(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x},$$

un exercice classique). On peut donc considérer un minimiseur $u \geq 0$.

L'inégalité de Harnack locale avec

$$V(\mathbf{x}) = \frac{Z}{|\mathbf{x}|} - \frac{5}{3} |u|^{4/3}(\mathbf{x}) - \int_{\Omega} \frac{u(\mathbf{y})^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{y} - \theta$$

implique alors que si u s'annule en un point alors elle s'annule sur un voisinage. De proche en proche, on montre alors qu'elle est nulle partout (en utilisant itérativement l'inégalité d'Harnack ou le principe d'unique continuation).

Comme u^2 est unique, et u est continue sur Ω , il y a donc deux branches de solutions bien séparées u et $-u$. On peut donc considérer que $u > 0$.

5.9.9 Symétrie

Supposons maintenant que Ω est une boule de centre 0. Alors pour tout rotation \mathcal{R} autour de 0, $E_\Omega(u) = E_\Omega(u \circ \mathcal{R})$. Par unicité du minimiseur, on a alors $u = u \circ \mathcal{R}$ et donc u est à symétrie radiale.

En utilisant la symétrisée de Schwarz, on peut de plus montrer que $u(\mathbf{x}) = u(|\mathbf{x}|)$ est décroissante en $|\mathbf{x}|$.

Références

- [1] Jöran BERGH et Jörgen LÖFSTRÖM, *Interpolation spaces*, Springer, 1976.
- [2] Brigitte BIDÉGARAY-FESQUET, *Hiérarchie de modèles en mécanique quantique. De Maxwell–Bloch à Schrödinger non linéaire*, Mathématiques et Applications 49, Springer, 2006.

- [3] Haïm BREZIS, *Analyse fonctionnelle – Théorie et applications*, Masson, Paris, 1983, réédité chez Dunod.
- [4] Éric CANCÈS, Claude LE BRIS et Yvon MADAY, *Méthodes mathématiques en chimie quantique*, Mathématiques et Applications 53, Springer, 2006.
- [5] Thierry CAZENAVE et Alain HARAUX, *Introduction aux problèmes d'évolution semi-linéaires*, Mathématiques et applications 1, Ellipses, 1990.
- [6] Neilson DUNFORD et Jacob T. SCHWARTZ, *Linear operators*, Interscience Publi., 1958.
- [7] Albert MESSIAH, *Mécanique quantique, tome 1*, Dunod, 1995.

A Solution des exercices

Solution de l'exercice 1 (Calcul de la vitesse de groupe en 3D)

Dans le cas tridimensionnel, la phase est $\phi = \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega' t + \alpha(\mathbf{k}')$. De même que dans le cas monodimensionnel, ψ prend des valeurs significatives si $\nabla_{\mathbf{k}} \phi = 0$. Or $\nabla_{\mathbf{k}} \phi = \mathbf{r} - \nabla_{\mathbf{k}} \omega t + \nabla_{\mathbf{k}} \alpha$ ce qui donne $\mathbf{r} = \nabla_{\mathbf{k}} \omega t - \nabla_{\mathbf{k}} \alpha$ comme centre du paquet d'onde qui se déplace à la vitesse de groupe $\mathbf{v}_g = \nabla_{\mathbf{k}} \omega$.

Solution de l'exercice 2 (équation de Klein–Gordon relativiste)

La formule pour l'énergie peut aussi s'écrire $E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$ donc l'équation est

$$-\hbar^2 \partial_t^2 \Psi = -\hbar^2 c^2 \Delta \Psi + m^2 c^4 \Psi.$$

Si on introduit d'Alembertien

$$\square = \frac{1}{c^2} \partial_t^2 - \Delta,$$

ceci peut se réécrire

$$\left(\square + \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^2 \right) \Psi = 0.$$

Cette équation est l'équation de Klein–Gordon. Elle ne répond pas à un des postulats, car elle n'est pas du premier ordre. Ce n'est d'ailleurs pas le seul problème : à la limite relativiste, la conservation du nombre de particules n'est pas vérifiée et la fonction d'onde correspondant à une seule particule n'a pas vraiment de sens. Heureusement le reste du cours est dans le cadre non relativiste.

Solution de l'exercice 3 (Cas de $\varepsilon = U_1$ ou U_2 pour un saut de potentiel)

Si $\varepsilon = U_i$, la solution est affine sur l'intervalle correspondant. Dans le cas du saut de potentiel, on a deux intervalles qui vont à l'infini et la seule façon pour une fonction affine rester bornée à l'infini est d'être constante. Si $\varepsilon = U_1$, on a donc une solution $\psi(x) = A_1$ pour $x > 0$ et comme $\varepsilon < U_2$, $\psi(x) = A_2 e^{\kappa_2 x}$ pour $x < 0$. Le raccordement par continuité en zéro impose $A_1 = A_2$ et le raccordement des dérivées impose $\kappa_2 A_2 = 0$. ψ est donc la fonction nulle, qui n'est pas vraiment une fonction propre, U_1 ne fait donc pas partie du spectre.

Si $\varepsilon = U_2$, on a une solution $\psi(x) = A_2$ pour $x < 0$ et comme $\varepsilon > U_1$, $\psi(x) = A_1 \sin(k_1 x + \varphi)$. Le raccordement par continuité en $x = 0$ impose $A_1 \sin \varphi = A_2$. Le raccordement des dérivées donne $k_1 A_1 \cos(\varphi) = 0$, ce qui impose $\varphi = \pm \pi/2 + 2\pi n$ et donc potentiellement deux solutions. Pour $x > 0$ on a alors $\psi(x) = A_1 \sin(k_1 x \pm \pi/2) = \pm A_1 \cos(k_1 x)$, la valeur sur $x < 0$ est alors $\pm A_1$. On n'a donc en fait qu'une seule solution, et $\varepsilon = U_2$ fait partie du spectre non dégénéré de l'opérateur.

Solution de l'exercice 4 (Coefficient de transmission pour une barrière de potentiel)

Rappelons que

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{-i\sqrt{\varepsilon}x} + R e^{i\sqrt{\varepsilon}x} & \text{si } x > L, \\ A e^{\kappa x} + B e^{-\kappa x} & \text{si } 0 < x < L, \quad \varepsilon < U_0 \text{ avec } \kappa = \sqrt{U_0 - \varepsilon}, \\ C e^{ikx} + D e^{-ikx} & \text{si } 0 < x < L, \quad \varepsilon > U_0 \text{ avec } k = \sqrt{\varepsilon - U_0} \\ S e^{-i\sqrt{\varepsilon}x} & \text{si } x < 0. \end{cases}$$

Plaçons nous d'abord dans le cas $\varepsilon < U_0$. Les relations de continuité en $x = 0$ donnent le système

$$\begin{aligned} (a) \quad & S = A + B, \\ (b) \quad & -i\sqrt{\varepsilon}S = \kappa A - \kappa B. \end{aligned}$$

En construisant la relation $i\sqrt{\varepsilon}(a) + (b)$, on obtient une première relation reliant A et B, à savoir

$$0 = (i\sqrt{\varepsilon} + \kappa)A + (i\sqrt{\varepsilon} - \kappa)B \iff B = \frac{\kappa + i\sqrt{\varepsilon}}{\kappa - i\sqrt{\varepsilon}}A.$$

Les relations de continuité en L donnent le système

$$\begin{aligned} (c) \quad & e^{-i\sqrt{\varepsilon}L} + e^{i\sqrt{\varepsilon}L}R = e^{\kappa L}A + e^{-\kappa L}B, \\ (d) \quad & -i\sqrt{\varepsilon}e^{-i\sqrt{\varepsilon}L} + i\sqrt{\varepsilon}e^{i\sqrt{\varepsilon}L}R = \kappa e^{\kappa L}A - \kappa e^{-\kappa L}B. \end{aligned}$$

En construisant la relation $i\sqrt{\varepsilon}(c) - (d)$, on obtient une deuxième relation reliant A et B et donc permettant d'obtenir la valeur de A, en utilisant la précédente relation

$$\begin{aligned} 2i\sqrt{\varepsilon}e^{-i\sqrt{\varepsilon}L} &= (i\sqrt{\varepsilon} - \kappa)e^{\kappa L}A + (i\sqrt{\varepsilon} + \kappa)e^{-\kappa L}B \\ &= \left[-(\kappa - i\sqrt{\varepsilon})e^{\kappa L} + (\kappa + i\sqrt{\varepsilon})e^{-\kappa L} \frac{\kappa + i\sqrt{\varepsilon}}{\kappa - i\sqrt{\varepsilon}} \right] A, \\ A &= \frac{2i\sqrt{\varepsilon}e^{-i\sqrt{\varepsilon}L}(\kappa - i\sqrt{\varepsilon})}{-(\kappa - i\sqrt{\varepsilon})^2e^{\kappa L} + (\kappa + i\sqrt{\varepsilon})^2e^{-\kappa L}} \end{aligned}$$

Nous n'explicitons pas plus avant A car ce qui nous intéresse est

$$S = A + B = \left[1 + \frac{\kappa + i\sqrt{\varepsilon}}{\kappa - i\sqrt{\varepsilon}} \right] A = \frac{2\kappa}{\kappa - i\sqrt{\varepsilon}} A = \frac{4i\sqrt{\varepsilon}\kappa e^{-i\sqrt{\varepsilon}L}}{-(\kappa - i\sqrt{\varepsilon})^2e^{\kappa L} + (\kappa + i\sqrt{\varepsilon})^2e^{-\kappa L}}$$

et même plus précisément

$$\begin{aligned} T = |S|^2 &= \frac{16\varepsilon\kappa^2}{|-(\kappa^2 - \varepsilon + 2i\sqrt{\varepsilon}\kappa)e^{\kappa L} + (\kappa^2 - \varepsilon + 2i\sqrt{\varepsilon}\kappa)e^{-\kappa L}|^2} \\ &= \frac{16\varepsilon\kappa^2}{4(\kappa^2 - \varepsilon)^2 \operatorname{sh}^2(\kappa L) + 16\varepsilon\kappa^2 \operatorname{ch}^2(\kappa L)} \\ &= \frac{4\varepsilon\kappa^2}{(\kappa^2 + \varepsilon)^2 \operatorname{sh}^2(\kappa L) + 4\varepsilon\kappa^2} = \frac{4\varepsilon(U_0 - \varepsilon)}{U_0^2 \operatorname{sh}^2(\kappa L) + 4\varepsilon(U_0 - \varepsilon)}. \end{aligned}$$

Le cas $\varepsilon > U_0$ se traite de manière similaire et nous ne reproduisons que les calculs. On a

$$\begin{aligned} (a') \quad & S = C + D, \\ (b') \quad & -i\sqrt{\varepsilon}S = ikC - ikD. \end{aligned}$$

$i\sqrt{\varepsilon}(a') + (b')$ donne

$$0 = (i\sqrt{\varepsilon} + ik)C + (i\sqrt{\varepsilon} - ik)D \iff D = \frac{k + \sqrt{\varepsilon}}{k - \sqrt{\varepsilon}}C.$$

De même

$$\begin{aligned} (c) \quad & e^{-i\sqrt{\varepsilon}L} + e^{i\sqrt{\varepsilon}L}R = e^{ikL}C + e^{-ikL}D, \\ (d) \quad & -i\sqrt{\varepsilon}e^{-i\sqrt{\varepsilon}L} + i\sqrt{\varepsilon}e^{i\sqrt{\varepsilon}L}R = ik e^{ikL}C - ik e^{-ikL}D. \end{aligned}$$

$i\sqrt{\varepsilon}(c') - (d')$ donne

$$\begin{aligned} 2i\sqrt{\varepsilon}e^{-i\sqrt{\varepsilon}L} &= (i\sqrt{\varepsilon} - ik)e^{ikL}C + (i\sqrt{\varepsilon} + ik)e^{-ikL}D \\ &= i \left[-(k - \sqrt{\varepsilon})e^{ikL} + (k + \sqrt{\varepsilon})e^{-ikL} \frac{k + \sqrt{\varepsilon}}{k - \sqrt{\varepsilon}} \right] C, \\ C &= \frac{2\sqrt{\varepsilon}e^{-i\sqrt{\varepsilon}L}(k - \sqrt{\varepsilon})}{-(k - \sqrt{\varepsilon})^2e^{ikL} + (k + \sqrt{\varepsilon})^2e^{-ikL}}. \end{aligned}$$

D'où

$$S = C + D = \left[1 + \frac{k + \sqrt{\varepsilon}}{k - \sqrt{\varepsilon}} \right] C = \frac{2k}{k - \sqrt{\varepsilon}} C = \frac{4\sqrt{\varepsilon}\kappa e^{-i\sqrt{\varepsilon}L}}{-(k - \sqrt{\varepsilon})^2e^{ikL} + (k + \sqrt{\varepsilon})^2e^{-ikL}}$$

et

$$\begin{aligned}
 T = |S|^2 &= \frac{16\epsilon k^2}{|-(k^2 + \epsilon - 2\sqrt{\epsilon}k)e^{ikL} + (k^2 + \epsilon + 2\sqrt{\epsilon}k)e^{-ikL}|^2} \\
 &= \frac{16\epsilon k^2}{|4\sqrt{\epsilon}k \cos(kL) - 2i(k^2 + \epsilon) \sin(kL)|^2} \\
 &= \frac{16\epsilon k^2}{4(k^2 + \epsilon)^2 \sin^2(kL) + 16\epsilon k^2 \cos^2(kL)} \\
 &= \frac{4\epsilon k^2}{(k^2 - \epsilon)^2 \sin^2(kL) + 4\epsilon k^2} = \frac{4\epsilon(\epsilon - U_0)}{U_0^2 \sin^2(kL) + 4\epsilon(\epsilon - U_0)}.
 \end{aligned}$$

Étudions la transition en $\epsilon = U_0$. Dans la première formule, au voisinage de $\kappa = 0$, on a $\text{sh}^2(\kappa L) \sim \kappa^2 L^2 = (U_0 - \epsilon)L^2$, donc

$$T \sim \frac{4\epsilon(U_0 - \epsilon)}{U_0^2(U_0 - \epsilon)L^2 + 4\epsilon(U_0 - \epsilon)} = \frac{4\epsilon}{U_0^2 L^2 + 4\epsilon} \rightarrow \frac{1}{1 + U_0 L^2/4}.$$

Dans la deuxième formule, au voisinage de $k = 0$, on a $\sin^2(kL) \sim k^2 L^2 = (\epsilon - U_0)L^2$, donc

$$T \sim \frac{4\epsilon(\epsilon - U_0)}{U_0^2(\epsilon - U_0)L^2 + 4\epsilon(\epsilon - U_0)} = \frac{4\epsilon}{U_0^2 L^2 + 4\epsilon} \rightarrow \frac{1}{1 + U_0 L^2/4}.$$

La formule du coefficient de transmission est donc continue à travers la valeur $\epsilon = U_0$. On pourrait d'ailleurs étudier le problème pour $\epsilon = U_0$ et retrouver cette valeur.

Solution de l'exercice 5 (Puits fini)

Cas $U_2 < \epsilon < U_1$.

Une solution est nécessairement de la forme

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1 e^{-\kappa_1 x} & \text{si } x > a, \\ A_2 \sin(k_2 x + \phi) & \text{si } b < x < a, \\ A_3 e^{\kappa_3 x} & \text{si } x < b, \end{cases}$$

La continuité de la dérivée logarithmique aux deux interfaces donne les deux conditions

$$k_2 \cotan(k_2 a + \phi) = -\kappa_1 \text{ et } k_2 \cotan(k_2 b + \phi) = \kappa_3.$$

Ceci impose une phase ϕ déterminée à un multiple entier de π près par, par exemple,

$$\begin{aligned}
 \phi &= -k_2 a - A \tan \frac{k_2}{\kappa_1} + n\pi \text{ avec } n \in \mathbb{N}^*, \\
 \phi &= -k_2 b + A \tan \frac{k_2}{\kappa_3}.
 \end{aligned}$$

La fonction $\sin(k_2 x + \phi)$ va alors s'annuler $n - 1$ fois sur l'intervalle $]a, b[$. Ces zéros sont exactement les zéros de ψ . En égalant les deux valeurs de la phase, on obtient

$$n\pi - k_2(a - b) = A \tan \frac{k_2}{\kappa_1} + A \tan \frac{k_2}{\kappa_3}.$$

Dans cette équation κ_1 , k_2 et κ_3 dépendent de ϵ . On peut donc former une équation non linéaire sous la forme

$$n\pi = f(\epsilon).$$

Au lieu de résoudre en $\epsilon \in]U_2, U_1[$, on choisit d'utiliser la variable

$$\xi = \sqrt{\frac{\epsilon - U_2}{U_1 - U_2}} \in]0, 1[.$$

On pose aussi

$$K = \sqrt{U_1 - U_2}, \quad L = a - b, \quad \cos \gamma = \sqrt{\frac{U_1 - U_2}{U_3 - U_2}}, \quad (0 < \gamma < \frac{\pi}{2}).$$

En ces variables, notre équation peut se réécrire

$$n\pi - \xi KL = A \sin(\xi) + A \sin(\xi \cos \gamma).$$

(Rappel : $\sin(\text{Atan } x) = x/\sqrt{1+x^2}$).

On résout l'équation graphiquement, en traçant le graphe de $f_\gamma(\xi) = A \sin(\xi) + A \sin(\xi \cos \gamma)$ et les droites D_n donnée par $\xi \rightarrow n\pi - KL\xi$.

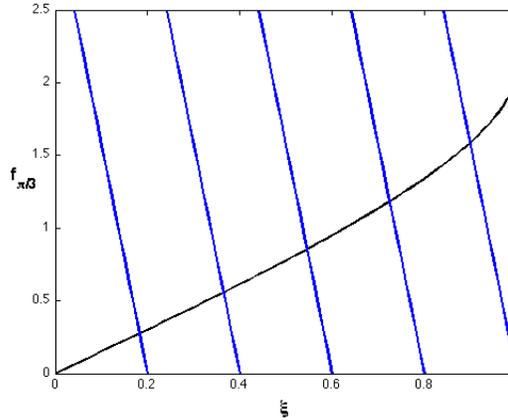


FIGURE 2 – Détermination graphique des valeurs discrètes de l'énergie

On remarque que f_γ est pour tout paramètre γ une fonction croissante qui varie de $f_\gamma(0) = 0$ à $f_\gamma(1) = \pi/2 + A \sin(\cos \gamma) = \pi/2 + \pi/2 - \gamma = \pi - \gamma$. C'est pourquoi les courbes se coupent à condition que l'entier n soit suffisamment petit : $KL \geq (n-1)\pi + \gamma$. Plus précisément, si $KL \leq \gamma$, il n'y a pas de valeurs propres ; si $\gamma \leq KL \leq \pi + \gamma$, il y a une seule valeur propre ; si $\pi\gamma \leq KL \leq 2\pi + \gamma$, il y a deux valeurs propres ; ... La suite des valeurs de ε est discrète et finie (il y a exactement $\lfloor 1 + (K - \gamma)/\pi \rfloor$ valeurs propres).

Les conditions de continuité en a et b fournissent les valeurs des A_1 , A_2 et A_3 à un facteur multiplicatif près. Dans l'intervalle $]U_2, U_1[$, le spectre est discret et les états correspondants sont des **états liés**. En effet, la probabilité de trouver la particule dans les deux zones extrêmes est non nulle mais elle tend vers zéro à l'infini et ψ est de carré intégrable. La particule reste donc moralement localisée.

Cas $U_1 < \varepsilon < U_3$.

On est dans un cas semblable au cas $U_1 < \varepsilon < U_2$ pour un saut de potentiel et on peut écrire la solution sous la forme

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1 \cos(k_1 x + \varphi_1) & \text{si } x > a, \\ A_2 \sin(k_2 x + \varphi_2) & \text{si } b < x < a, \\ A_3 e^{k_3 x} & \text{si } x < b, \end{cases}$$

le choix entre une représentation en sinus et en cosinus (choix des phases) étant ainsi fait pour être plus près du résultat final.

Les coefficients A_1 , A_2 et A_3 ne seront de toutes façons déterminés qu'à une constante près et que $\cos(k_1 x + \varphi_1) = \exp(i\varphi_1) (\exp(-ik_1 x) + \exp(i(k_1 x + 2\varphi_1))) / 2$ correspond à la décomposition en onde incidente (venant de la droite) et onde réfléchiée avec retard. C'est pourquoi on choisit de prendre $A_1 = 2 \exp(i\varphi_1)$, ce qui fixe les autres constantes multiplicatives.

Pour pouvoir écrire la continuité de la fonction sans coefficients supplémentaires, on pose également $A_2 = 2 \exp(i\varphi_1)A$ et $A_3 = 2 \exp(i\varphi_1)B$, ce qui donne la forme des solutions sous la forme

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{-ik_1x} + e^{i(k_1x+2\varphi_1)} = 2e^{i\varphi_1} \cos(k_1x + \varphi_1) & \text{si } x > a, \\ 2Ae^{i\varphi_1} \sin(k_2x + \varphi_2) & \text{si } b < x < a, \\ 2Be^{i\varphi_1} e^{\kappa_3x} & \text{si } x < b. \end{cases}$$

La continuité des dérivées logarithmiques donne

$$-k_1 \frac{\sin(k_1a + \varphi_1)}{\cos(k_1a + \varphi_1)} = k_2 \frac{\cos(k_2a + \varphi_2)}{\sin(k_2a + \varphi_2)}, \quad k_2 \frac{\cos(k_2b + \varphi_2)}{\sin(k_2b + \varphi_2)} = \kappa_3,$$

ce qui se réécrit

$$\varphi_1 = -k_1a - \frac{\pi}{2} + \text{Atan} \left(\frac{k_1}{k_2} \tan \left(k_2L + \text{Atan} \frac{k_2}{\kappa_3} \right) \right), \quad \varphi_2 = -k_2b + \text{Atan} \frac{k_2}{\kappa_3}.$$

La continuité donne alors

$$A = \frac{\cos(k_1a + \varphi_1)}{\sin(k_2a + \varphi_2)}, \quad B = \frac{\cos(k_1a + \varphi_1) \sin(k_2b + \varphi_2) \exp(-\kappa_3b)}{\sin(k_2a + \varphi_2)}.$$

Pour $U_1 < \varepsilon < U_3$, le spectre est continu et non dégénéré.

Regardons ce qui se passe quand le mur à gauche est très élevé. En particulier, κ_3 est très grand et B est très petit. Nous voulons étudier le comportement du retard à la réflexion φ_1 et de l'intensité transmise dans le puits A^2 . A une translation près, nous pouvons supposer que $a = 0$ et $b = -L$. Dans la formule pour φ_1 , on fait tendre k_2/κ_3 vers 0, on vérifie que $\xi K = k_2$ et on reconnaît le rapport k_1/k_2 comme le rapport η/ξ , où

$$\eta = \sqrt{\frac{\varepsilon - U_1}{U_1 - U_2}}.$$

On a alors

$$\varphi_1 = -\frac{\pi}{2} + \text{Atan} \left(\frac{\eta}{\xi} \tan(\xi KL) \right).$$

et

$$\begin{aligned} A^2 &= \frac{\cos^2(\varphi_1)}{\sin^2(\varphi_2)} = \frac{\sin^2 \left(\text{Atan} \left(\frac{\eta}{\xi} \tan(\xi KL) \right) \right)}{\sin^2(\xi KL)} = \frac{\frac{\eta^2}{\xi^2} \tan^2(\xi KL)}{\left(1 + \frac{\eta^2}{\xi^2} \tan^2(\xi KL) \right) \sin^2(\xi KL)} \\ &= \frac{\frac{\eta^2}{\xi^2} \frac{1}{\cos^2(\xi KL)}}{1 + \frac{\eta^2}{\xi^2} \tan^2(\xi KL)} = \frac{\eta^2 \frac{1}{\cos^2(\xi KL)}}{\xi^2 + \eta^2 \left(\frac{1}{\cos^2(\xi KL)} - 1 \right)} = \frac{\eta^2}{\xi^2 \cos^2(\xi KL) + \eta^2 (1 - \cos^2(\xi KL))} \\ &= \frac{\eta^2}{\eta^2 + \cos^2(\xi KL)}, \end{aligned}$$

car $\xi^2 = \eta^2 + 1$.

Lorsque $\varepsilon \rightarrow \infty$, η croît (si on ne choisit pas l'argument principal). Quand à l'intensité A^2 capturée dans le puits, elle oscille entre $\eta^2/(1 + \eta^2)$ et 1 et tend vers 1. Elle prend même la valeur 1 tous les $\xi = 2\pi/KL$, c'est-à-dire $\eta = 2\pi/KL$ pour η grand.

On a un phénomène de résonance.

Cas $\varepsilon > U_3$.

Revenons maintenant à un potentiel U_3 fini. Cette fois-ci, on se retrouve dans un cas analogue à celui du saut de potentiel avec $\varepsilon > U_2$. Tout l'intervalle est dans le spectre et ces valeurs propres sont doublement dégénérées.

D'après l'analyse générale effectuée, on peut écrire la solution sous la forme

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1 e^{-ik_1 x} + B_1 e^{ik_1 x} & \text{si } x > a, \\ A_2 e^{-ik_2 x} + B_2 e^{ik_2 x} & \text{si } b < x < a, \\ A_3 e^{-ik_3 x} + B_3 e^{ik_3 x} & \text{si } x < b. \end{cases}$$

Or nous n'avons que quatre conditions de raccordement, ce qui ne pourra que fixer 4 constantes. Par ailleurs, la solution globale ne pourra être définie qu'à une constante près. Trouver les deux branches de solutions, correspond donc à faire un choix particulier de deux constantes. La partie du spectre $]U_3, +\infty[$ est doublement dégénérée. Le premier choix (qui correspond à χ) est de choisir $B_3 = 0$ et de fixer la constante multiplicative $A_1 = 1$. Un choix clairement linéairement indépendant avec celui-ci est de prendre $A_3 = 0$ et $B_1 = 1$.

On cherche une fonction propre sous la forme d'une onde incidente venant de la droite réfléchie

$$\chi(x) = \begin{cases} e^{-ik_1 x} + R e^{ik_1 x} & \text{si } x > a, \\ P e^{-ik_2 x} + Q e^{ik_2 x} & \text{si } b < x < a, \\ S e^{-ik_3 x} & \text{si } x < b. \end{cases}$$

On calcule

$$\chi'(x) = \begin{cases} ik_1(-e^{-ik_1 x} + R e^{ik_1 x}) & \text{si } x > a, \\ ik_2(-P e^{-ik_2 x} + Q e^{ik_2 x}) & \text{si } b < x < a, \\ -ik_3 S e^{-ik_3 x} & \text{si } x < b. \end{cases}$$

Les quatre conditions de raccordement en $a = 0$ et $b = -L$ donnent le système linéaire

$$\begin{aligned} (a) \quad & P + Q - R = 1, \\ (b) \quad & k_2 P - k_2 Q + k_1 R = k_1, \\ (c) \quad & e^{ik_2 L} P + e^{-ik_2 L} Q - e^{ik_3 L} S = 0, \\ (d) \quad & k_2 e^{ik_2 L} P - k_2 e^{-ik_2 L} Q - k_3 e^{ik_3 L} S = 0. \end{aligned}$$

Utilisons les notations $k_1 = \eta K$, $k_2 = \xi K$ et $k_3 = \zeta K$, ceci se réécrit

$$\begin{aligned} (a) \quad & P + Q - R = 1, \\ (b) \quad & \xi P - \xi Q + \eta R = \eta, \\ (c) \quad & e^{i\xi K L} P + e^{-i\xi K L} Q - e^{i\zeta K L} S = 0, \\ (d) \quad & \xi e^{i\xi K L} P - \xi e^{-i\xi K L} Q - \zeta e^{i\zeta K L} S = 0. \end{aligned}$$

$\eta(a) + (b)$ et $\zeta(c) + (d)$ donnent des équations pour P et Q seulement

$$\begin{aligned} (e) \quad & (\eta + \xi)P + (\eta - \xi)Q = 2\eta, \\ (f) \quad & (\zeta - \xi)e^{i\xi K L} P + (\zeta + \xi)e^{-i\xi K L} Q = 0. \end{aligned}$$

Ceci donne les coefficients de l'onde dans le puits :

$$\begin{aligned} P &= \frac{2\eta(\xi + \zeta)e^{-i\xi K L}}{(\eta + \xi)(\xi + \zeta)e^{-i\xi K L} + (\eta - \xi)(\xi - \zeta)e^{i\xi K L}}, \\ Q &= \frac{\xi - \zeta}{\xi + \zeta} e^{2i\xi K L} P = \frac{2\eta(\xi - \zeta)e^{i\xi K L}}{(\eta + \xi)(\xi + \zeta)e^{-i\xi K L} + (\eta - \xi)(\xi - \zeta)e^{i\xi K L}}, \end{aligned}$$

que l'on choisit de réécrire

$$\begin{aligned} P &= \frac{\eta(\xi + \zeta)e^{-i\xi K L}}{\xi(\eta + \zeta) \cos(\xi K L) - i(\xi^2 + \eta\zeta) \sin(\xi K L)}, \\ Q &= \frac{\xi - \zeta}{\xi + \zeta} e^{2i\xi K L} P = \frac{\eta(\xi - \zeta)e^{i\xi K L}}{\xi(\eta + \zeta) \cos(\xi K L) - i(\xi^2 + \eta\zeta) \sin(\xi K L)}, \end{aligned}$$

On en déduit les coefficients des ondes transmises et réfléchies :

$$\begin{aligned}
 R &= P + Q - 1 \\
 &= \frac{\eta(\xi + \zeta)e^{-i\xi KL} + \eta(\xi - \zeta)e^{i\xi KL} - \xi(\eta + \zeta)\cos(\xi KL) + i(\xi^2 + \eta\zeta)\sin(\xi KL)}{\xi(\eta + \zeta)\cos(\xi KL) - i(\xi^2 + \eta\zeta)\sin(\xi KL)} \\
 &= \frac{\xi(\eta - \zeta)\cos(\xi KL) + i(\xi^2 - \eta\zeta)\sin(\xi KL)}{\xi(\eta + \zeta)\cos(\xi KL) - i(\xi^2 + \eta\zeta)\sin(\xi KL)}, \\
 S &= e^{i\zeta KL} (e^{i\xi KL}P + e^{-i\xi KL}Q) \\
 &= e^{i\zeta KL} \frac{2\eta\xi}{\xi(\eta + \zeta)\cos(\xi KL) - i(\xi^2 + \eta\zeta)\sin(\xi KL)}.
 \end{aligned}$$

où $\zeta = \sqrt{(\varepsilon - U_3)/(U_1 - U_2)}$. Le coefficient de transmission est donné par

$$T = \frac{k_3}{k_1}|S|^2 = \frac{4\eta\zeta\xi^2}{\xi^2(\eta + \zeta)^2 \cos^2(\xi KL) + (\xi^2 + \eta\zeta)^2 \sin^2(\xi KL)},$$

qui vérifie $|R|^2 + T = 1$. On remarque que ce coefficient est symétrique en η et ζ , le coefficient de transmission est donc indépendant du sens de parcours.

Cas particulier où $U_1 = U_3$

Dans les calculs précédents, on a $\kappa_1 = \kappa_3$ ou $k_1 = k_2$ et le cas $U_1 < \varepsilon < U_3$ n'a bien sûr plus lieu d'être.

Dans le cas où $U_2 < \varepsilon < U_1 = U_3$, les premiers calculs sont semblables, mais on a $\gamma = 0$. On a $f_0(1) = \pi$ et il y a exactement $\lfloor 1 + K/\pi \rfloor$ valeurs propres.

Dans le cas où $\varepsilon > U_1 = U_3$, il faut utiliser $\eta = \zeta$ dans le calcul des coefficients. Au final, le coefficient de transmission est donné par

$$T = |S|^2 = \frac{4\eta^2\xi^2}{4\xi^2\eta^2 \cos^2(\xi KL) + (\xi^2 + \eta^2)^2 \sin^2(\xi KL)}.$$

Solution de l'exercice 6 (Variation de la dérivée logarithmique)

Pour chaque ε , fixons une solution particulière de l'équation en se donnant en α les deux données

$$Y(\alpha; \varepsilon) = y_\alpha, \quad Y'(\alpha; \varepsilon) = y'_\alpha.$$

D'après le théorème du Wronskien, on a

$$W(Y(x; \varepsilon), Y(x; \varepsilon + \delta\varepsilon))|_\alpha^x = -\delta\varepsilon \int_\alpha^x Y(\xi; \varepsilon)Y(\xi; \varepsilon + \delta\varepsilon)d\xi.$$

Par définition en α , on a $W(Y(\alpha; \varepsilon), Y(\alpha; \varepsilon + \delta\varepsilon)) = 0$. En un autre point x , on a

$$\begin{aligned}
 W(Y(x; \varepsilon), Y(x; \varepsilon + \delta\varepsilon)) &= W(Y(x; \varepsilon), Y(x; \varepsilon + \delta\varepsilon) - Y(x; \varepsilon)) \\
 &= Y(x; \varepsilon)(Y'(x; \varepsilon + \delta\varepsilon) - Y'(x; \varepsilon)) - (Y(x; \varepsilon + \delta\varepsilon) - Y(x; \varepsilon))Y'(x; \varepsilon).
 \end{aligned}$$

Passons à la limite quand $\delta\varepsilon \rightarrow 0$, on a

$$\lim_{\delta\varepsilon \rightarrow 0} \frac{W(Y(x; \varepsilon), Y(x; \varepsilon + \delta\varepsilon))}{\delta\varepsilon} = Y(x; \varepsilon) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} Y'(x; \varepsilon) - \frac{\partial}{\partial \varepsilon} Y(x; \varepsilon) Y'(x; \varepsilon).$$

Pour justifier cette écriture, il faut montrer la régularité de la dépendance de $Y(x; \varepsilon)$ que nous n'explicitons pas ici. Par ailleurs, si on définit la dérivée logarithmique $f(x; \varepsilon) = Y'(x; \varepsilon)/Y(x; \varepsilon)$, on peut calculer

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} f(x; \varepsilon) = \frac{Y(x; \varepsilon) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} Y'(x; \varepsilon) - \frac{\partial}{\partial \varepsilon} Y(x; \varepsilon) Y'(x; \varepsilon)}{Y^2(x; \varepsilon)}.$$

En passant à la limite dans le théorème du Wronskien, on a donc

$$Y^2(x; \varepsilon) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} f(x; \varepsilon) = - \int_\alpha^x Y^2(\xi; \varepsilon) d\xi.$$

Solution de l'exercice 7 (Comportement asymptotique des solutions) On suppose le double Ansatz justifié (cf. justification ci-dessous). Si les deux Ansatz étaient toujours compatibles, on pourrait effectuer les opérations de dérivation et d'utilisation des Ansatz de manière commutative. Ici cela ne commute pas en général et les calculs permettent de déterminer la seule amplitude et la seule phase pour lequel il y a commutation des ces opérations.

Nous allons déterminer séparément la phase et l'amplitude. Pour cela, on remarque que le double Ansatz, nous donne

$$k^2 y(x)^2 + y'(x)^2 = k^2 A^2(x), \quad \frac{y'(x)}{y(x)} = k \cotan(kx + \varphi(x)).$$

Calcul de l'amplitude.

Si on dérive la formule de l'amplitude, on obtient

$$k^2 (A^2(x))' = 2k^2 y(x) y'(x) + 2y'(x) y''(x).$$

En utilisant l'équation de Sturm–Liouville pour $y''(x)$, on obtient

$$k^2 (A^2(x))' = 2(k^2 + (U(x) - \varepsilon)y(x)y'(x) = 2(U(x) - U_+)y(x)y'(x).$$

En utilisant les Ansatz, on a alors

$$k^2 (A^2(x))' = (U(x) - U_+)A(x)^2 k \sin(2(kx + \varphi(x))).$$

Ceci peut se réécrire

$$(\ln(A^2(x)))' = \frac{U(x) - U_+}{k} \sin(2(kx + \varphi(x))),$$

qui s'intègre en

$$\ln(A^2(x)) = \ln(A^2(x_0)) + \int_{x_0}^x \frac{U(\xi) - U_+}{k} \sin(2(k\xi + \varphi(\xi))) d\xi.$$

En divisant par deux et en prenant l'exponentielle de cette équation on obtient l'amplitude annoncée :

$$A(x) = A(x_0) \exp \left\{ \int_{x_0}^x \frac{U(\xi) - U_+}{2k} \sin(2(k\xi + \varphi(\xi))) d\xi \right\}.$$

Calcul de la phase.

Nous allons calculer de deux façons la dérivée de y'/y . D'une part, la dérivée de cette quantité s'écrit formellement

$$\left(\frac{y'}{y} \right)' (x) = \frac{y''(x)y(x) - y'(x)^2}{y(x)^2},$$

ce qui en utilisant les Ansatz pour $y(x)$ et $y'(x)$ et l'équation de Sturm–Liouville pour $y''(x)$ donne

$$\begin{aligned} \left(\frac{y'}{y} \right)' (x) &= (U(x) - \varepsilon) - k^2 \cotan^2(kx + \varphi(x)) \\ &= (U(x) - \varepsilon) - (\varepsilon - U_+) \left(\frac{1}{\sin^2(kx + \varphi(x))} - 1 \right) \\ &= (U(x) - U_+) - (\varepsilon - U_+) \frac{1}{\sin^2(kx + \varphi(x))}. \end{aligned}$$

On peut donc écrire

$$\frac{1}{k} \left(\frac{y'}{y} \right)' (x) \sin^2(kx + \varphi(x)) = \frac{1}{k} (U(x) - U_+) \sin^2(kx + \varphi(x)) - k,$$

que l'on intègre sur $]x_0, x[$, pour obtenir

$$\int_{x_0}^x \frac{1}{k} \left(\frac{y'}{y} \right)' (\xi) \sin^2(k\xi + \varphi(\xi)) d\xi = \int_{x_0}^x \frac{1}{k} (\mathbf{U}(\xi) - \mathbf{U}_+) \sin^2(k\xi + \varphi(\xi)) - k(x - x_0).$$

Mais en utilisant le double Ansatz, on obtient également une deuxième forme pour le membre de gauche, à savoir

$$\begin{aligned} \int_{x_0}^x \frac{1}{k} \left(\frac{y'}{y} \right)' (\xi) \sin^2(k\xi + \varphi(\xi)) d\xi &= \int_{x_0}^x (\cotan(kx + \varphi(x)))' \sin^2(k\xi + \varphi(\xi)) d\xi \\ &= \int_{x_0}^x (k + \varphi'(x)) d\xi \\ &= k(x_0 - x) + \varphi(x_0) - \varphi(x). \end{aligned}$$

Donc

$$k(x_0 - x) + \varphi(x_0) - \varphi(x) = \int_{x_0}^x \frac{1}{k} (\mathbf{U}(\xi) - \mathbf{U}_+) \sin^2(k\xi + \varphi(\xi)) d\xi - k(x - x_0)$$

et donc

$$\varphi(x) = \varphi(x_0) - \int_{x_0}^x \frac{\mathbf{U}(\xi) - \mathbf{U}_+}{k} \sin^2(k\xi + \varphi(\xi)) d\xi.$$

On retrouve bien la phase annoncée.

Limite pour des profil rapidement convergents.

Si $\mathbf{U}(x)$ tend vers \mathbf{U}_+ plus vite que $1/x$, alors les intégrales dans les expressions de $A(x)$ et $\varphi(x)$ convergent quand $x \rightarrow \infty$ et donc il existe A_+ et φ_+ tels que $A(x) \rightarrow A_+$ et $\varphi(x) \rightarrow \varphi_+$, ce qui donne l'équivalent annoncé.

Justification de l'Ansatz pour le comportement asymptotique à haute énergie.

Faisons un raisonnement de « de chimiste » (vous vous rappelez des calculs de pH!). La vraie dérivée de $y(x) = A(x) \sin(kx + \varphi(x))$ est

$$y'(x) = A'(x) \sin(kx + \varphi(x)) + A(x)(k + \varphi'(x)) \cos(kx + \varphi(x)).$$

Il y a donc deux termes qui ont été négligés. Pour le premier terme $A'(x) \sin(kx + \varphi(x))$, calculons $A'(x)$,

$$A'(x) = A(x) \left\{ \frac{\mathbf{U}(x) - \mathbf{U}_+}{2k} \sin(2(kx + \varphi(x))) \right\}.$$

On a donc

$$A'(x) \sin(kx + \varphi(x)) = \{A(x) \sin(kx + \varphi(x))\} \left\{ \frac{\mathbf{U}(x) - \mathbf{U}_+}{2k} \sin(2(kx + \varphi(x))) \right\}.$$

Ce premier terme tend donc vers 0, car $A(x)$ reste borné. Pour le deuxième terme, $A(x)\varphi'(x) \cos(kx + \varphi(x))$, calculons $\varphi'(x)$

$$\varphi'(x) = -\frac{\mathbf{U}(x) - \mathbf{U}_+}{k} \sin^2(kx + \varphi(x)).$$

Ainsi

$$A(x)\varphi'(x) \cos(kx + \varphi(x)) = -\frac{1}{2} \{A(x) \sin(kx + \varphi(x))\} \frac{\mathbf{U}(x) - \mathbf{U}_+}{k} \sin^2(kx + \varphi(x)),$$

qui a nouveau tend vers 0.

Solution de l'exercice 8 (Propriétés des opérateurs m-dissipatifs)

Un petit préliminaire.

Commençons par montrer que pour un opérateur linéaire dissipatif, il suffit qu'il existe $\lambda_0 > 0$ tel que pour tout $f \in X$, il existe $u \in D(A)$ tel que $u - \lambda_0 Au = f$ pour que A soit m-dissipatif, la réciproque étant évidente. En effet, pour $\lambda > 0$,

$$u - \lambda Au = f \Leftrightarrow u - \lambda_0 Au = \frac{\lambda_0}{\lambda} f + \left(1 - \frac{\lambda_0}{\lambda}\right) u.$$

Comme A est dissipatif et $R(I - \lambda_0 A) = X$, on peut définir l'opérateur J_{λ_0} qui est une contraction sur X . On a donc

$$u - \lambda Au = f \Leftrightarrow u = J_{\lambda_0} \left(\frac{\lambda_0}{\lambda} f + \left(1 - \frac{\lambda_0}{\lambda}\right) u \right).$$

Pour $2\lambda > \lambda_0$, ceci peut s'écrire $u = F(u)$ avec F lipschitizienne et contractante, et qui admet donc un point fixe. On peut donc définir J_λ pour $\lambda \in]\lambda_0/2, +\infty[$. En itérant ce procédé, on peut faire descendre le domaine de définition à $\lambda \in]\lambda_0/2^n, +\infty[$ pour tout n et donc à $\lambda > 0$.

Nous utiliserons ce résultat dans la suite pour $\lambda_0 = 1$.

$D(A)$ est un Banach.

Si A est m-dissipatif, comme $J_1 \in L(X)$, $G(J_1)$ est fermé. $G(I - A)$ est donc également fermé, ainsi que $G(A)$. Il s'ensuit que $(D(A), \|\cdot\|_{D(A)})$ est un espace de Banach.

Limite de J_λ .

Comme $\|J_\lambda\|_X \leq 1$, on a $\|J_\lambda - I\|_X \leq 2$, et donc par densité, il suffit d'étudier la limite de J_λ appliqué à $u \in D(A)$. Pour $u \in D(A)$,

$$J_\lambda u - u = J_\lambda(u - (I - \lambda A)u) = J_\lambda(\lambda Au),$$

et donc

$$\|J_\lambda u - u\|_X \leq \lambda \|Au\|_X \rightarrow 0 \text{ quand } \lambda \searrow 0.$$

Limite de A_λ .

Comme $A_\lambda = (J_\lambda - I)/\lambda$, $\|A_\lambda\|_X \leq 2/\lambda$ et le résultat précédent assure que, pour $u \in D(A)$,

$$A_\lambda u - Au \rightarrow 0 \text{ quand } \lambda \searrow 0$$

et donc

$$\|A_\lambda u - Au\|_X \rightarrow 0 \text{ quand } \lambda \searrow 0.$$

Extrapolation.

Pour $u \in X$, on définit $\| |u| \| = \|J_1 u\|_X$, qui est clairement une norme sur X . On complète X pour la norme $\| | \cdot \|$ en un espace Y . Cet Y est unique à un isomorphisme près et l'injection $X \subset Y$ est dense. Comme pour tout $u \in D(A)$, $J_1 Au = J_1 u - u$, on a

$$\| |Au| \| = \|J_1 u - u\|_X \leq 2\| |u| \|.$$

On peut donc étendre A en un opérateur $\tilde{A} \in L(X, Y)$. On définit alors l'opérateur B sur tout Y par $D(B) = X$ et $Bu = \tilde{A}u$. Il reste à montrer que B est m-dissipatif. Soit $\lambda > 0$, $u \in D(A)$ et $v = J_1 u$, alors $v - \lambda Av = J_1(u - \lambda Au)$ et comme A est dissipatif

$$\| |u - \lambda Au| \| = \|v - \lambda Av\|_X \geq \|v\|_X = \| |u| \|.$$

Par continuité de \tilde{A} , on a pour tout $u \in X$

$$\| |u - \lambda \tilde{A}u| \| \geq \| |u| \|.$$

Donc B est dissipatif. Soit $f \in X$ et f_n une suite de X tendant vers f dans Y . Comme f_n est une suite de Cauchy dans Y , la suite $u_n = J_1 f_n$ est de Cauchy dans X et tend donc vers un $u \in X$. On a $f_n = u_n - Au_n = u_n - \tilde{A}u_n$ et comme \tilde{A} est continue $f = u - \tilde{A}u = u - Bu$. On peut donc définir l'opérateur J_1 et B est m -dissipatif d'après notre préliminaire.

Caractérisation par le produit scalaire.

Si A est dissipatif, on a pour tout $u \in D(A)$ et $\lambda > 0$

$$-2\lambda \langle Au, u \rangle + \lambda^2 \|Au\|_X^2 = \|u - \lambda Au\|_X^2 - \|u\|_X^2 \geq 0.$$

En divisant par λ et en faisant tendre $\lambda \searrow 0$, on obtient que $\langle Au, u \rangle \leq 0$ pour tout $u \in D(A)$.

Réciproquement si $\langle Au, u \rangle \leq 0$ pour tout $u \in D(A)$, alors pour tout $u \in D(A)$ et $\lambda > 0$

$$\|u - \lambda Au\|_X^2 = \|u\|_X^2 - 2\lambda \langle Au, u \rangle + \lambda^2 \|Au\|_X^2 \geq \|u\|_X^2,$$

et donc A est dissipatif.

Caractérisation des opérateurs de domaine dense.

(a) Supposons A est m -dissipatif. Si z est dans l'orthogonal de $D(A)$ alors pour $u = J_1 z \in D(A)$ vérifie $0 = \langle z, u \rangle = \langle u - Au, u \rangle$, on a donc

$$\|u\|_X^2 = \langle Au, u \rangle \leq 0.$$

Donc $u = z = 0$ et $D(A)$ est dense dans X .

(b) Si A est m -dissipatif alors $G(A)$ est fermé. Montrons que A^* est dissipatif. Pour $v \in D(A^*)$, on a

$$\langle A^*v, J_\lambda v \rangle = \langle v, AJ_\lambda v \rangle = \langle v, A_\lambda v \rangle = \frac{1}{\lambda} \langle v, J_\lambda v - v \rangle = \frac{1}{\lambda} (\langle v, J_\lambda v \rangle - \|v\|_X^2) \leq 0.$$

Par ailleurs

$$\langle A^*v, J_\lambda v \rangle \rightarrow \langle A^*v, v \rangle \text{ quand } \lambda \searrow 0.$$

Donc $\langle A^*v, v \rangle \leq 0$ et A^* est dissipatif.

Réciproquement, si A est dissipatif et $G(A)$ est fermé, l'image $R(I - A)$ est fermée dans X . On a donc $\overline{R(I - A)}^\perp = \{v \in D(A^*), v - A^*v = 0\} = \{0\}$. L'opérateur A est donc m -dissipatif.

Solution de l'exercice 9 (Définition d'un semi-groupe)

Étape 1.

D'après la définition de A_λ , et comme J_λ commute avec l'identité, on a pour tout $t \geq 0$ et tout $\lambda > 0$,

$$T_\lambda(t) = \exp(tJ_\lambda/\lambda) \exp(-tI/\lambda) = \exp(-t/\lambda) \exp(tJ_\lambda/\lambda),$$

d'où

$$\|T_\lambda(t)\|_{L(X)} \leq \exp(-t/\lambda) \exp(t\|J_\lambda\|_{L(X)}/\lambda) \leq 1.$$

En particulier, $\|u_\lambda(t)\|_X = \|T_\lambda(t)x\|_X \leq \|x\|_X$.

Étape 2.

Pour λ et $\mu > 0$, il est clair que A_λ et A_μ commutent. Pour tout $x \in D(A)$, $t \geq 0$ et $s \in \mathbb{R}$, on a

$$\frac{d}{ds} (T_\lambda(st)T_\mu(t-st)) = tT_\lambda(st)T_\mu(t-st)(A_\lambda - A_\mu).$$

On a donc

$$\|u_\lambda(t) - u_\mu(t)\|_X = \|T_\lambda(t)x - T_\mu(t)x\|_X = \left\| \int_0^1 \frac{d}{ds} (T_\lambda(st)T_\mu(t-st)x) ds \right\|_X \leq t\|A_\lambda x - A_\mu x\|_X.$$

La suite u_λ est donc de Cauchy dans $\mathcal{C}([0, T], X)$ pour tout $T > 0$. On appelle $u \in \mathcal{C}([0, T], X)$ sa limite.

Étape 3.

On définit $T(t)$ par $u(t) = T(t)x$. Comme $\|u_\lambda(t)\|_X \leq \|x\|_X$, on a $\|T(t)x\|_X \leq \|x\|_X$ pour tout $x \in D(A)$. On peut prolonger $T(t)$ en un opérateur de $L(X)$ de norme $\|T(t)\|_{L(X)} \leq 1$. Soit $x \in X$ et une suite x_n de $D(A)$ qui tend vers x , alors

$$\begin{aligned} \|T_\lambda(t)x - T(t)x\|_X &\leq \|T_\lambda(t)x - T_\lambda(t)x_n\|_X + \|T_\lambda(t)x_n - T(t)x_n\|_X + \|T(t)x_n - T(t)x\|_X \\ &\leq 2\|x - x_n\|_X + \|T_\lambda(t)x_n - T(t)x_n\|_X + \|T(t)x_n - T(t)x\|_X \\ &\rightarrow \|T_\lambda(t)x - T(t)x\|_X \text{ quand } n \rightarrow \infty. \end{aligned}$$

Donc $T_\lambda(t)x \rightarrow T(t)x$ uniformément sur $[0, T]$ quand $\lambda \searrow 0$.

Il reste à montrer la propriété de semi-groupe. Comme $T_\lambda(t)T_\lambda(s) = T_\lambda(t+s)$,

$$\begin{aligned} \|T(t)T(s)x - T(t+s)x\|_X &\leq \|T(t)T(s)x - T(t)T_\lambda(s)x\|_X + \|T(t)T_\lambda(s)x - T_\lambda(t)T_\lambda(s)x\|_X \\ &\quad + \|T_\lambda(t)T_\lambda(s)x - T_\lambda(t+s)x\|_X + \|T_\lambda(t+s)x - T(t+s)x\|_X \\ &\rightarrow 0 \text{ quand } \lambda \searrow 0. \end{aligned}$$

Étape 4.

On suppose maintenant que $x \in D(A)$ et on pose $v_\lambda(t) = A_\lambda T_\lambda(t)x = T_\lambda(t)A_\lambda x = u'_\lambda(t)$. On a alors

$$\begin{aligned} \|v_\lambda(t) - T(t)Ax\|_X &= \|T_\lambda(t)A_\lambda x - T(t)Ax\|_X \\ &\leq \|T_\lambda(t)A_\lambda x - T_\lambda(t)Ax\|_X + \|T_\lambda(t)Ax - T(t)Ax\|_X \\ &\leq \|A_\lambda x - Ax\|_X + \|T_\lambda(t)Ax - T(t)Ax\|_X. \end{aligned}$$

Donc $v_\lambda \rightarrow T(t)Ax$ lorsque $\lambda \searrow 0$ uniformément sur $[0, T]$. Comme $u_\lambda(0) = x$, on a donc

$$u_\lambda(t) = x + \int_0^t v_\lambda(s)ds \text{ et à la limite } u(t) = x + \int_0^t T(s)Ax ds.$$

Donc $u \in \mathcal{C}^1([0, +\infty[, X)$ et $u'(t) = T(t)Ax$.

Comme $v_\lambda(t) = AJ_\lambda T_\lambda(t)x$ et

$$\|J_\lambda T_\lambda(t)x - T(t)x\|_X \leq \|J_\lambda T_\lambda(t)x - T_\lambda(t)x\|_X + \|T_\lambda(t)x - T(t)x\|_X,$$

on a $J_\lambda T_\lambda(t)x \rightarrow T(t)x$ et $AJ_\lambda T_\lambda(t)x \rightarrow T(t)Ax$. Comme de plus $G(A)$ est fermé, $T(t)x \in D(A)$ et $AT(t)x = T(t)Ax$. Ainsi $u \in \mathcal{C}([0, +\infty[, D(A))$.

Étape 5.

Soit u une solution du problème et $\tau > 0$. On pose $v(t) = T(\tau - t)u(t)$ pour tout $t \in [0, \tau]$, et on a $v \in \mathcal{C}([0, \tau], D(A)) \cap \mathcal{C}^1([0, \tau], X)$ et

$$v'(t) = -AT(\tau - t)u(t) + T(\tau - t)u'(t) = T(\tau - t)(u'(t) - Au(t)) = 0.$$

Donc $v(\tau) = v(0)$, à savoir $u(\tau) = T(\tau)x$ et ce pour tout τ . Le solution est donc bien unique.

Solution de l'exercice 10 (Groupe associé à un opérateur anti-adjoint)

On note $T^+(t)$ et $T^-(t)$ les semi-groupes associés à A et $-A$. On pose

$$T(t) = \begin{cases} T^+(t) & \text{si } t \geq 0, \\ T^-(-t) & \text{si } t \leq 0. \end{cases}$$

On vérifie facilement que $T(t)x \in \mathcal{C}(\mathbb{R}, X)$, $\|T(t)x\|_X = \|x\|_X$ et $T(0) = I$, d'abord pour $x \in D(A)$ puis par densité pour $x \in X$. Comme $\exp(tA_\lambda)x \rightarrow T(t)x$ quand $\lambda \searrow 0$ pour tout $x \in X$ et $t \in \mathbb{R}$, on a bien $T(s+t) = T(s)T(t)$ pour tout $s, t \in \mathbb{R}$.

Il reste à vérifier la dernière propriété en $t = 0$, or on a

$$\frac{d^+u}{dt}(0) = Ax \text{ et } \frac{d^-u}{dt}(0) = -\frac{d^+u(-t)}{dt}(0) = Ax,$$

d'où le résultat.

Solution de l'exercice 11 (N-représentation de deux électrons)

On peut récrire H_e sous la forme

$$H_e = \sum_{1 \leq i < j \leq N} H_{e,i,j} \equiv \sum_{1 \leq i < j \leq N} \left[\frac{1}{N-1} \left(-\frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{x}_i} - \frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{x}_j} + V(\mathbf{x}_i) + V(\mathbf{x}_j) \right) + \frac{1}{|\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i|} \right].$$

Par ailleurs, conformément aux règles d'anti-symétrie, $\tau_{\psi_{e,2}}$ peut être défini en singularisant deux quelconques des coordonnées, ainsi

$$\begin{aligned} \langle \psi_e, H_e \psi_e \rangle &= \int_{\mathbb{R}^{3N}} \psi_e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) H_e \psi_e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \sum_{1 \leq i < j \leq N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \psi_e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) H_{e,i,j} \psi_e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \sum_{1 \leq i < j \leq N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \psi_e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) H_{e,2} \psi_e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \psi_e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) H_{e,2} \psi_e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int_{\mathbb{R}^{3(N-2)}} d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \int_{\mathbb{R}^6} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \psi_e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) H_{e,2} \psi_e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N). \end{aligned}$$

Soit $(\psi_i)_{i \in \mathbb{N}}$ une base de $L^2(\mathbb{R}^3) \oplus L^2(\mathbb{R}^3)$. On peut écrire

$$\begin{aligned} \text{Tr}(H_{e,2} \mathcal{D}_{\psi_{e,2}}) &= \sum_{i=1}^{\infty} \langle (\psi_i, H_{e,2} \mathcal{D}_{\psi_{e,2}} \psi_i) \rangle \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} \langle (\psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2), H_{e,2} \int_{\mathbb{R}^6} d\mathbf{x}'_1 d\mathbf{x}'_2 \tau_{\psi_{e,2}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) \psi_i(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2)) \rangle \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} \int_{\mathbb{R}^6} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) H_{e,2} \int_{\mathbb{R}^6} d\mathbf{x}'_1 d\mathbf{x}'_2 \tau_{\psi_{e,2}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) \psi_i(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} \int_{\mathbb{R}^6} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) H_{e,2} \int_{\mathbb{R}^6} d\mathbf{x}'_1 d\mathbf{x}'_2 \frac{N(N-1)}{2} \dots \\ &\quad \int_{\mathbb{R}^{3(N-2)}} d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \psi_e(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \psi_e(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \psi_i(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int_{\mathbb{R}^{3(N-2)}} d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \int_{\mathbb{R}^6} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \int_{\mathbb{R}^6} d\mathbf{x}'_1 d\mathbf{x}'_2 \dots \\ &\quad \sum_{i=1}^{\infty} \psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \psi_e(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \psi_i(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) H_{e,2} \psi_e(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N). \end{aligned}$$

Comme $(\psi_i)_{i \in \mathbb{N}}$ est une base de $L^2(\mathbb{R}^3) \oplus L^2(\mathbb{R}^3)$,

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^6} d\mathbf{x}'_1 d\mathbf{x}'_2 \sum_{i=1}^{\infty} \psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \psi_e(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \psi_i(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) &= \sum_{i=1}^{\infty} (\psi_e(\cdot, \cdot, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N), \psi_i) \psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \\ &= \psi_e(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \end{aligned}$$

et les deux expressions coïncident.

Solution de l'exercice 12 (Densités d'ordre 1 dans l'approximation de Hartree-Fock)

Matrice densité.

On considère $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ et $(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N) = (\mathbf{x}', \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$. On calcule alors

avec le même type d'arguments que pour calculer la norme L^2 de ψ_e que

$$\begin{aligned}\tau_{\psi_e,1}(\mathbf{x}; \mathbf{x}') &= \frac{N}{N!} \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} \left(\sum_{\pi \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi) \prod_{i=1}^N \phi_{\pi(i)}(\mathbf{x}_i) \right) \left(\sum_{\pi' \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi') \prod_{i=1}^N \phi_{\pi'(i)}(\mathbf{x}'_i) \right) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \frac{1}{(N-1)!} \sum_{\pi, \pi' \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi) \varepsilon(\pi') \phi_{\pi(1)}(\mathbf{x}) \phi_{\pi'(1)}(\mathbf{x}') \prod_{i=2}^N \int_{\mathbb{R}^3} \phi_{\pi(i)}(\mathbf{x}_i) \phi_{\pi'(i)}(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i.\end{aligned}$$

Pour que le produit soit non nul il faut que π et π' coïncident sur $N-1$ éléments et donc sur les N éléments.

On a donc à nouveau $\pi = \pi'$ et

$$\tau_{\psi_e,1}(\mathbf{x}; \mathbf{x}') = \frac{1}{(N-1)!} \sum_{\pi \in \mathfrak{S}_N} \phi_{\pi(1)}(\mathbf{x}) \phi_{\pi(1)}(\mathbf{x}').$$

Parmi les $N!$ permutations, il y en a $(N-1)!$ pour lesquelles $\pi(i) = i$ pour tout i . On a donc

$$\tau_{\psi_e,1}(\mathbf{x}; \mathbf{x}') = \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{x}) \phi_i(\mathbf{x}').$$

Opérateur densité.

Pour $\mathbf{u} \in L^2$ et $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$, on a

$$\begin{aligned}(\mathcal{D}_{\psi_e,1}\mathbf{u})(\mathbf{x}) &= \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{x}) \phi_i(\mathbf{x}') \mathbf{u}(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{x}') \mathbf{u}(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' \phi_i(\mathbf{x}) \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \phi_i, \mathbf{u} \rangle_{L^2} \phi_i(\mathbf{x}).\end{aligned}$$

Densité.

$$\rho_{\psi_e,1}(\mathbf{x}) = \tau_{\psi_e,1}(\mathbf{x}; \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{x})|^2.$$

Solution de l'exercice 13 (Majoration du terme de répulsion électronique) À \mathbf{x} fixé, et par le même raisonnement qui permettait de montrer que $\int_{\Omega} u^2(\mathbf{x})/|\mathbf{x}-\mathbf{y}| d\mathbf{y}$ était bien défini, on montre également que $\int_{\Omega} u^2(\mathbf{y})/|\mathbf{x}-\mathbf{y}| d\mathbf{y}$ est bien défini. C'est le produit scalaire dans $L^2(\Omega)$ de deux fonctions $L^2(\Omega)$. Soit R_{Ω} le diamètre de Ω et $C_{\Omega} = (\int_{B(0,R_{\Omega})} |\mathbf{x}|^{-2} d\mathbf{x})^{1/2}$. alors par l'inégalité de Cauchy-Schwarz on a

$$\int_{\Omega} \frac{u^2(\mathbf{y})}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} d\mathbf{y} \leq C_{\Omega} \left(\int_{\Omega} u^4(\mathbf{y}) d\mathbf{y} \right)^{1/2}.$$

Comme $\mathbf{u} \in L^4(\Omega)$, la fonction $\mathbf{x} \mapsto \int_{\Omega} u^2(\mathbf{y})/|\mathbf{x}-\mathbf{y}| d\mathbf{y}$ est de plus continue (encore un Cauchy-Schwarz) et comme elle est uniformément bornée (et que Ω est borné) elle est en particulier dans $L^2(\Omega)$. On peut calculer son produit scalaire avec la fonction $\mathbf{x} \mapsto u^2(\mathbf{x})$ qui est également $L^2(\Omega)$. Le terme d'échange est alors majoré :

$$\begin{aligned}\int_{\Omega} u^2(\mathbf{x}) \int_{\Omega} \frac{u^2(\mathbf{y})}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} d\mathbf{y} d\mathbf{x} &\leq \left(\int_{\Omega} u^4(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \right)^{1/2} \left(\int_{\Omega} \left(C_{\Omega} \left(\int_{\Omega} u^4(\mathbf{y}) d\mathbf{y} \right)^{1/2} \right)^2 \right)^{1/2} \\ &\leq \left(\int_{\Omega} u^4(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \right)^{1/2} \left(\int_{\Omega} C_{\Omega}^2 \int_{\Omega} u^4(\mathbf{y}) d\mathbf{y} \right)^{1/2} \\ &\leq |\Omega|^{1/2} C_{\Omega} \int_{\Omega} u^4(\mathbf{x}) d\mathbf{x}.\end{aligned}$$

Table des matières

1	Dérivation de l'équation de Schrödinger	1
1.1	Double aspect ondulatoire et corpusculaire de la lumière	2
1.1.1	L'effet photo-électrique	2
1.1.2	L'effet Compton	2
1.2	La quantification dans l'atome	3
1.3	Quantification dans l'espace	3
1.4	Ondes de matière	3
1.4.1	Paquet d'onde, vitesse de phase, vitesse de groupe	4
1.4.2	Relations de correspondance	5
1.5	L'équation de Schrödinger	6
1.5.1	Cas de la particule libre	6
1.5.2	Cas de la particule dans un potentiel scalaire	7
1.5.3	Cas de la particule dans un champ électromagnétique	7
1.5.4	Cas d'un atome	7
1.6	L'équation de Schrödinger non linéaire	8
2	Systèmes quantiques à une dimension	8
2.1	Potentiels carrés	9
2.1.1	Saut de potentiel	9
2.1.2	Barrière de potentiel infiniment élevée	11
2.1.3	Puits de potentiel infiniment profond	12
2.1.4	Barrière de potentiel	12
2.2	Potentiels généraux	14
2.2.1	Un outil : le Wronskien	14
2.2.2	Comportement asymptotique des solutions	15
2.2.3	Spectre de l'équation	17
2.2.4	Orthogonalité des fonctions propres	18
2.2.5	Propriétés de parité	18
3	Un peu d'analyse fonctionnelle	18
3.1	Opérateurs dissipatifs	18
3.1.1	Définitions et propriétés générales	19
3.1.2	Application à l'opérateur de Schrödinger	20
3.2	Semi-groupes engendrés par un opérateur m-dissipatif	22
3.2.1	Définition et propriété de semi-groupe	22
3.2.2	Le cas des opérateurs anti-adjoints	22
3.2.3	Application à l'équation de Schrödinger	23
3.2.4	Cas de $\Omega = \mathbb{R}^n$	23
4	Un peu plus de modélisation : spin et modèles de densité	24
4.1	Importance des états stationnaires, état fondamental	24
4.2	Le spin	25
4.2.1	Lois de transformation par rotation	25
4.2.2	Définition du spin	25
4.2.3	Spins 0, 1 et 1/2	26
4.3	Quand utiliser une variable de spin ?	26
4.3.1	Systèmes à une particule	26
4.3.2	Systèmes à plusieurs particules	27

5	Application à la chimie quantique et la dynamique moléculaire	28
5.1	Les unités atomiques	28
5.2	Équation de Schrödinger pour une molécule	28
5.3	Espace des états et état fondamental	29
5.4	Approximation de Born–Oppenheimer	29
5.5	N-représentabilité du problème électronique	30
5.6	Modèle de Hartree–Fock	32
5.7	Théorie de la fonctionnelle densité	35
5.7.1	Modèles de type Thomas–Fermi	36
5.7.2	Modèles de type Kohn–Sham	36
5.8	Spin : le retour	37
5.8.1	Approximation RHF	37
5.8.2	Approximation UHF	38
5.9	Calcul de l'énergie fondamentale sur un domaine borné	39
5.9.1	Outils d'analyse fonctionnelle	39
5.9.2	La fonctionnelle a bien un sens dans $H_0^1(\Omega)$	41
5.9.3	L'énergie E_Ω est minorée	41
5.9.4	Les suites minimisantes sont bornées	41
5.9.5	Convergence faible des suites minimisantes	42
5.9.6	Convergence forte des suites minimisantes	42
5.9.7	Régularité	43
5.9.8	Unicité	44
5.9.9	Symétrie	44
A	Solution des exercices	46
	Solution de l'exercice 1	46
	Solution de l'exercice 2	46
	Solution de l'exercice 3	46
	Solution de l'exercice 4	46
	Solution de l'exercice 5	48
	Solution de l'exercice 6	52
	Solution de l'exercice 7	53
	Solution de l'exercice 8	55
	Solution de l'exercice 9	56
	Solution de l'exercice 10	57
	Solution de l'exercice 11	58
	Solution de l'exercice 12	58
	Solution de l'exercice 13	59