

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE «Abbés LAGHROUR» DE KHENCHELA

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Département Sciences de la matière



N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Spécialité : Physique

Option : Physique des Matériaux

Résolution numérique de l'équation de Schrödinger.

Réalisé par :

➤ Beghzou Abdallah

➤

Dirigé par : Dr. Boudjemaa Kheir Eddine

Membres de jury :

Président Dr. Moulla Hafidha

Examinatrice Dr. Baaouague Khaled

Année universitaire : 2019/2020

Table des matières

Introduction	7
1 Résolution numérique des équations différentielles ordinaires	9
1.1 Définition et généralités	9
1.2 Problèmes à valeur initiale	10
1.3 Méthodes explicites à un pas	11
1.3.1 Méthode d'Euler	11
1.3.2 Méthode d'Euler améliorée	14
1.3.3 Méthodes de Runge–Kutta explicites	15
1.4 Exemples numériques	22
2 Quelques problèmes quantiques exactement solubles	27
2.1 L'équation de Schrödinger indépendante du temps	27
2.1.1 Introduction	27
2.1.2 Construction de l'équation de Schrödinger	27
2.1.3 Solution de l'équation de Schrödinger	31
2.2 Problèmes à une dimension	34
2.2.1 Particule dans une boîte à une dimension	34
2.2.2 L'oscillateur harmonique quantique 1-D	38
2.3 Problèmes à trois dimensions à symétrie sphérique	47
2.3.1 L'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques	48
2.3.2 L'oscillateur harmonique à trois dimensions	52

2.3.3	Le potentiel Coulombien	56
3	Résolution numérique de l'équation de Schrödinger à 1-D indépendante du temps	63
3.1	Méthode de Numerov	63
3.2	Méthodologie	63
3.3	Méthode de tir	72
3.3.1	Introduction	72
3.3.2	L'algorithme de la méthode de tir	72
3.3.3	La condition de normalisation	75
3.4	Résultats et analyse	77
3.5	La méthode de Mulhopp	84
3.5.1	Application	87
	Conclusion	89
A	Harmoniques sphériques	90

Tableaux et figures

Liste des figures

Figure 1 :Algorithme de la méthode d'Euler.....	13
Figure 2 :Algorithme de la méthode d'Euler améliorée.....	14
Figure 3 :Euler explicite	15
Figure 4 :Euler implicite	16
Figure 5 :Méthode de Trapèze	17
Figure 6 :Algorithme de la méthode Runge-Kutta d'ordre2.....	18
Figure 7 :Méthode de Simpson	19
Figure 8 :Algorithme de la méthode Runge-Kutta d'ordre4.....	22
Figure 9 :Algorithme d'Euler (avec mathcad).....	23
Figure 10 :Algorithme d'Euler améliorée (avec mathcad).....	23
Figure 11 :Algorithme de Runge-Kutta d'ordre2(avec mathcad)	24
Figure 12 :Algorithme de Runge-Kutta d'ordre4(avec mathcad)	24
Figure13 :Une comparaison entre la solution exacte et la solution numérique pour EDO d'ordre 1.....	25
Figure14 :Une comparaison entre la solution exacte et la solution numérique pour EDO d'ordre 2.....	26
Figure 15 :Puits d'énergie potentielle infinie.....	34
Figure 16 :La variation de la fonction d'onde en fonction de la position dans la boîte dépend de n.....	37
Figure 17 :La fonction d'onde en fonction de la position pour les quatre premiers niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique unidimensionnel	47

Figure 18 :La variation de la fonction radiale réduite U en fonction de la position r pour les deux premiers niveaux d'énergie	62
figure 19 : Algorithme de numerov (avecMathcad)	66
Figure 20 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le niveau fondamental	67
Figure 21 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le Premier niveau excité	68
Figure 22 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le deuxième niveau excité	68
Figure 23 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le niveau fondamental	69
Figure 24 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le premier niveau excité	70
Figure 25 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le deuxième niveau excité	70
Figure 26 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le niveau fondamental	71
Figure 27 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le premier niveau excité	72
Figure 28 :Organigramme de la method de tir	76
Figure 29 :Algorithme de tir (avec Mathcad)	77
Figure 30 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le niveau fondamental	78
Figure 31 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le Premier niveau excité	79
Figure 32 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le deuxième niveau excité	80
Figure 33 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le niveau fondamental	81
Figure 34 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le premier	

niveau excité	81
Figure 35 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le deuxième	
niveau excité	82
Figure 36 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le niveau	
fondamental	83
Figure 37 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le premier	
niveau excité	84
Figure 38 :Algorithme de Multhopp (avec Mathcad).....	87

Liste des tableaux

Tableau 1 :La fonction d'onde pour les trois premiers niveaux ,ainsique l'énergie correspon-	
dante pour chaque niveau	37
Tableau 2 : Les premiers polynômes d'Hermite.....	44
Tableau 3 : Les quatre premières fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique unidimen-	
sionnel et les énergies correspondantes	46
Tableau 4 : La fonction radiale réduite $U_{nl}(r)$ et la composante radiale $R_{nl}(r)$ pour l'oscil-	
lateur harmonique 3D	56
Tableau 5 : La fonction radiale réduite $U_{nl}(r)$ et la composante radiale $R_{nl}(r)$ pour le	
potentiel coulombien.....	61
Tableau 6 :Énergies correspondant aux trois premiers niveaux pour l'oscillateur harmonique	
à trois dimensions	88
Tableau 7 :Les énergies correspondent aux deux premiers niveaux pour le potentiel coulom-	
bien.....	88
Tableau 8 :Premières harmoniques sphériques	91

Liste des symboles

V	Energie potentiel
T	Energie cinétique
E	L'énergie du système
\vec{r}	Vecteur position de la particule
\vec{p}	Quantité de mouvement de particule
\hat{H}	Hamiltonien
$\Psi(\vec{r})$	Fonction d'onde
$R_{n,l}(r), \psi(r)$	Fonction d'onde radiale
\hbar	Constante de Plank réduite
Δ	Opérateur de laplace
$d\wp$	Probabilité de présence
δ_{ij}	Delta de Kronecker
λ_{ij}, k_{ij}	Constante de couplage entre la i ème et la j ème particules
$H_n(q)$	n -ème polynôme d'Hermite
ξ_r	Espace des états
L_ν^q	Polynôme associé de Laguerre
μ	Masse réduite

Introduction

Généralement le cadre de l'étude des systèmes microscopiques est la mécanique quantique. Autrement dit, la dynamique de tels systèmes est gouvernée par l'équation de Schrödinger qui est l'équation fondamentale de la mécanique quantique non relativiste. Elle joue en mécanique quantique le même rôle fondateur que l'équation de Newton en mécanique classique ou les équations de Maxwell en électromagnétisme. Elle décrit l'évolution de l'état d'un système microscopique représenté par une fonction d'onde, solution de cette équation de Schrödinger. Les états stationnaires des systèmes quantiques sont décrits par une équation, dite équation de Schrödinger stationnaire.

La résolution analytique de l'équation de Schrödinger est très difficile, voire impossible pour la plupart des problèmes réels. Même le problème à une dimension ou le problème à 1 corps plongé dans un potentiel invariant par rotation, ne sont solubles que pour des formes très particulières du potentiel. Du fait, des méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger de manière approchée, comme la méthode des perturbations et les méthodes variationnelles, . . . et d'autres pour une résolution numérique. Les méthodes numériques peuvent être classées selon deux types : Méthodes d'intégration numérique et Méthodes matricielles.

L'objectif de notre travail est de résoudre numériquement l'équation de Schrödinger stationnaire pour quelques systèmes simples par le biais des méthodes numériques les plus connues, à savoir : la méthode du tir (Shooting method) et la méthode Numerov qui sont des méthodes d'intégration numérique et la méthode de Mulhopp qui est de type matricielle.

Ce manuscrit s'organise selon trois chapitres : Dans le premier chapitre, nous présentons les différentes méthodes de résolution numérique des équations différentielles ordinaires accompagnées de quelques exemples illustratifs. Dans le deuxième chapitre, nous présentons quelques

problèmes quantiques exactement solubles en donnant les solutions exactes. Nous avons examiné en particulier : le problème d'une particule dans une boîte, l'oscillateur harmonique quantique à 1-D, l'oscillateur harmonique à 3-D et le potentiel Coulombien. Le troisième chapitre est consacré à la résolution numérique de l'équation de Schrödinger stationnaire par les trois méthodes suscitées, la méthode du tir, celle de Numerov et celle de Multhopp en l'occurrence. Nous avons utilisé le logiciel mathcad 15 pour tous le traitement numérique.

Chapitre 1

Résolution numérique des équations différentielles ordinaires

1.1 Définition et généralités

Les équations différentielles constituent l'un des domaines les plus importants de l'analyse grâce à leurs nombreuses applications. Elles permettent de modéliser mathématiquement plusieurs phénomènes physiques, chimiques, biologiques et même pour étudier des problèmes de population et de métrologie...

Une équation différentielle ordinaire (ODE, ordinary differential equation)[13] est une équation reliant une fonction y d'une variable réelle x et ses dérivées successives y' , y'' , ..., $y^{(n)}$ c'est à dire de la forme

$$\Phi(x, y', y'', \dots, y^{(n)}) = 0. \quad (1.1)$$

On dira que l'équation (1.1) est d'ordre n . On ne s'intéressera pas ici aux équations différentielles partielles et on dira simplement équation différentielle pour désigner une équation différentielle ordinaire[11].

En général, il n'est pas toujours possible de résoudre les équations différentielles et trouver leurs solutions analytiques. Pour tels problèmes on applique des méthodes numériques pour déterminer des solutions approchées. Nous allons présenter dans ce mémoire un aperçu sur les méthodes de résolution numérique des équations différentielles ordinaires en illustrant par des

exemples.

1.2 Problèmes à valeur initiale

On considère le problème différentiel du 1^{er} ordre à valeur initiale :

$$y' = f(x, y) , \quad y(x_0) = y_0 \quad (1.2)$$

Pour approcher la solution $y(x)$ de (1.2) sur l'intervalle $a \leq x \leq b$, on choisit $N + 1$ points distincts, x_0, x_1, \dots, x_N , tels que $a = x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_N = b$, et l'on construit les valeurs approchées $y_n \approx y(x_n)$ en x_n , $n = 0, 1, \dots, N$.

Il est important de savoir si une petite perturbation de (1.2) va produire une grande variation de la solution. Si tel est le cas, il est très peu probable qu'on puisse trouver une bonne approximation de la solution de (1.2). Les erreurs d'arrondi dans le calcul de $f(x, y)$ et l'évaluation des conditions initiales sont des perturbations de (1.2).

Définition

Le problème (1.2) est bien posé au sens d'Hadamard s'il admet une et une seule solution et qu'une petite perturbation du problème ne produit qu'un petit changement de la solution.

Le théorème suivant donne des conditions suffisantes pour avoir un problème bien posé.

Théorème Soit

$$D = \{(x, y) : a \leq x \leq b \text{ et } -\infty \leq y \leq +\infty\}$$

Si $f(x, y)$ est continue en D et lipschitzienne par rapport à y :

$$|f_1(x, y_1) - f_2(x, y_2)| \leq L |y_1 - y_2| \quad (1.3)$$

Pour tout (x, y_1) et (x, y_2) en D , ou L est la constante de Lipschitz, alors le problème à valeur initiale (1.2) est bien posé.

On supposera toujours que les conditions du **théorème précédent** sont valides et que le problème (1.2) est bien posé. De plus on supposera que $f(x, y)$ admet des dérivées partielles d'ordre arbitraire.

On emploiera la notation suivante pour les méthodes numériques pour résoudre(1.2)

- $h > 0$ est le pas d'intégration.
- $x_n = x_0 + nh$ est le n-ième nœud.
- $y(x_n)$ est la solution exacte en x_n .
- y_n est la solution numérique en x_n .
- $f_n = f(x_n, y_n)$ est la valeur numérique de $f(x, y)$ en (x_n, y_n) .

Une fonction $g(x)$ est d'ordre p quand $x \rightarrow x_0$, noté $g \in O(|x - x_0|^p)$,

si

$$|g(x)| < M |x - x_0|^p, M = cte$$

pour tout x près de x_0 .

1.3 Méthodes explicites à un pas

On commence par la méthode explicite[14] la plus simple : la méthode d'Euler.

1.3.1 Méthode d'Euler

En mathématiques, la méthode d'Euler, du mathématicien Leonhard Euler, est une procédure numérique pour résoudre par approximation des équations différentielles du premier ordre avec une condition initiale. C'est la plus ancienne et la plus simple des méthodes de résolution numérique des équations différentielles.

Pour approcher la solution $y(x)$ de (1.2) sur l'intervalle $a \leq x \leq b$, On commence par subdiviser l'intervalle $[x_0, x_N]$ en N sous intervalles de même longueur

$$h = \frac{x_N - x_0}{N}$$

que l'on appelle le pas. Notons par x_n ($n = 0, 1, 2, \dots, N$) les points de subdivision. Nous avons donc $N + 1$ points distincts, x_0, x_1, \dots, x_N , tels que

$$x_n = x_0 + nh \quad \text{pour } n = 0, 1, 2, \dots, N$$

avec $a = x_0$, $x_N = b$ et $h = x_{n+1} - x_n$.

La méthode d'Euler est basée sur la série de Taylor. Le développement de la série de Taylor de $y(x_{n+1})$ jusqu'à l'ordre m au voisinage du point x_n s'écrit :

$$y(x_{n+1}) = y(x_n) + y'(x_n)(x_{n+1} - x_n) + \frac{y''(x_n)}{2}(x_{n+1} - x_n)^2 + \dots + \frac{y^{(m)}(x_n)}{m!}(x_{n+1} - x_n)^m + \dots$$

Si on arrête la série de Taylor à l'ordre m on obtient : (La série de Taylor est généralement une série infinie)

$$y(x_{n+1}) = y(x_n) + y'(x_n)h + \frac{y''(x_n)}{2}h^2 + \dots + \frac{y^{(m)}(x_n)}{m!}h^m + O(h^{m+1})$$

où $O(h^{m+1})$ est l'erreur. On montre par le théorème de Taylor, qu'il existe une valeur ξ_n de x comprise entre x_n et x_{n+1} tel que :

$$O(h^{m+1}) = \frac{y^{(m+1)}(\xi_n)}{(m+1)!}h^{m+1}.$$

Donc

$$y(x_{n+1}) = y(x_n) + y'(x_n)(x_{n+1} - x_n) + \frac{y''(\xi_n)}{2}(x_{n+1} - x_n)^2.$$

La méthode d'Euler correspond à $m = 1$, c'est-à-dire, qu'on arrête le développement de Taylor jusqu'à l'ordre 1 :

$$y(x_{n+1}) = y(x_n) + f(x_n, y(x_n))h + \frac{y''(\xi_n)}{2}h^2$$

On obtient :

$$\begin{aligned} y(x_0) &= y_0 \\ y(x_{n+1}) &= y(x_n) + hf(x_n, y_n) \end{aligned} \tag{1.4}$$

Si l'on omet le terme $y''(\xi_n)h^2/2$ correspondent à l'**erreur de la méthode**.

Prendre h tel que $h = \frac{x_N - x_0}{N}$ soit un nombre réale.

C'est l'approximation d'Euler d'ordre 1, en répétant le procédé on génère une

séquence de points $y_1, y_2, y_3, \dots, y_{n-1}, y_n$ approximant $y_n = y(x_n)$, en général :

$$\begin{cases} x_n = x_0 + ih, i = 0, 1, 2, \dots, N - 1 \\ y_0 = y(x_0) \\ y_{n+1} = y_n + hf(x_0 + nh, y_n) \end{cases} \quad (1.5)$$

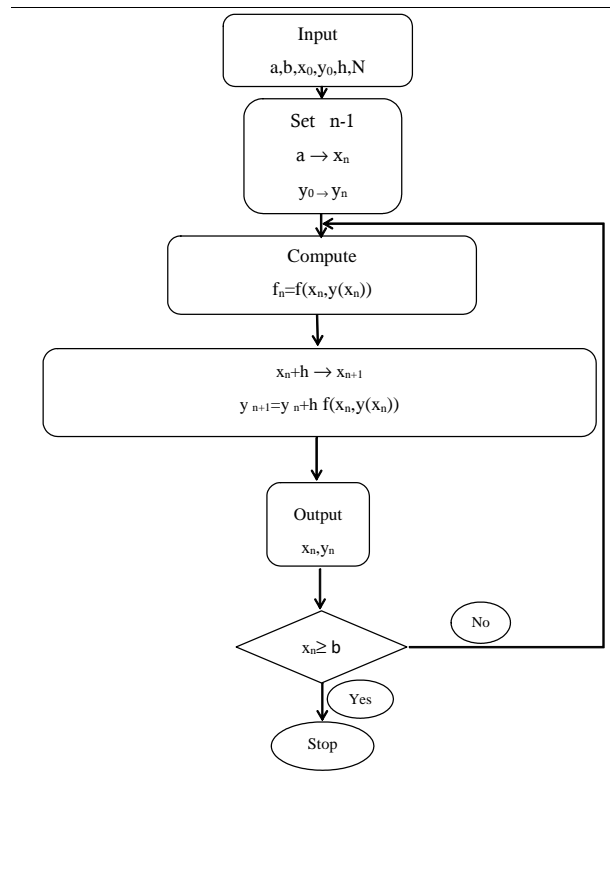


Figure 1 : Organigramme de la méthode d'Euler

L'application de la formule(1.5) pour calculer les $y(x_n)$ est connue comme méthode d'Euler. On remarque que l'erreur commise à chaque étape est de l'ordre de $O(h^2)$. Il est clair qu'on peut augmenter la précision de cette méthode en diminuant la taille du pas h , mais un h petit implique qu'on doit évaluer la fonction un grand nombre de fois ce qui est coûteux en temps d'exécution et exige un grand nombre d'évaluations de la fonction ce qui peut provoquer un cumul des erreurs numériques commises par la machine.

1.3.2 Méthode d'Euler améliorée

La méthode d'Euler améliorée emploie la moyenne des pentes aux deux bouts du pas. On exprime la méthode sous forme de prédicteur et correcteur :

$$\begin{aligned}
 y(x_0) &= y_0 & (1.6) \\
 y_{n+1}^P &= y_n^C + hf(x_n, y_n^C) \\
 y_{n+1}^C &= y_n^C + \frac{1}{2}h [f(x_n, y_n^C) + f(x_{n+1}, y_{n+1}^P)]
 \end{aligned}$$

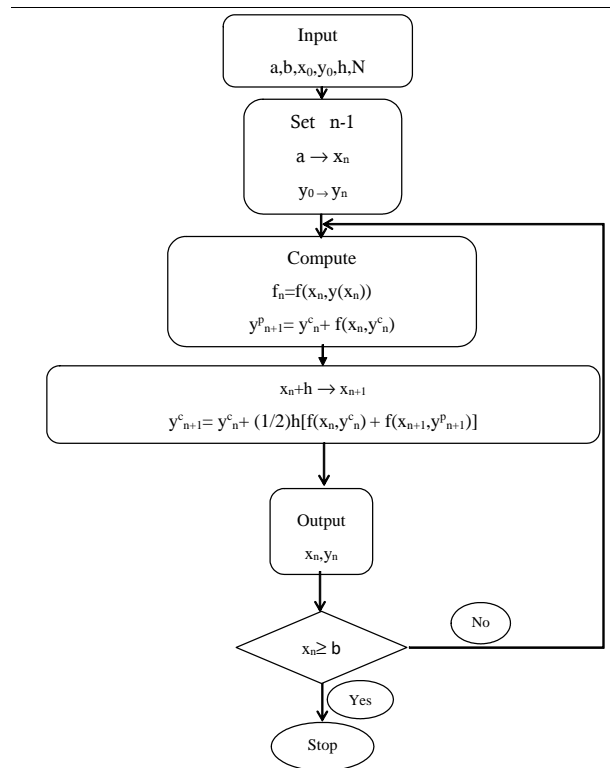


Figure 2 :Organigramme de la méthode d'Euler améliorée

Notons que cette méthode est d'ordre 2.

1.3.3 Méthodes de Runge–Kutta explicites

Les méthodes de Runge–Kutta sont à un pas mais elles sont à plusieurs étages.

Méthode d'Euler explicite et implicite

Euler explicite

L'intégrale $\int_{x_n}^{x_{n+1}} f(x, y(x)) dx$ peut s'approcher par la méthode du rectangle à gauche (Figure 03) :

$$\int_{x_n}^{x_{n+1}} f(x, y(x)) dx = hf(x_n, y_n)$$

D'où :

$$y(x_0) = y_0$$

$$y_{n+1} = y_n + hf(x_n, y_n)$$

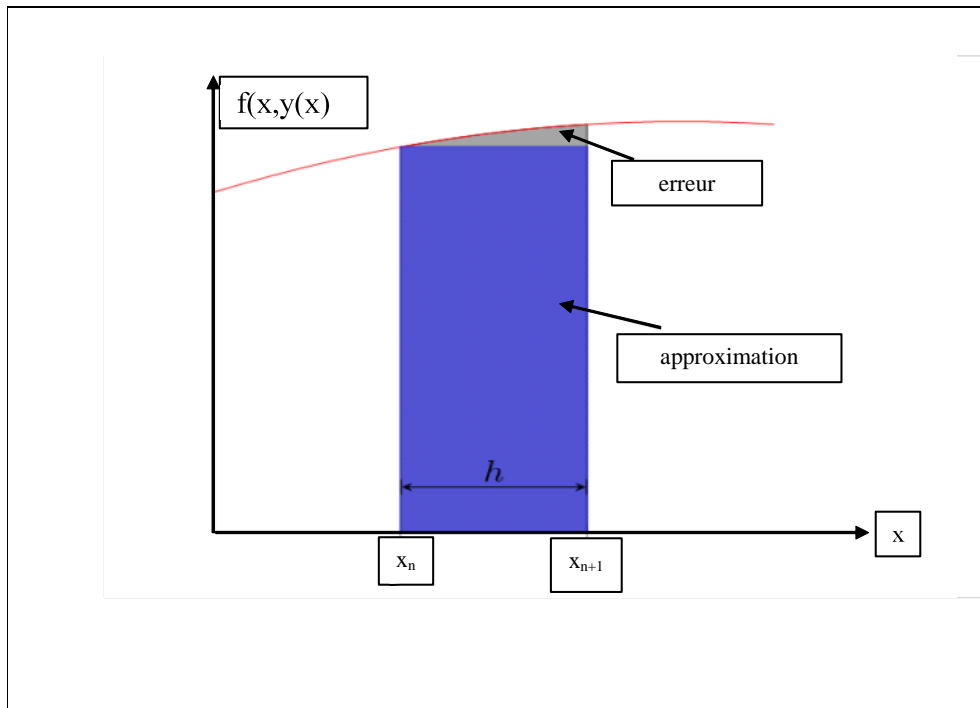


Figure 3 -Euler explicite

Euler implicite

On aurait également pu approcher l'intégrale $\int_{x_n}^{x_{n+1}} f(x, y(x)) dx$ par la méthode du rectangle à droite (Figure 04) :

$$\int_{x_n}^{x_{n+1}} f(x, y(x)) dx = hf(x_{n+1}, y_{n+1})$$

D'où :

$$y(x_0) = y_0$$

$$y_{n+1} = y_n + hf(x_{n+1}, y_{n+1})$$

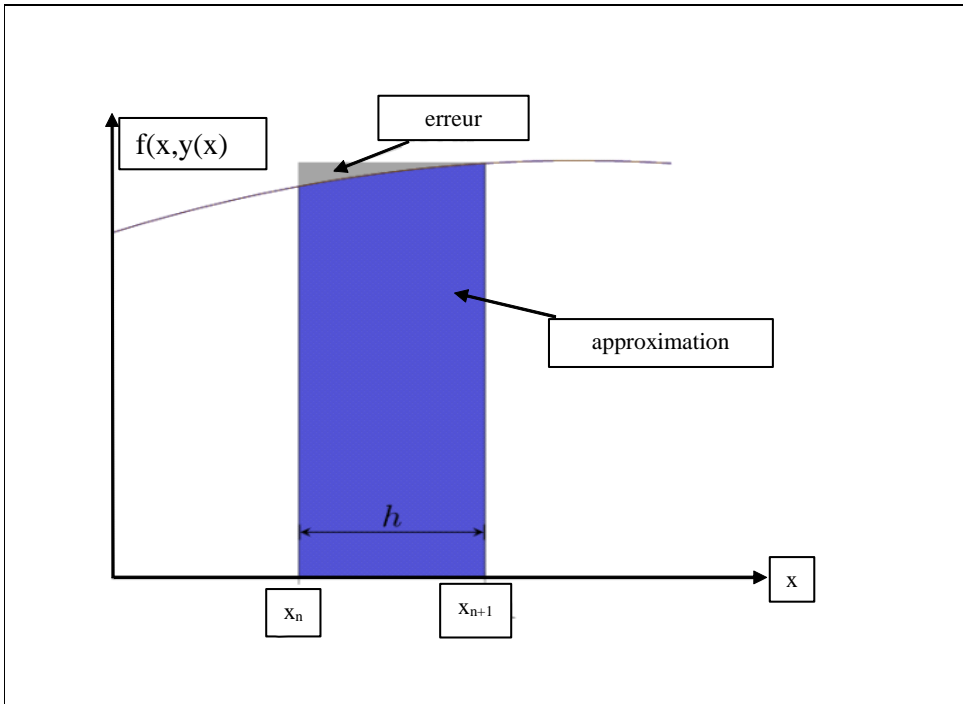


Figure 4 -Euler implicite

Méthodes de Runge–Kutta d'ordre 2

Méthode du Trapèze

On voit immédiatement que l'on peut améliorer l'estimation de l'intégrale en calculant

l'aire du trapèze[5](Figure 05) au lieu de celui d'un rectangle. La méthode du trapèze consiste en l'approximation suivante :

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{b-a}{2} [f(b) + f(a)] \quad (1.7)$$

appliquée à l'intégrale $\int_{x_n}^{x_{n+1}} f(x, y(x)) dx$. Cela donne :

$$\int_{x_n}^{x_{n+1}} f(x, y(x)) dx \simeq \frac{h}{2} [f(x_n, y(x_n)) + f(x_{n+1}, y(x_{n+1}))] \quad (1.8)$$

Donc par Trapèze, l'intégrale devient :

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{2} [f(x_n, y(x_n)) + f(x_{n+1}, y(x_{n+1}))] \quad (1.9)$$

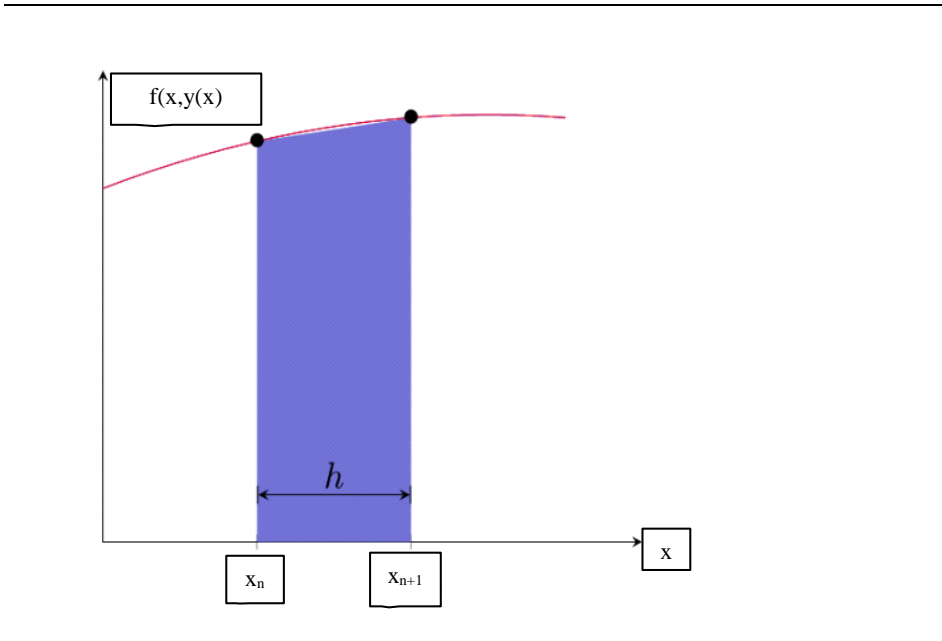


Figure 5 -Méthode de Trapèze

En utilisant la méthode d'Euler explicite : $y(x_{n+1}) = y(x_n) + hf(x_n, y_n)$

alors :

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{2} [f(x_n, y(x_n)) + f(x_n, y_n + hf(x_n, y_n))] \quad (1.10)$$

On pose :

$$k_1 = f(x_n, y(x_n)) \quad \text{et} \quad k_2 = f(x_n, y(x_{n+1}))$$

Donc :

$$k_2 = f(x_n, y_n + hk_1)$$

D'où la relation RK2 :

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{2} [k_1 + k_2] \quad (1.11)$$

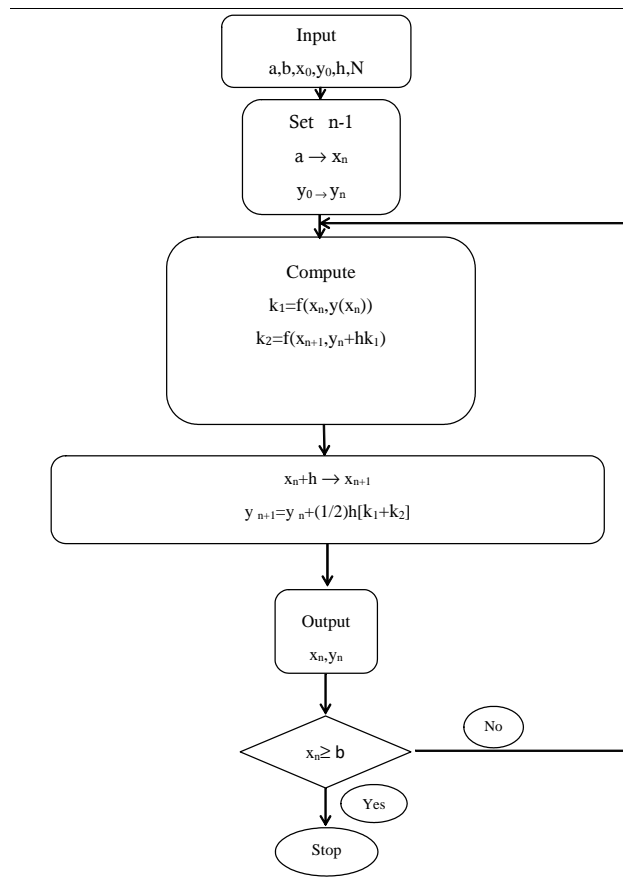


Figure 6 : Organigramme de la méthode Runge-Kutta d'ordre 2

Méthodes de Runge–Kutta d'ordre 4

Au lieu d'utiliser la méthode du trapèze. On utilise la méthode de Simpson[5] qui consiste à remplacer la fonction intégrée par une parabole passant par les points extrêmes et le point milieu (Figure 07)

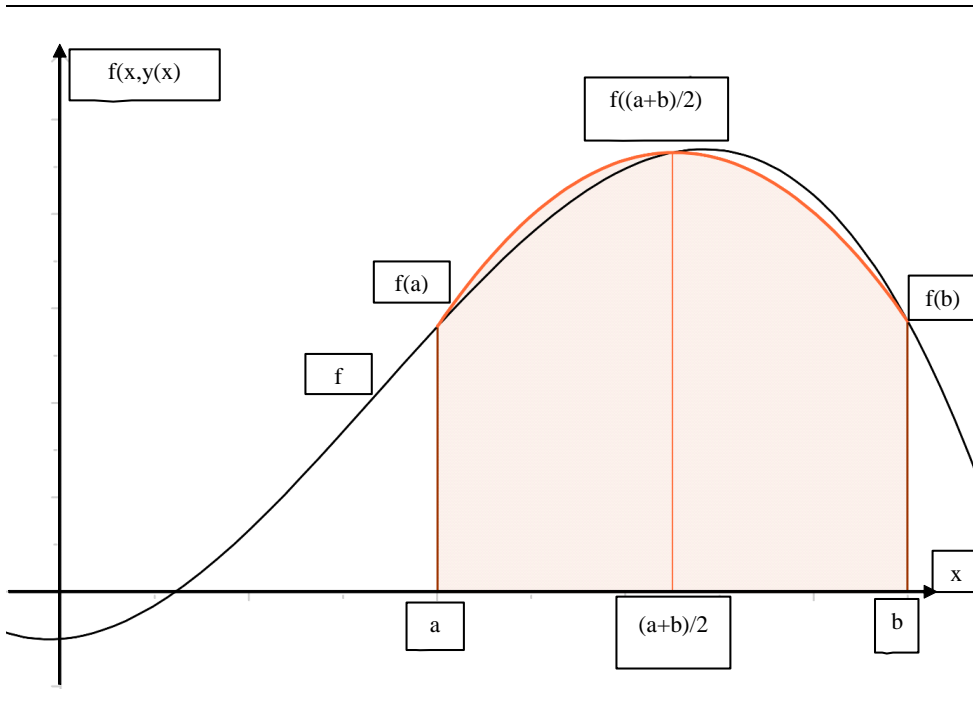


Figure 7 : Méthode de Simpson

On a :

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{b-a}{6} \left[f(b) + 4f\left(\frac{b+a}{2}\right) + f(a) \right] \quad (1.12)$$

Appliquée à l'intégrale $\int_{x_n}^{x_{n+1}} f(x, y(x)) dx$. Cela donne :

$$\int_{x_n}^{x_{n+1}} f(x, y(x)) dx \simeq \frac{h}{6} \left[f(x_n, y(x_n)) + 4f\left(x_{n+\frac{1}{2}}, y\left(x_{n+\frac{1}{2}}\right)\right) + f(x_{n+1}, y(x_{n+1})) \right] \quad (1.13)$$

D'où la relation :

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{6} \left[f(x_n, y(x_n)) + 4f\left(x_{n+\frac{1}{2}}, y\left(x_{n+\frac{1}{2}}\right)\right) + f(x_{n+1}, y(x_{n+1})) \right] \quad (1.14)$$

Ici, une difficulté apparaît car l'équation présente deux inconnues : $y\left(x_{n+\frac{1}{2}}\right)$ et $y(x_{n+1})$

Donc il faut estimer $4f\left(x_{n+\frac{1}{2}}, y\left(x_{n+\frac{1}{2}}\right)\right)$ et $f(x_{n+1}, y(x_{n+1}))$ à partir de y_n, x_n et h .

On commence par le terme $4f\left(x_{n+\frac{1}{2}}, y\left(x_{n+\frac{1}{2}}\right)\right)$. On le décompose en deux termes identiques

$$4f\left(x_{n+\frac{1}{2}}, y\left(x_{n+\frac{1}{2}}\right)\right) = 2f\left(x_{n+\frac{1}{2}}, \underbrace{y\left(x_{n+\frac{1}{2}}\right)}_{(a)}\right) + \quad (1.15)$$

$$(a) \quad (1.16)$$

$$2f\left(x_{n+\frac{1}{2}}, \underbrace{y\left(x_{n+\frac{1}{2}}\right)}_{(b)}\right) \quad (1.17)$$

$$(b)$$

$$y_{n+\frac{1}{2}}^{(a)} = y_n + \frac{h}{2} f(x_n, y_n) : \text{Euler explicite}$$

$$y_{n+\frac{1}{2}}^{(b)} = y_n + \frac{h}{2} f(x_{n+\frac{1}{2}}, y_{n+\frac{1}{2}}) : \text{Euler implicite}$$

Donc on obtient :

$$y_{n+\frac{1}{2}}^{(b)} = y_n + \frac{h}{2} f\left(x_{n+\frac{1}{2}}, \underbrace{y_n + \frac{h}{2} f(x_n, y_n)}_{y_{n+\frac{1}{2}}^{(a)}}\right) \quad (1.18)$$

D'où :

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{6} \left[f(x_n, y_n) + 2f\left(x_{n+\frac{1}{2}}, y_n + \frac{h}{2}f(x_n, y_n)\right) + \right. \quad (1.19)$$

$$\left. 2f\left(x_{n+\frac{1}{2}}, y_n + \frac{h}{2}f(x_n, y_n)\right) + f(x_{n+1}, y(x_{n+1})) \right] \quad (1.20)$$

D'où la relation :

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{6} [k_1 + 2k_2 + 2k_3 + f(x_{n+1}, y(x_{n+1}))] \quad (1.21)$$

Telque :

$$\begin{cases} k_1 = hf(x_n, y_n) \\ k_2 = f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}k_1\right) \\ k_3 = hf\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}k_2\right) \end{cases} \quad (1.22)$$

Quant au terme $f(x_{n+1}, y(x_{n+1}))$, on l'approche en estimant y_{n+1} par la méthode du point milieu, c'est-à-dire en appliquant la méthode du rectangle au milieu :

$$\begin{aligned} y_{n+1} &\simeq y_n + hf(x_{n+\frac{1}{2}}, y_{n+\frac{1}{2}}) \\ &\simeq y_n + hf(x_{n+\frac{1}{2}}, y_{n+\frac{1}{2}}^{(b)}) \end{aligned}$$

Donc :

$$y_{n+1} \simeq y_n + hf(x_{n+\frac{1}{2}}, y_n + \frac{h}{2}f(x_{n+\frac{1}{2}}, y_n + \frac{h}{2}f(x_n, y_n))) \quad (1.23)$$

Finalement on obtient la relation explicite de RUNGE-KUTTA d'ordre 4 :

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (1.24)$$

avec :

$$\begin{cases} k_1 = f(x_n, y_n) \\ k_2 = f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}k_1\right) \\ k_3 = f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}k_2\right) \\ k_4 = f(x_n + h, y_n + hk_3) \end{cases} \quad (1.25)$$

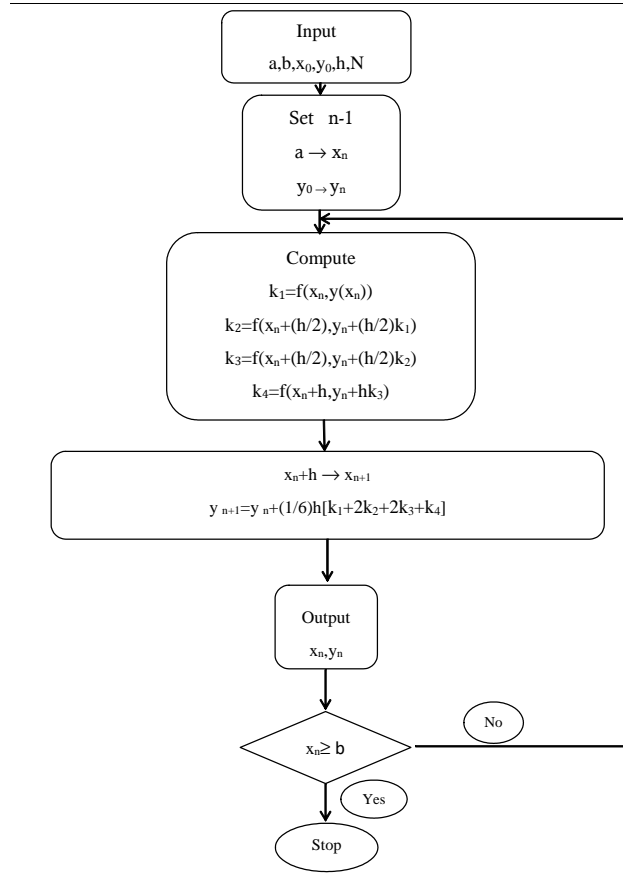


Figure 8 : Organigramme de la méthode Runge-Kutta d'ordre 4

1.4 Exemples numériques

On se propose dans cette section d'appliquer les méthodes suscitées pour résoudre numériquement quelques équations différentielles.

Exemple 1 : Résoudre numériquement sur l'intervalle $[0, 2]$, par le biais des méthodes d'

Euler, d'Euler améliorée, et de Runge-Kutta d'ordre 2 et 4, l'équation différentielle du premier ordre suivante :

$$\begin{aligned} y'(x) &= \frac{x - y(x)}{2} \\ y(0) &= 1 \end{aligned} \tag{1.26}$$

La solution exacte de l'équation différentielle(1.26) est : $y(x) = 3e^{-\frac{x}{2}} + x - 2$.

```

Euler(f, a, b, N, y0) :=
  x0 ← a
  y0 ← y0
  h ← (b - a) / N
  for i ∈ 0..N
    x_{i+1} ← x_i + h
    y_{i+1} ← y_i + h · f(x_i, y_i)
  R ← augment(x, y)
  R
  
```

Figure 9 : Algorithmme d'Euler (avec mathcad)

```

EulerA(f, a, b, N, y0) :=
  x0 ← a
  y0 ← y0
  h ← (b - a) / N
  for i ∈ 0..N
    x_{i+1} ← x_i + h
    y1_{i+1} ← y_i + (h/2) · f(x_i, y_i)
    y_{i+1} ← y_i + h · f(x_i + (h/2), y1_{i+1})
  R ← augment(x, y)
  R
  
```

Figure 10 : Algorithmme d'Euler améliorée (avec mathcad)

```

RK2(f, a, b, N, y0) :=
  x0 ← a
  y0 ← y0
  h ← (b - a) / N
  for i ∈ 0..N
    k1 ← f(x_i, y_i)
    k2 ← f(x_i, y_i + h·k1)
    y_{i+1} ← y_i + (h/2)·(k1 + k2)
    x_{i+1} ← x_i + h
  R ← augment(x, y)
  R

```

Figure 11 : Algorithme de Runge-Kutta d'ordre 2 (avec mathcad)

```

RK4(f, a, b, N, y0) :=
  x0 ← a
  y0 ← y0
  h ← (b - a) / N
  for i ∈ 0..N
    k1 ← f(x_i, y_i)
    k2 ← f[x_i + (1/2)h, y_i + (1/2)h·k1]
    k3 ← f[x_i + (1/2)h, y_i + (1/2)h·k2]
    k4 ← f(x_i + h, y_i + h·k3)
    y_{i+1} ← y_i + (h/6)·(k1 + 2k2 + 2k3 + k4)
    x_{i+1} ← x_i + h
  R ← augment(x, y)
  R

```

Figure 12 : Algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4 (avec mathcad)

La Figure (13) montre les solutions numériques obtenues avec les différentes

méthodes. Le pas $h = 0.2$.

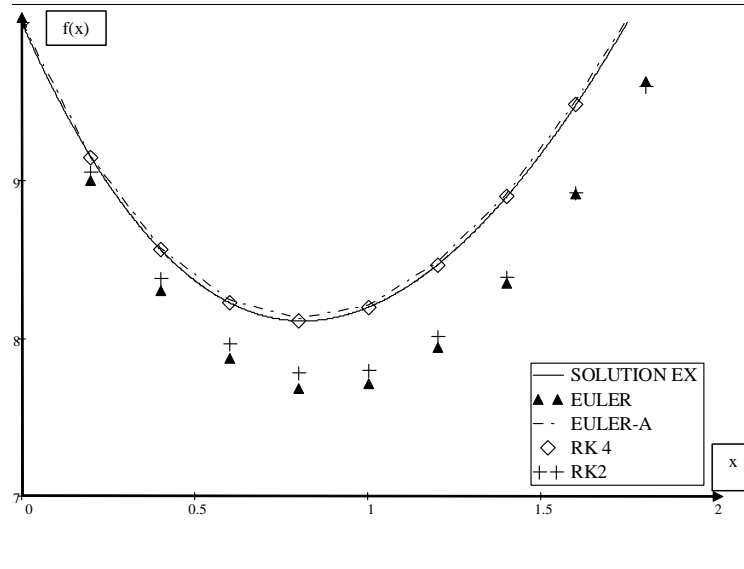


figure13 : Une comparaison entre la solution exacte et la solution numérique pour EDO d'ordre 1

Exemple 2 : Toute équation différentielle d'ordre p peut être ramenée à un système de n équations du premier ordre. Nous allons illustrer ceci par un exemple. Soit l'équation différentielle du second ordre suivante sur l'intervalle $[0, 5]$:

$$y''(x) = \frac{x}{2}y'(x) - y(x) + 3 \quad (1.27)$$

$$y(0) = 1, y'(0) = 0$$

Posons :

$$y(x) = z_1(x) \quad \text{et} \quad y'(x) = z_2(x)$$

Il vient :

$$z_2'(x) = \frac{x}{2}z_2(x) - z_1(x) + 3$$

La solution exacte de l'équation différentielle(1.27) :

$$y(x) = x^2 + 1 \tag{1.28}$$

La figure 6 montre les solutions numériques obtenues avec les différentes méthodes. La valeur du pas est fixée à 0.2.

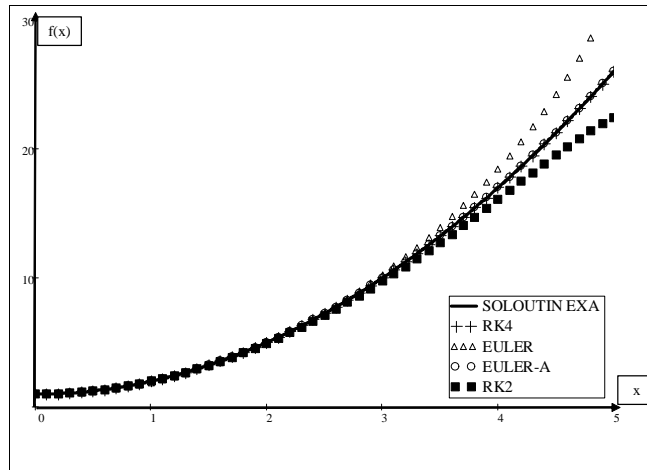


figure14 : comparaison entre la solution exacte et la solution numérique pour EDO d'ordre 2

Chapitre 2

Quelques problèmes quantiques exactement solubles

Notre objectif dans les sections suivantes est de calculer analytiquement les valeurs propres et les fonctions propres de l'hamiltonien pour quelques problèmes exactement solubles : il s'agit de quelques problèmes simples à une dimension, à savoir, une particule dans une boîte et l'oscillateur harmonique. Nous avons également considéré le problème de l'oscillateur harmonique tridimensionnel et celui du potentiel coulombien.

2.1 L'équation de Schrödinger indépendante du temps

2.1.1 Introduction

L'équation de Schrödinger[15] est l'équation fondamentale de la mécanique quantique non relativiste. Elle joue en mécanique quantique le même rôle fondateur que l'équation de Newton en mécanique classique ou les équations de Maxwell en électromagnétisme. Elle décrit l'évolution temporelle et spatiale de l'état d'un objet quantique représenté par une fonction d'onde.

2.1.2 Construction de l'équation de Schrödinger

Le physicien autrichien Erwin Schrödinger utilisa les résultats de De Broglie pour établir

une équation régissant l'évolution spatiale et temporelle de la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$ d'un système physique. Pour obtenir l'équation de Schrödinger prenons la formule de l'onde plane de De Broglie :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (2.1)$$

Dans la suite il sera plus intéressant de considérer la pulsation ω et le nombre d'onde k , qui d'après les postulats ci-dessus, sont liés à la particule classique par :

$$\begin{aligned} E &= \hbar\omega \\ \vec{p} &= \hbar\vec{k} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Alors :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)} \quad (2.3)$$

En dérivant la fonction d'onde par rapport au temps, on trouve :

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = -\frac{i}{\hbar} E \Psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.4)$$

$$E \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.5)$$

Alors :

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (2.6)$$

\hat{E} : l'opérateur d'énergie.

De même, le gradient de cette fonction d'onde :

$$\begin{aligned}\vec{\nabla}\Psi(r, t) &= \frac{i}{\hbar}\vec{p}\Psi(\vec{r}, t) \\ \vec{p}\Psi(\vec{r}, t) &= -i\hbar\vec{\nabla}\Psi(\vec{r}, t)\end{aligned}\tag{2.7}$$

Donc :

$$\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}\tag{2.8}$$

\vec{p} : L'opérateur d'impulsion.

Pour une particule libre, d'après la mécanique classique, l'énergie mécanique est donné par :

$$E = E_c = T = \frac{P^2}{2m}\tag{2.9}$$

Cette quantité apparait dans la formulation hamiltonienne pour une particule libre $V(r) = 0$ de la mécanique classique.

En appliquant le principe de correspondance entre les valeurs classiques et quantiques, pour l'énergie, on obtient :

$$\frac{P^2}{2m}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t)\tag{2.10}$$

Et pour l'impulsion : $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$

$$\frac{P^2}{2m}\Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{2m}(-i\hbar\vec{\nabla})^2\Psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\Psi(\vec{r}, t)\tag{2.11}$$

Donc l'équation de Schrödinger devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t)\tag{2.12}$$

Où : $\vec{\nabla}^2 = \Delta$ est le laplacien.

L'opérateur hamiltonien du système pour une particule libre est :

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad (2.13)$$

En utilisant cet opérateur, pour simplifier l'écriture de l'équation de Schrödinger on obtient :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = E\Psi(\vec{r}, t) \quad (2.14)$$

Lorsque la particule est plongée dans un potentiel scalaire indépendant du temps (par exemple potentiel d'un oscillateur harmonique) d'après la mécanique classique, l'énergie totale du système s'écrit comme suit :

$$E = \frac{P^2}{2m} + V(r) \quad (2.15)$$

Avec cette nouvelle valeur de l'énergie et à partir de l'équation (2.6) , l'équation (2.10) devient :

$$\left[- \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.16)$$

L'énergie totale n'est que l'opérateur hamiltonien du système :

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \quad (2.17)$$

En utilisant cet opérateur, on peut simplifier l'écriture de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.18)$$

2.1.3 Solution de l'équation de Schrödinger

Introduction

Depuis la publication du travail de Schrödinger, les physiciens théoriciens se sont penchés à développer des méthodes mathématiques pour résoudre l'équation de Schrödinger de façon analytique ou numérique, à partir de cette solution. La solution ainsi obtenue est dite la fonction d'onde. Elle permet d'identifier le système quantique étudié.

En mécanique classique, l'état d'un système est donné par la résolution des équations du mouvement du système, par contre, en mécanique quantique, l'état du système est déterminé par la résolution de l'équation de Schrödinger.

La fonction d'onde

Les solutions de l'équation de Schrödinger d'un système quantique sont appelées les fonctions d'onde, elles peuvent être considérées comme un postulat quantique qui décrit l'état quantique d'une particule et contient toutes les informations qu'on veut connaître du système.

La fonction d'onde $\Psi(x,t)$ doit satisfaire les conditions suivantes :

- Elle doit être continue à x .
- La dérivée $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$ doit être continue, ces contraintes sont appliquées sous condition de la limite sur les solutions.
- Elle doit être de carrés sommables

$$\int \Psi^* \Psi d^3r = \int |\Psi|^2 d^3r \neq \infty \quad (2.19)$$

$|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ est la densité de probabilité de présence de la particule dans le volume élémentaire d^3r .

Si

$$\int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r = 1.$$

On dit que $\Psi(\vec{r}, t)$ est normalisée .

Comme on a vu que l'équation de Schrödinger est une équation aux dérivées partielles du premier ordre par rapport au temps et de deuxième ordre par rapport aux coordonnées spatiales, c'est une équation difficile à résoudre pour la plupart des systèmes quantiques.

L'équation de Schrödinger stationnaire :

Si l'Hamiltonien du système physique ne dépend pas explicitement du temps, l'énergie totale est conservée, donc l'équation de Schrödinger admet des solutions particulières sous forme :

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \varphi(\vec{r}) \quad (2.20)$$

La partie spatiale $\varphi(\vec{r})$ de la fonction d'onde satisfait l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(r) \right] \varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}). \quad (2.21)$$

Où $\vec{\nabla}$ représente l'opérateur nabla défini en coordonnées cartésiennes par l'expression :

$$\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}$$

L'équation de Schrödinger stationnaire à une dimension :

Dans ce cas le potentiel dépend d'une seule dimension, et l'équation de Schrödinger s'écrit comme suit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x) \right] \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) \quad (2.22)$$

En séparant les variables spatiale et temporelle :

$$\Psi(x, t) = \varphi(x)\chi(t)$$

En substituant dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$i\hbar \frac{d\chi(t)}{dt} \varphi(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + V(x)\varphi(x) \right] \chi(t) \quad (2.23)$$

En multipliant les deux membres de l'équation (2.23) par $\varphi^{-1}(x)\chi^{-1}(t)$ on obtient :

$$\frac{i\hbar}{\chi(t)} \frac{d\chi(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\varphi(x)} \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + V(x) \quad (2.24)$$

Comme le membre de gauche de l'équation ne dépend que de t et que le membre de droite ne dépend que de x , il ne pourra y avoir des solutions que si ces deux membres sont constants et

égaux . Cette constante a la dimension d'une énergie appelons la E . Alors :

$$\frac{i\hbar}{\chi} \frac{d\chi}{dt} = E \quad (2.25)$$

Et par conséquent :

$$\chi(t) = A e^{-\frac{iE}{\hbar}t} \quad (2.26)$$

Tandis que :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + v(x)\varphi(x) = E\varphi(x) \quad (2.27)$$

Qu'on appelle " l'équation de Schrödinger stationnaire (indépendante du temps) " .

La fonction d'onde s'écrit donc sous la forme :

$$\Psi(x, t) = A e^{-\frac{iE}{\hbar}t} \varphi(x) \quad (2.28)$$

$\varphi(x)$: est appelée solution stationnaire de l'équation de schrodinger :

$$\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \varphi(x) = 0 \quad (2.29)$$

2.2 Problèmes à une dimension

2.2.1 Particule dans une boîte à une dimension

Considérons une particule quantique[15] de masse m plongée dans un puits de potentiel infini représenté par le potentiel $V(x)$, comme illustré sur la figure 15, tel que

$$\begin{aligned} V(x) &= 0 & \text{pour} & \quad x \in [0, L] \\ V(x) &= \infty & \text{pour} & \quad \text{aUtre} \end{aligned} \quad (2.30)$$

Cela signifie que l'objet quantique est limité à une certaine région entre $x = 0$ et $x = L$ où il se déplace librement mais ne peut jamais quitter. C'est la seule région physiquement autorisée pour une particule (particule dans une boîte à une dimension). Ainsi, mathématiquement, nous avons

$$\Psi(x) = 0 \text{ pour } x \notin [0, L] \quad (2.31)$$

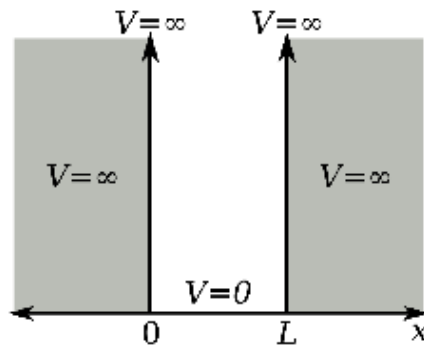


figure 15 : Puits d'énergie potentielle infinie

De plus, pour que la fonction d'onde soit continue, nous devons exiger qu'elle disparaisse aux frontières

$$\Psi(0) = \Psi(L) = 0 \quad (2.32)$$

La seule région où les particules sont autorisées est à l'intérieur du puits, où elles se comportent comme des particules libres, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas exposés à un potentiel. Par conséquent, nous devons résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire (indépendante du temps) avec les conditions aux limites de l'équation (2.32)

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = E\Psi(x), \quad (2.33)$$

avec l'abréviation

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (2.34)$$

L'équation de Schrödinger stationnaire prend la forme suivante

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = -k^2 \Psi(x). \quad (2.35)$$

Cette équation différentielle admet une solution générale de forme sinusoïdale :

$$\Psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx). \quad (2.36)$$

Ici, A et B sont des constantes qui restent à déterminer par les conditions aux limites. Commençons par la limite en $x = 0$ ($\Psi(0) = 0$) :

$$\Psi(0) = \underbrace{A \sin(0)}_{=0} + B \cos(0) = 0 \Rightarrow B = 0. \quad (2.37)$$

L'exploitation de la deuxième condition à la limite en $x = L$ ($\Psi(L) = 0$), conduit à des valeurs discrètes de k

$$\Psi(L) = A \sin(kL) = 0 \Rightarrow kL = n\pi \Rightarrow k = \frac{n\pi}{L}. \quad (2.38)$$

Où $n = 1, 2, 3, \dots$ peut être n'importe quel nombre naturel.

Insérant notre résultat dans l'équation (2.34) et la résoudre par rapport à E :

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad , \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.39)$$

Nous voyons que l'énergie est quantifiée.

Pour déterminer A , rappelons-nous que la probabilité totale de trouver la particule à l'intérieur de la boîte est de 1, ce qui signifie qu'il n'y a aucune probabilité qu'elle se trouve à l'extérieur de la boîte. La normalisation de la fonction d'onde,

$$\int_0^L |(\Psi(x))^2| dx = 1, \quad (2.40)$$

permet de déterminer la valeur de A :

$$A^2 \int_0^L \left| \sin^2 \left(\frac{n\pi}{L} x \right) \right| dx = 1 . \quad (2.41)$$

En évaluant cette intégrale, nous pouvons déterminer notre constante de normalisation A avec le résultat :

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}} ,$$

où nous avons utilisé le résultat bien connu de l'intégrale $\int \sin^2 x dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4}\pi - \frac{1}{4}\sin 2x$.

Ce qui se traduit par la fonction d'onde normalisée pour une particule dans une boîte à 1 dimension :

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \left(\frac{n\pi}{L} x \right) . \quad (2.42)$$

Dans le tableau 1 suivant, nous donnons la fonction d'onde pour les trois premiers niveaux,

ainsi que l'énergie correspondante pour chaque niveau

n	$\Psi(x)$	E
1	$\Psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right)$	$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$
2	$\Psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right)$	$E_2 = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2}$
3	$\Psi_3(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{3\pi}{L}x\right)$	$E_3 = \frac{9\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$

tableau 1 : La fonction d'onde pour les trois premiers niveaux, ainsi que l'énergie correspondante pour chaque niveau

La figure 16 suivante montre la variation de la fonction d'onde Ψ en fonction de la position x

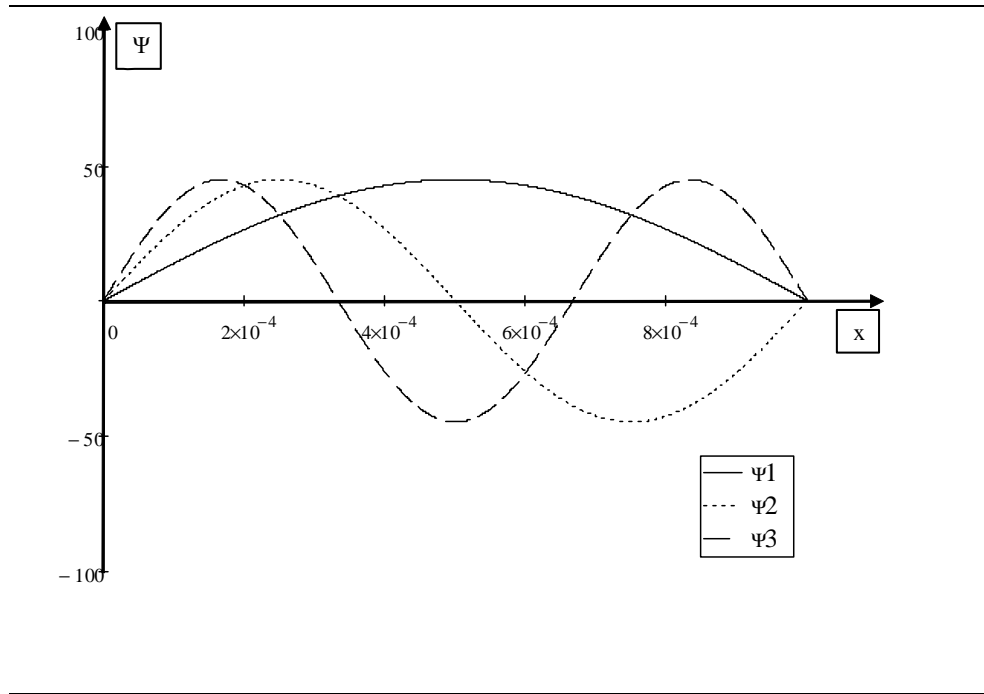


Figure 16 : La variation de la fonction d'onde Ψ en fonction de la position x dans la boîte dépend de n

2.2.2 L'oscillateur harmonique quantique 1-D

Nous allons maintenant considérer le cas de l'oscillateur harmonique unidimensionnel[15] dont l'hamiltonien classique est de la forme

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 . \quad (2.43)$$

La constante de couplage k peut s'écrire $k = m\omega^2$ avec ω est la pulsation de l'oscillateur.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps est :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (2.44)$$

qui peut être réorganisé pour donner :

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\Psi(x) - \frac{m}{\hbar^2}kx^2\Psi(x) = 0 . \quad (2.45)$$

Afin de résoudre cette équation différentielle, nous suivrons une procédure qui est une approche systématique de la résolution de ce type d'équations. Étant donné que x varie de $-\infty$ à $+\infty$, les solutions doivent disparaître à $\pm \infty$ pour que les fonctions l'onde seront de carrées sommables.

La première étape consiste à déterminer le comportement asymptotique à l'infini. Examinons l'équation (2.45). Pour de grandes valeurs de x , le deuxième terme du membre de gauche de l'éq. (2.45) est négligeable devant le troisième terme. Par conséquent, l'équation de Schrödinger dans cette région est bien approximée par :

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} - \frac{m}{\hbar^2}kx^2\Psi(x) = 0 . \quad (2.46)$$

Notons que la dérivée seconde de la fonction d'onde doit entraîner une constante fois x^2 fois la fonction d'origine. Cela suggère que la fonction d'onde doit être une exponentielle d'une puissance de x . Nous choisirons ensuite la fonction d'essai :

$$\Psi(x) = e^{-\alpha x^\beta} . \quad (2.47)$$

Les dérivées de cette fonction sont :

$$\frac{d\Psi(x)}{dx} = -\alpha\beta x^{\beta-1} e^{-\alpha x^\beta} \quad (2.48)$$

et

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = \left(-\alpha\beta(\beta-1)x^{\beta-2} + \alpha^2\beta^2 x^{2(\beta-1)} \right) e^{-\alpha x^\beta} . \quad (2.49)$$

On peut négliger le premier terme de la dérivée seconde car on ne s'intéresse qu'à grand x . Nous allons donc utiliser :

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \cong \alpha^2\beta^2 x^{2(\beta-1)} e^{-\alpha x^\beta} . \quad (2.50)$$

En substituant cette expression de la dérivé seconde dans (2.46) on trouve :

$$\alpha^2\beta^2 x^{2(\beta-1)} e^{-\alpha x^\beta} - \frac{m}{\hbar^2} k x^2 e^{-\alpha x^\beta} = 0 . \quad (2.51)$$

Pour que l' équation(2.51) soit satisfaite quelque soit x , les puissances de x doivent être les mêmes dans les deux termes. Cela implique que :

$$2\beta - 2 = 2 \Rightarrow \beta = 2 , \quad (2.52)$$

et de même pour les coefficients

$$\alpha^2\beta^2 = \frac{m}{\hbar^2} k .$$

En substituant à β sa valeur $\beta = 2$ on trouve :

$$\alpha = \frac{m\omega}{2\hbar} . \quad (2.53)$$

Nous avons maintenant déterminé que pour de grandes valeurs de x , la fonction d'onde se comporte comme une gaussienne :

$$\Psi(x) \sim e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2} . \quad (2.54)$$

Il est commode d'exprimer l'équation différentielle en termes de quantités sans dimension. Puisque l'argument de l'exponentielle dans (2.54) doit être sans dimension, nous pouvons définir

la variable sans dimension y :

$$y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x . \quad (2.55)$$

Le changement de la variable x à y dans (2.45) donne :

$$\frac{m\omega}{\hbar} \frac{d^2\Psi(y)}{dy^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \Psi(y) - \frac{m\omega}{\hbar} y^2 \Psi(y) = 0 \quad (2.56)$$

Ou encore

$$\frac{d^2\Psi(y)}{dy^2} + \frac{2E}{\hbar\omega} \Psi(y) - y^2 \Psi(y) = 0 . \quad (2.57)$$

Si nous définissons maintenant la variable sans dimension :

$$\epsilon = \frac{2E}{\hbar\omega} , \quad (2.58)$$

l'équation (2.57) devient :

$$\frac{d^2\Psi(y)}{dy^2} + \epsilon \Psi(y) - y^2 \Psi(y) = 0 . \quad (2.59)$$

Pour résoudre cette équation, commençons par trouver le comportement asymptotique de ses solutions. Si $|y| \gg 1$, l'équation devient $\frac{d^2\Psi(y)}{dy^2} = y^2 \Psi(y)$, donc une solution de $\frac{d\Psi(y)}{dy} = \pm y \Psi(y)$ est un bon candidat. En effet, une telle solution satisfait :

$$\frac{d^2\Psi(y)}{dy^2} = \pm \frac{d(y\Psi(y))}{dy} = \pm \left(y \frac{d\Psi(y)}{dy} + \Psi(y) \right) = (y^2 \pm 1) \Psi(y) \simeq y^2 \Psi(y).$$

Ces solutions sont données par $\Psi(y) = e^{\pm \frac{y^2}{2}}$, et on ne retient que la solution $\Psi_0(y) = e^{-\frac{y^2}{2}}$ pour des questions de normabilité.

Posons :

$$\Psi(y) = f(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} . \quad (2.60)$$

Les dérivés de (2.60) sont :

$$\frac{d\Psi(y)}{dy} = f'(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} - y f(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} \quad (2.61)$$

et

$$\frac{d^2 \Psi(y)}{dy^2} = f''(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} - 2f'(y) y e^{-\frac{1}{2}y^2} - f(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} + y^2 f(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} \quad (2.62)$$

Reportons maintenant (2.60) et (2.62) dans (2.59) on obtient :

$$f''(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} - 2f''(y) y e^{-\frac{1}{2}y^2} - f(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} + y^2 f(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} + \epsilon f(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} - y^2 f(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} = 0 \quad (2.63)$$

qui se réduit à une équation différentielle pour la fonction f de la variable y :

$$f''(y) - 2yf'(y) + (\epsilon - 1)f(y) = 0. \quad (2.64)$$

La dernière étape consiste à chercher une solution de (2.64) en série de puissances :

$$f(y) = \sum_{i=0}^{+\infty} a_i y^i \quad (2.65)$$

Les dérivées de cette série sont

$$f'(y) = \sum_{i=0}^{+\infty} i a_i y^{i-1} = \sum_{i=1}^{+\infty} i a_i y^{i-1}. \quad (2.66)$$

Et

$$f''(y) = \sum_{i=1}^{+\infty} i(i-1) a_i y^{i-2} = \sum_{i=2}^{+\infty} i(i-1) a_i y^{i-2}. \quad (2.67)$$

La substitution de (2.65), (2.66) et (2.67) dans (2.64) donne :

$$\sum_{i=2}^{+\infty} i(i-1) a_i y^{i-2} - 2 \sum_{i=1}^{+\infty} i a_i y^i + (\epsilon - 1) \sum_{i=0}^{+\infty} a_i y^i = 0. \quad (2.68)$$

On cherche maintenant à écrire le membre de gauche de l'équation (2.68) sous forme d'une seule somme. Pour cela on change l'indice de sommation $i \rightarrow i + 2$ dans la première série et en modifiant la limite inférieure de la somme en question. Alors :

$$\sum_{i=0}^{+\infty} (i+2)(i+1) a_{i+2} y^i - 2 \sum_{i=0}^{+\infty} i a_i y^i + (\epsilon - 1) \sum_{i=0}^{+\infty} a_i y^i = 0. \quad (2.69)$$

Cela peut être réécrit comme :

$$\sum_{i=0}^{+\infty} [(i+2)(i+1)a_{i+2} - (2i-\epsilon+1)a_i] y^i = 0 . \quad (2.70)$$

Pour que cette série soit nulle quelque soit y^i , tous les coefficients de y^i doivent s'annuler :

$$(i+2)(i+1)a_{i+2} - (2i-\epsilon+1)a_i = 0 \quad (2.71)$$

ou encore

$$a_{i+2} = \frac{2i-\epsilon+1}{(i+2)(i+1)} a_i . \quad (2.72)$$

Il s'agit d'une relation de récursivité pour générer les coefficients de la série de puissance. Comme cette relation de récurrence relie $i+2$ à i , a_0 et a_1 peuvent être choisis indépendamment.

Si nous choisissons $a_1 = 0$ et a_0 pour être fini, alors la série n'aura que des puissances paires de y . Si $a_0 = 0$ et a_1 est fini, alors la série ne contient que des puissances impaires de y . Du fait que le potentiel de l'oscillateur est pair en x , nous nous attendons à ce que les solutions soient paires ou impaires. Les deux situations ci-dessus généreront des solutions de parité définie, selon les besoins.

Notons que la relation (2.72) permet d'évaluer le rapport entre les coefficients de deux termes successifs de la série (2.65) :

$$\frac{a_{i+2}}{a_i} = \frac{2i-\epsilon+1}{(i+2)(i+1)} . \quad (2.73)$$

Rappelons que la série (2.65) est supposée infinie et examinons les termes à grande puissance ($i \gg 1$). La relation (2.73) se réduit à

$$\frac{a_{i+2}}{a_i} \simeq \frac{2}{i} \quad \text{pour } (i \gg 1).$$

Si on considère le développement de Taylor de la fonction $\exp(y^2)$:

$$e^{y^2} = 1 + \dots + \frac{1}{n!} y^{2n} + \frac{1}{(n+1)!} y^{2n+2} + \dots = 1 + \dots + \frac{1}{i/2!} y^i + \frac{1}{(i/2+1)!} y^{i+2} + \dots$$

avec

$$a_i = \frac{1}{i/2!} \quad \text{et} \quad a_{i+1} = \frac{1}{(i/2 + 1)!}.$$

Ici $i = 2n$ est un nombre pair. Le rapport a_{i+2}/a_i est

$$\frac{a_{i+2}}{a_i} = \frac{n/2!}{(n/2 + 1)!},$$

qui se réduit pour les grandes valeurs de i à

$$\frac{a_{i+2}}{a_i} \simeq \frac{2}{i} \quad \text{pour} \quad (i \gg 1).$$

On constate donc que pour les grandes valeurs des puissances de la série (2.65), se comporte comme

$$f(y) \sim \exp(y^2)$$

se qui conduit à une fonction d'onde (2.60) :

$$\Psi(y) = f(y) e^{-\frac{1}{2}y^2} \sim e^{y^2} e^{-\frac{1}{2}y^2} = e^{\frac{1}{2}y^2} . \quad (2.74)$$

qui n'est pas de carrés sommables et donc non normalisable.

Pour contourner ce problème on doit obliger la série (2.65) d'être finie. Cela signifie que seules les solutions en série limitée sont physiquement acceptables (la série sera tronquée à un nombre fini de termes). Supposons que la série (2.65) est limitée à l'ordre n alors les coefficients d'ordre supérieurs doivent s'annuler :

$$a_{n+2} = a_{n+4} = \dots = 0.$$

En utilisant la relation de récurrence (2.73) on trouve :

$$2n - \epsilon + 1 = 0 \quad (2.75)$$

ou

$$\epsilon = 2n + 1 . \quad (2.76)$$

En utilisant (2.58), cela donne :

$$\frac{2E}{\hbar\omega} = 2n + 1 \Rightarrow E = (2n + 1) \frac{\hbar}{2}\omega. \quad (2.77)$$

On obtient finalement l'expression des énergies permises (ou spectre d'énergie) pour l'oscillateur harmonique à une dimension

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.78)$$

où $n = 0, 1, 2, \dots$. Cela diffère du spectre de l'oscillateur quantifié Bohr en ayant $n + \frac{1}{2}$ plutôt que n .

Les solutions pour $f(y)$ sont maintenant des polynômes d'ordre n . Si nous faisons le choix

$$a_0 = (-1)^{\frac{n}{2}} \frac{n!}{\frac{n}{2}!} \quad (2.79)$$

pour n pair et

$$a_1 = 2n(-1)^{\frac{n-1}{2}} \frac{(n-1)!}{\frac{n-1}{2}!} \quad (2.80)$$

pour n impair, alors $f_n(y) = H_n(y)$ où $H_n(y)$ sont les polynômes d'Hermite. Les premiers polynômes d'Hermite présentés dans le tableau 2 :

n	$H_n(y)$
0	$H_0(x) = 1$
1	$H_1(x) = 2x$
2	$H_2(x) = 4x^2 - 2$
3	$H_3(x) = 8x^3 - 12x$
4	$H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12$
5	$H_5(x) = 32x^5 - 160x^3 + 120x$
6	$H_6(x) = 64x^6 - 480x^4 + 720x^2 - 120.$

Tableau 2 : Les premiers polynômes d'Hermite

Notons que ces polynômes peuvent être construits en utilisant la relation de récurrence :

$$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x) \quad (2.81)$$

Les dérivés premières des polynômes Hermite sont données par :

$$H'_n(x) = 2nH_{n-1}(x). \quad (2.82)$$

La relation d'orthogonalité pour les polynômes Hermite est :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} H_m(x) H_n(x) = 2^n \sqrt{\pi} n! \delta_{mn} \quad (2.83)$$

Nous pouvons maintenant écrire les fonctions propres de l'oscillateur harmonique unidimensionnel comme :

$$\Psi_n(x) = N_n H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right) e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2} \quad (2.84)$$

La constante de normalisation N_n ¹ peut être déterminée, en imposant la condition de normalisation :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi_n(x)|^2 dx = 1 \quad (2.85)$$

$$= N_n^2 \int_{-\infty}^{+\infty} H_n^2\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right) e^{-\frac{m\omega}{\hbar} x^2} dx \quad (2.86)$$

$$= N_n^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int_{-\infty}^{+\infty} H_n^2(y) e^{-y^2} dy \quad (2.87)$$

$$\Rightarrow N_n^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} 2^n \sqrt{\pi} n! = 1.$$

alors :

$$N_n = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}}. \quad (2.88)$$

Les fonctions propres normalisées sont alors données par :

¹ nous avons : $y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \Rightarrow dy = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} dx \Rightarrow dx = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} dy$

alors :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n^2\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right) e^{-\frac{m\omega}{\hbar} x^2} dx = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int_{-\infty}^{+\infty} H_n^2(y) e^{-y^2} dy$$

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2}. \quad (2.89)$$

Nous donnons dans le tableau 3 les quatre premières fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique unidimensionnel et les énergies correspondantes :

n	$\Psi_n(x)$	E_n
0	$\Psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$	$\frac{1}{2}\hbar\omega$
1	$\Psi_1(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{2\frac{m\omega}{\hbar}} x e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$	$\frac{3}{2}\hbar\omega$
2	$\Psi_2(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(2\frac{m\omega}{\hbar}x^2 - 1\right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$	$\frac{5}{2}\hbar\omega$
3	$\Psi_3(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \left(2\frac{m\omega}{\hbar}x^2 - 3\right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$	$\frac{7}{2}\hbar\omega$

tableau 3 : Les quatre premières fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique unidimensionnel et les énergies correspondantes

La figure 17 suivante montre la variation de la fonction d'onde Ψ en fonction de la position

x pour les quatre premiers niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique unidimensionnel .

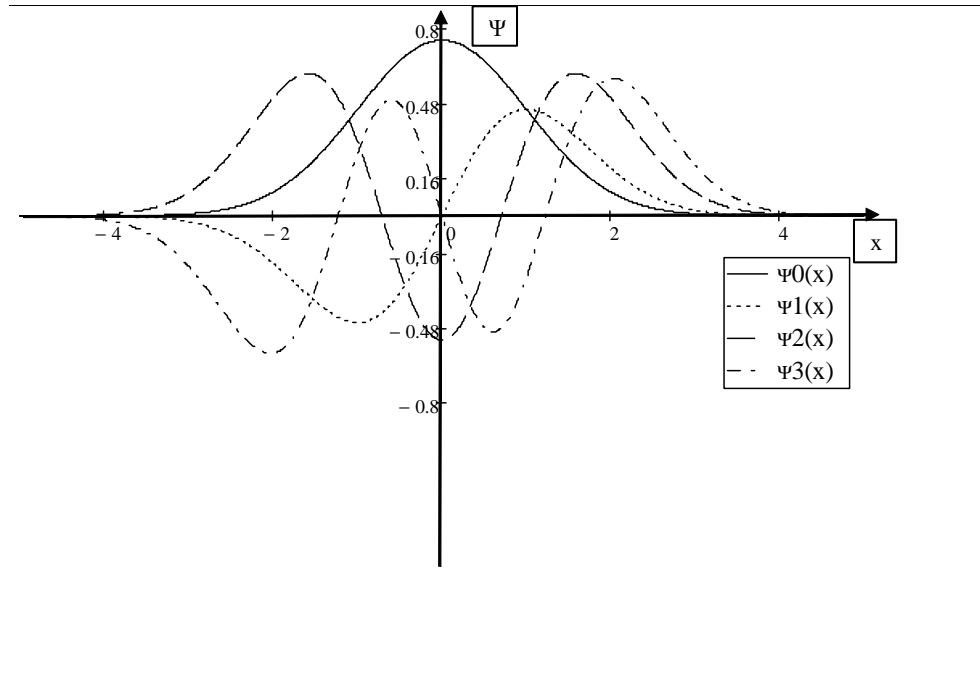


Figure 17 : La variation de la fonction d'onde Ψ en fonction de la position x pour les quatre premiers niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique unidimensionnel

2.3 Problèmes à trois dimensions à symétrie sphérique

En mécanique quantique la résolution des problèmes à trois dimensions consiste à résoudre l'équation de Schrödinger en déterminant les niveaux d'énergie E_n et les fonctions propres associées $\Psi_n(\vec{r})$. Nous allons limiter notre étude aux cas à symétrie sphérique où le potentiel d'interaction ne dépend que de la distance de l'origine. Ces types des potentiels sont dits centraux. Ils [2] interviennent dans de nombreux systèmes physiques dont l'un des plus importants est celui d'une particule plongée dans un potentiel coulombien (eg. atome d'hydrogène). L'hamiltonien possède donc une symétrie sphérique[15]. Il est donc pratique de représenter l'équation de Schrödinger dans un système de coordonnées sphériques standard.

2.3.1 L'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques

L'hamiltonien étant indépendant du temps, l'étude quantique se ramène à la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$H_r \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}). \quad (2.90)$$

Soit de façon explicite :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) - E \right) \Psi(\vec{r}) = 0. \quad (2.91)$$

Vue l'invariance par rotation autour de l'origine des coordonnées, il est plus judicieux de se placer en coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) , pour lesquelles le Laplacien s'écrit :

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \phi} \right]. \quad (2.92)$$

Or l'opérateur du carré du moment cinétique orbital de la particule en coordonnées sphériques s'écrit :

$$\hat{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin(\theta)} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \phi} \right]. \quad (2.93)$$

Il s'ensuit que l'opérateur Laplacien en coordonnées sphériques devient :

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}. \quad (2.94)$$

Et l'équation de Schrödinger (2.91) prend donc la forme suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) - E \right) \Psi(r, \theta, \phi) = 0. \quad (2.95)$$

Par suite, il y a séparation des variables radiale r et angulaires θ et ϕ . Ces dernières étant "contenues" dans l'opérateur \hat{L}^2 . Les états propres sont donc ceux communs aux opérateurs \hat{L}^2 , \hat{L}_z , et \hat{H}_r (qui commutent de façon évidente). Par suite, les niveaux d'énergie correspondants doivent, à priori, dépendre du nombre quantique ℓ , mais pas de m , du fait de l'absence de direction privilégiée de l'espace.

Les états propres communs des opérateurs \hat{L}^2 et \hat{L}_z sont les harmoniques sphériques $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ [3].

Nous avons :

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 Y_\ell^m(\theta, \phi) &= \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_\ell^m(\theta, \phi), \\ \hat{L}_z Y_\ell^m(\theta, \phi) &= \hbar m Y_\ell^m(\theta, \phi),\end{aligned}\tag{2.96}$$

où le nombre quantique orbital ℓ ne pouvant prendre que des valeurs entières positives ($\ell = 0, 1, 2, \dots$) et où m le nombre quantique magnétique pouvant prendre des valeurs entières positives ou négatives comprises entre $-\ell$ et $+\ell$.

Les harmoniques sphériques $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ constituent la partie angulaire de la fonction d'onde qui peut se mettre sous la forme :

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_{n,\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi),\tag{2.97}$$

avec $R_{n,\ell}(r)$ la fonction d'onde radiale (n nombre quantique principal, $n \geq \ell + 1$) solution de l'équation à une dimension obtenue en substituant cette expression dans (2.95)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu r^2} + V(r) - E_{n,\ell} \right) R_{n,\ell}(r) = 0.\tag{2.98}$$

La fonction d'onde $\Psi(r, \theta, \phi)$ doit être normalisée, c'est-à-dire :

$$\iiint |\Psi(r, \theta, \phi)|^2 d^3 \vec{r} = 1$$

et, par construction, les harmoniques sphériques le sont :

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y_\ell^m(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi = 1.$$

La condition de normalisation de la fonction radiale se met alors sous la forme :

$$\int_0^{+\infty} R_{n,\ell}(r) r^2 dr = 1.\tag{2.99}$$

La forme de cette condition de normalisation suggère de procéder au changement de fonction suivant :

$$R_{n,\ell}(r) = \frac{1}{r} U_{n,\ell}(r),\tag{2.100}$$

ce qui permet de réduire l'équation radiale à :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r) - E_{n,\ell} \right) U_{n,\ell}(r) = 0. \quad (2.101)$$

La condition de normalisation de $U_{n,\ell}(r)$ s'écrit

$$\int_0^{+\infty} U_{n,\ell}^2(r) dr = 1, \quad (2.102)$$

identique à celle d'une fonction d'onde unidimensionnelle $U_{n,\ell}(r)$ définie sur l'intervalle $[0, +\infty[$ (nulle pour $r \leq 0$).

En fin, l'équation radiale s'écrit

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_{eff}(r) - E_{n,\ell} \right) U_{n,\ell}(r) = 0. \quad (2.103)$$

Cette équation, nettement plus simple que (2.98) présente de plus l'avantage d'être formellement un problème à une dimension (mais réduit à \mathbb{R}_+) avec un potentiel effectif incorporant le terme centrifuge (ce dernier est nul pour un moment cinétique nul, ce qui n'est pas surprenant). Ainsi, le problème pour $U_{n,\ell}(r)$ est exactement le même que celui d'une particule à une dimension, d'énergie potentielle $V_{eff}(r)$:

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2}, \quad (2.104)$$

et en outre confinée sur le demi-axe réel positif par une barrière infranchissable en $r = 0$. Tout ce que l'on sait à-propos du mouvement à une dimension (réalité des fonctions d'onde, dégénérescence, *etc.*) peut ainsi être utilisé, tant que la fonction $U_{n,\ell}(r)$ est seule pertinente.

La question de la régularité à l'origine des solutions de l'équation (2.91) se pose cependant : en effet, l'expression (2.92) du Laplacien n'est pas définie pour $r = 0$, car l'usage des coordonnées sphériques privilégie l'origine des coordonnées. Physiquement, les seules solutions acceptables seront celles qui sont régulières à l'origine, ainsi qu'à l'infini, ce qui conduit le plus souvent à imposer des restrictions sur le nombre quantique n , donc à des états propres quantifiés.

Comportement asymptotique des solutions de l'équation radiale

La fonction radiale doit avoir tant à l'origine qu'à l'infini un comportement suffisamment régulier pour pouvoir être de carré sommable et donc être normalisable, au moins au sens des distributions, sans quoi elle serait dépourvue de sens physique. Par suite, les solutions mathématiques de (U) ou (R) ne sont pas généralement toutes acceptables. Seules les solutions ayant un comportement asymptotique régulier sont physiquement acceptables.

Comportement à l'origine

Au voisinage de l'origine $r \rightarrow 0^+$, et si le potentiel $V(r)$ est régulier à l'origine ou du moins ne diverge pas en ce point plus rapidement que le terme de barrière centrifuge ($\sim 1/r^2$), ce dernier est alors dominant dans le potentiel effectif $V_{eff}(r)$. L'équation (2.103) se réduit à

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} \right) U_{n,\ell}(r) = 0 \quad \text{lorsque } r \rightarrow 0^+.$$

La fonction radiale doit être de la forme $U_{n,\ell}(r) \underset{r \rightarrow 0^+}{\sim} Cr^{s+1}$ avec $s \geq 0$ pour que la fonction puisse être physiquement acceptable, donc régulière à l'origine. En remplaçant par cette forme de $U_{n,\ell}(r)$ dans l'équation (2.98), on obtient :

$$\frac{C\hbar^2}{2\mu r^2} [-s(s+1) + \ell(\ell+1)] r^{s-1} = 0,$$

ce qui implique la condition sur s :

$$\left\{ \begin{array}{l} s = \ell \\ \text{ou} \\ s = -(\ell+1). \end{array} \right.$$

La seconde possibilité est exclue ($s \geq 0$). Par suite, au voisinage de l'origine la fonction d'onde radiale réduite doit être de la forme

$$U_{n,\ell}(r) \underset{r \rightarrow 0^+}{\sim} Cr^{\ell+1} \tag{2.105}$$

ou de façon équivalente

$$R_{n,\ell}(r) \underset{r \rightarrow 0^+}{\sim} Cr^\ell. \quad (2.106)$$

Comportement à l'infini

Deux cas sont à distinguer a priori : celui où le potentiel $V(r)$ tend vers 0 à l'infini et celui qui diverge à l'infini, comme c'est le cas de l'oscillateur harmonique. Dans ce dernier cas la fonction d'onde radiale s'annulera (exponentiellement) à l'infini, puisque la probabilité de présence de la particule doit devenir nulle. Par suite, la question du comportement régulier ou non de $U_{n,\ell}(r) = rR_{n,\ell}(r)$ ne se pose que dans le cas où $\lim_{r \rightarrow +\infty} V(r) = 0$ [4].

2.3.2 L'oscillateur harmonique à trois dimensions

Considérons une particule soumise à un potentiel harmonique à trois dimensions $V(x, y, z)$ de pulsations ω_x , ω_y et ω_z pour les différentes directions Ox , Oy et Oz respectivement :

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2}m\omega_x^2x^2 + \frac{1}{2}m\omega_y^2y^2 + \frac{1}{2}m\omega_z^2z^2. \quad (2.107)$$

Si cet oscillateur est isotrope, se qui implique des pulsations égales ($\omega_x = \omega_y = \omega_z = \omega$), le potentiel (2.107) se réduit à une fonction de la seule variable radiale r ($r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$) :

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2 + z^2) = \frac{1}{2}m\omega^2r^2. \quad (2.108)$$

Nous avons dans ce cas un problème à champ central, appelé souvent l'oscillateur harmonique sphérique.

L'équation de Schrödinger radiale (2.101) pour l'oscillateur harmonique sphérique (2.108) s'écrit sous la forme :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + \frac{1}{2}m\omega^2r^2 - E \right) U(r) = 0. \quad (2.109)$$

On va résoudre cette équation en examinant le comportement asymptotique des solutions.

Lorsque $r \rightarrow 0$, les deux termes $m\omega^2r^2/2$ et E seront négligés devant le terme centrifuge

$\hbar^2\ell(\ell+1)/(2mr^2)$. L'équation (2.109) devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} U(r) + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2mr^2} U(r) = 0, \quad (2.110)$$

qui admet des solutions de la forme $U(r) \sim r^{\ell+1}$.

Lorsque $r \rightarrow \infty$, les deux termes $\hbar^2\ell(\ell+1)/(2mr^2)$ et E seront négligés devant le $m\omega^2 r^2/2$. L'équation (2.109) devient dans ce cas :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 r^2 \right) U(r) = 0, \quad (2.111)$$

qui admet des solutions de type $U(r) \sim \exp[-m\omega r^2/(2\hbar)]$.

En combinant les deux équations (2.110) et (2.111) on peut écrire la solution de l'équation (2.109) sous la forme :

$$U(r) = f(r)r^{\ell+1} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} r^2\right), \quad (2.112)$$

où $f(r)$ est une fonction de r . Substituant cette expression dans (2.109) on obtient une équation pour la fonction $f(r)$:

$$\frac{d^2}{dr^2} f(r) + 2 \left(\frac{\ell+1}{r} - \frac{m\omega}{\hbar} r \right) \frac{d}{dr} f(r) + \left[\frac{2mE}{\hbar^2} - (2\ell+3) \frac{m\omega}{\hbar} \right] f(r) = 0. \quad (2.113)$$

On cherche maintenant des solutions pour (2.113) sous forme de série de puissances :

$$f(r) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n = a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + \dots + a_n r^n + \dots \quad (2.114)$$

Substituant cette fonction dans l'équation (2.113), nous obtenons

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[n(n-1)a_n r^{n-2} + 2 \left(\frac{\ell+1}{r} - \frac{m\omega}{\hbar} r \right) n a_n r^{n-1} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - (2\ell+3) \frac{m\omega}{\hbar} \right) a_n r^n \right] = 0, \quad (2.115)$$

qui se réduit à :

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[n(n+1+2\ell)a_n r^{n-2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{2m\omega}{\hbar} n - (2\ell+3) \frac{m\omega}{\hbar} \right) a_n r^n \right] = 0. \quad (2.116)$$

Pour que cette équation soit satisfaite quelque soit r , il faut que tous les coefficients des différentes puissances de r s'annulent séparément. Nous aboutissons à la relation de récurrence suivante :

$$a_{n+2} = \frac{m \hbar \omega (2n + 2\ell + 3) - 2E}{\hbar^2 (n + 2)(n + 2\ell + 3)} a_n \quad (2.117)$$

pour $n \geq 2$.

Pour $n = 0$ et $n = 1$, l'équation (2.116) mène à :

$$0 \times (2\ell + 1) a_0 = 0$$

$$1 \times (2\ell + 2) a_1 = 0$$

se qui implique que a_0 n'est pas forcément nul et que a_1 doit être nul puisque ℓ est un entier positif (ou nul). Par conséquent, la fonction $f(r)$ ne doit contenir que des puissances paires :

$$f(r) = \sum_{i=0,2,4,\dots}^{\infty} a_i r^i = \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n} r^{2n},$$

où tous les coefficient a_{2n} sont proportionnel à a_0 .

Notons que lorsque $n \rightarrow \infty$ la fonction $f(r)$ diverge avec un comportement asymptotique comme $\exp(r^2)$ (voir section 3.2). La série doit être stoppée à une certaine puissance maximum $r^{n'}$; c'est un polynôme de degré n' . Le coefficient $a_{n'+2}$ doit donc s'annuler. L'équation (2.117) donne :

$$\hbar \omega (2n' + 2\ell + 3) - 2E = 0$$

où n' est un nombre pair. Si on introduit le nombre entier $N = n'/2$ ($N = 0, 1, 2, 3, \dots$) on abouti à la formule de quantification de l'énergie

$$E_{N\ell} = \hbar \omega (2N + \ell + 3/2) = \hbar \omega (n + 3/2) = E_n \quad (2.118)$$

avec $n = 2N + \ell$.

Le niveau fondamental correspond à $n = 0$ ($N = 0$ et $\ell = 0$) et a comme énergie la valeur

$E_{00} = 3\hbar\omega/2$. La fonction d'onde radiale associée sera donc

$$U_{00}(r) = a_0 r \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} r^2\right) \quad (2.119)$$

ou

$$R_{00}(r) = a_0 \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} r^2\right) \quad (2.120)$$

qui est de type gaussienne. Le paramètre a_0 sera déterminé en imposant la condition de normalisation. La fonction d'onde Ψ prend la forme

$$\Psi_0(\vec{r}) = \Psi_{00}(r, \theta, \varphi) = a_0 \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} r^2\right) Y_0^0(\theta, \varphi) \quad (2.121)$$

$$\propto \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} \vec{r}^2\right) \quad (2.122)$$

puisque $Y_0^0(\theta, \varphi)$ est une constante

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = (4\pi)^{-1/2}.$$

Pour un hamiltonien de forme :

$$\hat{H} = a\hat{p}_x^2 + k\hat{x}^2 \quad (2.123)$$

le spectre d'énergie s'exprime sous la forme :

$$E_n = \hbar\sqrt{ak}(2n + 3) \quad (2.124)$$

et l'énergie de l'état fondamental vaut

$$E_0 = 3\hbar\sqrt{ak} \quad (2.125)$$

qui n'est d'autre que $\hbar\omega/2$ et la fonction d'onde

$$\begin{aligned} \Psi_0(\vec{r}) &\propto \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} \vec{r}^2\right) \\ &\propto \exp\left(-\frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{k}{a}} \vec{r}^2\right). \end{aligned} \quad (2.126)$$

Le premier niveau excité correspond à $n = 1$ ($N = 0$ et $\ell = 1$) a pour énergie la valeur $E_{01} = 5\hbar\omega/2$. La fonction d'onde associée sera de la forme :

$$U_{01}(r) = a_0 r^2 \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} r^2\right) \quad (2.127)$$

Ce niveau peut être considéré comme étant le fondamental des états p , c'est-à-dire de moment orbital $\ell = 1$).

Le deuxième état excité correspond à $n = 2$ [($N = 1$ et $\ell = 0$) ou ($N = 0$ et $\ell = 2$)] a pour énergie la valeur $E_{10} = E_{02} = 7\hbar\omega/2$. La fonction d'onde associée à l'état ($N = 1$ et $\ell = 0$) sera de la forme :

$$U_{1,0}(r) = (a_0 + a_2 r^2) r \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} r^2\right) = a_0 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{m\omega}{\hbar} r^2\right) r \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} r^2\right). \quad (2.128)$$

Ce niveau peut être considéré comme étant le premier niveau excité des états s , c'est-à-dire de moment orbital nul ($\ell = 0$).

n	l	$U_{nl}(r)$	$R_{nl}(r)$
0	0	$U_{00}(r) = a_0 r \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} r^2\right)$	$R_{00}(r) = a_0 \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} r^2\right)$
1	1	$U_{01}(r) = a_0 r^2 \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} r^2\right)$	$R_{11}(r) = a_0 r \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} r^2\right)$

Tableau 4 : Fonctions d'onde radiale $R(r)$ et radiale réduite $U(r)$

2.3.3 Le potentiel Coulombien

C'est le potentiel qui régit le mouvement de l'électron dans l'atome d'hydrogène[15]. Il s'agit d'un système à deux corps : proton, de masse m_p et de charge q , et électron, de masse m_e et de charge $-q$

$$m_p = 1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}, m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}, q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Coulomb} .$$

Dans un système de coordonnées lié au centre de masse de l'atome, l'énergie cinétique de ce dernier est

$$-\frac{1}{2\mu} \vec{p}^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right)$$

où

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$$

représente la masse réduite du système électron-proton et \vec{p}_r la quantité de mouvement associée au mouvement relative.

L'énergie potentielle de l'atome, de nature purement électrostatique s'écrit en fonction de la distance r de l'électron au noyau

$$V(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide

L'équation radiale

L'équation d'onde radiale réduite[15] pour la fonction $U(r)$ est donc :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 U(r)}{dr^2} + \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} l(l+1) - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) U(r) = EU(r) \quad (2.129)$$

où l est l'entier naturel donnant la valeur propre $\hbar^2 l(l+1)$ pour le carré du moment cinétique orbital.

Notons que l'équation (2.129) est équivalente à une équation de Schrödinger décrivent le mouvement d'une particule unidimensionnelle de masse μ plongée dans un potentiel effectif :

$$V_{eff,coul}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

avec ($r \in [0, +\infty[$).

Comportements asymptotiques

Deux cas sont à distinguer :

Dans le premier cas $l = 0$

Le terme centrifuge s'annule, et la limite de $V_{eff,coul}(r)$ est

$$\lim_{r \rightarrow 0} V_{eff,coul}(r) = -\infty$$

Dans le deuxième cas $l > 0$

La limite de $V_{eff,coul}(r)$ est :

$$\lim_{r \rightarrow 0} V_{eff,coul}(r) = +\infty$$

Quand $r \rightarrow 0$, $U(r) = rR(r) \Rightarrow \frac{U(r)}{r} = R(r)$

$$\lim_{r \rightarrow 0} rR(r) = \lim_{r \rightarrow 0} U(r) = 0$$

L'équation devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 U(r)}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} l(l+1)U(r) = 0 \Rightarrow \frac{d^2 U(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} U(r) = 0$$

Les solutions sont de la forme :

$$U(r) \sim r^{l+1}$$

Quand $r \rightarrow +\infty$ on obtient pour l'équation radiale réduite

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 U(r)}{dr^2} = EU(r) \Rightarrow \frac{d^2 U(r)}{dr^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2} U(r) = 0$$

Cela implique

$$\lambda^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}$$

Donc pour $E < 0$

$$\lambda = \pm \sqrt{-\frac{2\mu E}{\hbar^2}}$$

L'équation radiale est une équation différentielle du second membre.

La solution générale d'une telle équation est la suivante :

$$U(r) = Ae^{-\lambda r} + Be^{\lambda r}$$

Comme

$$\int_0^\infty |U(r)|^2 dr = 1 \Rightarrow U(r) \sim e^{-\lambda r}$$

Donc

$$U(r) \sim r^{l+1} f(r) e^{-\lambda r}$$

Les niveaux d'énergies

On remplace les dérivées de $U(r)$ dans l'équation radiale, on trouve :

$$\frac{d^2 f(r)}{dr^2} + 2 \left[\frac{l+1}{r} - \lambda \right] \frac{df(r)}{dr} + 2 \left[-\lambda \frac{l+1}{r} + \frac{\mu}{\hbar^2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] f(r) = 0 \quad (2.130)$$

puis on cherche des solutions en séries entières pour $f(r)$:

$$f(r) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k r^k \Rightarrow \frac{df(r)}{dr} = \sum_{k=0}^{\infty} k a_k r^{k-1} \Rightarrow \frac{d^2 f(r)}{dr^2} = \sum_{k=0}^{\infty} k(k-1) a_k r^{k-2}$$

On reporte dans l'équation(2.130)

$$\sum_{k=0}^{\infty} k(k-1) a_k r^{k-2} + 2 \left[\frac{l+1}{r} - \lambda \right] \sum_{k=0}^{\infty} k a_k r^{k-1} + 2 \left[-\lambda \frac{l+1}{r} + \frac{\mu}{\hbar^2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \sum_{k=0}^{\infty} a_k r^k = 0$$

qui peut être reformulée comme :

$$\sum_{k=0}^{\infty} k(k+2l+1) a_k r^{k-2} + 2 \left(-\lambda(k+l+1) + \frac{\mu}{\hbar^2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \sum_{k=0}^{\infty} k a_k r^{k-1} = 0$$

En redéfinition l'indice de sommation $k \rightarrow k-1$, cette dernière équation devient

$$\sum_{k=1}^{\infty} \left[k(k+2l+1) a_k + 2 \left(-\lambda(k+l) + \frac{\mu}{\hbar^2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \right) a_{k-1} \right] r^{k-2} = 0$$

Or $r^{k-2} \neq 0$

$$k(k+2l+1)a_k + 2\left(-\lambda(k+l) + \frac{\mu}{\hbar^2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\right)a_{k-1} = 0$$

ce qui mène à :

$$k(k+2l+1)a_k = 2\left(\lambda(k+l) - \frac{\mu}{\hbar^2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\right)a_{k-1}$$

Et

$$\sum_{k=0}^p a_k r^k = a_0 + a_1 r^1 + a_2 r^2 + a_3 r^3 + \dots + a_p r^p$$

C'est-à-dire que :

$$a_{p+1} = a_{p+2} = \dots = 0$$

Si $k = p + 1$

$$2\left(\lambda(p+1+l) - \frac{\mu}{\hbar^2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\right)a_p = 0$$

p et l sont des entiers et on pose que :

$$n = p + 1 + l$$

$$\lambda n = \frac{\mu}{\hbar^2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$$

En utilisant l'expression du rayon de Bohr

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu} \frac{4\pi\epsilon_0}{q^2} = 52.9 \text{ pm}$$

$$\lambda n = \frac{1}{a_0} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{na_0}$$

Or $\lambda = \sqrt{-\frac{2\mu E}{\hbar^2}}$. Donc :

$$\sqrt{-\frac{2\mu E}{\hbar^2}} = \frac{1}{na_0}$$

D'où l'expression de la quantification de l'énergie :

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2} \frac{1}{n^2}, \text{ pour } n = 1 \quad E_1 = -13.6 \text{ eV}$$

Les fonctions propres

On peut exprimer tous les coefficients en a_k en fonction de a_0 puis on calcule a_0 en utilisant la condition de normalisation.

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

On a : $n = p + 1 + l \Rightarrow p = n - l - 1$. La fonction $f(r)$ sera déterminée.

A l'état fondamental $n = 1; l = 0; p = 0$

$$f(r) = \sum_{k=0}^{p=0} a_k r^k = a_0$$

Le tableau 5 donne quelques solutions de la fonction radiale réduite $U_{nl}(r)$ et la composante radiale $R_{nl}(r)$.

n	l	$U_{nl}(r)$	$R_{nl}(r)$
1	0	$U_{10}(r) = 2 \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} r e^{-\frac{r}{a_0}}$	$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$
2	0	$U_{20}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2r - \frac{r^2}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$R_{20}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$
	1	$U_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r^2}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$

Tableau 5 : La solutions de la fonction radiale réduite $U_{nl}(r)$ et la composante radiale $R_{nl}(r)$.

La figure 18 suivante montre la variation de la fonction radiale réduite U en fonction de la

position r pour les deux premiers niveaux d'énergie

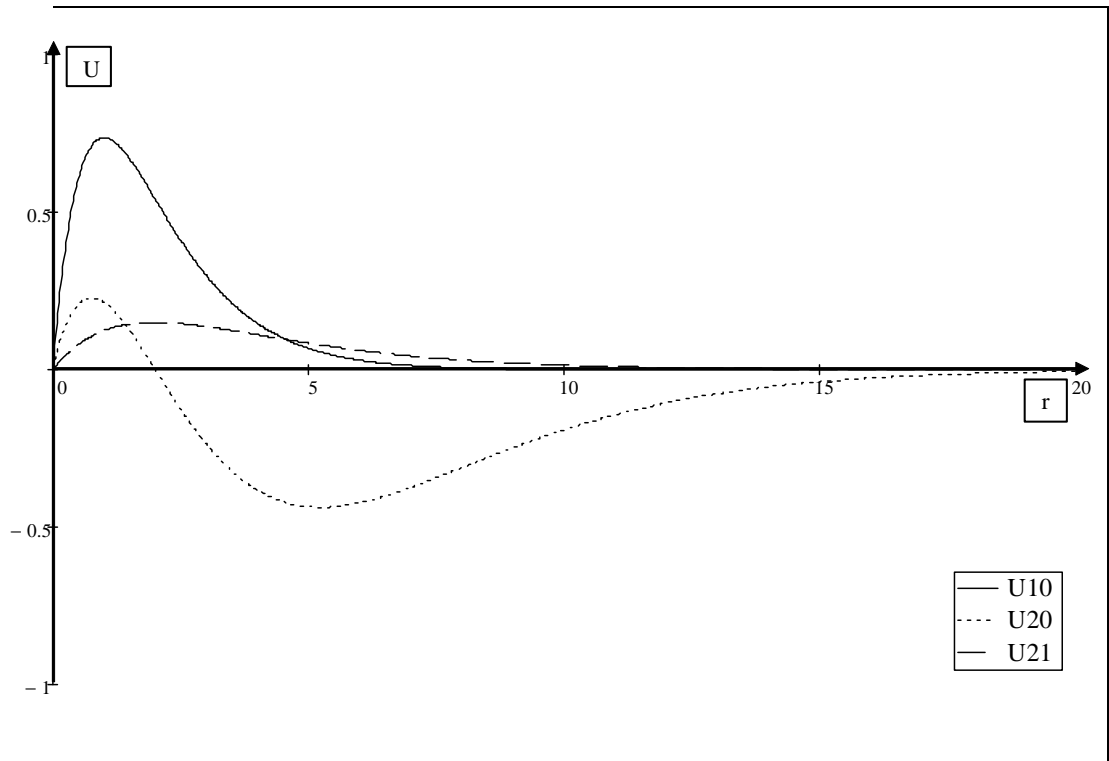


Figure 18 : la variation de la fonction radiale réduite U en fonction de la position r pour les deux premiers niveaux d'énergie

Chapitre 3

Résolution numérique de l'équation de Schrödinger à 1-D indépendante du temps

3.1 Méthode de Numerov

Dans cette section, nous allons résoudre numériquement l'équation de Schrödinger à une dimension par la méthode de Numerov[8]

3.2 Méthodologie

On cherche à résoudre l'équation de Schrödinger à une dimension :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + (V(x) - E) \Psi(x) = 0 \quad (3.1)$$

où la fonction d'onde $\Psi(x)$ et l'énergie E sont des inconnues pour un potentiel $V(x)$ donné

Généralement, le point de départ pour la résolution numérique des équations différentielles, est toujours la discrétisation de l'équation différentielle en question.

Les valeurs discrètes x_n de la variable continue x s'écrivent en fonction du paramètre de

discrétisation h (appelé aussi le pas)

$$\begin{aligned}x_1 &= x_0 + h \\x_n &= x_0 + nh\end{aligned}$$

De même les valeurs discrètes Ψ_n de la fonction Ψ continue s'écrivent :

$$\Psi_n = \Psi(x_n)$$

Les Ψ_n peuvent être considérer comme les composantes du vecteur Ψ . On cherche donc à déterminer les valeurs de ces composantes.

On se concentre sur le problème de l'intégration de l'équation (3.1) pour une valeur donnée de E . La méthode consiste à utiliser la méthode de Runge-Kutta du 4^{ème} ordre (RK4) [5].

On définit la fonction $k(x)$ tel :

$$k^2(x) = \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) \quad (3.2)$$

L'équation (3.1) se réduit à :

$$-\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = k^2(x)\Psi(x) \quad (3.3)$$

Le point de départ de la méthode de Numerov [6] consiste à développer la fonction en série de Taylor au quatrième ordre au voisinage de x :

$$\Psi(x+h) = \Psi(x) + h\Psi'(x) + \frac{h^2}{2}\Psi''(x) + \frac{h^3}{6}\Psi^{(3)}(x) + \frac{h^4}{24}\Psi^{(4)}(x) + \dots \quad (3.4)$$

De même pour $\Psi(x-h)$, nous avons :

$$\Psi(x-h) = \Psi(x) - h\Psi'(x) + \frac{h^2}{2}\Psi''(x) - \frac{h^3}{6}\Psi^{(3)}(x) + \frac{h^4}{24}\Psi^{(4)}(x) + \dots \quad (3.5)$$

On ajoute terme à terme les deux équations (3.4) et (3.5) on obtient :

$$\Psi(x+h) + \Psi(x-h) = 2\Psi(x) + h^2\Psi''(x) + \frac{h^4}{12}\Psi^{(4)}(x) + O(h^6) \quad (3.6)$$

D'où on peut exprimer la dérivée seconde qui intervient dans l'équation de Schrödinger en termes de la dérivée quatrième $\Psi^{(4)}(x)$. Nous avons :

$$\Psi''(x) = \frac{\Psi(x+h) - 2\Psi(x) + \Psi(x-h)}{h^2} - \frac{h^2}{12}\Psi^{(4)}(x) + O(h^6) \quad (3.7)$$

On veut fait apparaître la dérivée quatrième dans l'équation de Schrödinger. Pour se faire, on applique sur les deux membres de l'équation (3.3) l'opérateur :

$$1 + \frac{h^2}{12} \frac{d^2}{dx^2}$$

On obtient comme résultat :

$$\Psi''(x) + \frac{h^2}{12}\Psi^{(4)}(x) + k^2(x)\Psi(x) + \frac{h^2}{12} \frac{d^2}{dx^2} [k^2(x)\Psi(x)] = 0 \quad (3.8)$$

La dérivée seconde de $k^2(x)\Psi(x)$ s'écrit (il est suffisant de s'arrêter à l'ordre 2 car on a besoin d'un terme d'ordre 4 assuré par la présence du facteur h^2 (3.3))

$$\frac{d^2}{dx^2} [k^2(x)\Psi(x)] = \frac{k^2(x+h)\Psi(x+h) - 2k^2(x)\Psi(x) + k^2(x-h)\Psi(x-h)}{h^2} \quad (3.9)$$

En reportant l'expression de $\frac{d^2}{dx^2} [k^2(x)\Psi(x)]$, équation (3.9), et celle $\Psi''(x) + \frac{h^2}{12}\Psi^{(4)}(x)$, équation (3.7), dans l'équation (3.8), on obtient :

$$\left[1 + \frac{1}{12}h^2k^2(x+h)\right] \Psi(x+h) + \left[\frac{5}{6}h^2k^2(x) - 2\right] \Psi(x) + \left[1 + \frac{1}{12}h^2k^2(x-h)\right] \Psi(x-h) = 0$$

D'où on peut exprimer $\Psi(x+h)$ en fonction de $\Psi(x)$ et de $\Psi(x-h)$:

$$\Psi(x+h) = \frac{2\left(1 - \frac{5}{12}h^2k^2(x)\right) \Psi(x) - \left(1 + \frac{1}{12}h^2k^2(x-h)\right) \Psi(x-h)}{1 + \frac{1}{12}h^2k^2(x+h)} \quad (3.10)$$

Si on pose $x = x_n = x_0 + nh$, et si on définit $k_n = k(x_n)$ qui est bien déterminée pour une valeur donnée de l'énergie on peut écrire :

$$\Psi_{n+1} = \frac{2 \left(1 - \frac{5}{12} h^2 k_n^2\right) \Psi_n - \left(1 + \frac{1}{12} h^2 k_{n-1}^2\right) \Psi_{n-1}}{1 + \frac{1}{12} h^2 k_{n+1}^2} \quad (3.11)$$

C'est une relation de récurrence qui est à la base de la méthode de Numerov. En connaissant deux valeurs successives de Ψ à savoir Ψ_{n-1} et Ψ_n on peut déterminer la troisième valeur Ψ_{n+1} qui les suit. Il est donc nécessaire de connaître au moins deux valeurs de Ψ pour déterminer toutes les valeurs qui restent. Ceci n'est pas surprenant car l'intégration d'une équation différentielle du deuxième ordre fait apparaître deux constantes arbitraires appelées constante d'intégration (il ne faut pas oublier que l'équation de Schrödinger est une équation différentielle du deuxième ordre). Dans la figure 19 nous présentons l'algorithme de la méthode de Numerov écrit dans le logiciel Mathcad.

```
f(E1,N) :=
h ← 2/N
E ← E1
y0 ← 0
y1 ← 0.016
X0 ← y0
X1 ← y1
for n ∈ 1..N-1
    y_{n+1} ← (2 [1 - 5/12 h^2 (E - V(h·n))] · y_n + [-1 + 1/12 h^2 [E - V[h·(n-1)]]] · y_{n-1}) / [1 + 1/12 h^2 · [E - V[h·(n+1)]]]
    X_n ← y_n
    n ← n + 1
return y
```

Figure 19 : Algorithme de numerov (avec Mathcad)

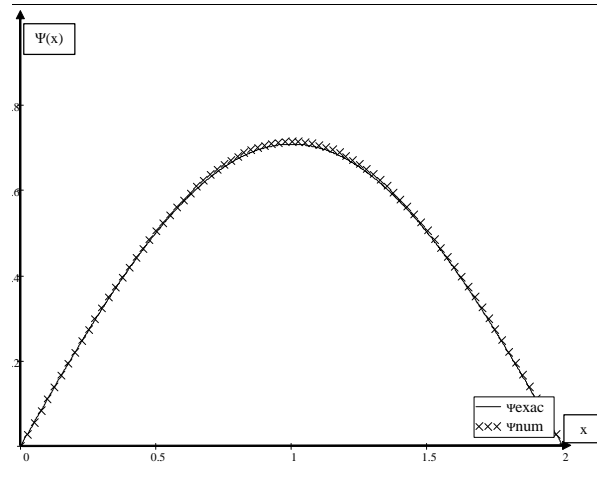
Dans ce qui suit, nous allons appliquer cette méthode pour quelque problème quantique et comparer les résultats obtenus numériquement avec les résultats exacte donnés au chapitre précédent.

Particule dans une boîte à une dimension :

Le niveau fondamental ($n = 1$)

Nous avons choisi un puits de potentiel de largeur $L = 2$ et le nombre de discrétisation $N = 200$. Les valeurs des points de départ sont choisies $\Psi_0 = y_0 = 0$ et $\Psi_1 = y_1 = 0.016$.

Une énergie d'essai est choisie puis ajustée de telle sorte à avoir $\Psi_N \sim 0$, l'énergie sera donc déterminée ainsi que toutes les valeurs $\Psi_n = y_n$. C'est la solution numérique.



Figure(20) : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le niveau fondamental

Nous avons obtenu la valeur numérique $E_1 = 2.467399$ (à comparer avec la valeur exacte de l'énergie exacte du niveau fondamental $E_1 = \frac{\pi^2}{L^2}$).

Le Premier niveau excité ($n = 2$)

Nous avons obtenu la valeur numérique $E_2 = 9.86996$ pour l'énergie du premier niveau

excité (la valeur exacte est $E_2 = 4 \frac{\pi^2}{L^2}$).

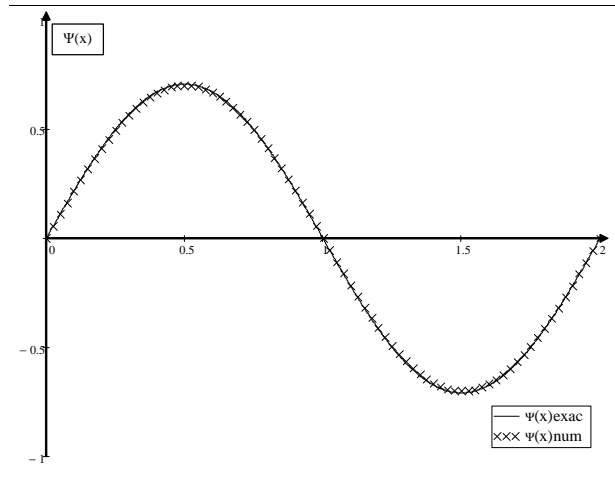


Figure 21 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le Premier niveau excité

Le deuxième niveau excité : ($n = 3$)

De même, nous avons obtenu la valeur numérique $E_3 = 22.210054$ pour l'énergie du deuxième niveau excité (la valeur exacte est $E_2 = 9 \frac{\pi^2}{L^2}$)

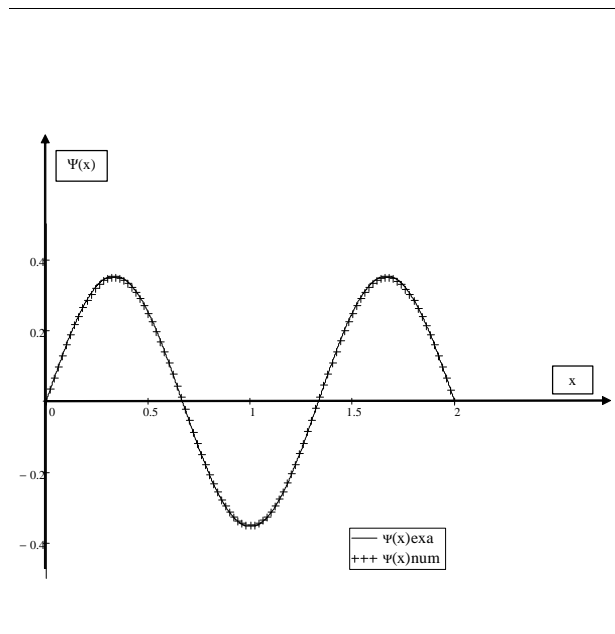


Figure 22 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le deuxième niveau excité

L'entrée utilisée pour déterminer l'énergie propre correspondant au premier niveau excité $E_3 = 22.210054$ (en pratique égal à la valeur exacte de E_3).

L'oscillateur harmonique à trois dimensions :

Pour simplifier on peut travailler dans un système d'unités, où $\hbar = 1, \omega = 1, m = 1$.

Le niveau fondamental : $(n = 0, l = 0)$

L'ajustement de la plus petite valeur de l'énergie (niveau fondamental) pour avoir la plus petite valeur (en valeur absolue) de Ψ_N abouti à la valeur numérique $E_0 = 1.4998$ pour l'énergie (à comparer avec la valeur exacte $E_0 = 1.5$).

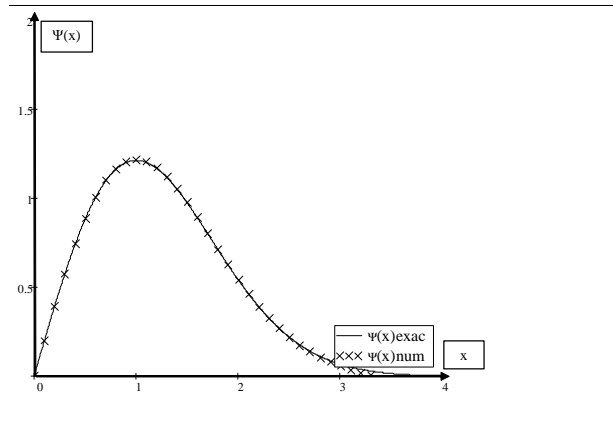


Figure 23 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le niveau fondamental

Le Premier niveau excité : $(n = 1, l = 1)$

Pour le premier niveau excité nous obtenons $E_1 = 2.49997$ (la valeur exacte est $E_1 = 2.5$).

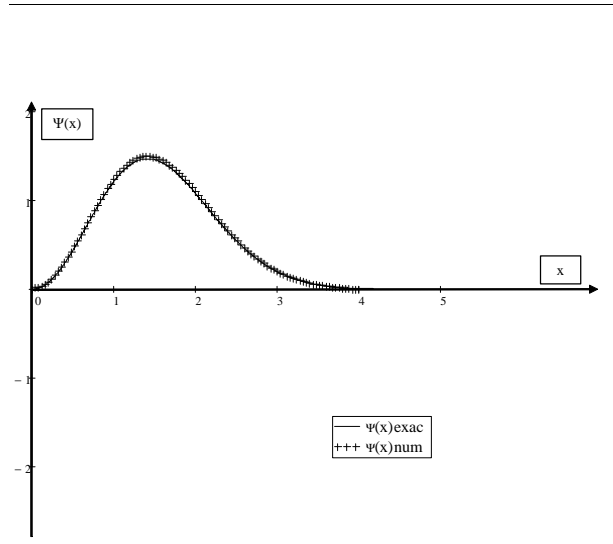


Figure 24 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction donne pour le premier niveau excité

Le deuxième niveau excité : $(n = 2, l = 0)$

Nous avons obtenu pour l'énergie propre correspondant au deuxième état excité la valeur $E_2 = 3.499896$ ($E_2 = 3.5$ est la valeur exacte).

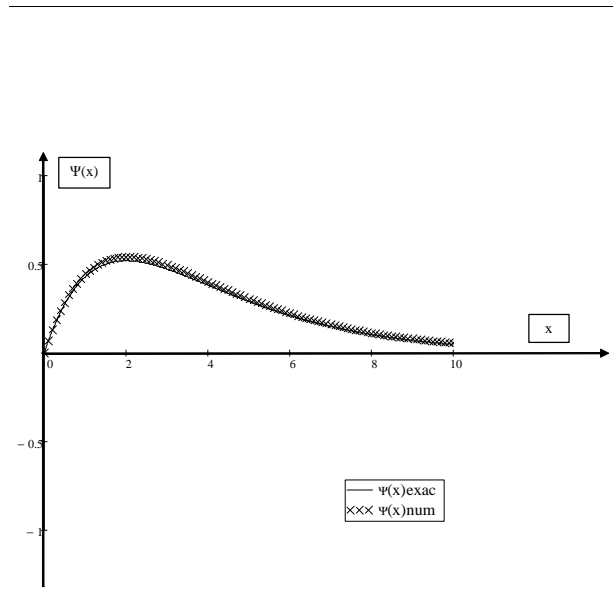


Figure 25 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction donne pour le premier niveau excité

Le potentiel Coulombien

Après exécution du code de la méthode de Numerov pour le problème du potentiel Coulombien et ce pour quelques valeurs de n et l on a obtenu les résultats qui suivent :

Le niveau fondamental : ($n = 1, l = 0$)

L'énergie obtenue pour le niveau fondamental est $E_1 = -0.1250011$ (la valeur exacte est $E_1 = -0.125$).

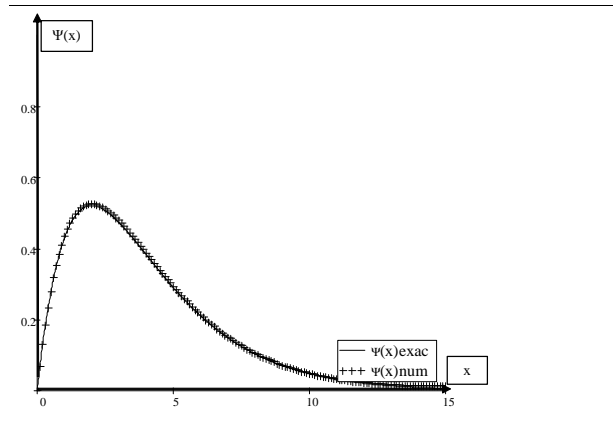


Figure 26 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le niveau fondamental

Le Premier niveau excité : ($n = 2, l = 0$)

Nous obtenons pour l'énergie du premier niveau excité $E_2 = -0.0156249$ (à comparer avec

la valeur exacte $E_2 = -0.015625$).

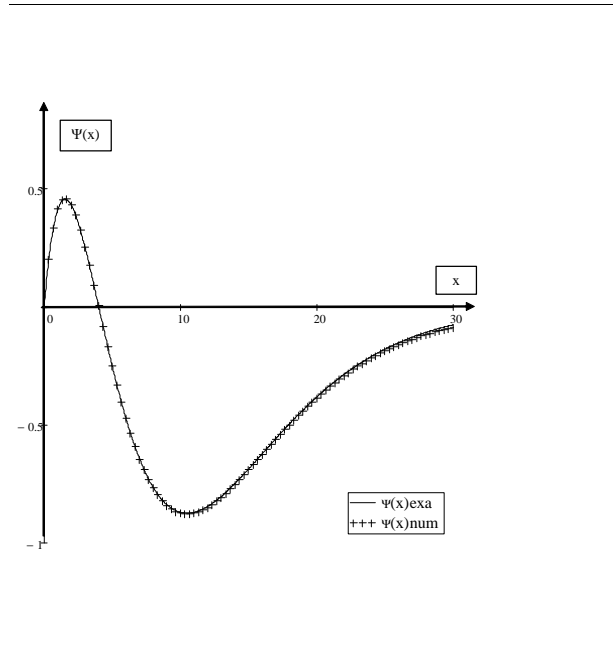


Figure 27 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le premier niveau excité

3.3 Méthode de tir

3.3.1 Introduction

Dans la résolution numérique des problèmes de valeurs propres, on utilise la méthode de tir avec la méthode de bisection afin d'obtenir à la fois les valeurs propres et les fonctions d'onde soumises aux conditions aux limites [7].

Les résultats sont discutés et comparés aux les solutions analytiques respectives obtenues par manipulation mathématique pure et argumentation physique.

3.3.2 L'algorithme de la méthode de tir

Considérons, l'équation de Schrödinger unidimensionnelle indépendante du temps :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + (V(x) - E) \Psi(x) = 0 \quad (3.12)$$

Il faut maintenant résoudre l'équation ci-dessus et déterminer les valeurs propres E et les états propres $\Psi(x)$ pour $V(x)$ donné. L'idée est d'étendre les dérivés du second ordre en utilisant la méthode des différences finies.

Schémas de différences finies

Les schémas de différences finies sont obtenus grâce aux formules de Taylor :

Formule de Taylor d'ordre 1 :

$$f(x+h) = f(x) + h \frac{df(x)}{dx} + O(h) \quad (3.13)$$

Formule de Taylor d'ordre 2 :

$$f(x+h) = f(x) + h \frac{df(x)}{dx} + \frac{h^2}{2} \frac{d^2f(x)}{dx^2} + O(h^2) \quad (3.14)$$

En un point $x \in [a, b]$ et pour une valeur h du pas de discrétisation donné par $h = \frac{b-a}{N}$, tel que f est une fonction une fois dérivable.

La formule (3.13) nous permet d'approximer $\frac{df(x)}{dx}$,

$$\frac{df(x)}{dx} \approx \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \approx \frac{f(x) - f(x-h)}{h} \quad (3.15)$$

En se basant sur (3.14) et (3.15) nous obtenons l'approximation suivante de $\frac{d^2f(x)}{dx^2}$:

$$\frac{d^2f(x)}{dx^2} \approx \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2} \quad (3.16)$$

Maintenant en remplaçant l'expression ci-dessus dans l'équation (3.12), on obtient :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{\Psi(x+h) - 2\Psi(x) + \Psi(x-h)}{h^2} \right] + (V(x) - E) \Psi(x) = 0 \quad (3.17)$$

Par conséquent :

$$\Psi(x+h) - 2\Psi(x) + \Psi(x-h) = \frac{2m}{\hbar^2} h^2 [V(x) - E] \Psi(x) \quad (3.18)$$

En simplifiant l'expression, on trouve :

$$\Psi(x+h) = \frac{2m}{\hbar^2} h^2 [(V(x) - E) + 2] \Psi(x) - \Psi(x-h) \quad (3.19)$$

L'expression ci-dessus dit que si l'on connaît $\Psi(x-h)$ et $\Psi(x)$, $\Psi(x+h)$ peut être déterminé pour toute énergie propre E . Lorsque le dernier point N est calculé, il peut être comparé à la condition aux limites de (3.12) pour évaluer la qualité de l'énergie propre initialement supposée E . Combiner cette approche avec un algorithme de bisection en devinant initialement deux énergies, en tirant une trajectoire pour chacune, en déterminant lequel est le plus proche de E , et en réduisant l'intervalle en conséquence, successivement se rapproche de E . [10].

En commençant par les deux valeurs connues de $\Psi(x)$, une troisième valeur est prédit, qui doit être utilisé dans la prochaine itération permettant la prédiction d'une quatrième valeur ; cette procédure est successivement appliquée par une énergie choisie E . Les solutions doivent satisfaire les conditions aux limites ci-dessous ;

$$\Psi(x \rightarrow \infty) \rightarrow 0 \quad \text{et} \quad \frac{d}{dx} \Psi(x \rightarrow \infty) \rightarrow 0 \quad (3.20)$$

Pour un $V(x)$ symétrique, les états propres du problème le sont aussi. Supposons un état de parité impaire [9]. En supposant que nous connaissions l'énergie de l'état que nous souhaitons trouver, nous avons maintenant tout ce qui est nécessaire pour mettre en œuvre la méthode de tir, il ne reste plus qu'à remesurer la solution du problème de la valeur initiale afin que la condition du terme de droite, $\Psi_{N-1} \approx 0$ soit remplie. Mais les fonctions d'onde doivent être mises à l'échelle. Il s'avère que la réinitialisation de la normalisation est tout ce qui est nécessaire pour s'assurer que la solution de la valeur initiale satisfait l'équation de Schrödinger indépendante du temps, les conditions aux limites et la condition de normalisation.

$$\Psi(0) = 0, \Psi(h) = 1 \quad (3.21)$$

Il faut maintenant trouver E , qui est la valeur qui garantit que $\Psi(x)$ satisfait les conditions aux limites au-dessus. Puisque E est inconnu, Ψ est une fonction de x et E . Maintenant, il faut

chercher des solutions qui obéissent à :

$$\Psi(\infty, E) = 0 \quad (3.22)$$

Dont les valeurs peuvent être déterminées via n'importe quel solveur racine.

Dans le cas où l'état propre a une parité paire, la fonction d'onde a une valeur non nulle à $x = 0$. Par conséquent, $\Psi(0) = 1$ est un bon choix. De plus, $\Psi(x)$ est symétrique, c'est-à-dire $\Psi(-h) = \Psi(h)$, qui, lorsqu'il est remplacé par (3.19), donne :

$$\Psi(h) = \frac{2m}{\hbar^2} h^2 [(V(x) - E) + 2] - \Psi(h) \quad (3.23)$$

Alors :

$$\Psi(h) = \frac{1}{2} \left[\frac{2m}{\hbar^2} h^2 [V(x) - E] + 2 \right] \quad (3.24)$$

3.3.3 La condition de normalisation

Puisque la fonction d'onde $\Psi(x)$ représente une amplitude de probabilité, nous avons besoin à normaliser :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx = 1 \quad (3.25)$$

Comme nous travaillons avec une fonction d'onde discrétisée Ψ , pour effectuer cette intégration, nous devons utiliser une méthode d'intégration numérique (méthode du Trapèze) par exemple, nous obtiendrons :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx = A \quad (3.26)$$

Pour normaliser la fonction d'onde, elle doit être multipliée par la constante facteur $\frac{1}{\sqrt{A}}$.

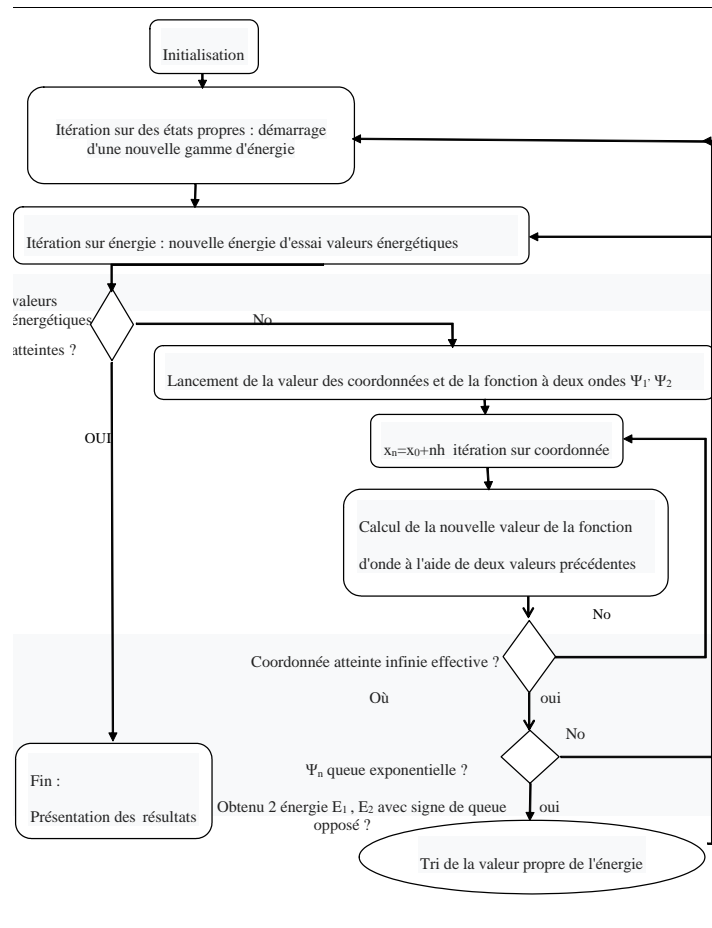


Figure 28 :organigramme de la methode de tir

3.4 Résultats et analyse

Nous allons construire un programme (figure27) qui va nous permettre de résoudre l'équation de Schrödinger (3.12), c'est-à-dire, de déterminer l'énergie et la fonction d'onde.

```
f(E1, N) :=
  h ← 5 / N
  E ← E1
  y0 ← 0
  y1 ← 0.025
  X0 ← y0
  X1 ← y1
  for n ∈ 1..N - 1
    y_{n+1} ← [2 + h^2 · (V(n·h) - E1)] · y_n - y_{n-1}
    X_n ← y_n
    n ← n + 1
  return y
```

Figure 29 : Algorithme de tir (avec Mathcad)

Particule dans une boîte à une dimension :

Le niveau fondamental :

L'énergie du niveau fondamental E_1 est obtenue par la méthode de tir avec le résultat

$$E_1 = 2.467399 \text{ (énergie exacte } E_1 = \frac{\pi^2}{L^2} = \frac{\pi^2}{2^2} = 2.4674).$$

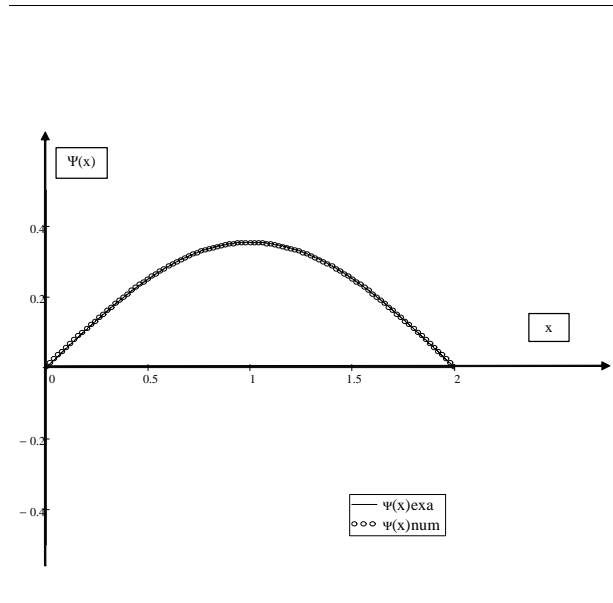


Figure 30 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le niveau fondamental

Le premier niveau excité :

On obtient pour ce premier niveau excité une valeur pratiquement égale à la valeur exacte

$$E_2 = \frac{4\pi^2}{L^2} = 9.86996.$$

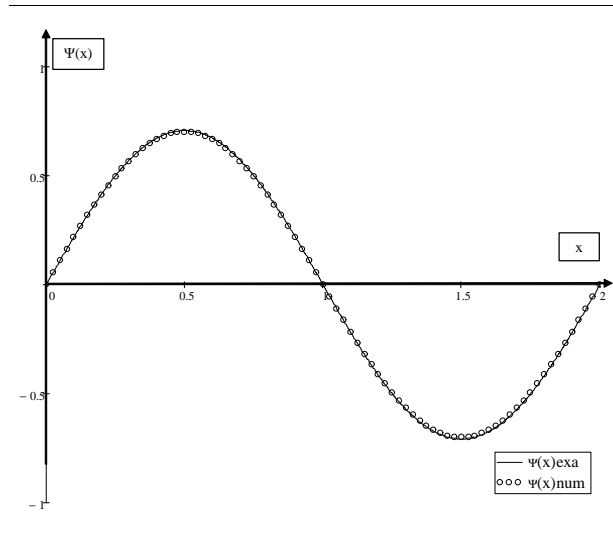


Figure 31 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le Premier niveau excité

Le deuxième niveau excité :

De même, la valeur obtenue pour l'énergie du deuxième niveau excité est très proche de la

valeur exacte $E_3 = 22.2090152 \sim 9 \frac{\pi^2}{L^2}$.

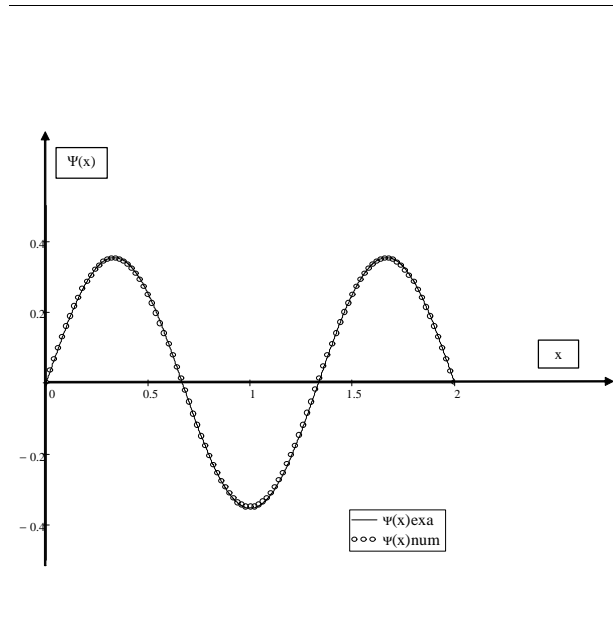


Figure 32 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le Premier niveau excité

L'oscillateur harmonique à trois dimensions :

Le niveau fondamental ($n = 0, l = 0$)

L'énergie obtenue par la méthode de tir pour ce niveau est $E_0 = 1.50001201$ (à comparer

avec la valeur exacte $E_0 = 1.5$).

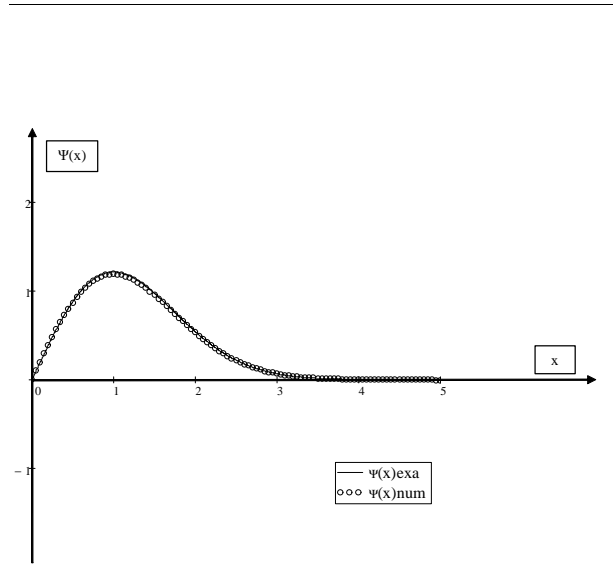


Figure 33 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le niveau fondamental

Le premier niveau excité : ($n = 1, l = 1$)

Pour ce niveau on obtient $E_1 = 2.4998985$ (presque égale à la valeur exacte $E_1 = 2.5$).

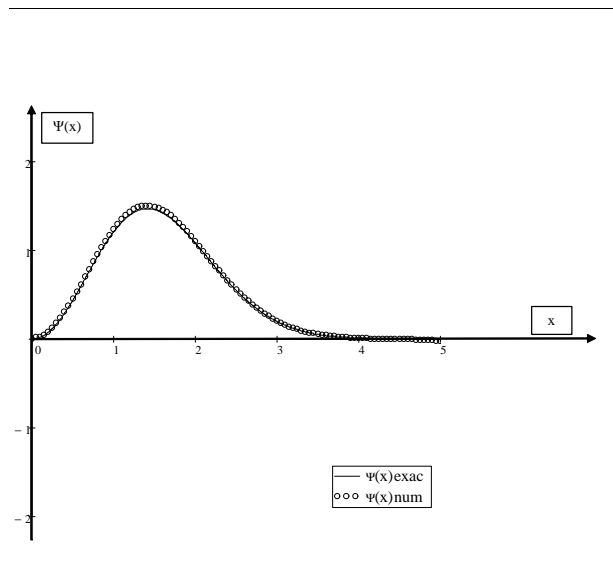


Figure 34 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le premier niveau excité

Le deuxième niveau excité : $(n = 2, l = 0)$

Nous obtenons pour ce niveau $E_2 = 3.499902$ (presque égale à la valeur exacte $E_2 = 3.5$).

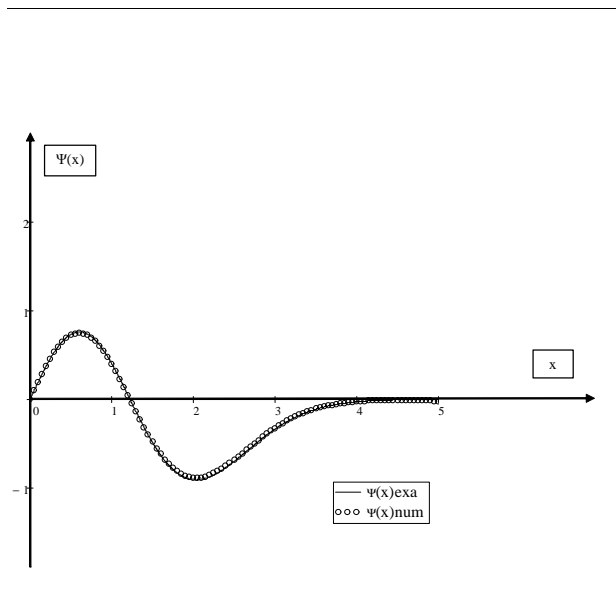


Figure 35 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le deuxième niveau excité

Le potentiel Coulombien

Le niveau fondamental : $(n = 1, l = 0)$

L'énergie obtenue pour ce niveau fondamental est $E_1 = 0.12499902$ (la valeur exacte est

$$E_1 = 0.125)$$

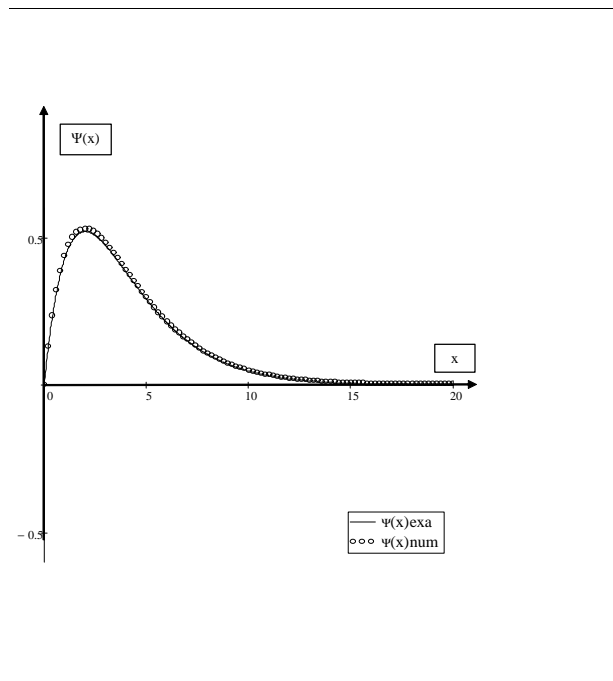


Figure 36 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le niveau fondamental

Le premier niveau excité : $(n = 2, l = 0)$

L'entrée utilisée pour déterminer l'énergie propre correspondant le premier niveau **excité**

$E_2 = -0.015\,57001$ (en pratique égal à la valeur exacte $E_2 = -0.01\,562\,5$).

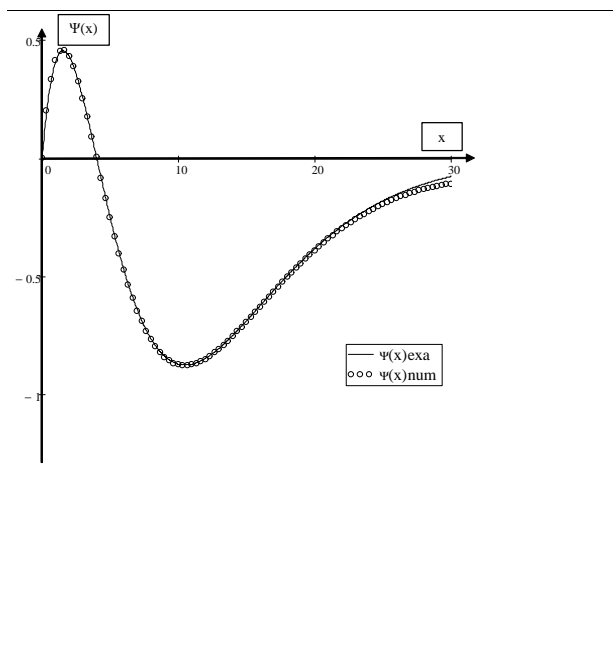


Figure 37 : Comparaison de la solution exacte et de la fonction d'onde pour le premier niveau excité

3.5 La méthode de Multhopp

La méthode de Multhopp [1] est une méthode de résolution numérique des équations différentielles aux valeurs propres telle que l'équation de Schrödinger radiale réduite

$$\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} U(r) + [E - V_{eff}(r)] U(r) = 0 \quad r \geq 0, \quad (3.27)$$

où μ , $U(r)$ et E désignent respectivement la masse réduite du système, la fonction d'onde radiale réduite et l'énergie correspondante. $V_{eff}(r)$ est le potentiel effectif qui est la somme du potentiel d'interaction $V(r)$ et du terme centrifuge $\ell(\ell + 1)/2\mu r^2$.

Généralement la résolution numérique se base sur une division d'un domaine fini. Cependant, le domaine de définition de la fonction d'onde radiale réduite $U(r)$ solution de l'équation (3.27) n'est pas borné ($r \in [0, \infty[$), d'où la nécessité de construire une bijection de $[0, \infty[$ sur un

domaine borné. Un exemple d'une telle bijection est

$$r = r_0 \frac{x}{1-x} \quad (3.28)$$

ou encore en inversant

$$x = \frac{r}{r+r_0}, \quad (3.29)$$

où $x \in [0, 1[$ est la nouvelle variable sans dimension et r_0 est un paramètre de même dimension que r et qui doit être choisi de l'ordre de grandeur du rayon de la fonction d'onde (par exemple le rayon de Bohr dans le cas du potentiel Coulombien). Nous avons

$$\frac{d}{dr} = \frac{(x-1)^2}{r_0} \frac{d}{dx}, \quad (3.30)$$

et par conséquent

$$\frac{d^2}{dr^2} = \frac{(x-1)^4}{r_0^2} \frac{d^2}{dx^2} + 2 \frac{(x-1)^3}{r_0^2} \frac{d}{dx}. \quad (3.31)$$

Dans le but d'éliminer le terme en $\frac{d}{dx}$, on va adopter le changement de fonction suivant

$$v(x) = \frac{\sqrt{r_0}}{(1-x)} U(r(x)). \quad (3.32)$$

L'équation (3.27) s'écrit dans la nouvelle variable x et la nouvelle fonction $v(x)$ comme

$$\frac{1}{2\mu} \frac{(1-x)^4}{r_0^2} \frac{d^2}{dx^2} v(x) + V_{eff}(r(x)) v(x) = E v(x). \quad (3.33)$$

On remarque que $v(0) = \lim_{x \rightarrow 1} v(x) = 0$. Il s'ensuit qu'un développement en série de Fourier est possible

$$v(x) := \sum_{i=1}^N a_i \sin(i\pi x), \quad (3.34)$$

où les a_i sont les coefficients du développement. Pour N fini, on peut diviser le domaine de définition de $v(x)$ $[0, 1[$ en $N+1$ intervalles de même largeur $h = \frac{1}{N+1}$. Toutes les informations sur la fonction d'onde sont contenues dans les paramètres de poids a_i et les valeurs v_i de $v(x)$ aux points $x_i = (i+1)h$

$$v_j := \sum_{i=1}^N a_i \sin(i\pi x_i). \quad (3.35)$$

En utilisant le fait que

$$\sum_{k=1}^N \sin\left(k \frac{\pi(j+1)}{N+1}\right) \sin\left(k \frac{\pi(i+1)}{N+1}\right) = \frac{N+1}{2} \delta_{ij}, \quad (3.36)$$

on peut inverser (3.35) pour obtenir les poids a_i en fonction des v_j et des x_j

$$a_i = 2h \sum_{j=1}^N v_j \sin(i\pi x_j). \quad (3.37)$$

Toujours en faisant usage de la relation (3.36), l'équation (3.33) se simplifie en

$$\frac{1}{\mu(N+1)r_0^2} \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N k^2 \pi^2 \sin(k\pi x_i) \sin(k\pi x_j) v_j - \sum_{j=1}^N [E - V_{eff}(r(x_i))] \delta_{ij} v_j = 0, \quad (3.38)$$

équation qui peut être réécrite comme une équation aux valeurs propres

$$\sum_{j=1}^N A_{ij} v_j = E v_i, \quad (3.39)$$

avec

$$A_{ij} = \pi^2 h \frac{(1-x_i)^4}{\mu r_0^2} \left(\sum_{k=1}^N k^2 \sin(k\pi x_i) \sin(k\pi x_j) \right) + \delta_{ij} V(r(x_i)). \quad (3.40)$$

Notons que la matrice A n'est pas symétrique. Néanmoins, nous pouvons ramener le problème aux valeurs propres (3.39) à celui d'un problème aux valeurs propres d'une matrice symétrique.

Pour ce faire, définissons un nouveau vecteur w d'éléments

$$w_j = \frac{1}{(x_j - 1)^2} v_j. \quad (3.41)$$

En remplaçant v par son expression en terme de w , l'équation aux valeurs propres (3.39) se réduit à

$$\sum_{j=1}^N B_{ij} w_j = E w_i, \quad (3.42)$$

où la matrice B est maintenant une matrice symétrique dont les éléments B_{ij} sont donnés par

$$B_{ij} = \frac{\pi^2 h}{\mu r_0^2} (1-x_i)^2 (1-x_j)^2 \left(\sum_{k=1}^N k^2 \sin(k\pi x_i) \sin(k\pi x_j) \right) + \delta_{ij} V(r(x_i)). \quad (3.43)$$

La diagonalisation de la matrice B donne des valeurs approximatives pour les énergies des N premiers niveaux et des vecteurs d'états correspondants. Il est bon de remarquer que les niveaux les plus bas sont les mieux approximés.

3.5.1 Application

Nous allons construire un algorithme qui va nous permettre de résoudre l'équation de Schrödinger, c'est-à-dire, de déterminer l'énergie et la fonction d'onde correspondante.

On se restreint dans notre travail aux potentiels centraux en lois de puissances.

$$V(r) = \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2} \text{sign}(\nu)r^\nu$$

et pour simplifier, nous avons choisi ($\hbar = \omega = m = 1$)

Dans la figure 38 nous avons construit un programme (Mathcad) permettant de résoudre l'équation de Schrödinger radiale réduite par la méthode numérique de Multhopp :

$E(N, EL, nu) :=$	$r(q) \leftarrow \frac{q+1}{N-q}$ $F(i,j) \leftarrow \frac{[(N-i)^2 \cdot (N-j)^2] \cdot \pi^2}{(N+1)^5} \cdot \left[\sum_{k=1}^N \left[k^2 \cdot \sin\left[\frac{k \cdot \pi \cdot (i+1)}{N+1}\right] \cdot \sin\left[\frac{k \cdot \pi \cdot (j+1)}{N+1}\right] \right] \right] + \frac{1}{2} \delta(i,j) \cdot \left[\frac{ nu }{nu} \cdot r(j)^{nu} + \frac{EL \cdot (EL+1)}{r(j)^2} \right]$ $M \leftarrow \text{matrix}(N, N, F)$ $P \leftarrow \text{eigenvals}(M)$ $E \leftarrow \text{sort}(P)$ $Y \leftarrow \text{eigenvec}(M, E_0)$ E_0
-------------------	--

Figure 38 : Algorithme de Multhopp (avec Mathcad)

L'oscillateur harmonique à trois dimensions ($\nu = +2$)

On peut utiliser ($\hbar = 1, \omega = 1, m = 1$)

Dans le cas de l'oscillateur harmonique. On sait bien que le niveau fondamental correspond à ($n = 0, l = 0$), mais le premier niveau excité correspond à ($n = 1, l = 1$) et le deuxième

niveau excité correspond à $(n = 2, l = 0)$ ou $(n = 2, l = 2)$

n	l	E_{nl}
0	0	$E_{00} = 1.5$
1	1	$E_{11} = 2.5$
2	0	$E_{20} = 3.5$
	2	$E_{22} = 3.5$

Tableau 6 :Énergies correspondant aux trois premiers niveaux pour l'oscillateur harmonique à trois dimensions

Le potentiel Coulombien ($\nu = -1$)

On peut utiliser ($\hbar = \omega = \mu = 1, a_0 = 2$)

Dans le cas du potentiel coulombien. On sait bien que le niveau fondamental correspond à $(n = 1, l = 0)$, mais le premier niveau excité correspond à $(n = 2, l = 0)$ ou $(n = 2, l = 1)$

n	l	E_{nl}
1	0	$E_{10} = -0.125$
2	0	$E_{20} = -0.031$

Tableau 7 :Les énergies correspondent aux deux premiers niveaux pour le potentiel coulombien

En général, les résultats obtenus sont complètement identiques aux valeurs analytiques, et les représentations graphiques des fonctions d'onde sont identiques.

Conclusion

Dans ce mémoire, on s'est intéressé à la résolution numérique de l'équation de Schrödinger stationnaire.

Nous avons commencé, au chapitre 2, par une illustration des différentes méthodes de résolution numérique des équations différentielles ordinaires. La résolution analytique de l'équation de Schrödinger stationnaire pour quelques problèmes simple fait l'objet du chapitre 3. Nous avons proposé de d'examiner le problème d'une particule dans une boîte unidimensionnelle, le cas de l'oscillateur harmonique quantique à une et à trois dimensions et le problème d'une particule chargée placée dans un potentiel Coulombien. Le spectre d'énergie et les états propres sont donnés pour chaque cas avec illustration graphique. Dans chapitre 4, nous avons présenté puis appliqué les différentes méthodes de résolution numérique l'équation de Schrödinger stationnaire. Il s'agit de la méthode du tir, la méthode Numerov et celle de Mulhopp. Nous avons appliqué ces méthodes pour des problèmes admettant des solutions exactes permettant cependant de comparer leurs qualités. Nous avons mis l'accent sur les modifications à apporter pour traiter les problèmes qui présentent une singularité à l'origine tel le potentiel coulombien et les états de moment orbital non nul de l'oscillateur harmonique à trois dimensions. Il s'avère que la méthode matricielle de Mulhopp est la plus efficace et la plus fiable. Elle permet de déterminer le spectre d'énergie et les états propres après une seule exécution de son programme et de plus ne pose pas le problème de la singularité à l'origine qui présente un obstacle pour les deux autres méthodes.

Annexe A

Harmoniques sphériques

Nous avons maintenant des solutions pour les fonctions angulaires $T(\varphi)$ et $P(\theta)$.

Il est commode de les combiner en une seule fonction normalisée des deux angles. Ces fonctions sont appelées les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$ et sont définies comme :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = P(\theta) T(\varphi) \quad (\text{A.1})$$

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \sqrt{\frac{(1-m)!}{(1+m)!}} L_l^m(\cos\theta) e^{-im\varphi} \quad (\text{A.2})$$

En particulier

$$Y_l^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} L_l^0(\cos\theta)$$

La définition des fonctions de Legendre associées au négatif m peut être utilisée pour montrer que

$$(Y_l^m(\theta, \varphi))^* = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \varphi) \quad (\text{A.3})$$

Les harmoniques sphériques satisfont la condition d'orthogonalité

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin\theta (Y_l^m(\theta, \varphi))^* (Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi)) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (\text{A.4})$$

Nous donnons dans le tableau(8) les expressions explicites des $Y_l^m(\theta, \varphi)$, appelées harmo-

riques sphériques.

l	m	$Y_l^m(\theta, \varphi)$	
0	0	Y_0^0	$= \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	0	Y_1^0	$= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos(\theta)$
1	1	Y_1^1	$= -\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin(\theta) e^{i\varphi}$
1	-1	Y_1^{-1}	$= \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin(\theta) e^{-i\varphi}$

Tableau 8 :Premières harmoniques sphériques

Bibliographie

- [1] K. E. Richard, *Canonical commutation relations*, Acta Physica Polonica B, **42** (2014) 239.
- [2] C. Clerc , P. Clerc, *Précis Mécanique PCSI*, (Bréal, 2003).
- [3] G. Teschl. *Mathematical methods in quantum mechanics : with applications to Schrödinger operators*, **Vol. 99** (Amer Mathematical Society, 2009).
- [4] J. L. Basdevant, J. Dalibard. *Mécanique quantique* (Ecole polytechnique. 2008).
- [5] Voir par exemple : F. Jędrzejewski, *Introduction aux méthodes numériques* ,(Deuxième édition, Springer, 2005).
- [6] A. C. Allison, J. Comput Phys. 6 (1970) 378-391.
- [7] Xi Chien. The Shooting Method for Solving Eigenvalue.
- [8] Vitor Oguri Francisco Caruso. O método de numérico de numerov aplicado à equação de schrodinger.[http ://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1806-11172014000200010script=sci_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1806-11172014000200010script=sci_arttext).
- [9] J. Killingbeck. Shooting methods for the schrödinger equation. J. Phys. A : Math. Gen., 20 :1411 { 1417, 1987.
- [10] Peter Berg Henning Goa Hugdal, Øystein Hiåsen. The Shooting Method for Solving Eigenvalue Problems.[http ://nbviewer.ipython.org/url/www.numfys.net/examples/ex6_1_Q](http://nbviewer.ipython.org/url/www.numfys.net/examples/ex6_1_Q)
- [11] Zhu Jianxin, Li Youfa .Numerical methods the third edition [M]. Beijing : Higher Education Press. 2012(7)67-68.
- [12] Guan Ye. The numerical analysis [M]. Beijing : Higher Education Press. 1997.5 :122-223.
- [13] Li Rong-hua, Liu Bo. The numerical method for solving the differential equation the third edition [M]. Beijing : Higher Education Press.2009. (3)188-189.

- [14] Huo Xiao-cheng. Study on the numerical method of ordinary differential equationsjournal of Juamjusi [J]. Education Institute, 2011(5)40-48.
- [15] Bouchriha Habib. Introduction à la physique quantique, cours et application [Cours], Alger, 2002, p978.

Résumé

Dans ce travail, nous avons traité le problème de la résolution numérique de l'équation de Schrödinger unidimensionnelle indépendante du temps. Nous avons appliqué certaines méthodes numériques à savoir la méthode de tir, la méthode Numerov et la méthode de Multhopp, dans le but de déterminer la fonction d'onde et l'énergie correspondent pour quelques problèmes où la solution exacte est connue. Ces méthodes ont donné des résultats satisfaisants et acceptables et tirée proche aux résultats analytiques.

summary

In this work we have with how to solve the time independent one-dimensional Schrödinger equation. We applied some numerical methods such as the shooting method, the Numerov method and the Multhopp method, in order to determine the wave function and the corresponding energy for some problems where the exact solution is known. These methods have given acceptable results very close to the analytical ones.

ملخص

في هذا العمل تطرقنا الى كيفية حل معادلة شرودينغر احادية البعد المستقلة عن الزمن حيث استعملنا بعض الطرق العددية مثل طريقة الرمي وطريقة نيميروف و ايضا طريقة ميلتوب وذلك من اجل تعيين دالة الموجة و القيم الخاصة للطاقة لبعض الجمل الفيزيائية التي نعلم حلها الدقيق وقد اعطت هذه الطرق نتائج مرضية ومطابقة الى حد كبير للنتائج التحليلية.