

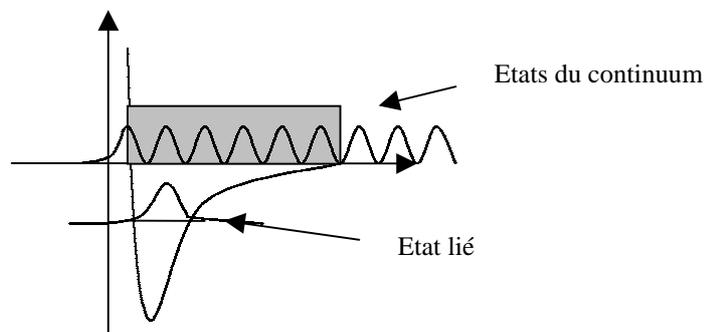
Résolution de l'équation de Schrodinger

Méthode DVR-FBR de J.C. Light

Par Vincent Pouthier

1°) Introduction

Différentes méthodes existent pour résoudre l'équation de Schrodinger à une dimension. Le choix d'une méthode particulière repose généralement sur la forme du potentiel et sur celle de la fonction d'onde recherchée. En pratique, il existe deux types d'états quantiques différents : les états liés (bound states) et les états de diffusion libres ou quasi-libres (scattering states). Les états liés correspondent à une quantification de l'énergie et sont donc associés à un niveau d'énergie particulier. A l'inverse, les états de diffusion sont attachés à un continuum énergétique ; l'énergie n'est plus quantifiée mais peut prendre toutes les valeurs permises de façon continue comme en mécanique classique. Ainsi, dans le cas d'un potentiel de Morse, les deux types d'états sont présents selon que la solution de l'équation de Schrodinger fournit une énergie négative (états liés) ou positive (états quasi-libres).

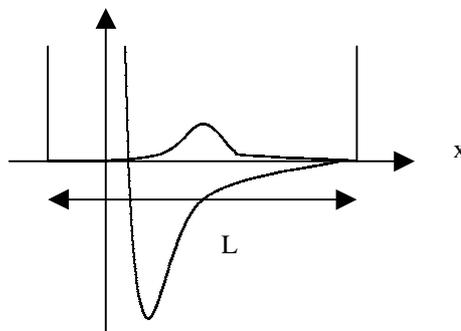


Dans un état lié, la fonction d'onde est globalement localisée au voisinage du puits de potentiel et décroît de façon exponentielle plus l'on s'écarte du puits pour finalement tendre vers zéro lorsque x tend vers plus ou moins l'infini. A l'inverse, dans un état quasi-libre la fonction d'onde ne tend pas vers zéro à l'infini mais possède un comportement asymptotique de type onde plane qui correspond à la fonction d'onde d'une particule libre.

Dans la suite, nous allons nous intéresser à la résolution de l'équation de Schrodinger pour un potentiel de Morse et en particulier à la détermination de l'état fondamental. Nous supposerons alors celui-ci lié.

2°) Boite de simulation

La coordonnée d'espace notée x varie de moins l'infini à plus l'infini de manière continue. Cependant, pour réaliser une étude numérique de l'équation de Schrodinger, nous sommes obligés de travailler sur un intervalle borné. Dans le cas des états liés, nous savons que la fonction d'onde tend vers zéro lorsque l'on s'éloigne du puits de potentiel et devient quasiment nulle. Par conséquent, nous allons introduire une boite de simulation de taille finie et supposer qu'en dehors de cette boite la fonction d'onde recherchée est strictement nulle. Notons L la taille de cette boite qui s'étend depuis x_0 jusqu'à x_L tel que $L=x_L-x_0$. Le choix des bornes de la boite est capital pour la résolution de l'équation de Schrodinger car il faut que L soit suffisamment grand pour bien prendre en compte le fait que la fonction d'onde recherchée est bien nulle en dehors de la boite mais L doit être assez petit pour limiter les temps de calculs.



3°) Choix d'une base pour représenter l'équation de Schrodinger

Ayant défini une boite de simulation en dehors de laquelle on suppose que la fonction d'onde est nulle, nous allons introduire une base permettant de représenter l'équation de Schrodinger à l'intérieure de la boite. Notre but est d'introduire une base complète qui puisse permettre de représenter l'ensemble des fonctions nulles en dehors de la boite et différentes de zéro à l'intérieur de la boite.

Une telle base peut être formée, par exemple, par l'ensemble des fonctions d'ondes d'une particule libre enfermée dans une boîte quantique de taille L . Dans ce cas, l'équation de Schrodinger s'écrit :

$$(1) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = E\Psi(x) \quad x \in [x_0; x_L]$$

avec comme conditions aux limites :

$$(2) \quad \begin{aligned} \Psi(x_0) &= 0 \\ \Psi(x_L) &= 0 \end{aligned}$$

Les solutions de cette équation apparaissent sous la forme d'une superposition d'onde plane progressive et régressive de vecteur d'onde quantifié selon la loi $k = \frac{p\pi}{L}$:

$$(3) \quad \begin{aligned} \Psi_p(x) &= \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{p\pi}{L}(x - x_0)\right) \\ E_p &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 p^2 \pi^2}{2mL^2} \end{aligned}$$

où p désigne un entier variant de 1 à l'infini : $p=1,2,3,\dots$

L'ensemble des fonctions d'onde de la particule libre dans la boîte quantique forme une base de dimension infinie (puisque p varie jusqu'à plus l'infini) sur laquelle peut être développée n'importe quelle fonction $f(x)$ nulle en dehors de la boîte. Cette base est complète et orthonormée ce qui se traduit par les relations :

$$(4) \quad \int_{x_0}^{x_L} dx \Psi_p(x) \Psi_{p'}(x) = \delta_{pp'} \quad \text{relation d'orthogonalité}$$

$$(5) \quad \sum_{p=1}^{+\infty} \Psi_p(x) \Psi_p(x') = \delta(x - x') \quad \text{relation de fermeture}$$

En introduisant les notations bra-ket, la fonction d'onde $\Psi_p(x)$ correspond à la représentation coordonnée du ket $|p\rangle$ sur le vecteur de base $|x\rangle$ de la représentation (voir page 147 Cohen-Tannoudji, Tome I).

Dans le cas d'une particule placée dans un potentiel quelconque (comme par exemple un potentiel de Morse), la base $|p\rangle$ permet de réaliser une représentation matricielle de

l'Hamiltonien. En effet, la résolution de l'équation de Schrodinger, qui correspond simplement à la recherche des valeurs propres et des vecteurs propres de H , revient à diagonaliser l'Hamiltonien. Cette procédure étant indépendante du choix de base, elle peut s'effectuer dans n'importe quelle base. Dès lors, dans la base $|p\rangle$, de dimension infinie, l'Hamiltonien sera représenté par une matrice de taille infinie dont les éléments sont :

$$(6) \quad H(p, p') = \langle p | H | p' \rangle = \int_{x_0}^{x_L} dx \Psi_p(x) H \Psi_{p'}(x)$$

Par définition, la base $|p\rangle$ diagonalise la partie cinétique de l'Hamiltonien si bien que l'on obtient, pour les éléments de matrice :

$$(7) \quad H(p, p') = \frac{\hbar^2 p^2 \pi^2}{2mL} + \int_{x_0}^{x_L} dx \Psi_p(x) V(x) \Psi_{p'}(x)$$

A ce stade, on pourrait penser que la procédure est terminée. En effet, on peut en principe diagonaliser la matrice $H(p, p')$ (numériquement) puis déterminer ses valeurs propres (qui donneront les niveaux d'énergie) et ces vecteurs propres (qui donneront les fonctions d'onde). Cependant, cette opération ne peut être menée à bien de manière rigoureuse pour la simple et bonne raison que la base est infinie : on ne peut pas numériquement rentrer une matrice de taille infinie !

L'une des façons de résoudre le problème est de tronquer la base et de ne retenir qu'un nombre fini de vecteurs de base. Par conséquent, il faut introduire un entier N et supposer que la base est formée par les N premiers vecteurs $|p\rangle$, $p=1,2,\dots,N$. De manière générale, la troncature de la base fournit des solutions approximatives de l'équation de Schrodinger, appelées solutions variationnelles. Les niveaux d'énergie approximatifs sont tous supérieurs ou égaux aux niveaux exacts. La base formée par les N premiers vecteurs $|p\rangle$, $p=1,2,\dots,N$ est appelée VBR (variational basis representation)

4°) Introduction de la DVR

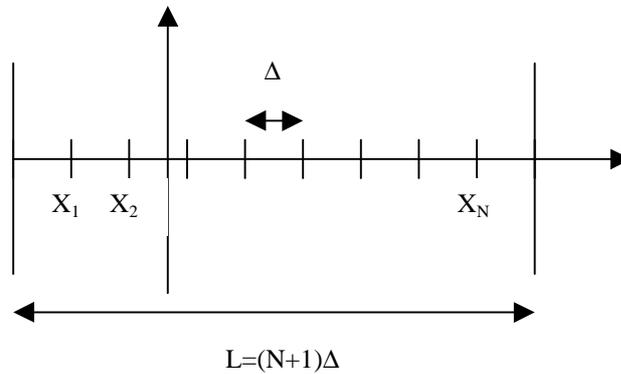
La troncature de la base à l'ordre N entraîne l'existence d'un vecteur d'onde maximum égal à :

$$(8) \quad k_{\max} = \frac{N+1}{L} \pi$$

Sachant que dans la fonction sinus apparaissent à la fois k et $-k$, on en déduit l'existence d'une longueur d'onde minimale :

$$(9) \quad \lambda_{\min} = \frac{L}{N+1} = \Delta$$

Ainsi, la troncature de la base entraîne que l'on ne pourra pas avoir accès à des détails se produisant sur des échelles de longueurs inférieures à λ_{\min} . En d'autres termes, lors du calcul de la fonction d'onde, on ne pourra connaître celle-ci qu'avec une précision supérieure ou égale à λ_{\min} . Par conséquent, réaliser une troncature de la base revient à définir une grille de points à l'intérieur de la boîte de simulation et à discrétiser la coordonnée x dont les seules valeurs significatives seront les nœuds d'un réseau : $x_n = n\Delta + x_0$, avec $n=1,2,\dots,N$.



L'ensemble des N points x_n va nous permettre de définir ce que l'on appelle une DVR (discret variable représentation). La notion de DVR fut introduite pour résoudre les problèmes de résolution de l'équation de Schrodinger par Lill, Parker et Light [1]. De manière générale, une DVR définit une base de dimension finie N formée par un ensemble de vecteurs notés $|x_n\rangle$ dont la représentation coordonnée conduit à des fonctions fortement localisées au voisinage des N points x_n de la DVR. Cette DVR est utilisé avec l'approximation que toute fonction de l'opérateur coordonnée X est diagonale dans la DVR. En particulier, la représentation de l'opérateur potentiel $V(X)$ sera diagonale dans la DVR.

De manière standard, une DVR est définie à travers la notion de quadrature de Gauss associée à un ensemble de polynômes orthogonaux. Les exemples typiques de tels polynômes ne manquent pas et l'on pourra citer les polynômes de Chebychev, d'Hermite, de Legendre ou encore de Laguerre. Considérons par exemple l'un des ces polynômes, noté $P_j(x)$, où j dénote l'ordre du polynôme. La propriété essentielle de tels polynômes est qu'ils sont

orthogonaux par rapport à une intégration de la coordonnée sur leur intervalle de définition avec un poids spécifique noté $w(x)$. En d'autres termes, l'ensemble des polynômes $P_j(x)$ vérifie la relation :

$$(10) \quad \int dx w(x) P_j(x) P_{j'}(x) = \delta_{jj'}$$

L'introduction de la DVR s'effectue naturellement en utilisant la quadrature de Gauss. Pour un type particulier de polynôme, la quadrature de Gauss spécifie l'existence de N points x_n , $n=1, \dots, N$ avec des poids respectifs $w_n=w(x_n)$, tels que la relation d'orthogonalité deviennent :

$$(11) \quad \sum_{n=1}^N w_n P_j(x_n) P_{j'}(x_n) = \delta_{jj'}$$

Cette relation, qui est exacte tant que l'ordre des polynômes est inférieur à N , nous permet de définir une nouvelle base, appelé DVR, relié à la base des polynômes, appelé FBR (finite basis representation). La relation précédente permet alors de générer une relation entre les deux bases. Ainsi, si l'on ne retient que les N premiers polynômes, ils forment une base de dimension N dont la notation ket s'écrit $\{|j\rangle\}$, $j=1, \dots, N$. Le polynôme $P_j(x)$ n'est rien d'autre que la représentation coordonnée du ket $|j\rangle$, soit :

$$(12) \quad \langle x | j \rangle = P_j(x)$$

La DVR correspond alors à la base de dimension N formée par les N kets $|x_n\rangle$, $n=1, \dots, N$. A partir de la quadrature de Gauss, la projection du ket $|x_n\rangle$ (DVR) sur un vecteur particulier $|j\rangle$ de la base des polynômes (FBR) est définie par :

$$(13) \quad \langle j | x_n \rangle = \sqrt{w_n} P_j(x_n)$$

A partir de cette relation, on en déduit facilement l'expression de la représentation coordonnée d'un ket de la DVR, notée $f_n(x)$, est définie par :

$$(14) \quad f_n(x) = \langle x | x_n \rangle = \sum_j \langle x | j \rangle \langle j | x_n \rangle = \sum_j \sqrt{w_n} P_j(x) P_j(x_n)$$

L'intérêt premier de la DVR est qu'elle représente une base dans laquelle, en première approximation, toute fonction de l'opérateur coordonnée X est diagonale. Ainsi, la diagonalisation de l'Hamiltonien sera simplifiée en grande partie du fait que l'opérateur potentiel sera déjà diagonal dans la DVR. Il ne restera plus qu'à construire la partie cinétique, ce qui, généralement, ne pose pas de problème.

Dans notre cas, la quadrature de Gauss fait intervenir les fonctions propres $\Psi_p(x)$ de la particule libre dans la boîte quantique. En effet, on montre facilement que la troncature de la base à l'ordre N conserve la relation d'orthogonalité. Dans le cas où la coordonnée x varie de façon continue alors l'orthogonalité des fonctions d'ondes s'écrit (Eq.(4)) :

$$(15) \quad \int_{x_0}^{x_L} dx \Psi_p(x) \Psi_{p'}(x) = \delta_{pp'}$$

Si maintenant on tronque la base à l'ordre N , alors on montre facilement que cette relation devient :

$$(16) \quad \sum_{n=1}^N \Delta \Psi_p(x_n) \Psi_{p'}(x_n) = \delta_{pp'}$$

La relation précédente, qui ressemble à une approximation de l'intégrale est en fait exacte tant que l'on effectue une sommation sur les N points de la DVR : $x_n = n\Delta + x_0$, avec $n=1,2,\dots,N$.

Résumons ainsi la procédure :

i) L'ensemble des points $x_n = n\Delta + x_0$, avec $n=1,2,\dots,N$ définit une DVR de dimension N associée à la base $|x_n\rangle$. Dans cette base, l'opérateur X est diagonale:

$$(17) \quad \langle x_n | X | x_{n'} \rangle = x_n \delta_{nn'}$$

Il en est donc de même de toute fonction de l'opérateur X et en particulier du potentiel.

ii) L'ensemble des fonctions $\Psi_p(x)$ définit la FBR associée à la DVR avec les poids respectifs $\sqrt{\Delta}$. Cette FBR traduit la représentation coordonnée des vecteurs $|p\rangle$. Le passage de la FBR à la DVR est défini par :

$$(18) \quad \langle p | x_n \rangle = \sqrt{\Delta} \Psi_p(x_n) .$$

iii) La représentation coordonnée d'un vecteur $|x_n\rangle$ définit une fonction $f_n(x)$ localisée au voisinage de x_n :

$$(19) \quad f_n(x) = \sum_{p=1}^N \langle p|x \rangle \langle x|x_n \rangle = \sum_{p=1}^N \sqrt{\Delta} \Psi_p(x) \Psi_p(x_n).$$

iv) La dernière opération consiste donc à construire la représentation matricielle de l'Hamiltonien dans la DVR. Notons alors $H(n,n')$ les éléments de matrices de l'Hamiltonien définis par :

$$(20) \quad H(n,n') = \langle x_n | H | x_{n'} \rangle = \langle x_n | T | x_{n'} \rangle + \langle x_n | V | x_{n'} \rangle$$

D'après ce que nous avons vu, la partie potentiel de H est diagonale dans la DVR :

$$(21) \quad \langle x_n | V | x_{n'} \rangle = V(x_n) \delta_{nn'}$$

La construction de la partie cinétique est fortement simplifiée en faisant intervenir la FBR. En effet, nous savons que la FBR formée par les kets $|p\rangle$ diagonalise la partie cinétique de l'Hamiltonien puisque $|p\rangle$ est ket propre de l'Hamiltonien d'une particule libre dans une boîte quantique (Eqs(1)-(3)). Par conséquent, on a :

$$(22) \quad \langle p | T | p' \rangle = \frac{\hbar^2 p^2 \pi^2}{2mL^2} \delta_{pp'}$$

Finalement, la matrice $H(n,n')$ devient alors :

$$(23) \quad H(n,n') = \sum_{p=1}^N \langle x_n | p \rangle \langle p | T | p \rangle \langle p | x_{n'} \rangle + V(x_n) \delta_{nn'}$$

Soit

$$(24) \quad H(n,n') = \sum_{p=1}^N \Delta \Psi_p(x_n) \Psi_p(x_{n'}) \frac{\hbar^2 p^2 \pi^2}{2mL^2} + V(x_n) \delta_{nn'}$$

[1] J.V. Lill, G.A. Parker, and J.C. Light, Chem. Phys. Lett. **89**, 483 (1982); J. Chem. Phys. **85**, 900 (1986).