

Résolution de l'équation de Schrödinger à une dimension par la méthode de la fonction phase

Jean-Christophe PAIN

DEA de Physique quantique (ENS Paris - Univ. Paris VI)
Rapport de stage
effectué sous la direction de Thomas Blenski
au CEA de Saclay
au Service des Photons, Atomes et Molécules
Janvier-Février-Mars 1999

Table des matières

1	Introduction	2
2	Les données du problème	3
2.1	Le système	3
2.2	L'équation de Schrödinger et les conditions aux limites	3
2.3	Les défauts de la méthode traditionnelle	4
2.4	L'approximation WKB	4
3	La fonction phase	6
4	Elaboration d'un schéma itératif pour la détermination des énergies	7
5	Remarques	11
5.1	Intérêt de la fonction a	11
5.2	Utilisation de l'approximation semi-classique	13
5.3	Valeurs exactes de l'énergie	14
6	Calcul de la fonction d'onde	14
6.1	Conditions au bord	14
6.2	Le pas exponentiel	15
6.3	Schéma de Noumerov	16
6.4	Dérivée de la fonction d'onde	17
6.5	Normalisation	19
7	Résultats	19
7.1	Allure de la phase	19
7.2	Résultats numériques	21
7.3	Influence des paramètres	21
8	Applications et conclusion	23

1 Introduction

La résolution numérique de l'équation de Schrödinger à une dimension reste un problème très important intervenant dans de nombreux calculs de physique atomique, principalement dans le cadre d'une approche par la théorie de la fonctionnelle densité [2]. De manière générale, la recherche des états propres nécessite parfois plusieurs milliers d'itérations, car il faut sans cesse changer la base des états propres à un électron. La méthode présentée ici [12, 1] permet un gain d'efficacité très important, car une dizaine d'itérations suffisent à donner l'énergie avec une précision de l'ordre de 7 chiffres après la virgule. Elle constitue un outil extrêmement performant, d'autant plus qu'elle peut être étendue au cas des électrons libres.

Dans la méthode dite de Hartree [3], l'équation de Schrödinger est intégrée dans un sens et dans l'autre avec des valeurs d'essai de l'énergie, et les dérivées logarithmiques résultant de cette intégration sont comparées en un point de raccordement. Au cours de ces itérations, les estimations successives de l'énergie sont obtenues en utilisant une correction du premier ordre [4], alors que la monotonie en fonction de la valeur d'essai n'est pas garantie, ce qui est un inconvénient. La méthode de la fonction phase pour les équations de Sturm-Liouville [5, 6] est basée sur l'équation non linéaire du premier ordre vérifiée par la phase dérivée de l'équation de départ. Comme dans la méthode de Hartree, l'équation est intégrée dans les deux sens et les solutions sont comparées en un point judicieusement choisi. On obtient ainsi l'énergie. Pour trouver la fonction d'onde, il faut résoudre une autre équation. La méthode de la fonction phase [7, 1] a des fondements mathématiques bien établis. Il en existe plusieurs variantes; celle qui est mise à profit a été proposée par Nikiforov, Novikov et Uvarov [1]. Elle repose principalement sur :

- la monotonie de la phase en fonction de la valeur d'essai de l'énergie en un point donné
- la possibilité de choisir a priori le nombre de zéros, c'est-à-dire le nombre quantique radial n_r

Le premier point est le plus important; en effet, il permet de trouver l'énergie en utilisant un algorithme de dichotomie. Afin de trouver aussi les fonctions d'onde, il est intéressant d'obtenir l'énergie par la méthode de la fonction phase, et ensuite d'intégrer l'équation de Schrödinger. Le problème est que cette intégration, basée sur le schéma à trois points de Noumerov [8], conduit à des instabilités numériques. Ceci peut être évité si on choisit correctement le point de raccordement avant d'intégrer l'équation à droite et à gauche de ce point. Dans l'intégration de l'équation vérifiée par la fonction phase, le point de raccordement est généralement choisi comme un point tournant dans l'espace des phases $(r, p(r))$, c'est-à-dire, un point où l'impul-

sion $p(r)$ s'annule. Ceci dit, les résultats dépendent assez peu du choix de ce point de raccordement.

Lors de la recherche de la fonction d'onde par intégration, il est intéressant d'utiliser un pas exponentiel, du fait de la divergence rapide du potentiel coulombien en $r = 0$.

2 Les données du problème

2.1 Le système

Les unités choisies sont les unités atomiques définies par $\hbar = m = e = 1$. On considère un atome quelconque assimilé à une sphère, dite sphère de Wigner-Seitz, dont le rayon, appelé rayon de Wigner-Seitz, est noté r_{ws} et défini par

$$\frac{4}{3}\pi r_{ws}^3 = \frac{1}{n_a}, \quad (1)$$

où n_a est la densité atomique volumique, c'est-à-dire

$$n_a = \frac{N_a}{V} = \frac{1}{V_a}, \quad (2)$$

où N_a est le nombre d'atomes dans un volume V , et V_a le volume atomique. Le rayon de Wigner-Seitz est par conséquent

$$r_{ws} = \left(\frac{3}{4\pi n_a} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (3)$$

On considère dans toute la suite un potentiel coulombien, que l'on suppose nul pour $r > r_{ws}$. Il est également important de préciser que le rapport Γ entre l'énergie coulombienne et l'agitation thermique est supérieur à 1, c'est-à-dire

$$\Gamma = \frac{Z^2 e^2}{r_{ws} T} > 1. \quad (4)$$

Cela signifie que l'énergie de répulsion coulombienne l'emporte sur l'énergie d'agitation thermique et donc que l'on peut négliger l'interpénétrabilité des atomes.

2.2 L'équation de Schrödinger et les conditions aux limites

Afin de déterminer les niveaux d'énergie d'une particule dans un potentiel à symétrie centrale $U(r)$, nous avons à résoudre l'équation de Schrödinger

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 R}{\partial^2 r}(r) + \left(U(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right) R(r) = ER(r), \quad (5)$$

avec les conditions aux limites

$$R(\infty) = R(0) = 0 \quad (6)$$

et la condition de normalisation usuelle :

$$\int_0^\infty R^2(r) dr = 1. \quad (7)$$

On exige de plus que la fonction R ait un nombre fini de zéros.

2.3 Les défauts de la méthode traditionnelle

Habituellement, ce problème est résolu de la manière suivante : on choisit une valeur d'essai de l'énergie, et l'équation 5 est intégrée dans le sens des r croissants à partir de $r = 0$ avec la condition initiale correspondant au comportement de la fonction radiale pour les petites valeurs de r : r^{l+1} . Appelons R_0 la solution obtenue. De la même façon, si on intègre l'équation 5 dans le sens des valeurs décroissantes de r , on trouve une autre fonction, notée R_∞ qui se comporte comme $\exp(-\sqrt{-2E})$ lorsque r tend vers l'infini. Il est évident que

$$R(r) = cR_0(r) + dR_\infty(r). \quad (8)$$

Les coefficients c et d ainsi que les valeurs de l'énergie $E = E_{nl}$ sont obtenus usuellement avec la condition que la fonction et sa dérivée doivent être continues en un point intermédiaire r_m , et doivent vérifier la condition de normalisation. Du fait que $R(r)$ et $R'(r)$ dépendent de l'énergie d'une manière compliquée, l'utilisation directe de ces conditions de continuité est rendue difficile. Une meilleure solution consisterait à utiliser une fonction dont la dépendance en E serait quasiment linéaire. C'est une méthode de ce type qui est proposée, basée sur l'approximation semi-classique [9].

2.4 L'approximation WKB

Soient r_1 et r_2 les points tournants, c'est-à-dire les points où l'énergie potentielle effective $U(r)$ (somme de l'énergie potentielle et du terme centrifuge de l'énergie cinétique), est exactement égale à l'énergie totale E . Dans la région $r_1 < r < r_2$, on a [10]

$$R(r) = \frac{1}{\sqrt{p(r)}} [A \exp(i \int_{r_1}^r p(r') dr') + B \exp(-i \int_{r_1}^r p(r') dr')], \quad (9)$$

avec

$$p(r) = \sqrt{2(E - U(r) - \frac{1}{2r^2}(l + \frac{1}{2})^2)}. \quad (10)$$

Le développement de l'énergie potentielle effective $U(r)$ au voisinage de $r = r_1$ permet d'écrire

$$R''(r) = 2(r - r_1)V'(r_1)R(r). \quad (11)$$

Après translation de l'origine en r_1 , l'équation 11 devient

$$R''(r) = 2rV'(0)R(r). \quad (12)$$

En posant

$$2V'(0) = \alpha^3 \quad (13)$$

et

$$\alpha x = y, \quad (14)$$

on obtient l'équation

$$R''(y) = yR(y), \quad (15)$$

dont la solution est appelée fonction d'Airy et a pour forme asymptotique pour les valeurs très négatives de y

$$A_i(y) = |y|^{-\frac{1}{4}} \sin(\frac{2}{3}|y|^{-\frac{3}{2}} + \frac{\pi}{4}), \quad (16)$$

et pour les grandes valeurs positives

$$A_i(y) = \frac{1}{2}y^{-\frac{1}{4}} \exp(-\frac{2}{3}y^{\frac{3}{2}}). \quad (17)$$

Le raccordement de ces deux formes 16 et 17 au point r_1 donne

$$B = -A = i\frac{C}{2} \exp(i\frac{\pi}{4}). \quad (18)$$

La fonction R à l'intérieur du puits de potentiel prend maintenant la forme

$$R(r) = \frac{C}{\sqrt{p(r)}} \sin\left(\int_{r_1}^r p(r') dr' + \frac{\pi}{4}\right). \quad (19)$$

A l'approximation semi-classique [9, 10], la solution de 5 dans la région $r_1 < r < r_2$ peut donc s'écrire

$$R(r) = \frac{C}{\sqrt{p(r)}} \sin\left(\int_{r_1}^r p(r) dr + \phi_0\right) \quad (20)$$

avec

$$p(r) = \sqrt{2(E - U(r) - \frac{1}{2r^2}(l + \frac{1}{2})^2)} \quad (21)$$

et $\phi_0 = \frac{\pi}{4}$. On obtient ainsi une équation sur les valeurs de l'énergie dans l'approximation semi-classique en utilisant la règle de quantification de Bohr-Sommerfeld

$$\int_{r_1}^{r_2} p(r) dr = \pi(n_r + \frac{1}{2}) \quad (22)$$

avec $n_r = n - l - 1$.

3 La fonction phase

Le principe de la méthode consiste à chercher une forme exacte pour la fonction R qui, à l'approximation semi-classique, coïnciderait avec celle décrite ci-dessus. Cherchons $R(r)$ de la forme

$$R(r) = g(r) \sin(\phi(r)). \quad (23)$$

a étant une fonction de r à préciser. Pour la dérivée $R'(r)$ on utilisera l'expression

$$R'(r) = a(r)g(r) \cos(\phi(r)) \quad (24)$$

Rappelons qu'à l'approximation semi-classique, la dérivée de R s'écrit

$$R'(r) = C\sqrt{p(r)} \cos\left[\int_{r_1}^r p(r) dr + \phi_0\right]. \quad (25)$$

L'étape suivante consiste à imposer que la fonction $r \mapsto a(r)$ coïncide avec $p(r)$ à l'approximation semi-classique. La fonction phase s'écrit alors

$$\phi(r) = \int_{r_1}^r p(r)dr + \phi_0 \quad (26)$$

et il est aisé d'obtenir une condition analogue à la règle de quantification de Bohr-Sommerfeld 22. Ecrivons maintenant les équations que doivent vérifier les fonctions ϕ et g , en considérant la fonction a comme connue. La dérivation de 23 par rapport à r permet d'écrire

$$R'(r) = g'(r) \sin(\phi(r)) + g(r)\phi'(r) \cos(\phi) = a(r)g(r) \cos(\phi(r)). \quad (27)$$

De même, en dérivant 24 et en utilisant 5 on a

$$\begin{aligned} & a(r)g'(r) \cos(\phi(r)) - a(r)g(r)\phi'(r) \sin(\phi(r)) \\ + & a'(r)g(r) \cos(\phi(r)) = f(r)g(r) \sin(\phi(r)) \end{aligned} \quad (28)$$

où

$$f(r) = 2(U(r) - E) + \frac{l(l+1)}{r^2}. \quad (29)$$

Le système à résoudre se compose par conséquent de l'équation

$$\phi'(r) = a(r) - \sin(\phi(r))\left[\left(a(r) + \frac{f(r)}{a(r)}\right) \sin(\phi(r)) - \frac{a'(r)}{a(r)} \cos(\phi(r))\right]; \quad (30)$$

couplée à l'équation

$$\frac{g'(r)}{g(r)} = \cos(\phi(r))\left[\left(a(r) + \frac{f(r)}{a(r)}\right) \sin(\phi(r)) - \frac{a'(r)}{a(r)} \cos(\phi(r))\right]. \quad (31)$$

L'équation 31 indique que la fonction $r \mapsto g(r)$ n'a pas de zéros, c'est-à-dire qu'elle se comporte comme une amplitude.

4 Elaboration d'un schéma itératif pour la détermination des énergies

Etant donné que

$$\tan(\phi(r)) = a(r) \frac{R(r)}{R'(r)}, \quad (32)$$

il est possible d'écrire, en prenant en compte le comportement de la fonction R pour r tendant vers 0 et l'infini, que

$$\phi(r) = \frac{a(0)}{l+1}r \quad (33)$$

pour r tendant vers 0, et :

$$\phi(r) = -\arctan \frac{a(\infty)}{\sqrt{-2E}} \quad (34)$$

pour r tendant vers l'infini. Soient ϕ_0 et ϕ_∞ deux solutions de 30 qui remplissent les conditions 33 et 34 respectivement. Etant donné que

$$\tan(\phi_0(r)) = \tan(\phi_\infty(r)) \quad (35)$$

alors pour la valeur propre $E = E_{nl}$ il est possible d'écrire

$$\phi_0(r) - \phi_\infty(r) = \pi k, \quad (36)$$

où k est un entier. Il est évident que $k = n_r + 1 = n - l$, c'est-à-dire que pour une valeur arbitraire de r , $r = r_m$, on doit avoir :

$$\phi_0(r_m) - \phi_\infty(r_m) = \pi(n - l). \quad (37)$$

La fonction phase en des points correspondant aux zéros de la fonction R vaut πm , m entier, alors qu'en des points correspondants aux zéros de la fonction dérivée R' , elle vaut $\pi(m + \frac{1}{2})$ quel que soit le choix de la fonction a . En tout point intermédiaire $r = r_m$, la valeur de la phase est donc déterminée par la valeur de la fonction a . Comme nous l'avons vu précédemment, dans la région correspondant au mouvement classique, on peut poser $a(r) = p(r)$. On peut donc choisir une valeur du point de raccordement telle que $p'(r) = 0$, c'est-à-dire

$$r^3 \frac{dU}{dr} = (l + \frac{1}{2})^2 \quad (38)$$

pris en $r = r_m$. Seule la valeur de la fonction a au point de raccordement r_m nous intéresse, il est donc judicieux de poser $a(r) = p(r_m)$ pour simplifier les calculs. Il est intéressant de remarquer que pour $r = r_m$, la condition de validité de l'approximation WKB $|p'| \ll p^2$ est assurée. L'équation 30 nous montre pourquoi avec cette condition l'approximation semi-classique décrit relativement bien les oscillations de la solution. Posons

$$a(r) = p(r) = \sqrt{-f(r)}. \quad (39)$$

On a alors

$$\phi'(r) \approx p(r) + \frac{p'(r)}{2p(r)} \sin(2\phi(r)) \quad (40)$$

et

$$\phi(r) \approx \int p(r) dr + \int \frac{p'(r)}{2p(r)^2} \sin(2\phi(r)) p(r) dr. \quad (41)$$

Le second terme est petit, ce qui résulte non seulement de la condition de validité de WKB, mais aussi de la présence de la fonction oscillante sinus dans l'intégrale. A l'approximation semi-classique, l'équation 37 devient identique à la règle de quantification de Bohr-Sommerfeld. Afin de résoudre cette équation numériquement en utilisant la méthode de Newton ou la méthode de dichotomie, il serait préférable de disposer d'une fonction quasi-linéaire de l'énergie. Il est évident que de manière générale, une telle transformation est difficile à réaliser. Dans le cas qui nous intéresse, le potentiel $U(r)$ est un potentiel coulombien

$$U(r) = -Z/r. \quad (42)$$

La fonction

$$\frac{\pi^2}{\phi_o(r_m) - \phi_\infty(r_m) + \pi l} - \frac{1}{n^2} = 0, \quad (43)$$

s'écrit, à l'approximation semi-classique

$$\frac{-2E}{Z^2} - \frac{1}{n^2} = 0, \quad (44)$$

c'est-à-dire que l'on obtient la dépendance en E linéaire que l'on cherchait. Pour cette raison, on peut espérer que dans le cas général aussi, cette dépendance en E sera quasi-linéaire, et donc que l'on pourra utiliser une méthode du type dichotomie ou surtout méthode de Newton (la dichotomie ne nécessite pas la linéarité, mais simplement l'unicité du zéro sur l'intervalle). La méthode de Newton se traduit par l'application du schéma itératif suivant

$$E^{s+1} = E^s + \frac{1}{2} \frac{\phi_0(r) - \phi_\infty(r) + \pi l}{\frac{\partial \phi_0(r)}{\partial E} - \frac{\partial \phi_\infty(r)}{\partial E}} \left[1 - \left(\frac{\phi_0(r) - \phi_\infty(r) + \pi l}{\pi n} \right)^2 \right] \quad (45)$$

le deuxième terme de droite étant évalué en $E = E^s$ et $r = r_m$. A gauche du point de raccordement r_m ,

$$\phi_0(r) = \arctan\left(p(r)\frac{R_0(r)}{R'_0(r)}\right) + \pi n_g \quad \text{si} \quad \frac{R_0(r)}{R'_0(r)} > 0 \quad (46)$$

et

$$\phi_0(r) = \arctan\left(p(r)\frac{R_0(r)}{R'_0(r)}\right) + \pi(n_g + 1) \quad \text{si} \quad \frac{R_0(r)}{R'_0(r)} < 0 \quad (47)$$

où n_g est le nombre de noeuds avant r_m . A droite du point de raccordement r_m ,

$$\phi_\infty(r) = \arctan\left(p(r)\frac{R_\infty(r)}{R'_\infty(r)}\right) - \pi(n_d + 1) \quad \text{si} \quad \frac{R_\infty(r)}{R'_\infty(r)} > 0, \quad (48)$$

et

$$\phi_\infty(r) = \arctan\left(p(r)\frac{R_\infty(r)}{R'_\infty(r)}\right) - \pi n_d \quad \text{si} \quad \frac{R_\infty(r)}{R'_\infty(r)} < 0, \quad (49)$$

où n_d est le nombre de noeuds après r_m . De plus, l'équation 32 permet d'écrire

$$\frac{1}{\cos^2 \phi(r)} \frac{\partial \phi(r)}{\partial E} = \frac{1}{p(r)} \frac{R(r)}{R'(r)} + p(r) \left[\frac{1}{R'(r)} \frac{\partial R(r)}{\partial E} - \frac{R(r)}{(R'(r))^2} \frac{\partial R'(r)}{\partial E} \right]. \quad (50)$$

En utilisant 5 on aboutit à

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[R'(r) \frac{\partial R(r)}{\partial E} - R(r) \frac{\partial R'(r)}{\partial E} \right] = 2R^2(r). \quad (51)$$

Pour cette raison

$$R'_0(r) \frac{\partial R_0(r)}{\partial E} - R_0(r) \frac{\partial R'_0(r)}{\partial E} = 2 \int_0^r R_0^2(r) dr, \quad (52)$$

et de même

$$R'_\infty(r) \frac{\partial R_\infty(r)}{\partial E} - R_\infty(r) \frac{\partial R'_\infty(r)}{\partial E} = -2 \int_r^{r_{ws}} R_\infty^2(r) dr, \quad (53)$$

ces deux expressions étant toujours évaluées au point $r = r_m$. De ces formules se déduit, en utilisant l'équation 51, les dérivées

$$\frac{\partial \phi_0(r_m)}{\partial E} = \frac{\frac{1}{p(r)} R'_0(r_m) R_0(r_m) + 2p(r_m) \int_0^{r_m} R_0^2(r) dr}{(R'_0(r_m))^2 + p^2(r_m) R_0^2(r_m)} \quad (54)$$

et

$$\frac{\partial \phi_\infty(r_m)}{\partial E} = \frac{\frac{1}{p(r)} R'_\infty(r_m) R_\infty(r_m) - 2p(r_m) \int_{r_m}^{r_{ws}} R_\infty^2(r) dr}{(R'_\infty(r_m))^2 + p^2(r_m) R_\infty^2(r_m)}. \quad (55)$$

5 Remarques

5.1 Intérêt de la fonction a

Afin de comprendre le rôle de la fonction $a(r)$, considérons l'équation aux valeurs propres modèle

$$y'' + k^2 y = 0 \quad (56)$$

pour $0 < r < 1$. La valeur de k doit être choisie de manière à ce que les conditions aux limites $y(0) = y(1) = 0$ soient vérifiées. Le choix des “coordonnées polaires”

$$y = g(r) \sin(\phi(r)) \quad (57)$$

et

$$y' = g(r) \cos(\phi(r)) \quad (58)$$

permet d'obtenir, pour la solution exacte

$$g(r) \sin(\phi) = \sin(kr) \quad (59)$$

et

$$g(r) \cos(\phi(r)) = k \cos(kr), \quad (60)$$

dont le rapport permet d'écrire :

$$\tan(\phi) = \frac{\tan(kr)}{k}. \quad (61)$$

Pour $r = 1$, on obtient :

$$\phi(1) = \arctan\left(\frac{\tan(k)}{k}\right) \quad (62)$$

et

$$\frac{\partial \phi(1)}{\partial k} = \frac{k - \sin(k) \cos(k)}{k^2 \cos^2(k) + \sin^2(k)} \quad (63)$$

d'où

$$\frac{\partial\phi(1)}{\partial k} = k \quad (64)$$

si $k = \frac{\pi}{2} + n\pi$, ($n = 1, 2, \dots$) et

$$\frac{\partial\phi(1)}{\partial k} = \frac{1}{k} \quad (65)$$

si $k = n\pi$. Si k est une valeur propre,

$$\phi(1) = \arctan\left(\frac{\tan(k)}{k}\right) = n\pi. \quad (66)$$

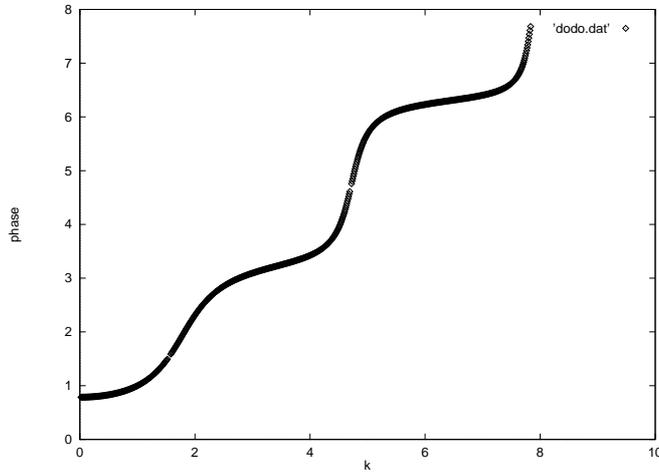


FIG. 1 – Allure de la phase $\phi(1)$ en fonction de k pour $a(r) = 1$.

Dans ce cas les méthodes traditionnelles de dichotomie ou de Newton se révèlent être assez peu efficaces, du fait que la fonction $\phi(1)$ est non linéaire en fonction de k . Il se pourrait même que la méthode ne converge pas.

Introduisons maintenant $a(r) = k$, on réalise dans ce cas un “adoucissement de la phase”. Pour $r = 1$, on a :

$$\tan(\phi(r)) = \tan(k), \quad (67)$$

c’est-à-dire

$$\phi = \arctan(\tan(k)) = \pi n. \quad (68)$$

Maintenant, en utilisant la méthode de Newton, même avec une mauvaise valeur initiale, on obtient immédiatement la valeur propre k correspondant au nombre de zéros requis pour la fonction d’onde. Cet exemple illustre l’utilité de l’introduction de la fonction a .

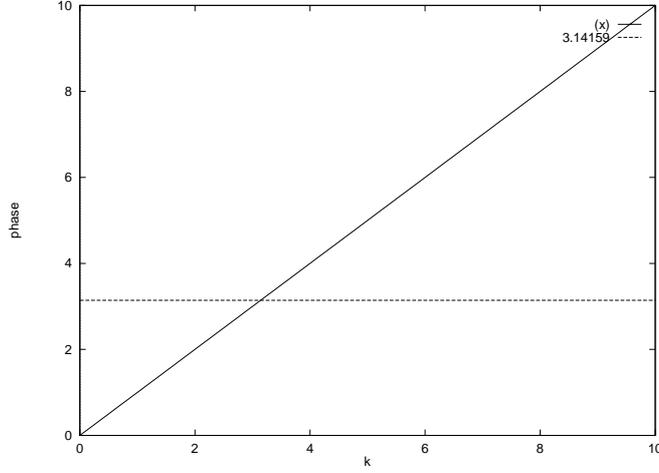


FIG. 2 – Allure de la phase $\phi(1)$ en fonction de k avec $a(r) = k$.

5.2 Utilisation de l'approximation semi-classique

Si on cherche les niveaux d'énergie dans un potentiel central dans l'approximation WKB en utilisant la règle de quantification de Bohr-Sommerfeld et la méthode de Newton, il est important d'écrire l'équation 22 de manière analogue à l'équation 43

$$\frac{\pi^2}{\phi(E) + \pi(l + \frac{1}{2})^2} - \frac{1}{n^2} = 0, \quad (69)$$

avec

$$\phi(E) = \int_{r_1(E)}^{r_2(E)} p(r, E) dr. \quad (70)$$

Le schéma itératif de résolution est alors

$$E^{s+1} = E^s + \frac{[\phi(E) + \pi(l + \frac{1}{2})][1 - \frac{1}{\pi^2 n^2} [\phi(E) + \pi(l + \frac{1}{2})^2]]}{2 \frac{\partial \phi}{\partial E}}, \quad (71)$$

le dernier terme étant évalué en E^s , avec

$$\frac{\partial \phi}{\partial E} = \int_{r_1(E)}^{r_2(E)} \frac{dr}{p(r, E)}, \quad (72)$$

et toujours

$$p(r, E) = \sqrt{2[E - U(r) - \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{2r^2}]}. \quad (73)$$

5.3 Valeurs exactes de l'énergie

Les valeurs exactes de l'énergie pour un atome hydrogénoïde à Z protons sont en unités atomiques,

$$E = \frac{-Z^2}{2n^2}, \quad (74)$$

où Z est le nombre de charge ou numéro atomique et n le nombre quantique principal. Cette valeur de l'énergie ne dépend pas de l (dégénérescence).

6 Calcul de la fonction d'onde

Dans le calcul de la fonction d'onde, on utilise des schémas différentiels à un ordre suffisamment élevé avec un pas constant ou variable. Considérons le cas de l'intégration dans le sens des r croissants.

6.1 Conditions au bord

Etant donné que l'équation 5 a une singularité lorsque r tend vers 0, il est nécessaire, en vue de la mise en oeuvre d'un schéma à trois points, de connaître les valeurs de R en deux points r_0 et r_1 proches tous deux de l'origine. Pour cela, écrivons l'équation 5 sous la forme

$$R''(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}R(r) = f(r)R(r), \quad (75)$$

avec $f(r) = 2[U(r) - E]$. Dans les cas qui nous intéressent,

$$\lim_{r \rightarrow 0} rU(r) = -Z; \quad (76)$$

c'est le cas du potentiel coulombien. En résolvant la partie homogène de l'équation 75 et en utilisant le principe de Duhamel (qui permet de déduire la solution de l'équation non-homogène en connaissant la solution de l'équation homogène), on obtient

$$R(r) = Cr^{l+1} + \frac{1}{2l+1} \int_0^r [1 - (\frac{r'}{r})^{2l+1}] f(r')(r')^{-l} R(r') dr'. \quad (77)$$

Posons

$$R(r) = Cr^{l+1}y(r) \quad (78)$$

avec $\lim_{r \rightarrow 0} y(r) = 1$. On a alors

$$y(r) = 1 + \frac{1}{2l+1} \int_0^r [1 - (\frac{r'}{r})^{2l+1}] r' f(r') y(r') dr'. \quad (79)$$

A condition que la limite de $rf(r)y(r)$ existe pour r tendant vers 0, on peut utiliser l'interpolation linéaire de cette fonction pour les petites valeurs de r

$$rf(r)y(r) \approx A + Br, \quad (80)$$

où $A = -Z$. Après intégration, on obtient

$$y(r) \approx 1 + r[-\frac{Z}{l+1} + \frac{br}{2(2l+3)}]. \quad (81)$$

De cette égalité, en substituant

$$Br \approx Z + rf(r)y(r), \quad (82)$$

on aboutit finalement à

$$y(r) \approx \frac{1 - \frac{l+2}{2(l+1)(2l+3)}Zr}{1 - \frac{r^2 f(r)}{2(2l+3)}} \quad (83)$$

et 78 permet d'obtenir les valeurs de $R(0)$ et $R(r_1)$.

6.2 Le pas exponentiel

Effectuons dans l'équation de Schrödinger radiale le changement de variable $r = \exp(x)$ et le changement de fonction $s(x) = \frac{R(r)}{\sqrt{r}}$. L'équation de Schrödinger devient

$$\frac{\partial^2 s}{\partial x^2} = G(x)s(x) \quad (84)$$

avec

$$G(x) = 2r^2[U(r) - E] + (l + \frac{1}{2})^2 \quad (85)$$

et $r = \exp(x)$. La discrétisation consiste à poser $x = ih$ et $r(i) = r(1) \exp((i-1)h)$ avec $h = r_{ws}/N$, N étant le nombre d'itérations maximal. D'autre part, si ψ est une fonction quelconque d'une variable r , on note $\psi_i = \psi(r_i)$.

6.3 Schéma de Noumerov

Considérons un schéma différentiel du quatrième ordre avec un pas constant h pour l'équation $s''(x) = \gamma(x)$ où $\gamma(x) = G(x)s(x)$. L'intégration de cette équation donne

$$s(x) = \int_{x_i}^x (x-t)\gamma(t)dt + s_i + c_i(x-x_i), \quad (86)$$

où $s_i = s(x_i)$. Il faut alors résoudre le schéma itératif

$$s_{i+1} - 2s_i + s_{i-1} = \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} (t-x_{i-1})\gamma(t)dt + \int_{x_i}^{x_{i+1}} (x_{i+1}-t)\gamma(t)dt. \quad (87)$$

Il existe plusieurs manières d'approximer la fonction γ pour $x_{i-1} < x < x_{i+1}$ dans ces intégrales. Utilisons l'interpolation quadratique

$$\gamma(x) = \gamma_i + \frac{\gamma_{i+1} - \gamma_{i-1}}{2h}(x-x_i) + \frac{\gamma_{i+1} - 2\gamma_i + \gamma_{i-1}}{2h^2}(x-x_i)^2. \quad (88)$$

L'équation 87 devient, après substitution,

$$\frac{s_{i+1} - 2s_i + s_{i-1}}{h^2} = \gamma_i + \frac{\gamma_{i+1} - 2\gamma_i + \gamma_{i-1}}{12}. \quad (89)$$

Vérifions maintenant la pertinence du résultat obtenu ; le développement limité de s à l'ordre 4 inclus donne

$$s_{i+1} = s_i + s'_i h + s''_i \frac{h^2}{2} + s'''_i \frac{h^3}{6} + s^{(4)}_i \frac{h^4}{24} + o(h^5), \quad (90)$$

d'où l'on déduit

$$\frac{s_{i+1} - 2s_i + s_{i-1}}{h^2} = s''_i + s^{(4)}_i \frac{h^2}{12} + o(h^4). \quad (91)$$

Si $s'' = \gamma(x)$ alors $s^{(4)} = \gamma''(x)$, et

$$\gamma_{i+1} - 2\gamma_i + \gamma_{i-1} = \gamma''_i h^2 + o(h^4). \quad (92)$$

D'où l'on déduit l'équation 89. Appliquons maintenant cette méthode à l'intégration numérique de l'équation de Schrödinger radiale modifiée $s''(x) = G(x)s(x)$. Il suffit pour cela de remplacer $\gamma(x)$ par $G(x)s(x)$ dans 89. On trouve

$$\frac{s_{i+1} - 2s_i + s_{i-1}}{h^2} = G_i s_i + \frac{G_{i+1}s_{i+1} - 2G_i s_i + G_{i-1}s_{i-1}}{12}; \quad (93)$$

il s'ensuit alors le schéma dit de Noumerov

$$\left(1 - \frac{h^2}{12}G_{i+1}\right)s_{i+1} - 2\left(1 + \frac{5}{12}h^2G_i\right)s_i + \left(1 - \frac{h^2}{12}G_{i-1}\right)s_{i-1} = 0 \quad (94)$$

qui permet d'aboutir au résultat [8]

$$s_{i+1} = 2\frac{1 + \frac{5}{12}h^2G_i}{1 - \frac{h^2}{12}G_{i+1}}s_i - \frac{1 - \frac{h^2}{12}G_{i-1}}{1 - \frac{h^2}{12}G_{i+1}}s_{i-1} \quad (95)$$

Les deux conditions initiales sont données par les valeurs de la fonction au point 0 et au point h calculées avec le développement limité de la fonction d'onde en 0 que nous avons effectué précédemment. Ensuite, il est aisé de remonter à R à partir de s , il suffit de multiplier par \sqrt{r} .

La solution de l'équation de Schrödinger pour $r > r_{ws}$ est une fonction de Hankel sphérique h_l dont la forme dépend de la valeur de l . Les trois premières sont [11]

$$h_0(i\beta r) = -\frac{1}{\beta r} \exp(-\beta r), \quad (96)$$

$$h_1(i\beta r) = i\left(\frac{1}{\beta r} + \frac{1}{\beta^2 r^2}\right) \exp(-\beta r) \quad (97)$$

et

$$h_2(i\beta r) = \left(\frac{1}{\beta r} + \frac{3}{\beta^2 r^2} + \frac{3}{\beta^3 r^3}\right) \exp(-\beta r), \quad (98)$$

avec $\beta = \sqrt{2|E|}$. De la même façon que précédemment, afin d'obtenir la fonction à droite du point de raccordement, on utilise le même algorithme, en prenant comme couple de valeurs initiales la valeur de la fonction de Hankel précitée en r_{ws} et en $r_{ws} - h$. Il s'avère commode de choisir, pour le tracé de la différence de phase, le même maillage exponentiel à droite et à gauche du point de raccordement. Ce schéma permet de trouver $R_0(r_m)$ et $R_\infty(r_m)$. Afin de calculer la phase, il nous faut maintenant obtenir les dérivées de ces fonctions.

6.4 Dérivée de la fonction d'onde

Il suffit, pour obtenir les dérivées, d'effectuer un développement en série de Taylor de la fonction en utilisant le fait que :

$$s''(x) = G(x)s(x) \quad (99)$$

On a ainsi :

$$s(x_m + h) = s(x_m) + hs'(x_m) + \frac{h^2}{2}G(x_m)s(x_m) + \frac{h^3}{3!}[Gs]'(x_m) + o(h^4) \quad (100)$$

Etant donné que l'on a

$$[Gs]'(x) = \frac{G(x+h)s(x+h) - G(x)s(x)}{h} + o(h), \quad (101)$$

alors

$$\begin{aligned} s(x_m + h) &= s(x_m) + hs'(x_m) + \frac{h^2}{2}G(x_m)s(x_m) \\ &+ \frac{h^3}{3}[G(x_m+h)s(x_m+h) - G(x_m)s(x_m)] + o(h^4). \end{aligned} \quad (102)$$

D'où le résultat final

$$\begin{aligned} s_\infty(x_m) &= \frac{s_\infty(x_m+h) - s_\infty(x_m)}{h} \\ &- \frac{h}{6}[2G(x_m)s_\infty(x_m) + G(x_m+h)s_\infty(x_m+h)]. \end{aligned} \quad (103)$$

De la même façon, il est possible d'écrire

$$\begin{aligned} s_0(x_m) &= \frac{s_0(x_m) - s_0(x_m-h)}{h} \\ &+ \frac{h}{6}[2G(x_m)s_0(x_m) + G(x_m-h)s_0(x_m-h)]. \end{aligned} \quad (104)$$

Afin de remonter aux dérivées des fonctions radiales, il faut calculer

$$R'_0(r) = \frac{s'_0(x)}{\sqrt{r}} + \frac{1}{2} \frac{s_0(x)}{\sqrt{r}} \quad (105)$$

et

$$R'_\infty(r) = \frac{s'_\infty(x)}{\sqrt{r}} + \frac{1}{2} \frac{s_\infty(x)}{\sqrt{r}}. \quad (106)$$

6.5 Normalisation

Afin de normaliser les fonctions R_0 et R_∞ , nous avons besoin de calculer les intégrales

$$\int_0^{r_m} R_0^2(r) dr \quad (107)$$

et

$$\int_{r_m}^{r_{ws}} R_\infty^2(r) dr \quad (108)$$

en utilisant les formules de quadrature, connaissant $R(r_i)$. La fonction radiale doit vérifier la condition de normalisation

$$\int_0^{r_{ws}} R^2(r) dr = 1. \quad (109)$$

Il nous est ainsi possible d'écrire

$$R(r) = C \frac{R_0(r)}{R_0(r_m)} \quad (0 < r < r_m) \quad (110)$$

ainsi que

$$R(r) = C \frac{R_\infty(r)}{R_\infty(r_m)} \quad (r_m < r < r_{ws}) \quad (111)$$

où

$$C = \left[\frac{1}{R_0^2(r_m)} \int_0^{r_m} R_0^2(r) dr + \frac{1}{R_\infty^2(r_m)} \int_{r_m}^{r_{ws}} R_\infty^2(r) dr \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (112)$$

7 Résultats

7.1 Allure de la phase

On se place dans le cas de l'hélium ($Z = 2$) pour l'état $n = 2$, $l = 1$. Les graphes qui suivent représentent les phases à droite et à gauche à l'issue du calcul, c'est-à-dire pour la bonne valeur de l'énergie. On observe très bien la différence de π qui résulte de l'existence d'un maximum pour la fonction radiale à gauche. En effet, dès que la dérivée de la fonction radiale s'annule, il s'ensuit un décalage de π pour la phase. Dans ce cas, n_r , qui représente le nombre de zéros de la fonction radiale, vaut $n - l - 1 = 2 - 1 - 1 = 0$.

La différence de phase est bien de $(n_r + 1)\pi = \pi$. Les axes sont gradués en unités atomiques. La phase à gauche est représentée figure 3 et la phase à droite figure 4.

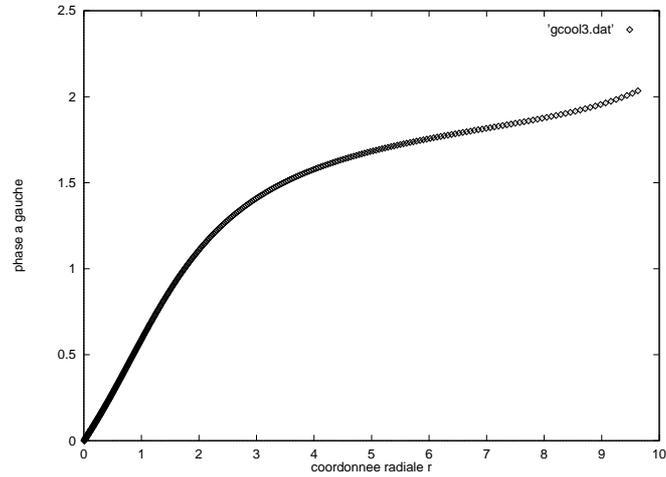


FIG. 3 – Allure de la phase à gauche.

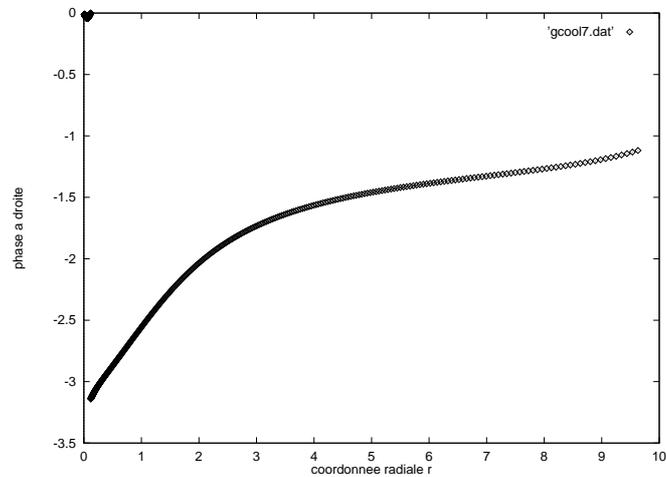


FIG. 4 – Allure de la phase à droite.

Les axes sont gradués en unités atomiques. La différence de phase est représentée figure 5 et figure 6.

L' allure s'aère bien quasi-linéaire. Il est intéressant de remarquer que la phase semble s'annuler pour une valeur de l'énergie égale à -0.5 . Ce résultat sera confirmé par la suite.

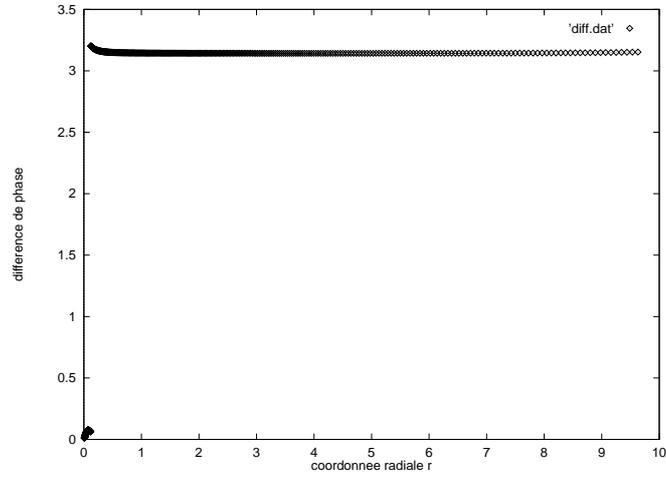


FIG. 5 – Allure de la différence de phase en fonction de la coordonnée radiale r .

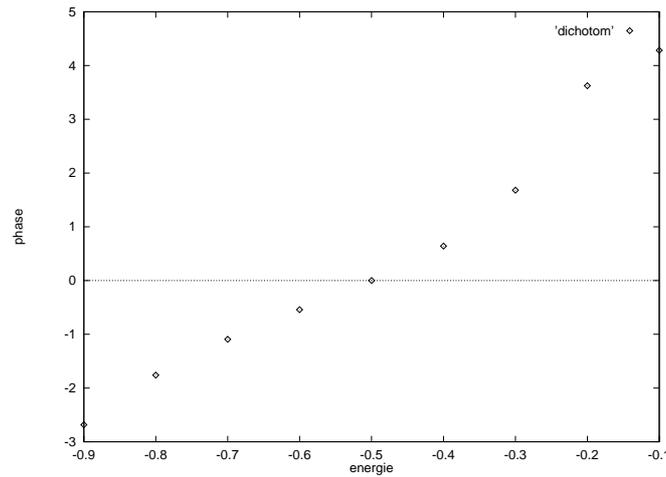


FIG. 6 – Allure de la différence de phase en fonction de l'énergie.

7.2 Résultats numériques

Dans toute la suite, la densité d'atomes est prise égale à $1g/cm^3$.

7.3 Influence des paramètres

Il est intéressant de noter que le choix du point de raccordement n'est pas très important. Cependant, les fonctions radiales données par l'algorithme de Noumerov cessent d'être valables loin de leurs conditions initiales, il faut donc

valeur de n	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$
énergie	-1.999999	-0.4999998	-0.2222220	-0.1249999	-0.07999999
valeur exacte	-2.0	-0.5	-0.2222...	-0.125	-0.08

TAB. 1 – Valeurs des énergies des couches $n = 1, \dots, 5$ pour $Z=2$. L'élément correspondant est l'hélium (He).

valeur de n	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$	$n = 10$
énergie	-0.05555549	-0.040816319	-0.0312499	-0.0246909	-0.0199999
valeur exacte	-0.05555..	-0.04081632	-0.03125	-0.0246913	-0.02

TAB. 2 – Valeurs des énergies des couches $n = 6, \dots, 10$ pour $Z=2$. L'élément correspondant est l'hélium (He).

valeur de n	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$
énergie	-3120.499	-780.12499	-346.72222	-195.031249	-124.819999
valeur exacte	-3120.5	-780.125	-346.722..	-195.03125	-124.82

TAB. 3 – Valeurs des énergies des couches $n = 1, \dots, 5$ pour $Z=79$. L'élément correspondant est l'or (Au).

valeur de n	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$	$n = 10$
énergie	-86.6805549	-63.6836729	-48.75781249	-38.524690	-31.2049999
valeur exacte	-86.680555	-63.683673	-48.7578125	-38.524691	-31.205

TAB. 4 – Valeurs des énergies des couches $n = 6, \dots, 10$ pour $Z=79$. L'élément correspondant est l'or (Au).

que le point de raccordement soit à peu près au milieu de l'intervalle $[0, r_{ws}]$. Dans le cas présent le point de raccordement, donné par $p'(r) = 0$, ne dépend que de l et de Z ; il faut de ce fait, pour chaque valeur de l et pour chaque valeur de Z simultanément, modifier la valeur du rayon de Wigner-Seitz. Il faut en quelque sorte l'adapter à la forme de la fonction d'onde et à l'atome que l'on considère.

8 Applications et conclusion

Dans de nombreux domaines de la physique on est amené à résoudre des équations de Schrödinger unidimensionnelles. En physique des plasmas denses en particulier, le nombre d'itérations nécessaires peut atteindre la centaine de milliers. Cela vient du fait qu'il faut perpétuellement changer la base des fonctions propres à un électron, ce qui est fastidieux. Avec cette méthode, en une quinzaine d'itérations, l'énergie est obtenue avec une précision de 7 chiffres après la virgule. Cela constitue donc un gain de temps précieux. Je n'ai testé la méthode que dans le cas d'un potentiel coulombien, mais cela peut être généralisé à un potentiel central quelconque, le problème technique principal étant la singularité coulombienne, que l'on traite avec précaution en utilisant le pas exponentiel.

D'autre part, il est important de signaler que cette méthode est également applicable au cas des électrons libres, dont le spectre en énergie est un continuum, pour déterminer les fonctions propres, qui sont également données par la connaissance de la phase et de ses dérivées.

La méthode de de la fonction phase est relativement simple, et très efficace pour la résolution de l'équation radiale unidimensionnelle de Schrödinger avec des potentiels de portée finie et possédant une singularité coulombienne à l'origine. Elle permet d'utiliser la technique de Noumerov et y ajoute la monotonie en fonction de l'énergie d'essai. De plus, l'adjonction d'un pas exponentiel dans le schéma de Noumerov permet d'augmenter la précision au voisinage de la singularité coulombienne et accélère notablement la convergence. Cette méthode constitue un outil précieux pour tous les domaines de la physique où il est important de pouvoir déterminer précisément et rapidement les structures atomiques.

Références

- [1] A.F. Nikiforov, V.G. Novikov and V.B. Uvarov, *Quantum statistical models of hot dense matter* (Fizmatlit, Physics and Mathematics Publishers Company, Russian Academy of Sciences, Moscow, 2000)
- [2] W. Kohn et L.J. Sham, Phys. Rev. 140 A (1965) 1133.
- [3] D.R. Hartree, *The Calculation of Atomic Structures* (Wiley, New York, 1957).
- [4] F. Herman et S. Skillman, *Atomic Structures Calculations* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1963).
- [5] E. Coddington et N. Levinson, *Theory of Ordinary Differential Equations* (McGraw-Hill, New York, 1955).
- [6] H. Sagan, *Boundary and Eigenvalue Problems in Mathematical Physics* (Dover, New York, 1961).
- [7] T. Blenski et J. Ligou, *An improved Shooting Method for one-dimensional Schrödinger equation* (Computer Physics Communications 50 (1988) 303-311).
- [8] S.E. Koonin, *Computational Physics* (Benjamin/Cummings, Menlo Park, 1986).
- [9] L. Landau, E. Lifchitz, *Cours de Physique Théorique, Tome 3, Mécanique Quantique* (Editions Mir, Moscou, 1966).
- [10] M. Brack, Rajat K. Bhaduri, *Semi-classical Physics* (Addison-Wesley, 1997).
- [11] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics* (Mc Graw-Hill, 1968).
- [12] A. Nikiforov, *Méthodes numériques en Mécanique Quantique* (Presses de l'Université de Moscou, 1981).

Annexe

Justification du changement de $l(l+1)$ en $(l+\frac{1}{2})^2$

On a

$$p^2(r) = 2[E - U(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2}] \quad (113)$$

Considérons un puits carré de profondeur V_0 : $U(r) = V_0$. $k^2 = 2(E - V_0)$ est une constante. Si $kr \gg l$, la solution exacte est

$$J_{l+\frac{1}{2}}(kr) = \sqrt{\frac{2}{\pi kr}} \cos(kr - l\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2}) \quad (114)$$

et la solution WKB est

$$R(r) = \frac{2}{\sqrt{p(r)}} (\cos[\int_{r_1}^r p(r') dr' - \frac{\pi}{4}]). \quad (115)$$

Posons $s^2 = l(l+1)$; on a alors

$$p^2(r) = 2[E - V_0 - \frac{s^2}{2r^2}], \quad (116)$$

r_1 étant le point tournant le plus proche de l'origine. On a de plus

$$\int_{r_1}^r p(r') dr' = \int_{r_1}^r \sqrt{[k^2 r'^2 - s^2]} \frac{dr'}{r'} = \sqrt{[k^2 r^2 - s^2]} - s \arccos(\frac{s}{kr}). \quad (117)$$

Pour $kr \gg s$, on a une phase de $kr - s\frac{\pi}{2}$. Comparant maintenant cette phase avec celle de la fonction de Bessel

$$kr - l\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2} = kr - s\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4}, \quad (118)$$

on obtient $s = l + \frac{1}{2}$. Donc, on a $s^2 = l(l+1) = (l + \frac{1}{2})^2$. Berry et Ozorio de Almeida ont montré qu'on pouvait généraliser cela à un potentiel de forme quelconque $U(r)$ à condition que $r^2 U(r)$ tende vers 0 lorsque r tend vers 0. C'est Langer le premier qui en 1937 a remarqué que l'on devait changer $l(l+1)$ en $(l + \frac{1}{2})^2$ pour éviter les problèmes liés au comportement du potentiel centrifuge en $r = 0$. Ce n'est que bien plus tard que cela a été démontré dans le cadre de la théorie WKB et du traitement semi-classique de l'équation de Schrödinger.