

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

Brigitte Bidégaray-Fesquet

Cours de M2R — 2010–2011

1 Introduction à l'équation de Schrödinger

1.1 L'expérience de la double fente – propriétés ondulatoires de l'électron

On suppose qu'un faisceau d'électrons est dirigé vers un plan comportant deux fentes. On détecte les électrons sur un écran situé de l'autre côté du plan en occultant éventuellement une des fentes. On obtient les courbes de distribution d'intensité suivantes illustrées à la figure 1.

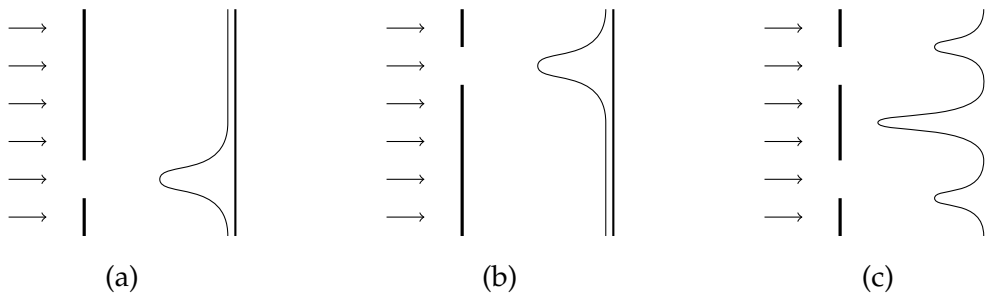


FIGURE 1 – Courbes d'intensité, à travers une fente (a) et (b) et deux fentes (c).

Cette expérience met en évidence deux points :

1. on ne peut pas prédire où un électron va toucher l'écran (ballistique) mais uniquement une probabilité qu'il le touche à un endroit donné ;
2. la courbe d'interférence obtenue pour deux fentes est similaire à celle de l'interférence de deux ondes d'amplitudes (complexes) E_1 et E_2 . On remarque que la courbe (c) n'est pas la somme des courbes (a) et (b), ce qui est dû au fait que $|E_1 + E_2|^2 \neq |E_1|^2 + |E_2|^2$.

Le comportement individuel des électrons est intrinsèquement aléatoire et cet aléa se propage selon la loi de la mécanique ondulatoire.

Pour une introduction physique plus complète, nous renvoyons à une précédente version de cours [BF09] ainsi qu'à [Mes95].

1.2 Fonctions d'onde

En mécanique quantique, l'état d'une particule est décrit par une fonction à valeurs complexes dépendant de la position et du temps : $\psi(x, t)$, $x \in \mathbb{R}^3$, $t \in \mathbb{R}$. Cette fonction est appelée **fonction d'onde** ou **vecteur d'état**.

À la lumière de l'expérience précédente, la fonction d'onde doit vérifier les propriétés suivantes.

1. $|\psi(\cdot, t)|^2$ est la distribution de probabilité de la position de la particule. En particulier, étant donné une région $\Omega \subset \mathbb{R}^3$, la probabilité que la particule soit dans cette région est donnée par $\int_{\Omega} |\psi(x, t)|^2 dx$. Et bien sûr, on a la normalisation $\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(x, t)|^2 dx = 1$.

2. ψ est solution d'une équation de type onde.

L'espace d'état sera alors naturellement l'espace des fonctions de carré intégrable

$$L^2(\mathbb{R}^3) := \{\psi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C} / \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(x)|^2 dx < \infty\}$$

assorti ou non de la condition de normalisation. Cet espace est un espace de Hilbert pour la norme $\|\cdot\|$ associée au produit scalaire

$$\langle \psi, \phi \rangle := \int_{\mathbb{R}^3} \bar{\psi}(x)\phi(x)dx.$$

1.3 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger n'est pas vraiment dérivée, mais obtenue comme seule équation vérifiant certaines propriétés voulues par le modélisateur, à savoir

1. **la causalité** : la donnée de $\psi(\cdot, t_0)$ doit permettre de déterminer de manière unique $\psi(\cdot, t)$ pour tout $t > t_0$;
2. **le principe de superposition** : si ψ et ϕ décrivent l'évolution d'un état, alors pour tout $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$, $\alpha\psi + \beta\phi$ décrit l'évolution d'un autre état ;
3. **le principe de correspondance** : dans la limite classique, la mécanique quantique doit tendre vers la mécanique classique.

Les deux premières propriétés induisent que ψ doit être solution d'une équation du type

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = A\psi,$$

où A est un opérateur linéaire. La dernière propriété va nous permettre d'identifier A . Elle se traduit par trois hypothèses.

- L'énergie totale E d'une particule est la somme d'une énergie cinétique et d'une énergie potentielle, $E = p^2/2m + V$, où p and m sont respectivement le moment et la masse de la particule, et V l'énergie potentielle qui peut dépendre de l'espace et du temps.
- L'énergie E d'un photon est proportionnelle à la fréquence ν (ou la fréquence angulaire ω) de l'onde électromagnétique correspondante : $E = h\nu = \hbar\omega$ (hypothèse des quanta de lumière d'Einstein 1905), où \hbar est la **constante de Planck réduite** : $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34}$ S.I.
- Toute particule peut être associée à une onde et son moment est alors reliée à la longueur d'onde λ (ou au nombre d'onde $|k|$) par $p = h/\lambda = \hbar|k|$ (hypothèse de de Broglie 1924).

Si on applique ces hypothèses à une onde monochromatique $\psi(x, t) = \exp(i(k \cdot x - \omega t))$, on obtient

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\omega\psi \Rightarrow E\psi = \hbar\omega\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t},$$

$$\nabla\psi = ik\psi \Rightarrow \Delta\psi = -|k|^2\psi \Rightarrow |p|^2\psi = (\hbar|k|)^2\psi = -\hbar^2\Delta\psi.$$

En écrivant l'énergie totale, on obtient alors l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi, \text{ avec } H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_x + V(x).$$

L'opérateur H , dit **opérateur de Schrödinger**, est bien linéaire.

Des exemples typiques de potentiels sont

- la particule libre : $V(x) = 0$;
- la double fente : $V(x) = +\infty$ sur le mur et 0 partout ailleurs ;
- l'atome d'hydrogène dans l'approximation de Born-Oppenheimer : $V(x) = -\alpha/|x|$ (potentiel de Coulomb) ;
- l'oscillateur harmonique : $V(x) = m\omega^2|x^2|/2$.

On reviendra à ces exemples dans la suite.

2 Dynamique de Schrödinger

On ajoute une condition initiale $\psi(t = 0) = \psi_0$, avec $\psi_0 \in L^2(\mathbb{R}^3)$, à l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi, \text{ avec } H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_x + V(x).$$

Nous devons alors résoudre un **problème de Cauchy**. Nous allons montrer des résultats d'existence et quelques propriétés de la solution. La forme de l'opérateur H joue un rôle relativement mineur, ce qui compte étant qu'il est **auto-adjoint**.

2.1 Opérateurs linéaires sur un espace de Hilbert

On se donne un espace de Hilbert \mathcal{H} et un opérateur linéaire A de \mathcal{H} dans \mathcal{H} . On considère, sauf mention contraire, que $x \in \mathbb{R}^d$ pour un d général.

Domaine d'un opérateur

Comme on est dans un Hilbert (dans lequel toute suite de Cauchy converge), il n'est pas nécessaire de définir A sur \mathcal{H} tout entier mais uniquement sur une partie dense, que l'on notera $D(A)$, le domaine de A . Typiquement, on prend

$$D(A) := \{\psi \in L^2(\mathbb{R}^d) / A\psi \in L^2(\mathbb{R}^d)\}.$$

Par exemple, si le potentiel V est borné, le domaine le plus grand sur lequel on peut définir l'opérateur H est

$$D(H) = \{\psi \in L^2(\mathbb{R}^d) / H\psi \in L^2(\mathbb{R}^d)\} = H^2(\mathbb{R}^d).$$

Ce résultat (admis ici) n'est pas complètement trivial car on déduit du fait que ψ et $H\psi$ sont bornées dans $L^2(\mathbb{R}^d)$, le fait que toutes les dérivées premières et secondes sont bornées dans $L^2(\mathbb{R}^d)$.

Opérateur borné

Parmi les opérateurs, nous allons différencier ceux qui sont bornés au sens suivant.

Définition 1 Un opérateur A sur \mathcal{H} est dit **borné** si

$$\|A\| := \sup_{\substack{\psi \in \mathcal{H} \\ \|\psi\|=1}} \|A\psi\| < \infty.$$

Cette norme permet de munir l'espace des opérateurs bornés de \mathcal{H} , $B(\mathcal{H})$, d'une structure de Banach. S'il est plus facile de traiter des opérateurs bornés, une grande partie des opérateurs que nous aurons à aborder seront malheureusement non bornés.

Définition d'un opérateur borné sur un sous-espace dense

Il suffit en général de trouver une borne sur une partie dense, conformément au lemme suivant.

Lemme 1 Si un opérateur A vérifie $\|A\psi\| \leq C\|\psi\|$ pour tout ψ dans un sous-espace vectoriel dense D de \mathcal{H} , alors on peut étendre A en un opérateur borné sur tout \mathcal{H} (que l'on note encore A) tel que pour tout $\psi \in \mathcal{H}$, $\|A\psi\| \leq C\|\psi\|$.

Preuve :

Soit $\psi \in \mathcal{H}$. Comme D est dense dans \mathcal{H} , il existe une suite de ψ_n d'éléments de D qui converge vers ψ . Comme D est un espace vectoriel, $\psi_n - \psi_m \in D$ et par hypothèse $\|A(\psi_n - \psi_m)\| \leq C\|\psi_n - \psi_m\|$. Par linéarité de A , en réécrivant ceci $\|A\psi_n - A\psi_m\| \leq C\|\psi_n - \psi_m\|$, on obtient que $A\psi_n$ est une suite de Cauchy qui par complétude de \mathcal{H} tend vers un élément de \mathcal{H} que l'on note $A\psi$. On a alors clairement

$$\|A\psi\| = \lim_{n \rightarrow \infty} \|A\psi_n\| \leq C \lim_{n \rightarrow \infty} \|\psi_n\| = C\|\psi\|,$$

ce qui étend la valeur de la borne sur tout \mathcal{H} .

Ce résultat ne dépend pas de la suite choisie. En effet, si on avait pris une autre suite ψ'_n qui fournit une limite $A\psi'$, on aurait

$$\|A\psi - A\psi'\| = \lim_{n \rightarrow \infty} \|A\psi_n - A\psi'_n\| \leq C \lim_{n \rightarrow \infty} \|\psi_n - \psi'_n\| = 0.$$

■

Inverse

On note $\text{Im}(A)$ l'**image** de A définie par

$$\text{Im}(A) := \{A\psi / \psi \in D(A)\}.$$

Définition 2 Soit A un opérateur sur \mathcal{H} . On dit que l'opérateur B sur \mathcal{H} est l'*inverse* de A si

$$D(B) = \text{Im}(A), \quad D(A) = \text{Im}(B),$$

et

$$BA = \mathbb{I}_{\text{Im}(B)} \quad AB = \mathbb{I}_{\text{Im}(A)}.$$

On note A^{-1} cet inverse.

On dit que l'opérateur A est **inversible**, si il admet un inverse et que cet inverse est borné. Un critère d'inversibilité très courant est donné par le théorème suivant.

Théorème 1 Soit A un opérateur inversible et B un opérateur borné qui vérifie $\|B\| < \|A^{-1}\|^{-1}$. Alors l'opérateur $A + B$ défini sur le domaine $D(A + B) = D(A)$ est inversible

Preuve :

Ceci découle de la relation $A + B = A(\mathbb{I} + A^{-1}B)$ et des exercices suivants. En effet comme $\mathbb{I} + A^{-1}B$ est un opérateur borné, on peut prendre pour son domaine \mathcal{H} tout entier, ce qui permet de choisir également $D(A + B) = D(A(\mathbb{I} + A^{-1}B)) = D(A)$. Comme A et $\mathbb{I} + A^{-1}B$ sont inversibles, on sait que leur produit est également inversible. ■

Exercice 1 Sous les hypothèses du théorème précédent, montrer que la série de Neumann $\sum_{n=0}^{\infty} (-A^{-1}B)^n$ est convergente et fournit un inverse de $\mathbb{I} + A^{-1}B$.

Exercice 2 Montrer que si les opérateurs A et C sont inversibles alors AC est inversible et son inverse est donné par $(AC)^{-1} = C^{-1}A^{-1}$.

2.2 Opérateur symétriques et auto-adjoints

Définition 3 L'adjoint d'un opérateur A sur un espace de Hilbert est l'opérateur A^* qui satisfait $\langle A^*\psi, \phi \rangle = \langle \psi, A\phi \rangle$ pour tout $\phi \in D(A)$ et tout ψ dans le domaine

$$D(A^*) := \{\psi \in \mathcal{H} / \exists C_\psi > 0 \text{ telle que } \forall \phi \in D(A), |\langle \psi, A\phi \rangle| \leq C_\psi \|\phi\|\}.$$

Par le théorème de représentation de Riesz–Fréchet¹ (voir par exemple [Bre87] ou [RS72a]), ceci définit bien uniquement l'opérateur linéaire A^* .

Définition 4 Un opérateur A est **symétrique** si pour tout $\psi, \phi \in D(A)$, $\langle A\psi, \phi \rangle = \langle \psi, A\phi \rangle$.

Définition 5 Un opérateur A est **auto-adjoint** si $A = A^*$.

On voit alors que la difficulté réside dans le domaine et que A est auto-adjoint si et seulement si il est symétrique et $D(A) = D(A^*)$. Des contre-exemples sont faciles à trouver dans notre contexte, par exemple l'opérateur de Schrödinger $-\Delta - c/|x|^2$ avec $c > 1/4$ est symétrique dans le domaine $\mathcal{C}_0^\infty(\mathbb{R}^3 \setminus \{0\})$, mais n'admet pas un unique extension auto-adjointe (voir [RS72b]).

Pour les opérateurs bornés, toutes ces subtilités n'ont pas lieu d'être, comme le montre le lemme suivant.

Lemme 2 Si A est borné et symétrique, il est auto-adjoint.

Preuve :

Comme A est borné, le lemme 1 assure que l'on peut choisir $D(A) = \mathcal{H}$. Pour $\psi, \phi \in \mathcal{H}$, on peut alors écrire la majoration

$$|\langle A^*\psi, \phi \rangle| = |\langle \psi, A\phi \rangle| \leq \|\psi\| \|A\| \|\phi\|.$$

On peut donc également prendre $D(A^*) = \mathcal{H}$ et A est auto-adjoint. ■

Si le potentiel V est réel (et *a fortiori* si il est nul), l'opérateur de Schrödinger est symétrique. En revanche, c'est un opérateur non borné, il nous faut donc d'autres outils.

Théorème 2 Si A est auto-adjoint, alors pour tout $z \in \mathbb{C}$ tel que la partie imaginaire $\Im(z) \neq 0$, l'opérateur $A - z\mathbb{I}$ admet un inverse borné qui satisfait, pour tout $\phi \in \mathcal{H}$,

$$\|(A - z\mathbb{I})^{-1}\phi\| \leq |\Im(z)|^{-1} \|\phi\|.$$

Exercice 3 Réaliser la preuve assez technique du théorème 2.

2.3 Estimation a priori : conservation de la probabilité

Nous avons déjà vu la condition de normalisation

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(x, t)|^2 dx = 1$$

qui est une conservation de la probabilité totale de présence de la particule.

Théorème 3 Soit $\psi_0 \in D(H)$. La probabilité est conservée par le problème de Cauchy associé à l'opérateur de Schrödinger H et à la donnée initiale ψ_0 si et seulement si H est symétrique.

1. Théorème de représentation de Riesz–Fréchet : Pour tout élément du dual $T \in \mathcal{H}^*$ (c'est-à-dire toute application linéaire continue sur \mathcal{H}), il existe un unique élément de $\phi \in \mathcal{H}$ tel que pour tout $\psi \in \mathcal{H}$, on ait $T\psi = \langle \phi, \psi \rangle$. De plus $\|\phi\| = \|T\|$.

Preuve :

Si ψ est solution du problème de Cauchy, alors

$$\frac{d}{dt}\langle\psi, \psi\rangle = \left\langle\frac{\partial}{\partial t}\psi, \psi\right\rangle + \left\langle\psi, \frac{\partial}{\partial t}\psi\right\rangle = \left\langle\frac{1}{i\hbar}H\psi, \psi\right\rangle + \left\langle\psi, \frac{1}{i\hbar}H\psi\right\rangle = \frac{1}{i\hbar}[\langle\psi, H\psi\rangle - \langle H\psi, \psi\rangle].$$

Ceci est nul pour tout temps si et seulement si $\langle\phi, H\phi\rangle = \langle H\phi, \phi\rangle$ pour tout $\phi \in D(H)$ (prendre $\phi = \psi_0$ pour le « et seulement si »). Ceci est vrai si et seulement si H est un opérateur symétrique. Le « et seulement si » découle cette fois-ci de l'identité de polarisation

$$\langle\psi, \phi\rangle = \frac{1}{4}(\|\phi + \psi\|^2 - \|\phi - \psi\|^2 - i\|\phi + i\psi\|^2 + i\|\phi - i\psi\|^2).$$

■

2.4 Exponentielles d'opérateurs

Lemme 3 Si A est un opérateur borné, nous pouvons définir l'opérateur e^A grâce à la série

$$e^A := \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^n}{n!}.$$

Preuve :

Il suffit de voir que cette série converge absolument. En effet

$$\|e^A\| \leq \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\|A^n\|}{n!} \leq \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\|A\|^n}{n!} = e^{\|A\|} < \infty.$$

■

Proposition 1 Si A est un opérateur non borné auto-adjoint, il est possible de définir e^{iA} .

Preuve :

Cela demande un peu plus d'efforts. Le théorème 2 permet d'assurer que la famille d'opérateurs

$$A_\lambda := \frac{1}{2}\lambda^2[(A + i\lambda)^{-1} + (A - i\lambda)^{-1}],$$

est bien définie et que les A_λ sont bornés pour tout $\lambda > 0$.

Lemme 4 Les opérateurs A_λ approchent A au sens où pour tout $\psi \in D(A)$, $\lim_{\lambda \rightarrow \infty} A_\lambda \psi = A\psi$.

Preuve :

À partir de A , on peut définir une approximation de l'identité B_λ qui vérifie $A_\lambda = B_\lambda A^2$:

$$B_\lambda := \frac{1}{2}(i\lambda)[(A + i\lambda)^{-1} - (A - i\lambda)^{-1}].$$

De même, on remarque que³

$$\mathbb{I} - B_\lambda := \frac{1}{2}[(A + i\lambda)^{-1} + (A - i\lambda)^{-1}]A.$$

2. C'est un simple calcul :

$$\begin{aligned} A_\lambda &= \frac{1}{2}\lambda^2(A + i\lambda)^{-1}(A - i\lambda)^{-1}[(A - i\lambda) + (A + i\lambda)] = \lambda^2(A + i\lambda)^{-1}(A - i\lambda)^{-1}A \\ &= \frac{1}{2}i\lambda(A + i\lambda)^{-1}(A - i\lambda)^{-1}[(A - i\lambda) - (A + i\lambda)]A = \frac{1}{2}i\lambda[(A + i\lambda)^{-1} - (A - i\lambda)^{-1}]A = B_\lambda A. \end{aligned}$$

3. Autre calcul :

$$\begin{aligned} \mathbb{I} - B_\lambda &= \frac{1}{2}(i\lambda)(A + i\lambda)^{-1}(A - i\lambda)^{-1}\left[\frac{2}{i\lambda}(A + i\lambda)(A - i\lambda) - 2i\lambda\right] = (A + i\lambda)^{-1}(A - i\lambda)^{-1}A^2 \\ &= \frac{1}{2}[(A + i\lambda)^{-1} + (A - i\lambda)^{-1}]A. \end{aligned}$$

Nous avons vu que $\|(A \pm i\lambda)^{-1}\| \leq 1/\lambda$ (seul point qui utilise le caractère auto-adjoint dans cette preuve), on a donc, pour $\phi \in D(A)$,

$$\|(\mathbb{I} - B_\lambda)\phi\| = \frac{1}{2} \|[(A + i\lambda)^{-1} + (A - i\lambda)^{-1}]A\phi\| \leq \frac{1}{\lambda} \|A\phi\|,$$

qui tend vers 0 quand $\lambda \rightarrow \infty$. Ainsi $\lim B_\lambda \phi = \phi$. Comme B_λ est un opérateur borné et $D(A)$ est dense dans \mathcal{H} , ceci peut s'étendre à tout $\phi \in \mathcal{H}$. Appliquons ceci à $\phi = A\psi$ pour un $\psi \in D(A)$. Alors $\lim B_\lambda A\psi = \lim A_\lambda \psi = A\psi$. ■

Comme A_λ est borné, on peut définir l'exponentielle e^{iA_λ} par une série.

Lemme 5 Si A est auto-adjoint, alors e^{iA} est une isométrie, i.e. $\|e^{iA}\psi\| = \|\psi\|$.

Lemme 6 Si A est borné, alors

$$\frac{\partial}{\partial s} e^{isA} = iAe^{isA} = e^{isA}iA.$$

Exercice 4 Montrer ces deux lemmes.

Lemme 7 La famille $\{e^{iA_\lambda}, \lambda > 0\}$ est de Cauchy pour la norme d'opérateurs dans $D(A)$.

Preuve :

On écrit l'opérateur différence sous la forme intégrale :

$$e^{iA_{\lambda'}} - e^{iA_\lambda} = \int_0^1 \frac{\partial}{\partial s} [e^{isA_{\lambda'}} e^{i(1-s)A_\lambda}] ds.$$

Comme A_λ est symétrique et borné, il est auto-adjoint. Par ailleurs A_λ et $A_{\lambda'}$ commutent. On peut alors majorer

$$\begin{aligned} \|(e^{iA_{\lambda'}} - e^{iA_\lambda})\psi\| &= \left\| \int_0^1 \frac{\partial}{\partial s} [e^{isA_{\lambda'}} e^{i(1-s)A_\lambda}] \psi ds \right\| = \left\| \int_0^1 e^{isA_{\lambda'}} e^{i(1-s)A_\lambda} i(A_{\lambda'} - A_\lambda) \psi ds \right\| \\ &\leq \int_0^1 \|e^{isA_{\lambda'}} e^{i(1-s)A_\lambda} (A_{\lambda'} - A_\lambda) \psi\| ds \\ &= \int_0^1 \|(A_{\lambda'} - A_\lambda) \psi\| ds = \|(A_{\lambda'} - A_\lambda) \psi\|. \end{aligned}$$

On a donc $\|(e^{iA_{\lambda'}} - e^{iA_\lambda})\psi\| \rightarrow 0$. ■

La suite $\{e^{iA_\lambda}, \lambda > 0\}$ converge donc vers une limite dans \mathcal{H} quand $\lambda \rightarrow \infty$. On définit alors, pour $\psi \in D(A)$,

$$e^{iA}\psi := \lim_{\lambda \rightarrow \infty} e^{iA_\lambda}\psi.$$

À la limite, l'isométrie donne

$$\|e^{iA}\psi\| \leq \|\psi\|.$$

Ceci est vrai pour $\psi \in D(A)$, mais on peut à nouveau étendre la définition et l'estimation à $\psi \in \mathcal{H}$ (laissé en exercice). Nous avons donc bien défini l'opérateur e^{iA} sur \mathcal{H} , ce qui prouve la proposition 1. ■

Définition 6 Un opérateur U est dit *unitaire* si $UU^* = U^*U = \mathbb{I}$.

Les opérateurs unitaires sont des isométries car

$$\|U\psi\|^2 = \langle U\psi, U\psi \rangle = \langle \psi, U^*U\psi \rangle = \langle \psi, \psi \rangle = \|\psi\|^2.$$

Ce sont donc aussi des opérateurs bornés, de norme 1, et bien sûr un opérateur unitaire U est inversible, d'inverse U^* .

Lemme 8 Si A est auto-adjoint, alors e^{iA} est unitaire.

Preuve :

C'est facile à démontrer lorsque A est borné, et on étend le résultat à A non borné en utilisant à nouveau la famille A_λ . Comme $\langle e^{iA}\psi, e^{iA}\phi \rangle = \langle \psi, \phi \rangle$, $(e^{iA})^* e^{iA} = \mathbb{I}$, et comme $(e^{iA})^* = e^{-iA}$, on a de même $e^{iA}(e^{iA})^* = \mathbb{I}$ et e^{iA} est unitaire. ■

2.5 Existence de la dynamique

Définition 7 On dit que la *dynamique existe* si le problème de Cauchy admet une unique solution qui préserve la probabilité.

Théorème 4 La *dynamique existe* si et seulement si H est auto-adjoint.

Preuve :

Nous ne prouverons que l'implication : H auto-adjoint \Rightarrow la dynamique existe. L'implication inverse est démontrée dans [RS72a].

Si H est auto-adjoint alors l'opérateur d'évolution associé à notre problème de Cauchy, $U(t) := e^{-iHt/\hbar}$, existe et est unitaire pour tout $t \in \mathbb{R}$. On pose $\psi(t) = U(t)\psi_0$. Comme $U(t)$ est unitaire, $\|\psi(t)\| = \|\psi_0\|$ et la probabilité est conservée par le flot de l'équation.

On définit comme ci-dessus une famille H_λ d'opérateurs bornés, pour lesquels on sait que

$$\frac{\partial}{\partial t} e^{-itH_\lambda/\hbar} \psi_0 = -\frac{i}{\hbar} H_\lambda e^{-itH_\lambda/\hbar} \psi_0.$$

En intervertissant limite et différentiation (dont la justification est laissée au lecteur), on trouve que pour $\phi \in D(H)$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \phi, e^{-itH/\hbar} \psi_0 \rangle = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \langle \phi, H_\lambda e^{-itH_\lambda/\hbar} \psi_0 \rangle = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \langle H_\lambda \phi, e^{-itH_\lambda/\hbar} \psi_0 \rangle = \langle H\phi, e^{-itH/\hbar} \psi_0 \rangle.$$

Si $\psi_0 \in D(H)$, on peut montrer que $e^{-itH_\lambda/\hbar} \psi_0 \in D(H)$ et alors

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{-itH/\hbar} \psi_0 = H e^{-itH/\hbar} \psi_0,$$

ou encore

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = H\psi(t).$$

Comme $U(0) = \mathbb{I}$, $\psi(0) = \psi_0$, la fonction ψ est donc solution du problème de Cauchy.

Il reste à vérifier son unicité. Si on a deux solutions, leur différence $\delta\psi$ est aussi solution mais pour la donnée initiale nulle. La symétrie de H implique alors que $\|\delta\psi(t)\| = \|\delta\psi(0)\| = 0$. La solution est donc unique et la dynamique existe. ■

On appelle la famille d'opérateurs $U(t)$ le **propagateur** ou **groupe d'évolution**. Ce groupe est unitaire.

Exercice 5 Montrer que cette famille forme effectivement un groupe.

Pour appliquer tout ceci à Schrödinger, il suffit de vérifier le caractère auto-adjoint de H . Ceci sera traité bien plus tard pour un potentiel quelconque. Limitons nous dans la suite au propagateur libre.

2.6 Le propagateur libre

En l'absence de potentiel, on étudie le **propagateur libre** $U(t) = e^{iH_0 t/\hbar}$ où $H_0 := -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$. Ce cas s'étudie grâce à l'analyse de Fourier.

Soit plus généralement la gaussienne $g(k) = e^{-\alpha|k|^2/2}$ avec $\Re(\alpha) \geq 0$. Pour l'opérateur différentiel $p := -i\hbar\nabla$, on calcule (la transformée de Fourier d'une gaussienne est une gaussienne)

$$(e^{a\hbar^2\Delta/2}\psi)(x) = g(p)\psi(x) = (2\pi a\hbar)^{-d/2} \int_{\mathbb{R}^d} e^{-|x-y|^2/2a\hbar^2} \psi(y) dy.$$

On prend $a = it/m\hbar$, pour obtenir

$$(e^{-iH_0 t/\hbar}\psi)(x) = \left(\frac{2\pi i\hbar t}{m}\right)^{-d/2} \int_{\mathbb{R}^d} e^{im|x-y|^2/2\hbar t} \psi(y) dy.$$

On a en particulier décroissance ponctuelle de la solution :

$$\left|e^{-iH_0 t/\hbar}\psi(x)\right| \leq \left(\frac{2\pi\hbar t}{m}\right)^{-d/2} \int_{\mathbb{R}^d} |\psi(y)| dy.$$

On peut aussi réécrire ceci sous la forme

$$e^{-iH_0 t/\hbar}\psi(x) = \left(\frac{2\pi i\hbar t}{m}\right)^{-d/2} e^{im|x|^2/2\hbar t} \int_{\mathbb{R}^d} e^{-imx\cdot y/\hbar t} \left(e^{im|y|^2/2\hbar t}\psi(y)\right) dy.$$

Si on note $\psi_t(y) := e^{im|y|^2/2\hbar t}\psi(y)$, alors ceci veut dire que

$$e^{-iH_0 t/\hbar}\psi(x) = \left(\frac{it}{m}\right)^{-d/2} e^{im|x|^2/2\hbar t} \widehat{\psi}_t(mx/t).$$

Si $\widehat{\psi}(k)$ est localisé près de $k_0 \in \mathbb{R}^d$, c'est aussi le cas de $\widehat{\psi}_t(k)$ pour t , et ainsi le membre de droite est localisé près du point $x_0 = v_0 t$ avec $v_0 = k_0/m$. Ce comportement est celui de la trajectoire classique d'une particule de moment k_0 . On ne peut pas faire mieux à cause du principe d'incertitude, cf. infra.

3 Que peut-on mesurer ?

On appelle **observables** les quantités physiques qui peuvent être mesurées expérimentalement. La fonction d'onde sur laquelle nous avons tout basé jusqu'à maintenant n'est pas un observable.

3.1 Valeurs moyennes et opérateur de moment

C'est la distribution de probabilité à l'instant t , $|\psi(\cdot, t)|^2$ qui permet de définir des valeurs moyennes. Par exemple, la position moyenne de la particule est donnée par $\int_{\mathbb{R}^3} x |\psi(x, t)|^2 dx$.

De manière générale, on note la **moyenne** de l'opérateur A dans l'état ψ par

$$\langle A \rangle_\psi = \langle \psi, A\psi \rangle.$$

Intéressons nous par exemple à la valeur moyenne de la jème coordonnée x_j dans l'état ψ . Comme ψ est solution de l'équation de Schrödinger, on peut calculer l'évolution de cette quantité

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle x_j \rangle_\psi &= \frac{d}{dt} \langle \psi, x_j \psi \rangle = \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial t}, x_j \psi \right\rangle + \left\langle \psi, x_j \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{i\hbar} H\psi, x_j \psi \right\rangle + \left\langle \psi, x_j \frac{1}{i\hbar} H\psi \right\rangle \\ &= \left\langle \psi, \frac{i}{\hbar} H x_j \psi \right\rangle - \left\langle \psi, x_j \frac{i}{\hbar} H\psi \right\rangle = \left\langle \psi, \frac{i}{\hbar} [H, x_j] \psi \right\rangle, \end{aligned}$$

où $[A, B] = AB - BA$ est le commutateur de deux opérateurs.

Utilisons maintenant la forme particulière de l'opérateur de Schrödinger. Comme $\Delta(x\psi) = x\Delta\psi + 2\nabla\psi$, et que V commute avec l'opérateur de position, on a

$$\frac{i}{\hbar}[H, x_j] = -\frac{i\hbar}{2m}[x_j\Delta + 2\nabla_j - x_j\Delta] = -\frac{i\hbar}{m}\nabla_j.$$

Nous avons déjà noté $p_j = -i\hbar\nabla_j$, ce qui permet d'écrire

$$m\frac{d}{dt}\langle x_j \rangle_\psi = \langle \psi, -i\hbar\nabla_j\psi \rangle = \langle p_j \rangle_\psi.$$

Nous retrouvons la définition classique du moment.

L'opérateur p_j est auto-adjoint de domaine

$$D(p_j) = \{\psi \in L^2(\mathbb{R}^3) / \nabla_j\psi \in L^2(\mathbb{R}^3)\}.$$

En utilisant la transformée de Fourier, on peut calculer la valeur moyenne de l'opérateur de moment

$$\langle \psi, p_j\psi \rangle = \langle \hat{\psi}, \widehat{p_j\psi} \rangle = \langle \hat{\psi}, k_j\hat{\psi} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} k_j |\hat{\psi}(k)|^2 dk.$$

Ainsi $|\hat{\psi}(k)|^2$ est la distribution de probabilité pour le moment de la particule.

3.2 Observables

Définition 8 *Un observable est un opérateur auto-adjoint sur l'espace d'état $L^2(\mathbb{R}^3)$.*

Nous en connaissons déjà : les opérateurs de position, les opérateurs de moment et l'opérateur hamiltonien H . Un autre exemple qui a une équivalent classique évident est les opérateurs de moment angulaire $L_j = (x \times p)_j$.

Comme nous l'avons fait pour la position, on a en général

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle_\psi = \langle \psi, \frac{i}{\hbar}[H, A]\psi \rangle = \frac{i}{\hbar}\langle [H, A] \rangle_\psi.$$

On peut calculer facilement que $[\Delta, p] = 0$ et $[V, p] = i\hbar\nabla V$, ce qui donne

$$\frac{d}{dt}\langle p_j \rangle_\psi = \langle -\nabla_j V \rangle_\psi.$$

Ceci est l'équivalent de l'équation de Newton en mécanique classique. Avec l'équation d'évolution de la moyenne de la position, nous avons un équivalent quantique des équations de la mécanique hamiltonienne classique :

$$m\frac{d}{dt}\langle x_j \rangle_\psi = \langle p_j \rangle_\psi \text{ et } \frac{d}{dt}\langle p_j \rangle_\psi = \langle -\nabla_j V \rangle_\psi.$$

Enfin, comme H commute avec lui-même

$$\frac{d}{dt}\langle H \rangle_\psi = 0,$$

que l'on peut considérer comme une équation de conservation de l'énergie.

3.3 Principe d'incertitude d'Heisenberg

On définit les dispersions de x_j et de p_j dans l'état ψ par

$$(\Delta x_j)^2 := \langle (x_j - \langle x_j \rangle_\psi)^2 \rangle_\psi \text{ et } (\Delta p_j)^2 := \langle (p_j - \langle p_j \rangle_\psi)^2 \rangle_\psi$$

Théorème 5 (Principe d'incertitude d'Heisenberg) *Pour tout état $\psi \in D(x_j) \cap D(p_j)$,*

$$\Delta x_j \Delta p_j \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Preuve :

On montre facilement que $\frac{i}{\hbar}[p_j, x_k] = \delta_{jk}$, où δ_{jk} est le symbole de Kronecker. Ceci s'écrit sous manière matricielle $\frac{i}{\hbar}[p, x] = \mathbf{I}$. On peut sans perte de généralité supposer que $\langle x \rangle_\psi = \langle p \rangle_\psi = 0$. Par ailleurs, pour deux opérateurs auto-adjoints, $\langle i[A, B] \rangle_\psi = -2\mathcal{J}\langle A\psi, B\psi \rangle^4$. On a donc pour un état normalisé

$$1 = \langle \psi, \psi \rangle = \langle \psi, \frac{i}{\hbar}[p_j, x_j]\psi \rangle = -\frac{2}{\hbar}\mathcal{J}\langle p_j\psi, x_j\psi \rangle \leq \frac{2}{\hbar}|\langle p_j\psi, x_j\psi \rangle| \leq \frac{2}{\hbar}\|p_j\psi\|\|x_j\psi\| = \frac{2}{\hbar}(\Delta p_j)(\Delta x_j). \quad \blacksquare$$

3.4 Un raffinement du principe d'incertitude

Théorème 6 *Sur $L^2(\mathbb{R}^3)$,*

$$-\Delta \geq \frac{1}{4|x|^2}.$$

Ceci veut dire que pour tout ψ dans un sous-espace dense de $D(-\Delta)$ ($\mathcal{C}_0^\infty(\mathbb{R}^3)$ en particulier), $\langle \psi, (-\Delta - \frac{1}{4|x|^2})\psi \rangle \geq 0$. Ce résultat est lié au précédent étant basé sur le commutateur des opérateurs de position avec les opérateurs de moments.

Preuve :

La preuve est un peu astucieuse. Calculons plus généralement dans \mathbb{R}^d . On remarque que

$$p_j|x|^{-1} = |x|^{-1}p_j + [p_j, |x|^{-1}] = |x|^{-1}p_j + i\hbar\frac{x_j}{|x|^3}.$$

On en déduit tout d'abord que⁵,

$$\sum_{j=1}^d i[|x|^{-1}p_j|x|^{-1}, x_j] = \hbar d|x|^{-2}.$$

ce qui moyenné par rapport à ψ donne

$$-2 \sum_{j=1}^d \mathcal{J}\langle |x|^{-1}p_j|x|^{-1}\psi, x_j\psi \rangle = \hbar d\||x|^{-1}\psi\|^2.$$

D'autre part, on a

$$-2 \sum_{j=1}^d \mathcal{J}\langle |x|^{-1}p_j|x|^{-1}\psi, x_j\psi \rangle = -2 \sum_{j=1}^d \mathcal{J}\langle |x|^{-2}p_j\psi, x_j\psi \rangle - 2 \sum_{j=1}^d \mathcal{J}\langle i\hbar\frac{x_j}{|x|^4}\psi, x_j\psi \rangle = \hbar d\||x|^{-1}\psi\|^2,$$

4. $\langle i[A, B] \rangle_\psi = i\langle \psi, (AB - BA)\psi \rangle = i\langle A\psi, B\psi \rangle - i\langle B\psi, A\psi \rangle = i(\langle A\psi, B\psi \rangle - \overline{\langle A\psi, B\psi \rangle}) = -2\mathcal{J}\langle A\psi, B\psi \rangle$.

5. $[|x|^{-1}p_j|x|^{-1}, x_j] = [|x|^{-2}p_j, x_j] + \underbrace{[i\hbar|x|^{-3}x_j, x_j]}_{=0} = |x|^{-2}p_jx_j = x_j|x|^{-2}p_j = |x|^{-2}[p_j, x_j] = i\hbar|x|^{-2}$.

et

$$-2\mathcal{J} \sum_{j=1}^d \langle p_j \psi, \frac{x_j}{|x|^2} \psi \rangle = \hbar(d-2) \|\lvert x \rvert^{-1} \psi\|^2.$$

L'inégalité de Cauchy–Schwarz implique que

$$\left| \sum_{j=1}^d \langle p_j \psi, \frac{x_j}{|x|^2} \psi \rangle \right| \leq \langle \psi, |p|^2 \psi \rangle^{1/2} \|\lvert x \rvert^{-1} \psi\|,$$

et donc en réunissant avec l'égalité précédente

$$\hbar|d-2| \|\lvert x \rvert^{-1} \psi\|^2 \leq 2 \langle \psi, |p|^2 \psi \rangle^{1/2} \|\lvert x \rvert^{-1} \psi\|.$$

On élève ceci au carré et on utilise que $\|\lvert x \rvert^{-1} \psi\|^2 = \langle \psi, |x|^{-2} \psi \rangle$ et $\langle \psi, |p|^2 \psi \rangle = \hbar^2 \langle \psi, -\Delta \psi \rangle$ pour obtenir (pour $d \geq 3$)

$$\langle \psi, -\Delta \psi \rangle \geq \frac{|d-2|^2}{4} \langle \psi, |x|^{-2} \psi \rangle.$$

Ceci donne le résultat pour $d = 3$. ■

3.5 L'atome d'hydrogène est stable

La mécanique classique prédit l'instabilité de l'atome d'hydrogène : lorsque l'électron gravite autour du noyau, il perd de l'énergie par radiation et donc s'effondre sur le noyau. Le fait de pouvoir minorer l'hamiltonien (et donc l'énergie) dans le cadre quantique découle du principe d'incertitude et permet de montrer au contraire que l'atome d'hydrogène est stable !

L'opérateur de Schrödinger associé à l'atome d'hydrogène (dans l'approximation de Born–Oppenheimer, nous y reviendrons) est

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{|x|},$$

où m et $-e$ sont la masse et la charge de l'électron. Le principe d'incertitude assure que

$$H \geq -\frac{\hbar^2}{8m|x|^2} - \frac{e^2}{|x|}.$$

Ce minorant est minimal pour $|x|^{-1} = 4me^2/\hbar^2$ et vaut en ce point $-2me^4/\hbar^2$ donc

$$H \geq -\frac{2me^4}{\hbar^2}.$$

4 Théorie spectrale

Nous voulons étudier les solutions du problème de Cauchy et les classer selon leur comportement dans l'espace–temps. Principalement, certaines solutions restent localisées pour tout temps et d'autres non.

4.1 Spectre d'un opérateur

Définition 9 Le *spectre* d'un opérateur A sur un Hilbert \mathcal{H} est le sous-ensemble de \mathbb{C} défini par

$$\sigma(A) := \{\lambda \in \mathbb{C} / A - \lambda \text{ n'est pas inversible}\}.$$

Le complémentaire est appelé la *l'ensemble résolvant* : $\rho(A) = \mathbb{C} \setminus \sigma(A)$. Pour $\lambda \in \rho(A)$, on peut définir la *résolvante* de A par $(A - \lambda)^{-1}$

Ici et plus loin, on note $A - \lambda \mathbb{I}$ par $A - \lambda$. On rappelle qu'être inversible, c'est avoir un inverse borné.

Il y a plusieurs raisons pour lesquelles $A - \lambda$ peut ne pas être inversible.

1. $(A - \lambda)\psi = 0$ admet une solution non nulle. Alors λ est une **valeur propre** et ψ un **vecteur propre**.
2. $(A - \lambda)\psi = 0$ admet "presque" une solution non nulle au sens où il existe une **suite de Weyl**, $\{\psi_n\} \subset \mathcal{H}$ telle que
 - (a) $\|\psi_n\| = 1$ pour tout n ;
 - (b) $\lim_{n \rightarrow \infty} \|(A - \lambda)\psi_n\| = 0$;
 - (c) $\psi_n \rightarrow 0$ (au sens où $\langle \psi_n, \phi \rangle \rightarrow 0$ pour tout $\phi \in \mathcal{H}$).

On appelle **multiplicité** d'une valeur propre λ , la dimension du noyau

$$\text{Ker}(A - \lambda) := \{\psi \in \mathcal{H} / (A - \lambda)\psi = 0\}.$$

Exercice 6 Si A est auto-adjoint, montrer que les vecteurs propres associés à des valeurs propres différentes sont orthogonaux.

Définition 10 Le *spectre discret* de A est l'ensemble

$$\sigma_d(A) := \{\lambda \in \mathbb{C} / \lambda \text{ est une valeur propre isolée de } A \text{ de multiplicité finie}\}.$$

Le reste du spectre est le *spectre essentiel* : $\sigma_{\text{ess}}(A) := \sigma(A) \setminus \sigma_d(A)$.

Par isolé, on entend qu'il existe un voisinage ouvert \mathcal{O} de λ dans \mathbb{C} tel que $\sigma(A) \cap \mathcal{O} = \{\lambda\}$.
Il est assez difficile de caractériser le spectre essentiel.

Définition 11 Le *spectre de Weyl* de A est l'ensemble

$$\sigma_W(A) := \{\lambda \in \mathbb{C} / \text{il existe une suite de Weyl pour } A \text{ et } \lambda\}.$$

Théorème 7 (Weyl) Si A est auto-adjoint, alors $\sigma_{\text{ess}}(A) = \sigma_W(A)$, et ainsi $\sigma(A) = \sigma_d(A) \sqcup \sigma_W(A)$.

Preuve :

Supposons que $\lambda \in \sigma_{\text{ess}}(A)$. Alors $\inf_{\psi \in D(A), \|\psi\|=1} \|(A - \lambda)\psi\| = 0$ (sinon $A - \lambda$ serait inversible). Il existe donc une suite $\psi_n \in D(A)$ telle que $\|\psi_n\| = 1$ et $\lim_{n \rightarrow \infty} \|(A - \lambda)\psi_n\| = 0$. Par le théorème de Banach-Alaoglu, il existe une sous-suite de $\{\psi_n\}$ que nous noterons encore ψ_n et un $\psi_\infty \in \mathcal{H}$ tels que $\psi_n \rightharpoonup \psi_\infty$. Ce ψ_∞ vérifie donc, pour tout $\phi \in D(A)$,

$$\langle (A - \lambda)\phi, \psi_\infty \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \langle (A - \lambda)\phi, \psi_n \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \langle \phi, (A - \lambda)\psi_n \rangle = 0.$$

Comme $|\langle A\phi, \psi_\infty \rangle| = |\lambda \langle \phi, \psi_\infty \rangle| \leq |\lambda| \|\phi\| \|\psi_\infty\|$, on déduit que ψ_∞ est en fait un élément de $D(A)$ et donc $A\psi_\infty = \lambda\psi_\infty$.

Si $\psi_\infty = 0$ alors la suite $\{\psi_n\}$ est une suite de Weyl pour A et λ et $\lambda \in \sigma_W(A)$. Si $\psi_\infty \neq 0$ alors λ est une valeur propre de A .

Comme ce n'est pas un élément du spectre discret, il y a deux possibilités. (1) Soit λ est de multiplicité infinie auquel cas une base orthogonale infinie de $\text{Ker}(A - \lambda)$ fournit une suite de Weyl pour A et λ et $\lambda \in \sigma_W(A)$.

(2) Soit λ n'est pas isolé. On peut alors construire une suite de $\lambda_j \in \sigma(A) \setminus \{\lambda\}$ qui tend vers λ . Si il en existe une sous-suite uniquement constituée de valeurs propres, on peut à nouveau construire une suite de Weyl avec des vecteurs orthogonaux qui convergent faiblement vers 0 et donc une suite de Weyl (et $\lambda \in \sigma_W(A)$). Sinon, on peut construire une sous-suite de non-valeurs propres. Pour chacun de ces λ_j , on peut construire une suite de Weyl, et donc une suite de Weyl pour λ par un procédé diagonal. Donc à nouveau, $\lambda \in \sigma_W(A)$ et nous avons exploré toutes les éventualités. On a donc montré que $\sigma_{\text{ess}}(A) \subset \sigma_W(A)$. Il reste à montrer l'inclusion opposée.

Supposons maintenant que $\lambda \in \sigma_W(A)$. Pour commencer, on a bien $\lambda \in \sigma(A)$. En effet, sinon $A - \lambda$ serait inversible et on pourrait écrire

$$\|\psi_n\| = \|(A - \lambda)^{-1}(A - \lambda)\psi_n\| \leq \| (A - \lambda)^{-1} \| \| (A - \lambda)\psi_n \| \rightarrow 0,$$

ce qui est contradictoire avec la définition d'une suite de Weyl. Si $\lambda \in \sigma_d$, on peut construire une base finie de vecteurs de $\text{Ker}(A - \lambda)$. Soit ϕ_1 le premier vecteur de cette base, on peut écrire $\psi_n = c_{1n}\phi_1 + \tilde{\psi}_{1n}$ où $c_{1n} = \langle \phi_1, \psi_n \rangle$ et $\langle \phi_1, \tilde{\psi}_{1n} \rangle = 0$. Comme $\psi_n \rightarrow 0$, $c_{1n} \rightarrow 0$ et donc $\|\tilde{\psi}_{1n}\| \rightarrow 1$ et $(A - \lambda_n)\tilde{\psi}_{1n} \rightarrow 0$. On a donc une nouvelle suite "presque" de Weyl. On peut appliquer à nouveau le même raisonnement à chaque vecteur de la base et on finit avec un $\tilde{\psi}_n$ qui est orthogonal à tout l'espace propre et qui vérifie $\|\tilde{\psi}_n\| \rightarrow 1$, $\tilde{\psi}_n \rightarrow 0$ et $(A - \lambda)\tilde{\psi}_n \rightarrow 0$. On peut construire une suite $\lambda_n \rightarrow \lambda$ telle que on ait aussi $(A - \lambda_n)\tilde{\psi}_n \rightarrow 0$. Comme λ est isolée dans le spectre $(A - \zeta)^{-1}$ est uniformément borné sur $\text{Ker}(A - \lambda)^\perp$ pour ζ dans un voisinage de λ . Ainsi

$$\|\tilde{\psi}_n\| = \|(A - \lambda_n)^{-1}(A - \lambda_n)\tilde{\psi}_n\| \leq \text{Const} \|(A - \lambda_n)\tilde{\psi}_n\| \rightarrow 0,$$

ce qui conduit à une contradiction. Donc $\lambda \in \sigma_{\text{ess}}(A)$ et $\sigma_W(A) \subset \sigma_{\text{ess}}(A)$. ■

Théorème 8 Si A est auto-adjoint, alors le spectre est réel : $\sigma(A) \subset \mathbb{R}$.

Preuve :

Nous avons vu que pour un opérateur auto-adjoint, pour tout $z \in \mathbb{C} \setminus \mathbb{R}$, $A - z\mathbb{I}$ admet un inverse borné, d'où le résultat. ■

Proposition 2 Si A est auto-adjoint, alors tout point d'accumulation du spectre de A appartient au spectre essentiel de A .

Preuve :

Soit $\lambda_n \in \sigma(A)$ une suite d'éléments du spectre qui converge vers $\lambda \in \mathbb{R}$. D'après le critère de Weyl, il existe une suite d'éléments $\psi_n \in D(A)$ tels que $\|\psi_n\| = 1$ et $\|(A - \lambda_n)\psi_n\| \leq 1/n$ (procédé diagonal). Comme

$$\|(A - \lambda)\psi_n\| \leq \|(A - \lambda_n)\psi_n\| + |\lambda - \lambda_n| \rightarrow 0.$$

Donc $\lambda \in \sigma(A)$. Soit $\psi_n \rightarrow 0$ et on sait que $\lambda \in \sigma_{\text{ess}}(A)$, soit λ est une valeur propre, mais elle n'est pas isolée, et donc comme $\lambda \notin \sigma_d(A)$, c'est que $\lambda \in \sigma_{\text{ess}}(A)$. ■

4.2 Exemples

On peut montrer en particulier que

1. $\sigma(x_j) = \sigma_{\text{ess}}(x_j) = \mathbb{R}$;
2. $\sigma(p_j) = \sigma_{\text{ess}}(p_j) = \mathbb{R}$.

Soit $\lambda \in \mathbb{R}$. Raisonnons en 1D (sinon, il faut traiter l'intégrabilité dans les directions transverses). On construit une suite qui approche la masse de Dirac en $x = \lambda$. Cette suite est construite à partir d'une fonction positive $\phi \in L^2(\mathbb{R})$ dont le support est $[-1, 1]$ et de norme 1 :

$$\psi_n(x) := n^{1/2}\phi(n(x - \lambda)).$$

Quand $n \rightarrow \infty$, ces fonctions sont de plus en plus piquées autour de $x = \lambda$ mais de norme constante : $\|\psi_n\| = \|\phi\| = 1$. En revanche

$$\|(x - \lambda)\psi_n\|^2 = \int_{\mathbb{R}} |x - \lambda|^2 n |\phi(n(x - \lambda))|^2 dx = \frac{1}{n^2} \int_{\mathbb{R}} |y|^2 |\phi(y)|^2 dy \rightarrow 0.$$

Ces deux points permettent d'assurer que $\lambda \in \sigma(x)$ et donc $\sigma(x) = \mathbb{R}$.

Par ailleurs, pour tout $\psi \in L^2(\mathbb{R})$,

$$\left| \int_{\mathbb{R}} \bar{\psi}_n(x)\psi(x) dx \right| = \left| \int_{|x-\lambda| \leq 1/n} \bar{\psi}_n(x)\psi(x) dx \right| \leq \left(\int_{\mathbb{R}} |\psi_n(x)|^2 dx \right)^{1/2} \left(\int_{|x-\lambda| \leq 1/n} |\psi(x)|^2 dx \right)^{1/2} \rightarrow 0.$$

Ainsi $\lambda \in \sigma_{\text{ess}}(x)$ et $\sigma_{\text{ess}}(x) = \mathbb{R}$.

Pour p_j , le résultat est le même en utilisant la propriété de Fourier $\langle \phi, p_j \psi \rangle = \langle \hat{\phi}, k_j \hat{\psi} \rangle$ et en travaillant dans le domaine de Fourier.

Exercice 7 Montrer que

1. si V est un potentiel continu, le spectre dans $L^2(\mathbb{R}^d)$ de l'opérateur de multiplication par V est $\sigma(V) = \sigma_{\text{ess}}(V) = \text{Im}(V)$;
2. le spectre dans $L^2(\mathbb{R}^d)$ du laplacien est $\sigma(-\Delta) = \sigma_{\text{ess}}(-\Delta) = [0, +\infty[$.

Dans le cas d'un opérateur de Schrödinger, on peut renforcer le théorème de Weyl en montrant qu'il suffit de considérer des suites de Weyl dont le support se déplace vers l'infini.

Définition 12 Soit A un opérateur sur $L^2(\mathbb{R}^d)$. Une suite $\{\psi_n\} \subset L^2(\mathbb{R}^d)$ est une **suite dispersive** (spea-
ding sequence en anglais) pour A et λ si

1. $\|\psi_n\| = 1$,
2. pour tout ensemble borné $B \subset \mathbb{R}^d$, $\text{supp}(\psi_n) \cap B = \emptyset$ pour n suffisamment grand,
3. $\lim_{n \rightarrow \infty} \|(A - \lambda)\psi_n\| = 0$.

Une suite dispersive est bien entendu une suite de Weyl.

Théorème 9 Si $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V$ est un opérateur de Schrödinger, avec un potentiel réel, continu et minoré, alors $\sigma_{\text{ess}}(H) = \{\lambda \in \mathbb{C} / \text{il existe une suite dispersive pour } H \text{ et } \lambda\}$.

Preuve dans [HS96].

4.3 Caractérisation variationnelle des valeurs propres

On considère ici un opérateur A auto-adjoint. L'analyse variationnelle de la fonctionnelle d'énergie $E(\psi) = \langle \psi, A\psi \rangle$ permet de caractériser les valeurs propres de A .

Théorème 10 *Supposons que $\sigma(A) \subset [a, \infty[$. Alors $A \geq a$ (i.e. $\langle \psi, A\psi \rangle \geq a\|\psi\|^2$ pour tout $\psi \in D(A)$).*

Preuve :

Sans perte de généralité, on suppose que $a = 0$. On suppose dans un premier temps que A est borné. Si $b > \|A\|$ alors l'opérateur $(A + b)^{-1}$ est positif⁶. Pour tout $\lambda > 0$, l'opérateur $(A + \lambda)^{-1}$ est borné, auto-adjoint et différentiable (en fait analytique) en λ . On calcule

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} (A + \lambda)^{-1} = -(A + \lambda)^{-2} < 0.$$

Donc pour tout $c \in]0, b[$,

$$(A + c)^{-1} = (A + b)^{-1} + \int_c^b (A + \lambda)^{-2} d\lambda > (A + b)^{-1} > 0.$$

Comme tout $\psi \in D(A)$, il existe $\phi \in \mathcal{H}$ tel que $\psi = (A + c)^{-1}\phi$, et donc

$$\langle \psi, (A + c)\psi \rangle = \langle \phi, (A + c)^{-1}\phi \rangle > 0 \implies \langle \psi, A\psi \rangle \geq 0 \text{ à la limite } c \rightarrow 0,$$

ce qui est le résultat attendu.

Il nous reste à traiter le cas des opérateurs A non bornés. Pour $c > 0$, comme $-c \notin \sigma(A)$, $B := (A + c)^{-1}$ est un opérateur borné. Pour tout $\lambda > 0$,

$$(B + \lambda) = (A + c)^{-1} + \lambda = \lambda(A + c)^{-1}(A + c + \lambda^{-1})$$

est un opérateur inversible. Ainsi $\sigma(B) \subset [0, \infty[$ et on se retrouve dans le cas borné traité en premier et ainsi $B = (A + c)^{-1} \geq 0$ et de même que précédemment $(A + c) \geq 0$. A la limite $c \rightarrow 0$, on trouve à nouveau $A \geq 0$. ■

Théorème 11 $\inf \sigma(A) = \inf_{\psi \in D(A), \|\psi\|=1} E(\psi)$. De plus, il existe un minimiseur de E si et seulement si $\lambda := \inf \sigma(A)$ est une valeur propre de A .

Preuve :

On copie la preuve du théorème 2 pour $z \in \mathbb{R}$ tel que $z < \inf E$. On en déduit que $z \notin \sigma(A)$. On a donc nécessairement $\inf E \leq \inf \sigma(A)$. Soit $\lambda := \inf \sigma(A)$, d'après le théorème précédent, pour tout $\psi \in D(A)$, $\langle \psi, A\psi \rangle \geq \lambda\|\psi\|^2$. Donc $\inf E \geq \lambda := \inf \sigma(A)$ et $\inf E = \inf \sigma(A)$.

Si $\lambda = \inf \sigma(A)$ est une valeur propre de A et ψ_0 est une valeur propre normalisée associée, alors $E(\psi_0) = \langle \psi_0, A\psi_0 \rangle = \lambda = \inf E$, et ainsi ψ_0 est un minimiseur de E .

Inversement, si ψ_0 est un minimiseur de E , alors il existe un $\lambda \in \mathbb{R}$ tel que ψ_0 satisfait l'équation d'Euler-Lagrange $S'(\psi_0) = 2\lambda\psi_0$ (on reviendra sur ce point plus tard). Comme $E'(\psi) = 2A\psi$, alors ψ_0 est une fonction propre de A associée à λ , qui donc est une valeur propre. De plus, $E(\psi_0) = \langle \psi_0, A\psi_0 \rangle = \lambda\|\psi_0\|^2 = \lambda$. $\lambda = \inf S = \inf \sigma(A)$ est donc la plus petite valeur propre de A . ■

On appelle ceci le **principe variationnel de Ritz** : pour tout $\psi \in D(A)$, $\langle \psi, A\psi \rangle \geq \lambda = \inf \sigma(A)$ et l'égalité est vraie si et seulement si $A\psi = \lambda\psi$.

En particulier, si on trouve une **fonction test** ψ telle que $\|\psi\| = 1$ et $\langle \psi, A\psi \rangle < \inf \sigma_{\text{ess}}(A)$ alors A a au moins une valeur propre inférieure au spectre essentiel.

Pour l'opérateur de Schrödinger $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{|x|}$, on peut montrer que le spectre essentiel est $\sigma_{\text{ess}}(H) = [0, +\infty[$ et on trouve une fonction test ψ telle $E(\psi) = -me^4/2\hbar^2$.

Le principe variationnel peut être étendu à d'autres valeurs propres, via le principe min-max (que nous ne démontrerons pas).

6. $(A + b)^{-1} = b^{-1}(\mathbf{I} + b^{-1}A)^{-1} = b^{-1}\sum_{n=0}^{\infty}(-b^{-1}A)^n$.

Théorème 12 *L'opérateur A a au moins n valeurs propres (en comptant les multiplicités) inférieures à $\inf \sigma_{\text{ess}}(A)$ si et seulement si $\lambda_n < \inf \sigma_{\text{ess}}(A)$ où λ_n est donné par*

$$\lambda_n = \inf_{\{X \subset D(A) / \dim X = n\}} \max_{\{\psi \in X / \|\psi\| = 1\}} \langle \psi, A\psi \rangle.$$

Dans ce cas là, la n ème valeur propre dans l'ordre croissant est exactement λ_n .

4.4 Application aux opérateurs de Schrödinger

On veut savoir pour quels potentiels V l'opérateur de Schrödinger est auto-adjoint, ce qui permettra d'affirmer l'existence d'une dynamique. Par « auto-adjoint sur $L^2(\mathbb{R}^d)$ », nous entendrons ici qu'il existe un domaine $D(H)$, tel que $C_0^\infty(\mathbb{R}^3) \subset D(H) \subset L^2(\mathbb{R}^3)$, sur lequel H est auto-adjoint. La forme exacte de $D(H)$ dépend du potentiel V . Pour un potentiel bornée, c'est $D(H) = D(\Delta) = H^2(\mathbb{R}^d)$. Nous ne ferons aucune preuve du caractère auto-adjoint, point assez technique, pour lequel nous renvoyons le lecteur à [HS96].

Par ailleurs, nous voulons décrire son spectre, ce qui nous permettra ensuite d'obtenir des informations importantes sur la nature des solutions de l'équation de Schrödinger. Pour simplifier les écritures, nous n'écrivons pas les constantes physiques.

4.4.1 Potentiels de confinement

Théorème 13 *Soit V une fonction continue sur \mathbb{R}^d telle que $V(x) \geq 0$ et $V(x) \rightarrow \infty$ quand $x \rightarrow \infty$. Alors*

1. $H = -\Delta + V$ est auto-adjoint sur $L^2(\mathbb{R}^d)$,
2. $\sigma(H)$ est composé de valeurs propres isolées $\{\lambda_n\}_{n=1}^\infty$ telles que $\lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_n = \infty$.

Preuve :

Raisonnons par l'absurde. Supposons que $\lambda \in \sigma_{\text{ess}}(H)$ et soit ψ_n la suite dispersive correspondante. Quand n tend vers l'infini, on a d'une part $\langle \psi_n, (H - \lambda)\psi_n \rangle \rightarrow 0$ et

$$\begin{aligned} \langle \psi_n, (H - \lambda)\psi_n \rangle &= \langle \psi_n, -\Delta\psi_n \rangle + \langle \psi_n, V\psi_n \rangle - \lambda = \int_{\mathbb{R}^d} |\nabla\psi_n|^2 dx + \int_{\mathbb{R}^d} V|\psi_n|^2 dx - \lambda \\ &\geq \inf_{y \in \text{supp}(\psi_n)} V(y) - \lambda \rightarrow \infty. \end{aligned}$$

Le spectre essentiel est donc vide (ou consiste en un seul point à l'infini). Il reste à montrer le comportement à l'infini. Soient $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ les n premières valeurs propres de l'opérateur H en comptant les multiplicités, et ψ_1, \dots, ψ_n les fonctions propres associées. On note $\mathcal{H}_n = \text{Vect}\{\psi_1, \dots, \psi_n\}$. Le principe du min-max assure que

$$\inf_{\{\psi \in \mathcal{H}_n \cap D(H) / \|\psi\| = 1\}} \langle \psi, H\psi \rangle = \inf\{\sigma(H) \setminus \{\lambda_1, \dots, \lambda_n\}\}.$$

Comme le membre de droite est strictement inférieur à $\inf \sigma_{\text{ess}}(H) = \infty$, cette quantité est la plus petite valeur propre de H supérieure ou égale à λ_n . C'est donc λ_{n+1} . Comme les valeurs propres ont une multiplicité finie, H a une infinité de valeurs propres. Comme elles ne peuvent s'accumuler en un point fini (qui serait alors dans le spectre essentiel), elles s'accumulent en l'infini. ■

4.4.2 Potentiels nuls à l'infini

Théorème 14 *Soit V une fonction continue sur \mathbb{R}^d à valeurs réelles et $V(x) \rightarrow 0$ quand $x \rightarrow \infty$. Alors*

1. $H = -\Delta + V$ est auto-adjoint sur $L^2(\mathbb{R}^d)$,
2. $\sigma_{\text{ess}}(H) = [0, +\infty[$ (H ne peut qu'avoir des valeurs propres négatives, qui s'accumulent éventuellement en 0).

Preuve :

Pour tout $\psi_n \in D(H)$, on a grâce à l'inégalité triangulaire

$$\|(H - \lambda)\psi_n\| - \|V\psi_n\| \leq \|(-\Delta - \lambda)\psi_n\| \leq \|(H - \lambda)\psi_n\| + \|V\psi_n\|.$$

Si $\{\psi_n\}$ est une suite dispersive, alors le terme $\|V\psi_n\|$ tend vers 0 quand n tend vers l'infini. Alors $\lambda \in \sigma_{\text{ess}}(H) \Leftrightarrow \lambda \in \sigma_{\text{ess}}(-\Delta) = [0, \infty[$. ■

4.4.3 Caractérisation du spectre essentiel

On peut également caractériser le spectre essentiel, à partir de solutions de l'équation aux valeurs propres, mais cette fois-ci les solutions ne sont pas dans $L^2(\mathbb{R}^d)$.

Théorème 15 (Schnol–Simon) *Soit H un opérateur de Schrödinger de potentiel borné. Alors*

$$\sigma(H) = \overline{\{\lambda \in \mathbb{R} / (H - \lambda)\psi = 0 \text{ pour } \psi \text{ à croissance au plus polynomiale}\}}.$$

4.5 Spectre et évolution

Définition 13 *Un sous-espace $W \subset \mathcal{H}$ est invariant par l'opérateur A si pour tout $w \in W$, $Aw \in W$.*

Exercice 8 *Montrer que l'espace vectoriel engendré par les fonctions propres de A est invariant par A .*

Exercice 9 *Montrer que si A est symétrique et W est invariant par A alors*

$$W^\perp := \{\psi \in \mathcal{H} / \langle \psi, w \rangle = 0 \forall w \in W\}$$

est également invariant par A .

Si on choisit $W_A = \text{Vect}\{\text{toutes les fonctions propres de } A\}$, le théorème de Weyl implique alors que $A|_{W_A^\perp}$ a un spectre purement essentiel.

Pour l'opérateur de Schrödinger H , supposons que ψ_0 est une des fonctions propres de H . Alors $H\psi_0 = \lambda\psi_0$ et $e^{-iHt/\hbar}\psi_0 = e^{-i\lambda t/\hbar}\psi_0$ et donc

$$\int_{|x| \geq R} |\psi(t)|^2 dx = \int_{|x| \geq R} |\psi_0|^2 dx \longrightarrow 0 \text{ quand } R \rightarrow \infty.$$

Pour tout $\varepsilon > 0$, il existe donc un R tel que

$$\inf_{t \in \mathbb{R}} \int_{|x| \leq R} |\psi(t)|^2 dx \geq 1 - \varepsilon.$$

Exercice 10 *Montrer que si $\psi_0 \in W_H$ alors*

$$\inf_{t \in \mathbb{R}} \int_{|x| \leq R} |\psi(t)|^2 dx \geq 1 - \varepsilon.$$

Un tel ψ est appelé un **état lié** car il reste essentiellement localisé en espace pour tout temps.

Supposons maintenant que $\psi_0 \in W_H^\perp$, alors pour tout R , $\int_{|x| \leq R} |\psi(t)|^2 dx$ tend ergodiquement vers 0 quand $t \rightarrow \infty$, c'est-à-dire que

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \int_{|x| \leq R} |\psi(t)|^2 dx dt = 0.$$

Ce résultat est le théorème de Ruelle dont on pourra trouver la preuve dans [HS96]. Un tel état est appelé un **état libre**, qui finit par quitter essentiellement toute boule.

Ainsi la décomposition du spectre correspond à la classification des comportement des solutions de l'équation de Schrödinger.

4.6 Exemples de potentiels

Pour mieux appréhender les propriétés de l'équation de Schrödinger, nous allons nous concentrer sur 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.

4.6.1 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 $\pm\infty$.

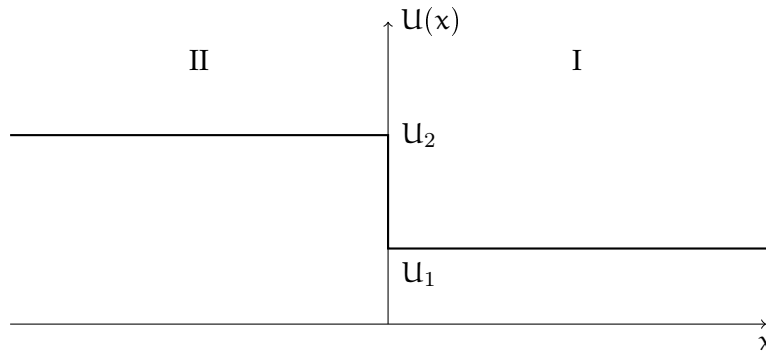
En mécanique classique, le problème n'admet de solution (valeur de la vitesse et donc mouvement possible) que si l'énergie est supérieure au potentiel dans au moins un intervalle de \mathbb{R} . La particule reste alors dans ces intervalles de faible potentiel, sans pouvoir sauter de barrière.

4.6.2 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

$$\psi_\varepsilon(x) = \begin{cases} e^{-ik_1x} - e^{i(k_1x+2\phi)} & \text{si } x > 0, \\ \frac{2A_2}{iA_1} e^{i\phi} e^{ik_2x} & \text{si } x < 0. \end{cases}$$

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 $x = -\hbar(d\varepsilon/dk_1)t/2m = -v_1t$ 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

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

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

4.6.3 Barrière de potentiel infiniment élevée

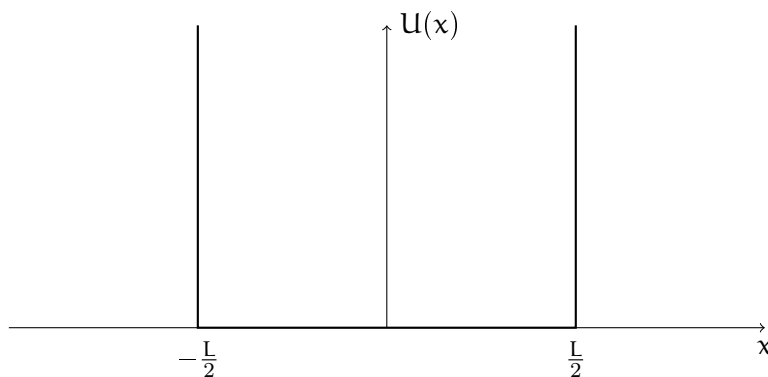
Le cas de la barrière de potentiel infiniment élevée correspond à la limite $U_2 \rightarrow +\infty$ dans le problème précédent. On est alors toujours dans le premier cas, $\kappa_2 \rightarrow \infty$ et $A_2/A_1 \rightarrow 0$. L'onde s'annule donc dans le domaine II.

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

4.6.4 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

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

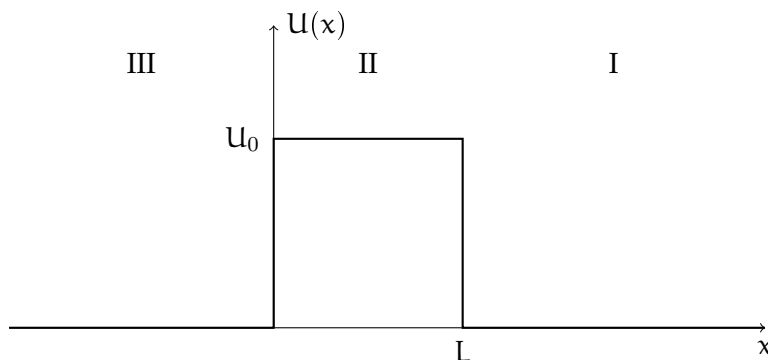
Dans le cas classique, il n'y aurait pas ces quantifications de l'énergie, toute énergie positive donne lieu à des solutions. On observe aussi une parité ou imparité des solutions qui sera une propriété générale de fonctions propres pour des potentiels plus généraux, à partir du moment où le potentiel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

4.6.5 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 12 Calculer le coefficient de transmission dans les deux cas $0 < \varepsilon < U_0$ et $\varepsilon > U_0$.

On obtient pour le coefficient de transmission

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

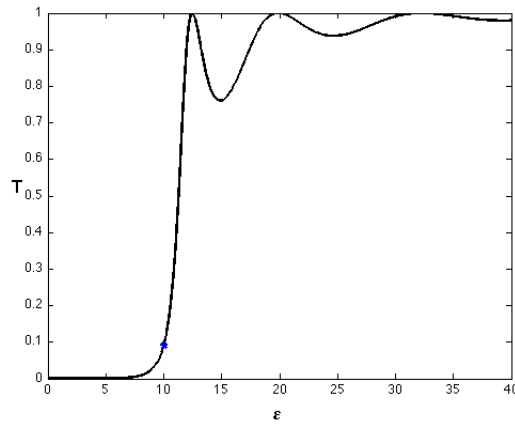


FIGURE 2 – Transmission à travers une barrière de potentiel

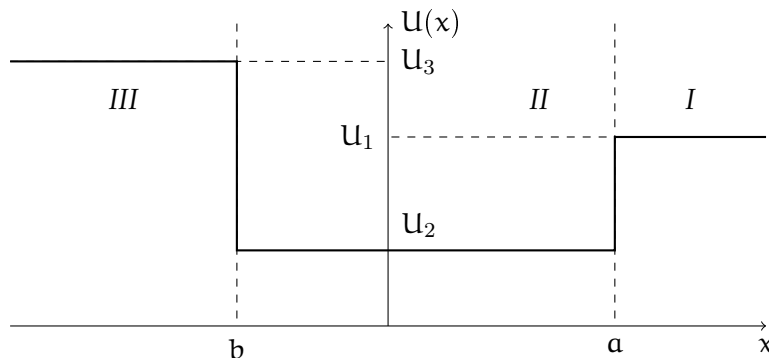
Dans le cas classique, une particule d'énergie $\varepsilon < U_0$ rebondirait intégralement sur la barrière de potentiel. Dans le cas quantique, il y a une possibilité de sauter cette barrière de potentiel puisque T est non nul, et croît de 0 à $1/(1 + U_0 L^2/4)$ quand ε croît de 0 à U_0 . Cette transmission 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 13 Considérer le puits de potentiel 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 $U_1 = U_3$.

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

5.1 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

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

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 $\psi_0(x)$ la donnée initiale de $\Psi(x; t)$ alors

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

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.

5.2 Le spin

5.2.1 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 les 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 $A_{n,\theta}$ sa valeur après rotation par $R_{n,\theta}$. Si cette grandeur physique est un champ scalaire S , on a

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

Si la grandeur physique est un champ de vecteurs V , on a

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

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

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

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

5.2.2 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

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

ou de manière équivalente

$$\begin{aligned} \Psi : \mathbb{R} \times \mathbb{R}^3 &\rightarrow \mathbb{C}^{2j+1} \\ (t; x) &\mapsto \begin{pmatrix} \Psi(t; x; +j) \\ \Psi(t; x; +j - 1) \\ \vdots \\ \Psi(t; x; -j + 1) \\ \Psi(t; x; -j) \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

5.2.3 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

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

Alors la loi de transformation s'écrit

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

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.

5.3 Quand utiliser une variable de spin ?

5.3.1 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 [Mes95].

5.3.2 Systèmes à plusieurs particules

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

$$\Psi(t; x_1, \sigma_1; \dots; x_N, \sigma_N)$$

où x_i est la variable d'espace associée à la i ème particule et σ_i est sa variable de spin.

La quantité $|\Psi(t; x_1, \sigma_1; \dots; x_N, \sigma_N)|^2$ est la densité de probabilité de trouver simultanément à l'instant t les particules 1 à N dans les positions x_1, \dots, x_N et dans les états de spin $\sigma_1, \dots, \sigma_N$. La fonction d'onde est normalisée par

$$\sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\Psi(t; x_1, \sigma_1; \dots; x_N, \sigma_N)|^2 dx_1 \dots dx_N = 1.$$

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

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

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 $\Psi(\mathbf{t}; \mathbf{x}, \sigma; \mathbf{x}, \sigma) = 0$: 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.

6 Application à la chimie quantique

6.1 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.

6.2 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

$$\Psi(t; \bar{x}_1, \bar{\sigma}_1; \dots; \bar{x}_M, \bar{\sigma}_M; x_1, \sigma_1; \dots; x_N, \sigma_N)$$

doit vérifier deux propriétés

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

$$\|\Psi(t; \cdot)\|_{L^2}^2 = \int_{\mathbb{R}^{3M}} d\bar{x}_1 \dots d\bar{x}_M \sum_{\bar{\sigma}_1, \dots, \bar{\sigma}_M} \int_{\mathbb{R}^{3N}} dx_1 \dots dx_N \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_M} |\Psi(t; \bar{x}_1, \bar{\sigma}_1; \dots; \bar{x}_M, \bar{\sigma}_M; x_1, \sigma_1; \dots; x_N, \sigma_N)|^2 = 1.$$

(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 :

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

L'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) au cours de l'évolution temporelle.

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.

6.3 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 noyau (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 des 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

$$H = -\frac{1}{2m_G} \Delta_{x_G} + H_I,$$

où 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.

6.4 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 :

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

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.

6.5 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

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

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

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

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

$$\tau_{\psi_e, p}(x_1, \dots, x_p; x'_1, \dots, x'_p) = C_p^N \int_{\mathbb{R}^{3(N-p)}} \psi_e(x_1, \dots, x_p, x_{p+1}, \dots, x_N) \psi_e(x'_1, \dots, x'_p, x_{p+1}, \dots, x_N) dx_{p+1} \dots dx_N.$$

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

$$\rho_{\psi_e}(x) = \tau_{\psi_e, 1}(x; x) = N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\psi_e(x, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_2 \dots dx_N.$$

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

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

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

$$H_{e,2} = \frac{1}{N-1} \left(-\frac{1}{2}\Delta_{x_1} - \frac{1}{2}\Delta_{x_2} + V(x_1) + V(x_2) \right) + \frac{1}{|x_2 - x_1|}.$$

On peut alors montrer que

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

Exercice 14 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

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

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.

6.6 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** :

$$\psi_e(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_i(x_j)) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \dots & \phi_1(x_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(x_1) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix}.$$

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

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

l'ensemble des configurations de N orbitales moléculaires et

$$\mathcal{S}_N = \left\{ \psi_e \in \mathcal{H}_e, \exists \Phi = \{\phi_i\}_{1 \leq i \leq N} \in \mathcal{W}_N, \psi_e(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_i(x_j)) \right\}.$$

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

$$\det(\phi_i(x_j)) = \sum_{\pi \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi) \prod_{i=1}^N \phi_{\pi(i)}(x_i).$$

On a alors

$$\begin{aligned} \|\psi_e\|_{L^2}^2 &= \frac{1}{N!} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \left(\sum_{\pi \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi) \prod_{i=1}^N \phi_{\pi(i)}(x_i) \right) \left(\sum_{\pi' \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi') \prod_{i=1}^N \phi_{\pi'(i)}(x_i) \right) dx_1 \dots dx_N \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\pi, \pi' \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi) \varepsilon(\pi') \int_{\mathbb{R}^{3N}} \prod_{i=1}^N \phi_{\pi(i)}(x_i) \phi_{\pi'(i)}(x_i) dx_1 \dots dx_N \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\pi, \pi' \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi) \varepsilon(\pi') \prod_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} \phi_{\pi(i)}(x_i) \phi_{\pi'(i)}(x_i) dx_i. \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

Exercice 15 *Montrer ces trois propriétés.*

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

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

Exercice 16 Calculer la formule de l'énergie d'Hartree–Fock ci-dessus.

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

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

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.

6.7 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

$$\begin{aligned} \langle \psi_e, V(x_k) \psi_e \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} dx_k V(x_k) \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\psi_e(x_1, \dots, x_N)|^2 dx_1 \dots dx_{k-1} dx_{k+1} \dots dx_N \\ &= \frac{1}{N} \int_{\mathbb{R}^3} V(x_k) \rho_{\psi_e}(x_k) dx_k = \frac{1}{N} \int_{\mathbb{R}^3} V(x) \rho_{\psi_e}(x) dx, \\ \langle \psi_e, \sum_{k=1}^N V(x_k) \psi_e \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} V(x) \rho_{\psi_e}(x) dx. \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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.

6.7.1 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) :

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

avec

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

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.

6.7.2 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

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

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.

6.8 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

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

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

6.8.1 Outils d'analyse fonctionnelle

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

Théorème 16 (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 14 Soient $k \in \mathbb{N}$, $1 \leq p \leq +\infty$. 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 $H^p = W^{p,2}(\Omega)$. Pour $0 \leq \alpha < 1$, 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 17 (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 18 Dans un espace de Banach réflexif, on peut extraire de toute suite bornée, une suite faiblement convergente.

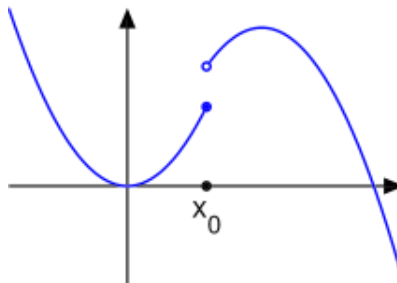
Des exemples de Banach réflexifs sont donnés par les L^p ($1 < p < \infty$) et H_0^1 .

Théorème 19 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 20 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 21 (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 22 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 23 (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 24 (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 $V \in L_{loc}^p(\Omega)$ pour $p > 3/2$, alors pour tout $R > 0$ et tout $y \in \Omega$ tels que $B_{4R}(y) \subset \Omega$, il existe une constante C ne dépendant que de Ω , R et $\|V\|_{L^p(B_{4R}(y))}$

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

6.8.2 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 $\int_{\Omega} u^2(x)/|x| dx$ 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 17 Détailler la majoration du terme de répulsion électronique.

6.8.3 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.

6.8.4 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

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

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,

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

On a donc

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

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

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

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

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

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

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 $\int_{\Omega} u^2(x) dx = \lambda$. Pour l'instant, nous n'avons que $\int_{\Omega} u^2(x) dx \leq \lambda$.

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

6.8.6 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

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

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

En sommant les inégalités, on obtient que

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

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 .

6.8.7 Régularité

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

Théorème 25 *Si E_{Ω} admet un infimum en u relativement à 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 **multiplicateur de Lagrange**.*

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

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

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 $u = 0$.

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

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

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

En particulier, si on prend $h \in C_0^{\infty}(\Omega)$, on trouve que

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

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

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

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 $C^{0,\alpha}(\Omega)$ 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 $u \in C^{0,\alpha}(\Omega)$ pour $0 \leq \alpha < 1$. La difficulté est le terme en $1/|x|$, on arrive cependant à montrer par argument de bootstrap que pour toute boule $B \in \Omega \setminus \{0\}$, on a $u \in C^{2,\alpha}(\bar{B})$, $u \in C^{4,\alpha}(\bar{B})$, ... et finalement $u \in C^{\infty}(\Omega \setminus \{0\})$ (modulo le fait que $u > 0$, ce qui est l'objet du paragraphe suivant).

6.8.8 Unicité

Soit ici Ω une boule de \mathbb{R}^3 . 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

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

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

L'inégalité de Harnack locale avec

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

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 $u > 0$.

6.8.9 Symétrie

Supposons maintenant que Ω est une boule de centre 0. Alors pour toute 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 $u(x) = u(|x|)$ est décroissante en $|x|$.

Références

- [BF09] Brigitte Bidégaray-Fesquet. *Des modèles quantiques à la matière condensée. Modélisation et outils mathématiques. Partie I*. Cours de M2R, Université Joseph Fourier, December 2009.
- [Bre87] Haïm Brezis. *Analyse fonctionnelle. Théorie et applications*. Mathématiques appliquées pour la maîtrise. Masson, 1987.
- [CLM06] Éric Cancès, Claude Le Bris, and Yvon Maday. *Méthodes mathématiques en chimie quantique*, volume 53 of *Mathématiques et Applications*. Springer, 2006.
- [GS06] Stephen J. Gustafson and Israel Michael Sigal. *Mathematical Concepts of Quantum Mechanics*. Springer, 2nd edition, 2006.
- [HS96] Peter D. Hislop and Israel Michael Sigal. *Introduction to spectral theory : with applications to Schrödinger operators*, volume 113 of *Applied mathematical sciences*. Springer, 1996.
- [Mes95] Albert Messiah. *Mécanique quantique, tome 1*. Dunod, 1995.
- [RS72a] Michael Reed and Barry Simon. *Methods of Modern Mathematical Physics, Vol. I. Functional Analysis*. Academic Press, 1972.
- [RS72b] Michael Reed and Barry Simon. *Methods of Modern Mathematical Physics, Vol. II. Fourier Analysis and Self-Adjointness*. Academic Press, 1972.

A Solution des exercices

Solution de l'exercice 1 Comme $\|B\| \leq \|A^{-1}\|^{-1}$, on a facilement que $\|A^{-1}B\| \leq \|A^{-1}\| \|B\| < 1$. La série de Neumann $\sum_{n=0}^{\infty} (-A^{-1}B)^n$ est alors absolument convergente et donc convergente. Comme $A^{-1}B$ est un opérateur borné, on peut l'étendre à tout l'espace \mathcal{H} . Il en est clairement de même de la série de Neumann, ainsi que de $\mathbb{I} + A^{-1}B$, qui est l'inverse formel de la série de Neumann, qui est donc inversible.

Solution de l'exercice 2 Pour que l'opérateur AC ait un sens, il faut que $\text{Im}(C) \subset D(A)$, ce qui implique que $D(C^{-1}) \subset \text{Im}(A^{-1})$ et que donc $C^{-1}A^{-1}$ a bien un sens. Formellement, on a bien sur $C^{-1}A^{-1}AC = \mathbb{I}_{D(C)}$ et $ACC^{-1}A^{-1} = \mathbb{I}_{D(A^{-1})} = \mathbb{I}_{\text{Im}(A)}$. $C^{-1}A^{-1}$ est donc l'inverse de AC . Comme, par ailleurs, $\|C^{-1}A^{-1}\| \leq \|C^{-1}\| \|A^{-1}\| < \infty$, AC est bien un opérateur inversible.

Solution de l'exercice 3 Pour tout $\psi \in D(A)$, en utilisant le caractère auto-adjoint, on peut calculer

$$\|(A - z\mathbb{I})\psi\|^2 = \langle (A - z\mathbb{I})\psi, (A - z\mathbb{I})\psi \rangle = \|A\psi\|^2 - 2\Re(z)\langle \psi, A\psi \rangle + |z|^2\|\psi\|^2.$$

En particulier

$$\|(A - z\mathbb{I})\psi\|^2 \geq \|A\psi\|^2 - 2|\Re(z)|\|\psi\|\|A\psi\| + |z|^2\|\psi\|^2 = (\|A\psi\| - |\Re(z)|\|\psi\|)^2 + |\Im(z)|^2\|\psi\|^2$$

et donc on a la relation de coercivité $\|(A - z\mathbb{I})\psi\| \geq |\Im(z)|\|\psi\|$.

Ceci montre que $A - z\mathbb{I}$ admet un inverse qui va de $\text{Im}(A - z\mathbb{I})$ dans \mathcal{H} , et qui satisfait, pour tout $\phi \in \text{Im}(A - z\mathbb{I})$,

$$\|(A - z\mathbb{I})^{-1}\phi\| \leq |\Im(z)|^{-1}\|\phi\|.$$

Il reste à étendre cette propriété sur tout \mathcal{H} . Pour cela, supposons que $\phi \in D(A - z\mathbb{I})^\perp$, alors, pour tout $\psi \in D(A)$, $\langle \phi, (A - z\mathbb{I})\psi \rangle = 0$. Alors, par définition, $\phi \in D(A^*) = D(A)$ et donc, pour tout $\psi \in D(A)$,

$$0 = \langle \phi, (A - z\mathbb{I})\psi \rangle = \langle (A - \bar{z}\mathbb{I})\phi, \psi \rangle.$$

Comme $D(A)$ est dense dans \mathcal{H} , ceci implique que $(A - \bar{z}\mathbb{I})\phi = 0$ et donc $\phi = 0$ d'après la relation de coercivité. Ceci implique que $D(A - z\mathbb{I})$ est dense dans \mathcal{H} et donc d'après le lemme 1 l'opérateur $(A - z\mathbb{I})^{-1}$ peut être étendu à l'espace tout entier avec la même estimation.

Solution de l'exercice 4 Si A est auto-adjoint, on peut définir e^{iA} qui admet e^{-iA} comme opérateur adjoint. On a alors, pour tout $\psi \in D(A)$,

$$\|e^{iA}\psi\|^2 = \langle e^{iA}\psi, e^{iA}\psi \rangle = \langle e^{-iA}e^{iA}\psi, \psi \rangle = \langle \psi, \psi \rangle = \|\psi\|^2.$$

e^{iA} est donc une isométrie.

Par ailleurs, si A est un opérateur borné, il est facile de vérifier que $(e^{ihA} - \mathbb{I})h \rightarrow iA$ (convergence absolue). Donc

$$\frac{\partial}{\partial s} e^{isA}\psi = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{e^{i(s+h)A}\psi - e^{isA}\psi}{h} = e^{isA} \lim_{h \rightarrow 0} \frac{e^{ihA}\psi - \psi}{h} = e^{isA} iA\psi.$$

Comme A et son exponentielle commutent, on a bien le résultat.

Solution de l'exercice 5 Cette famille a bien un élément neutre : $U(0) = \mathbb{I}$. Par ailleurs, elle vérifie le morphisme de groupe $U(t+s) = U(t)U(s) = U(s)U(t)$ qui associe à la somme des temps la composition des éléments du groupe. Enfin, tout élément admet un inverse : $U(t)U(-t) = U(-t)U(t) = \mathbb{I}$.

Solution de l'exercice 6 Soient (λ_1, ψ_1) et (λ_2, ψ_2) deux couples d'éléments propres avec $\lambda_1 \neq \lambda_2$. Comme A est auto-adjoint λ_1 et λ_2 appartiennent à \mathbb{R} . On a alors d'une part $\langle \psi_1, A\psi_2 \rangle = \lambda_2 \langle \psi_1, \psi_2 \rangle$ et $\langle \psi_1, A\psi_2 \rangle = \langle A\psi_1, \psi_2 \rangle = \lambda_1 \langle \psi_1, \psi_2 \rangle$. Donc $\langle \psi_1, \psi_2 \rangle = 0$ et ψ_1 et ψ_2 sont orthogonaux.

Solution de l'exercice 7 *Commençons par l'opérateur de multiplication par le potentiel continu $V(x)$. Soit $\lambda \in \text{Im}(V)$. Il existe un x_λ tel que $V(x_\lambda) = \lambda$. On construit la même suite ψ_n que pour calculer le spectre de l'opérateur de position, mais en la centrant en x_λ . On a alors*

$$\|(V(x) - \lambda)\psi_n\|^2 = \int_{\mathbb{R}} |V(x) - \lambda|^2 n |\phi(n(x - x_\lambda))|^2 dx = \int_{[-1,1]} |V\left(\frac{y}{n} + x_\lambda\right) - \lambda|^2 |\phi(y)|^2 dy \rightarrow 0,$$

par continuité de V au point x_λ . Tout élément de $\text{Im}(V)$ est donc dans le spectre. On a déjà vu que l'adhérence du spectre était dans le spectre essentiel. Ainsi, on a $\overline{\text{Im}(V)} \subset \sigma(V)$.

Comme V est continue, on peut affirmer que $\overline{\text{Im}(V)}$ est un intervalle. Supposons maintenant que $\lambda \notin \overline{\text{Im}(V)}$ et par exemple $\lambda < \inf \text{Im}(V)$. Il existe $\alpha > 0$ tel que pour tout $x \in \mathbb{R}^d$, $V(x) - \lambda \geq \alpha > 0$. Pour toute suite ψ_n de norme 1, on peut écrire

$$\langle (V(x) - \lambda)\psi_n, \psi_n \rangle = \int_{\mathbb{R}^d} (V(x) - \lambda) |\psi_n(x)|^2 dx \geq \alpha \int_{\mathbb{R}^d} |\psi_n(x)|^2 dx = \alpha,$$

et qui n'a donc aucune chance de tendre vers 0. λ n'appartient donc pas au spectre de V . On peut raisonner de même pour $\lambda > \sup \text{Im}(V)$. Ainsi on a exactement $\sigma(V) = \overline{\text{Im}(V)}$.

Pour calculer le spectre de $-\Delta$, on remarque que dans le domaine fréquentiel, il s'agit de l'opérateur de multiplication par $|k|^2$. Dans ce domaine fréquentiel, le spectre de $V(k) = |k|^2$ est égal à $\overline{\text{Im}(V)} = [0, +\infty[$. C'est donc également le spectre de $-\Delta$.

Solution de l'exercice 8 *Soit ψ un élément de l'espace vectoriel engendré. Il s'écrit sous la forme d'une combinaison linéaire $\psi = \sum_n \alpha_n \psi_n$. Si on lui applique A , on obtient par linéarité $A\psi = \sum_n \alpha_n \lambda_n \psi_n$ qui est également un élément de l'espace vectoriel engendré.*

Solution de l'exercice 9 *Soit ψ un élément de W^\perp . Pour tout $w \in W$, $Aw \in W$ et donc $\langle A\psi, w \rangle = \langle \psi, Aw \rangle = 0$, donc $A\psi \in W^\perp$.*

Solution de l'exercice 10 *Un élément ψ_0 de W_H peut s'écrire $\sum_j \alpha_j \psi_j$. Pour éviter d'utiliser en plus un argument de continuité, on suppose que cette suite est finie : $\psi_0 = \sum_{j=1}^N \alpha_j \psi_j$. La solution de l'équation de Schrödinger s'écrit alors $\psi(t) = e^{-iHt/\hbar} \psi_0$ qui se décompose en $\psi(t) = \sum_{j=1}^N e^{-i\lambda_j t/\hbar} \alpha_j \psi_j$. On a ainsi*

$$\int_{|x| \geq R} |\psi(x, t)|^2 dx = \sum_{j,k=1}^N \bar{\alpha}_j \alpha_k e^{-i(\lambda_k - \lambda_j)t/\hbar} \int_{|x| \geq R} \bar{\psi}_j(x) \psi_k(x) dx.$$

L'inégalité de Cauchy-Schwarz permet d'assurer que

$$\int_{|x| \geq R} |\psi(x, t)|^2 dx \leq \left(\sum_{j,k=1}^N |\bar{\alpha}_j \alpha_k|^2 \right)^{1/2} \left(\sum_{j,k=1}^N \left| \int_{|x| \geq R} \bar{\psi}_j(x) \psi_k(x) dx \right|^2 \right)^{1/2}.$$

Le premier facteur est tout simplement

$$\left(\sum_{j,k=1}^N |\bar{\alpha}_j \alpha_k|^2 \right)^{1/2} = \sum_{j=1}^N |\alpha_j|^2 = \int_{\mathbb{R}^d} |\psi_0(x)|^2 dx.$$

Pour estimer le second facteur, pour tout $\varepsilon > 0$, on choisit R tel que

$$\left| \int_{|x| > R} \bar{\psi}_j(x) \psi_k(x) dx \right| \leq \frac{1}{N} \frac{\varepsilon}{\int_{\mathbb{R}^d} |\psi_0(x)|^2 dx}.$$

En sommant, on obtient

$$\left(\sum_{j,k=1}^N \left| \int_{|x| \geq R} \bar{\psi}_j(x) \psi_k(x) dx \right|^2 \right)^{1/2} \leq \frac{\varepsilon}{\int_{\mathbb{R}^d} |\psi_0(x)|^2 dx}.$$

Ainsi

$$\int_{|x| \geq R} |\psi(x, t)|^2 dx \leq \varepsilon.$$

Solution de l'exercice 11 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 $\varphi = \pm \pi/2 [2\pi]$ 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 12 Rappelons que

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{-i\sqrt{\varepsilon}x} + Re^{i\sqrt{\varepsilon}x} & \text{si } x > L, \\ Ae^{\kappa x} + Be^{-\kappa x} & \text{si } 0 < x < L, \varepsilon < U_0 \text{ avec } \kappa = \sqrt{U_0 - \varepsilon}, \\ Ce^{ikx} + De^{-ikx} & \text{si } 0 < x < L, \varepsilon > U_0 \text{ avec } k = \sqrt{\varepsilon - U_0} \\ Se^{-i\sqrt{\varepsilon}x} & \text{si } x < 0. \end{cases}$$

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

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

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

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

et même plus précisément

$$\begin{aligned} T = |S|^2 &= \frac{16\epsilon\kappa^2}{|-(\kappa^2 - \epsilon + 2i\sqrt{\epsilon}\kappa)e^{\kappa L} + (\kappa^2 - \epsilon + 2i\sqrt{\epsilon}\kappa)e^{-\kappa L}|^2} \\ &= \frac{16\epsilon\kappa^2}{4(\kappa^2 - \epsilon)^2 \operatorname{sh}^2(\kappa L) + 16\epsilon\kappa^2 \operatorname{ch}^2(\kappa L)} \\ &= \frac{4\epsilon\kappa^2}{(\kappa^2 + \epsilon)^2 \operatorname{sh}^2(\kappa L) + 4\epsilon\kappa^2} = \frac{4\epsilon(\mathcal{U}_0 - \epsilon)}{\mathcal{U}_0^2 \operatorname{sh}^2(\kappa L) + 4\epsilon(\mathcal{U}_0 - \epsilon)}. \end{aligned}$$

Le cas $\epsilon > \mathcal{U}_0$ se traite de manière similaire et nous ne reproduisons que les calculs. On a

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

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

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

De même

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

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

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

D'où

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

et

$$\begin{aligned} T = |S|^2 &= \frac{16\epsilon k^2}{|-(k^2 + \epsilon - 2\sqrt{\epsilon}k)e^{ikL} + (k^2 + \epsilon + 2\sqrt{\epsilon}k)e^{-ikL}|^2} \\ &= \frac{16\epsilon k^2}{|4\sqrt{\epsilon}k \cos(kL) - 2i(k^2 + \epsilon) \sin(kL)|^2} \\ &= \frac{16\epsilon k^2}{4(k^2 + \epsilon)^2 \sin^2(kL) + 16\epsilon k^2 \cos^2(kL)} \\ &= \frac{4\epsilon k^2}{(k^2 - \epsilon)^2 \sin^2(kL) + 4\epsilon k^2} = \frac{4\epsilon(\epsilon - \mathcal{U}_0)}{\mathcal{U}_0^2 \sin^2(kL) + 4\epsilon(\epsilon - \mathcal{U}_0)}. \end{aligned}$$

Étudions la transition en $\epsilon = \mathcal{U}_0$. Dans la première formule, au voisinage de $\kappa = 0$, on a $\operatorname{sh}^2(\kappa L) \sim \kappa^2 L^2 = (\mathcal{U}_0 - \epsilon)L^2$, donc

$$T \sim \frac{4\epsilon(\mathcal{U}_0 - \epsilon)}{\mathcal{U}_0^2(\mathcal{U}_0 - \epsilon)L^2 + 4\epsilon(\mathcal{U}_0 - \epsilon)} = \frac{4\epsilon}{\mathcal{U}_0^2 L^2 + 4\epsilon} \rightarrow \frac{1}{1 + \mathcal{U}_0 L^2/4}.$$

Dans la deuxième formule, au voisinage de $k = 0$, on a $\sin^2(kL) \sim k^2 L^2 = (\epsilon - \mathcal{U}_0)L^2$, donc

$$T \sim \frac{4\epsilon(\epsilon - \mathcal{U}_0)}{\mathcal{U}_0^2(\epsilon - \mathcal{U}_0)L^2 + 4\epsilon(\epsilon - \mathcal{U}_0)} = \frac{4\epsilon}{\mathcal{U}_0^2 L^2 + 4\epsilon} \rightarrow \frac{1}{1 + \mathcal{U}_0 L^2/4}.$$

La formule du coefficient de transmission est donc continue à travers la valeur $\epsilon = \mathcal{U}_0$. On pourrait d'ailleurs étudier le problème pour $\epsilon = \mathcal{U}_0$ et retrouver cette valeur.

Solution de l'exercice 13 *Cas $U_2 < \varepsilon < U_1$.*

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,

$$\phi = -k_2 a - A \tan \frac{k_2}{\kappa_1} + n\pi \text{ avec } n \in \mathbb{N}^*,$$

$$\phi = -k_2 b + A \tan \frac{k_2}{\kappa_3}.$$

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

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

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

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

On pose aussi

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

En ces variables, notre équation peut se réécrire

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

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

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 $\xi \rightarrow n\pi - KL\xi$.

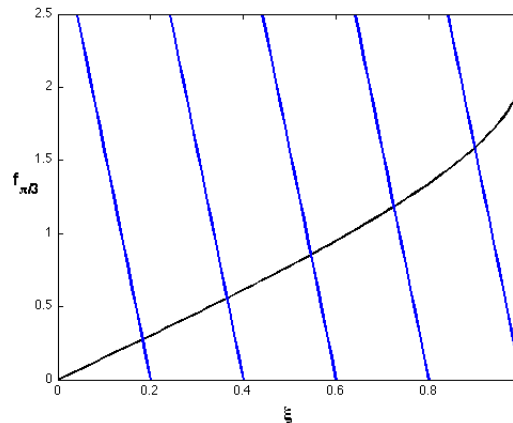


FIGURE 3 – Détermination graphique des valeurs discrètes de l'énergie

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 $[1 + (K - \gamma)/\pi]$ 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

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1 \cos(k_1 x + \varphi_1) & \text{si } x > a, \\ A_2 \sin(k_2 x + \varphi_2) & \text{si } b < x < a, \\ A_3 e^{\kappa_3 x} & \text{si } x < b, \end{cases}$$

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

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{-ik_1 x} + e^{i(k_1 x + 2\varphi_1)} = 2e^{i\varphi_1} \cos(k_1 x + \varphi_1) & \text{si } x > a, \\ 2Ae^{i\varphi_1} \sin(k_2 x + \varphi_2) & \text{si } b < x < a, \\ 2Be^{i\varphi_1} e^{\kappa_3 x} & \text{si } x < b. \end{cases}$$

La continuité des dérivées logarithmiques donne

$$-k_1 \frac{\sin(k_1 a + \varphi_1)}{\cos(k_1 a + \varphi_1)} = k_2 \frac{\cos(k_2 a + \varphi_2)}{\sin(k_2 a + \varphi_2)}, \quad k_2 \frac{\cos(k_2 b + \varphi_2)}{\sin(k_2 b + \varphi_2)} = \kappa_3,$$

ce qui se réécrit

$$\varphi_1 = -k_1 a - \frac{\pi}{2} + A \tan \left(\frac{k_1}{k_2} \tan \left(k_2 L + A \tan \frac{k_2}{\kappa_3} \right) \right), \quad \varphi_2 = -k_2 b + A \tan \frac{k_2}{\kappa_3}.$$

La continuité donne alors

$$A = \frac{\cos(k_1 a + \varphi_1)}{\sin(k_2 a + \varphi_2)}, \quad B = \frac{\cos(k_1 a + \varphi_1) \sin(k_2 b + \varphi_2) \exp(-\kappa_3 b)}{\sin(k_2 a + \varphi_2)}.$$

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

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

et

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

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

Lorsque $\varepsilon \rightarrow \infty$, η croit (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 $\xi = 2\pi/\text{KL}$, c'est-à-dire $\eta = 2\pi/\text{KL}$ pour η grand.

On a un phénomène de résonance.

Cas $\varepsilon > \text{U}_3$.

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 $\varepsilon > \text{U}_2$. 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 $]\text{U}_3, +\infty[$ 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

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

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

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

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

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

que l'on choisit de réécrire

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

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 $[1 + K/\pi]$ 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 14 On peut récrire H_e sous la forme

$$H_e = \sum_{1 \leq i < j \leq N} H_{e,i,j} \equiv \sum_{1 \leq i < j \leq N} \left[\frac{1}{N-1} \left(-\frac{1}{2} \Delta_{x_i} - \frac{1}{2} \Delta_{x_j} + V(x_i) + V(x_j) \right) + \frac{1}{|x_j - x_i|} \right].$$

Par ailleurs, conformément aux règles d'anti-symétrie, $\tau_{\psi_e,2}$ peut être défini en singularisant deux quelconques des coordonnées, ainsi

$$\begin{aligned} \langle \psi_e, H_e \psi_e \rangle &= \int_{\mathbb{R}^{3N}} \psi_e(x_1, \dots, x_N) H_e \psi_e(x_1, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N \\ &= \sum_{1 \leq i < j \leq N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \psi_e(x_1, \dots, x_N) H_{e,i,j} \psi_e(x_1, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N \\ &= \sum_{1 \leq i < j \leq N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \psi_e(x_1, \dots, x_N) H_{e,2} \psi_e(x_1, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \psi_e(x_1, \dots, x_N) H_{e,2} \psi_e(x_1, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int_{\mathbb{R}^{3(N-2)}} dx_3 \dots dx_N \int_{\mathbb{R}^6} dx_1 dx_2 \psi_e(x_1, \dots, x_N) H_{e,2} \psi_e(x_1, \dots, x_N). \end{aligned}$$

Soit $(\psi_i)_{i \in \mathbb{N}}$ une base de $L^2(\mathbb{R}^3) \oplus L^2(\mathbb{R}^3)$. On peut écrire

$$\begin{aligned} \text{Tr}(H_{e,2} \mathcal{D}_{\psi_e,2}) &= \sum_{i=1}^{\infty} \langle (\psi_i, H_{e,2} \mathcal{D}_{\psi_e,2} \psi_i) \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} \langle (\psi_i(x_1, x_2), H_{e,2} \int_{\mathbb{R}^6} dx'_1 dx'_2 \tau_{\psi_e,2}(x_1, x_2, x'_1, x'_2) \psi_i(x'_1, x'_2)) \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} \int_{\mathbb{R}^6} dx_1 dx_2 \psi_i(x_1, x_2) H_{e,2} \int_{\mathbb{R}^6} dx'_1 dx'_2 \tau_{\psi_e,2}(x_1, x_2, x'_1, x'_2) \psi_i(x'_1, x'_2) \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} \int_{\mathbb{R}^6} dx_1 dx_2 \psi_i(x_1, x_2) H_{e,2} \int_{\mathbb{R}^6} dx'_1 dx'_2 \frac{N(N-1)}{2} \dots \\ &\quad \int_{\mathbb{R}^{3(N-2)}} dx_3 \dots dx_N \psi_e(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \psi_e(x'_1, x'_2, x_3, \dots, x_N) \psi_i(x'_1, x'_2) \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int_{\mathbb{R}^{3(N-2)}} dx_3 \dots dx_N \int_{\mathbb{R}^6} dx_1 dx_2 \int_{\mathbb{R}^6} dx'_1 dx'_2 \dots \\ &\quad \sum_{i=1}^{\infty} \psi_i(x_1, x_2) \psi_e(x'_1, x'_2, x_3, \dots, x_N) \psi_i(x'_1, x'_2) H_{e,2} \psi_e(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N). \end{aligned}$$

Comme $(\psi_i)_{i \in \mathbb{N}}$ est une base de $L^2(\mathbb{R}^3) \oplus L^2(\mathbb{R}^3)$,

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^6} dx'_1 dx'_2 \sum_{i=1}^{\infty} \psi_i(x_1, x_2) \psi_e(x'_1, x'_2, x_3, \dots, x_N) \psi_i(x'_1, x'_2) &= \sum_{i=1}^{\infty} (\psi_e(\cdot, \cdot, x_3, \dots, x_N), \psi_i) \psi_i(x_1, x_2) \\ &= \psi_e(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \end{aligned}$$

et les deux expressions coïncident.

Solution de l'exercice 15

Matrice densité.

On considère $(x_1, x_2, \dots, x_N) = (x, x_2, \dots, x_N)$ et $(x'_1, x'_2, \dots, x'_N) = (x', x_2, \dots, x_N)$. On calcule alors

avec le même type d'arguments que pour calculer la norme L^2 de ψ_e que

$$\begin{aligned}\tau_{\psi_e,1}(x; x') &= \frac{N}{N!} \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} \left(\sum_{\pi \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi) \prod_{i=1}^N \phi_{\pi(i)}(x_i) \right) \left(\sum_{\pi' \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi') \prod_{i=1}^N \phi_{\pi'(i)}(x'_i) \right) dx_2 \dots dx_N \\ &= \frac{1}{(N-1)!} \sum_{\pi, \pi' \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi) \varepsilon(\pi') \phi_{\pi(1)}(x) \phi_{\pi'(1)}(x') \prod_{i=2}^N \int_{\mathbb{R}^3} \phi_{\pi(i)}(x_i) \phi_{\pi'(i)}(x_i) dx_i.\end{aligned}$$

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

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

Parmi les $N!$ permutations, il y en a $(N-1)!$ pour lesquelles $\pi(i) = i$ pour tout i . On a donc

$$\tau_{\psi_e,1}(x; x') = \sum_{i=1}^N \phi_i(x) \phi_i(x').$$

Opérateur densité.

Pour $u \in L^2$ et $x \in \mathbb{R}^3$, on a

$$\begin{aligned}(\mathcal{D}_{\psi_e,1}u)(x) &= \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{i=1}^N \phi_i(x) \phi_i(x') u(x') dx' \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{i=1}^N \phi_i(x') u(x') dx' \phi_i(x) \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \phi_i, u \rangle_{L^2} \phi_i(x).\end{aligned}$$

Densité.

$$\rho_{\psi_e,1}(x) = \tau_{\psi_e,1}(x; x) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(x)|^2.$$

Solution de l'exercice 16

$\langle \psi_e, \Delta_{x_k} \psi_e \rangle$.

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

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

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

$$\langle \psi_e, V(x_k) \psi_e \rangle.$$

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

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

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

$$\langle \psi_e, \frac{1}{|x_k - x_l|} \psi_e \rangle.$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_e, \frac{1}{|x_k - x_l|} \psi_e \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{\pi, \pi' \in \mathfrak{S}_N} \varepsilon(\pi) \varepsilon(\pi') \prod_{i \neq k, l} \int_{\mathbb{R}^3} \phi_{\pi(i)}(x_i) \phi_{\pi'(i)}(x_i) dx_i \\ &\quad \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{|x_k - x_l|} \phi_{\pi(k)}(x_k) \phi_{\pi'(k)}(x_k) \phi_{\pi(l)}(x_l) \phi_{\pi'(l)}(x_l) dx_k dx_l. \end{aligned}$$

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

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

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

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

où on a retranché et ajouté la quantité $\sum_{i=1}^N |\phi_i(x)|^2 \sum_{i=1}^N |\phi_i(x')|^2$. 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

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

Solution de l'exercice 17 À x fixé, et par le même raisonnement qui permettait de montrer que $\int_{\Omega} u^2(x)/|x| dy$ était bien défini, on montre également que $\int_{\Omega} u^2(y)/|x-y| dy$ 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 $C_{\Omega} = (\int_{B(0, R_{\Omega})} |x|^{-2} dx)^{1/2}$. alors par l'inégalité de Cauchy–Schwarz on a

$$\int_{\Omega} \frac{u^2(y)}{|x-y|} dy \leq C_{\Omega} \left(\int_{\Omega} u^4(y) dy \right)^{1/2}.$$

Comme $u \in L^4(\Omega)$, la fonction $x \mapsto \int_{\Omega} u^2(y)/|x-y| dy$ 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 $x \mapsto u^2(x)$ qui est également $L^2(\Omega)$. Le terme d'échange est alors majoré :

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} u^2(x) \int_{\Omega} \frac{u^2(y)}{|x-y|} dy dx &\leq \left(\int_{\Omega} u^4(x) dx \right)^{1/2} \left(\int_{\Omega} \left(C_{\Omega} \left(\int_{\Omega} u^4(y) dy \right)^{1/2} \right)^2 \right)^{1/2} \\ &\leq \left(\int_{\Omega} u^4(x) dx \right)^{1/2} \left(\int_{\Omega} C_{\Omega}^2 \int_{\Omega} u^4(y) dy \right)^{1/2} \\ &\leq |\Omega|^{1/2} C_{\Omega} \int_{\Omega} u^4(x) dx. \end{aligned}$$