

M2R MA : Des modèles quantiques à la matière condensée, Partie I

Examen — 1ère session 2009–2010
corrigé

Autour de l'ion hydrogénéoïde

1. L'utilisation des spins n'est utile que si on veut discerner des particules de même espèce. Ici on n'a qu'une seule particule de chaque espèce. Il est donc inutile de considérer des spins pour écrire un modèle de Schrödinger pour l'ion hydrogénéoïde.
2. L'équation de Schrödinger pour l'ion hydrogénéoïde porte donc sur une fonction d'onde dépendant du temps t et des variables de position du noyau $\bar{\mathbf{x}}$ et de l'électron \mathbf{x} : $\Psi = \Psi(t, \bar{\mathbf{x}}, \mathbf{x})$. L'équation s'écrit $i\partial_t\Psi = H\Psi$, où

$$H = -\frac{1}{2M}\Delta_{\bar{\mathbf{x}}} - \frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{x}} - \frac{1}{|\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{x}|}.$$

3. L'approximation de Born–Oppenheimer consiste à remplacer le problème de minimisation

$$\inf\{\langle\Psi, H\Psi\rangle, \Psi \in L^2(\mathbb{R}^6; \mathbb{C}), \|\Psi\|_{L^2} = 1\},$$

en supposant que la fonction d'onde peut être factorisée sous la forme $\Psi(\bar{\mathbf{x}}, \mathbf{x}) = \Psi_n(\bar{\mathbf{x}})\Psi_e(\mathbf{x})$, et en se ramenant par densité à un problème dans $H^1(\mathbb{R}^3)$ à valeurs dans \mathbb{R} . On définit alors un hamiltonien électronique qui dépend paramétriquement de la variable $\bar{\mathbf{x}}$

$$H_e^{\bar{\mathbf{x}}} = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{x}} - \frac{1}{|\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{x}|}.$$

L'approximation de Born–Oppenheimer suppose aussi les noyaux infiniment lourds (cf. infra).

4. Dans le repère barycentrique.

- (a) On définit le centre de masse barycentrique $\mathbf{x}_G = (M\bar{\mathbf{x}} + \mathbf{x})/(M + 1)$ et la position relative de l'électron par rapport au noyau $\mathbf{x}_r = \mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}$. Une fonction $f(\bar{\mathbf{x}}, \mathbf{x})$ est donc égale à une fonction $\tilde{f}(\mathbf{x}_G, \mathbf{x}_r)$ et

$$\begin{aligned}\nabla_{\bar{\mathbf{x}}}f(\bar{\mathbf{x}}, \mathbf{x}) &= \frac{M}{M+1}\nabla_{\mathbf{x}_G}\tilde{f}(\mathbf{x}_G, \mathbf{x}_r) - \nabla_{\mathbf{x}_r}\tilde{f}(\mathbf{x}_G, \mathbf{x}_r), \\ \Delta_{\bar{\mathbf{x}}}f(\bar{\mathbf{x}}, \mathbf{x}) &= \frac{M^2}{(M+1)^2}\Delta_{\mathbf{x}_G}\tilde{f}(\mathbf{x}_G, \mathbf{x}_r) + \Delta_{\mathbf{x}_r}\tilde{f}(\mathbf{x}_G, \mathbf{x}_r) - 2\frac{M}{M+1}\nabla_{\mathbf{x}_G} \cdot \nabla_{\mathbf{x}_r}\tilde{f}(\mathbf{x}_G, \mathbf{x}_r), \\ \nabla_{\mathbf{x}}f(\bar{\mathbf{x}}, \mathbf{x}) &= \frac{1}{M+1}\nabla_{\mathbf{x}_G}\tilde{f}(\mathbf{x}_G, \mathbf{x}_r) + \nabla_{\mathbf{x}_r}\tilde{f}(\mathbf{x}_G, \mathbf{x}_r), \\ \Delta_{\mathbf{x}}f(\bar{\mathbf{x}}, \mathbf{x}) &= \frac{1}{(M+1)^2}\Delta_{\mathbf{x}_G}\tilde{f}(\mathbf{x}_G, \mathbf{x}_r) + \Delta_{\mathbf{x}_r}\tilde{f}(\mathbf{x}_G, \mathbf{x}_r) + 2\frac{1}{M+1}\nabla_{\mathbf{x}_G} \cdot \nabla_{\mathbf{x}_r}\tilde{f}(\mathbf{x}_G, \mathbf{x}_r).\end{aligned}$$

Donc

$$-\frac{1}{2M}\Delta_{\bar{\mathbf{x}}}f(\bar{\mathbf{x}}, \mathbf{x}) - \frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{x}}f(\bar{\mathbf{x}}, \mathbf{x}) = -\frac{1}{2(M+1)}\Delta_{\mathbf{x}_G}f(\bar{\mathbf{x}}, \mathbf{x}) - \frac{1}{2\mu}\Delta_{\mathbf{x}_r}f(\bar{\mathbf{x}}, \mathbf{x}),$$

où la masse associée au barycentre est bien la somme des masses, $M + 1$, et la masse associée à l'électron est ce que l'on appelle la masse effective de l'électron : $\mu = M/(M + 1)$.

L'hamiltonien s'écrit alors

$$H = H_G + H_r \text{ avec } H_G = -\frac{1}{2(M+1)}\Delta_{\mathbf{x}_G} \text{ et } H_r = -\frac{1}{2\mu}\Delta_{\mathbf{x}_r} - \frac{1}{|\mathbf{x}_r|}.$$

- (b) Le problème de minimisation sur \mathbb{R}^6 devient alors clairement deux problèmes dissociés sur \mathbb{R}^3 chacun. L'énergie fondamentale associée au problème en \mathbf{x}_G est l'énergie de translation du barycentre. Elle vaut clairement 0. En effet, elle est positive car $\langle \Psi(\mathbf{x}_G), H_G \psi(\mathbf{x}_G) \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \psi(\mathbf{x}_G)|^2 d\mathbf{x} \geq 0$. On peut facilement construire une suite minimisante. Soit $\rho \in H^1(\mathbb{R}^3)$ de norme L^2 unité. Alors $\rho(\mathbf{x}/2^n)/2^{3n/2}$ est également de norme 1 dans L^2 , mais

$$\int_{\mathbb{R}^3} \left| \nabla \frac{1}{2^{3n/2}} \psi\left(\frac{\mathbf{x}}{2^n}\right) \right|^2 d\mathbf{x} = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{2^{3n+4n}} |\nabla \psi(\mathbf{y})|^2 2^{3n} d\mathbf{y} \rightarrow 0 \text{ quand } n \rightarrow \infty.$$

On est ramenés finalement à minimiser une fonction de \mathbf{x}_r seul sur \mathbb{R}^3 .

- (c) L'énergie à minimiser a la même forme que dans l'approximation de Born–Oppenheimer en remplaçant la masse de l'électron par la masse effective. Sous l'hypothèse de Born–Oppenheimer, on suppose la masse du noyau infiniment grande et donc dans cette approximation la masse effective de l'électron est 1. Les problèmes sont équivalents sous cette hypothèse.

5. Étude du problème radial.

- (a) De la même façon que dans le cours (il y a uniquement des termes en plus dans le modèle de Thomas–Fermi–Weizsäcker), l'équation d'Euler–Lagrange associée au problème de minimisation (électronique) est

$$-\frac{1}{2\mu} \Delta_{\mathbf{x}_r} \phi - \frac{\phi}{|\mathbf{x}_r|} + \lambda \phi = 0,$$

où λ est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte $\|\phi\|_{L^2(\mathbb{R}^3)}^2 - 1 = 0$.

- (b) Si $\phi \in H^1(\mathbb{R}^3)$ alors clairement $|\phi| \in H^1(\mathbb{R}^3)$. Pour montrer que $|\phi|$ est aussi un minimiseur, il suffit montrer que $|\nabla|\phi|| = |\nabla\phi|$ presque partout. Pour cela, on écrit $\phi = \phi_+ - \phi_-$ où $\phi_+ = \max(\phi, 0)$ et $\phi_- = -\min(\phi, 0)$. Comme $\phi \in H^1(\Omega)$, on a aussi $\phi_+ \in H^1(\Omega)$ et $\phi_- \in H^1(\Omega)$. De plus, presque partout

$$\nabla\phi_+ = \begin{cases} \nabla\phi, & \text{si } u > 0, \\ 0, & \text{si } u \leq 0, \end{cases} \text{ et } \nabla\phi_- = \begin{cases} -\nabla\phi, & \text{si } u < 0, \\ 0, & \text{si } u \geq 0. \end{cases}$$

On a bien $|\nabla|\phi|| = |\nabla\phi|$ presque partout.

- (c) Par régularité elliptique et grâce à l'inégalité de Harnack, on a nécessairement $|\phi| = \tilde{\phi} > 0$ sur tout \mathbb{R}^3 . Supposons que la valeur propre fondamentale soit multiple. Alors soit $\tilde{\phi}$ une autre valeur propre orthogonale à la première. Alors on peut également de même supposer que $|\tilde{\phi}| = \tilde{\tilde{\phi}} > 0$ et alors le produit scalaire est nécessairement strictement positif et donc les fonctions ne peuvent pas être orthogonales. La valeur propre fondamentale est donc simple. Par ailleurs, pour toute rotation R de \mathbb{R}^3 , $\phi(R\mathbf{x})$ est également solution fondamentale. Par unicité $\phi(R\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{x})$ et ϕ est donc radiale : $\phi(\mathbf{x}) = f(|\mathbf{x}|) = f(r)$. On a $\Delta_{\mathbf{x}} f(r) = f''(r) + 2f'(r)/r$. L'équation d'Euler–Lagrange est donc

$$-\frac{1}{2\mu} f''(r) - \frac{1}{\mu} \frac{f'(r)}{r} - \frac{f(r)}{r} + \lambda f(r) = 0,$$

- (d) Utilisons l'Ansatz $f(r) = \exp(-\alpha r)$ dans l'équation ci-dessus. Alors

$$\left(-\frac{1}{2\mu} \alpha^2 + \frac{1}{\mu} \alpha \frac{1}{r} - \frac{1}{r} + \lambda \right) \exp(-\alpha r) = 0.$$

Pour annuler le coefficient de $1/r$, il faut $\alpha = \mu$ et alors $\lambda = \mu/2$. L'énergie correspondante est $-\lambda = -\mu/2$.