



Université Libre de Bruxelles  
Faculté des Sciences Appliquées

Année académique 2002-2003

# Techniques de résolution numérique de l'équation de Schrödinger dépendant du temps

Directeur de mémoire :  
Daniel Baye

Travail de fin d'étude  
présenté par Gérald Goldstein  
en vue de l'obtention du grade  
d'Ingénieur Civil Physicien

*Je tiens à remercier Daniel Baye et Pierre Capel de m'avoir si bien encadré tout au long de la réalisation de ce travail. Leur grande disponibilité et leur esprit de rigueur ont sans conteste constitué pour moi un formidable atout. Un grand merci également à mes parents et à mon frère pour leur soutien, ainsi qu'à Emma et Julien pour leur solidarité.*

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>4</b>
<b>1 L'opérateur d'évolution</b>	<b>6</b>
1.1 L'équation de Schrödinger . . . . .	6
1.2 Propriétés de l'opérateur d'évolution . . . . .	6
1.3 Solution formelle de l'équation d'évolution . . . . .	7
<b>2 Approximations de l'opérateur d'évolution</b>	<b>10</b>
2.1 Ordre de grandeur des différents termes du développement de Magnus . . . . .	10
2.2 Méthodes d'intégration numérique . . . . .	11
2.2.1 Méthode des rectangles centrés . . . . .	12
2.2.2 Méthode de Simpson . . . . .	12
2.3 Approximation du second ordre . . . . .	13
2.4 Approximation du quatrième ordre . . . . .	13
<b>3 Discrétisation spatiale</b>	<b>17</b>
3.1 Les différences finies . . . . .	17
3.2 Les réseaux de Lagrange . . . . .	18
3.2.1 Construction d'un réseau de Lagrange à partir de fonctions ortho- normées . . . . .	20
3.2.2 Réseaux basés sur des polynômes orthogonaux . . . . .	20
3.2.3 Le réseau de Hermite . . . . .	22
3.3 Le réseau sinc . . . . .	24
3.4 Facteur d'échelle . . . . .	26
3.5 Calcul de l'exponentielle d'une matrice . . . . .	27
3.5.1 Décomposition matricielle . . . . .	28
3.5.2 Approximation de Padé . . . . .	28
<b>4 Exemples de résolution analytique de l'équation de Schrödinger dépendant du temps</b>	<b>29</b>
4.1 Etalement d'un paquet d'ondes gaussien . . . . .	29
4.2 L'oscillateur harmonique forcé . . . . .	30
4.2.1 Cas classique . . . . .	30
4.2.2 L'oscillateur harmonique non forcé . . . . .	31
4.2.3 L'oscillateur harmonique forcé . . . . .	32
4.2.4 L'échelon unité . . . . .	34
4.2.5 L'impulsion sinusoïdale . . . . .	37

4.2.6	A trois dimensions . . . . .	38
<b>5</b>	<b>Résultats</b>	<b>40</b>
5.1	Calcul de l'erreur . . . . .	40
5.2	Étalement d'un paquet d'onde gaussien . . . . .	41
5.3	L'oscillateur harmonique forcé . . . . .	43
5.3.1	Conditions de calcul . . . . .	43
5.3.2	Comparaison des différentes techniques de discrétisation spatiale . . . . .	44
5.3.3	Vérification et comparaison des ordres des approximations de l'opérateur d'évolution . . . . .	50
5.4	Discussion des résultats . . . . .	52
	<b>Conclusion</b>	<b>53</b>
	<b>Annexes</b>	<b>54</b>
A	Propriétés sur les exponentielles d'opérateurs . . . . .	54
A.1	Dérivée de l'exponentielle d'un opérateur . . . . .	54
A.2	La formule de Baker-Campbell-Hausdorff (BCH) . . . . .	55
B	Les polynômes de Hermite . . . . .	58
C	Éléments de matrice du réseau de Hermite . . . . .	59
C.1	Éléments de matrice $\tilde{T}_{ij}$ approchés . . . . .	59
C.2	Éléments de matrice $T_{ij}$ exacts . . . . .	61
C.3	Comparaison entre l'utilisation de $\tilde{T}_{ij}$ et $T_{ij}$ . . . . .	62
D	Calculs complémentaires pour le réseau sinc . . . . .	63
D.1	Orthonormalité des fonctions de base . . . . .	63
D.2	Éléments de matrice $T_{ij}$ . . . . .	63
E	Intégrale du lagrangien $\delta(t)$ pour l'impulsion sinusoïdale . . . . .	65
	<b>Bibliographie</b>	<b>67</b>

# Introduction

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la mécanique quantique. Il s'agit d'une équation aux dérivées partielles qui décrit l'évolution au cours du temps de la fonction d'onde  $\psi$  d'un système physique. Elle prend la forme suivante

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

où  $H$  est l'opérateur hamiltonien (associé à l'énergie totale) du système considéré. Celui-ci est la somme des opérateurs d'énergie cinétique et potentielle :

$$H(t) = T + V(t)$$

L'opérateur hamiltonien dépend donc du temps si les potentiels qui entrent en jeu dépendent eux-mêmes explicitement du temps. Lorsque l'opérateur  $H$  ne dépend pas du temps, on est ramené par séparation des variables spatiales et temporelle à une équation aux valeurs propres, appelée équation de Schrödinger stationnaire [1]. Par contre si l'hamiltonien est fonction du temps, on est obligé de résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps. C'est le cas par exemple lorsqu'on traite certains problèmes de manière semi-classique [2, 3] ou quand on étudie l'effet sur un atome ou une molécule d'un champ électrique extérieur variable [4]. Il est également parfois intéressant de résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps même si les potentiels ne dépendent pas du temps. On peut citer entre autres les problèmes de calcul de coefficients de transmission au travers de barrières de potentiel [5].

On peut montrer, d'après les propriétés de l'équation de Schrödinger, qu'il existe un opérateur, appelé opérateur d'évolution qui, appliqué à l'état d'un système à un instant donné, fournit l'état du système à un instant ultérieur [1]. La résolution de l'équation de Schrödinger est alors ramenée à la recherche de cet opérateur qui est lui-même solution d'une équation, appelée équation d'évolution.

Hormis quelques cas extrêmement rares [6], il n'est en général pas possible de résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger dépendant du temps. On est obligé de faire appel à des méthodes numériques. Une approximation fort intéressante consiste à construire une factorisation unitaire de l'opérateur d'évolution afin de l'appliquer de manière itérative à l'état initial du système. Cette méthode a l'avantage d'entraîner la conservation de la norme de la fonction d'onde. Celle-ci génère à chaque itération une erreur proportionnelle à une certaine puissance du pas de temps utilisé. Traditionnellement [2, 3], on utilise une approximation de l'opérateur d'évolution du deuxième ordre, c'est-à-dire une approximation générant à chaque

itération une erreur proportionnelle au cube du pas de temps. Ceci implique que l'on doit prendre de petits pas de temps et par conséquent effectuer de nombreuses itérations.

On montrera dans ce travail une méthode de construction d'une approximation de l'opérateur d'évolution du quatrième ordre. Une exigence supplémentaire sera que dans cette approximation, les termes de  $H$  qui ne dépendent pas du temps soient séparés de ceux qui en dépendent. Cette approximation nous permettra soit de résoudre un problème avec la même précision qu'en employant l'approximation du deuxième ordre tout en réduisant sensiblement le nombre d'itérations nécessaires, soit d'atteindre une meilleure précision avec le même nombre d'itérations.

La résolution numérique impose également de discrétiser le domaine spatial. On optera d'une part pour une technique standard, à savoir les différences finies [7], et d'autre part, pour la méthode variationnelle des réseaux de Lagrange [8, 9]. Les réseaux de Lagrange ont déjà fait leurs preuves pour la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire [10]. On tentera de voir, en comparant les différentes techniques de discrétisation spatiale, ce qu'il en est pour l'équation de Schrödinger dépendant du temps.

Afin de pouvoir effectivement comparer et tester la validité des calculs numériques, on construira un test sur base d'un problème dépendant du temps qui peut être résolu analytiquement. Il s'agit de l'oscillateur harmonique forcé [6]. On particularisera aux cas où la force prend la forme d'un échelon unité et d'une impulsion sinusoïdale.

Le premier chapitre est consacré aux propriétés de l'opérateur d'évolution et à la résolution formelle de l'équation d'évolution. A partir de cette solution, qui est donnée par l'exponentielle d'une série, on construira dans le second chapitre les approximations de l'opérateur d'évolution du deuxième et du quatrième ordre. Dans le troisième chapitre, on présentera les différentes techniques de discrétisation spatiale. On développera au quatrième chapitre les solutions de deux problèmes pour lesquels l'équation de Schrödinger dépendant du temps peut être résolue analytiquement : l'étalement d'un paquet d'onde gaussien et l'oscillateur harmonique forcé. Tous les résultats seront présentés au cinquième chapitre.

# Chapitre 1

## L'opérateur d'évolution

### 1.1 L'équation de Schrödinger

La mécanique quantique postule qu'à un instant  $t_0$  fixé, l'état d'un système physique est défini par la donnée d'un ket (vecteur d'état)  $|\psi(t_0)\rangle$  appartenant à l'espace des états  $\mathcal{E}$ .

En outre l'évolution dans le temps du vecteur d'état  $|\psi(t)\rangle$  est régie par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle \quad (1.1)$$

où  $H(t)$  est l'observable associée à l'énergie totale du système (l'opérateur hamiltonien du système). Celle-ci peut dépendre explicitement du temps.

L'équation de Schrödinger est une équation différentielle du premier ordre par rapport au temps. Ce qui signifie que la donnée d'un état initial  $|\psi(t_0)\rangle$  suffit à déterminer  $|\psi(t)\rangle$  à tout instant ultérieur  $t$ . Ceci n'est valable que si l'évolution n'est pas interrompue par une mesure d'une grandeur physique du système.

Cette équation est également linéaire et homogène. Ses solutions sont donc linéairement superposables. Si  $|\psi_1(t)\rangle$  et  $|\psi_2(t)\rangle$  sont deux solutions de l'équation (1.1) et si l'état initial du système est défini par  $|\psi(t_0)\rangle = \lambda_1 |\psi_1(t_0)\rangle + \lambda_2 |\psi_2(t_0)\rangle$ , alors l'état du système au temps  $t$  est donné par  $|\psi(t)\rangle = \lambda_1 |\psi_1(t)\rangle + \lambda_2 |\psi_2(t)\rangle$ . Il existe donc une correspondance linéaire entre  $|\psi(t_0)\rangle$  et  $|\psi(t)\rangle$ .

### 1.2 Propriétés de l'opérateur d'évolution

Du fait de la correspondance linéaire entre  $|\psi(t_0)\rangle$  et  $|\psi(t)\rangle$ , il existe un opérateur linéaire  $U(t, t_0)$  tel que

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (1.2)$$

En substituant dans l'équation de Schrödinger (1.1) la définition (1.2), on obtient

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle = H(t) U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle$$

$|\psi(t_0)\rangle$  pouvant être quelconque, on en déduit l'équation d'évolution

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t, t_0) = H(t)U(t, t_0) \quad (1.3)$$

En évaluant l'expression (1.2) au temps  $t = t_0$ , il advient

$$|\psi(t_0)\rangle = U(t_0, t_0) |\psi(t_0)\rangle$$

et toujours en considérant que  $|\psi(t_0)\rangle$  est quelconque, on obtient le résultat suivant

$$U(t_0, t_0) = 1 \quad (1.4)$$

En remplaçant le couple  $(t, t_0)$  dans la définition (1.2) successivement par les couples  $(t, t')$  et  $(t', t'')$  on a

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t') |\psi(t')\rangle \quad \text{et} \quad |\psi(t')\rangle = U(t', t'') |\psi(t'')\rangle$$

donc

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t')U(t', t'') |\psi(t'')\rangle$$

Mais d'autre part  $|\psi(t)\rangle = U(t, t'') |\psi(t'')\rangle$ . En comparant ces deux dernières expressions, on trouve ( $|\psi(t'')\rangle$  étant quelconque)

$$U(t, t'') = U(t, t')U(t', t'')$$

Et en généralisant :

$$U(t_n, t_1) = U(t_n, t_{n-1}) \dots U(t_3, t_2)U(t_2, t_1) \quad (1.5)$$

On peut également montrer en utilisant la propriété de conservation de la norme du vecteur d'état au cours du temps que l'opérateur d'évolution  $U(t, t_0)$  est unitaire.

D'autres propriétés de l'équation de Schrödinger et de l'opérateur d'évolution peuvent être trouvées dans [1] et [11].

### 1.3 Solution formelle de l'équation d'évolution

L'équation différentielle d'évolution (1.3) a été notamment étudiée par Magnus et par Fer. Leurs résultats sont synthétisés dans l'article [12]. Chacun d'eux a développé une solution de cette équation sous une forme différente. La solution de Magnus est donnée par l'exponentielle d'une série d'opérateurs tandis que la solution de Fer est exprimée par un produit infini d'exponentielles d'opérateurs. La solution développée ici est celle qui sera utilisée plus tard pour écrire le développement de l'opérateur d'évolution. Il s'agit de la solution de Magnus.

Comme le suggère l'article [12], on se propose de résoudre le problème suivant, qui équivaut pour  $\lambda = 1$  à l'équation d'évolution (1.3) soumise à la condition initiale (1.4) :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}U_\lambda(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar}\lambda H(t)U_\lambda(t, t_0) \\ \text{condition initiale : } U_\lambda(t_0, t_0) = 1 \end{cases} \quad (1.6)$$

La solution de l'équation d'évolution est donc donnée par  $U_1(t, t_0)$ .

On recherche des solutions qui ont la forme d'une exponentielle d'une série d'opérateurs :

$$U_\lambda(t, t_0) = e^{\Omega(\lambda, t)} \quad \text{avec} \quad \Omega(\lambda, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \Delta_n(t) \quad (1.7)$$

En substituant cette expression dans l'équation (1.6), on a

$$\frac{\partial}{\partial t} e^{\Omega(\lambda, t)} = -\frac{i}{\hbar} \lambda H(t) e^{\Omega(\lambda, t)}$$

Le membre de gauche peut être transformé en utilisant la propriété suivante (A-2) :

$$\frac{\partial e^Z}{\partial \lambda} = \int_0^1 dx e^{xZ} \frac{\partial Z(\lambda)}{\partial \lambda} e^{-xZ} e^Z \quad (1.8)$$

où  $Z$  est un opérateur qui est fonction de  $\lambda$ . On obtient alors

$$\begin{aligned} \int_0^1 dx e^{x\Omega(\lambda, t)} \frac{\partial \Omega(\lambda, t)}{\partial t} e^{-x\Omega(\lambda, t)} e^{\Omega(\lambda, t)} &= -\frac{i}{\hbar} \lambda H(t) e^{\Omega(\lambda, t)} \\ \int_0^1 dx e^{x\Omega(\lambda, t)} \frac{\partial \Omega(\lambda, t)}{\partial t} e^{-x\Omega(\lambda, t)} &= -\frac{i}{\hbar} \lambda H(t) \end{aligned}$$

L'intégrant du membre de gauche peut être développé par l'identité suivante (A-3) :

$$e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^k}{k!} \{A^k, B\}$$

dans laquelle  $\{A^k, B\}$  est défini comme suit :

$$\{A^0, B\} = B \quad \text{et} \quad \{A^{n+1}, B\} = [A, \{A^n, B\}]$$

On trouve successivement

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left\{ \Omega(\lambda, t)^k, \frac{\partial \Omega(\lambda, t)}{\partial t} \right\} \int_0^1 x^k dx &= -\frac{i}{\hbar} \lambda H(t) \\ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)!} \left\{ \Omega(\lambda, t)^k, \frac{\partial \Omega(\lambda, t)}{\partial t} \right\} &= -\frac{i}{\hbar} \lambda H(t) \\ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)!} \left\{ \left( \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \Delta_n(t) \right)^k, \sum_{m=1}^{\infty} \lambda^m \frac{\partial \Delta_m(t)}{\partial t} \right\} &= -\frac{i}{\hbar} \lambda H(t) \end{aligned} \quad (1.9)$$

L'identification des coefficients des puissances de  $\lambda$  permet l'évaluation des différents  $\Delta_n(t)$ . Par exemple, en ne réécrivant que les deux premiers termes de la série dans le membre de gauche, l'égalité (1.9) devient

$$\sum_{m=1}^{\infty} \lambda^m \frac{\partial \Delta_m(t)}{\partial t} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \lambda^{n+m} \left[ \Delta_n(t), \frac{\partial \Delta_m(t)}{\partial t} \right] + \dots = -\frac{i}{\hbar} \lambda H(t)$$

L'identification des coefficients des termes en  $\lambda^1$  donne :

$$\frac{\partial \Delta_1(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} H(t) \quad (1.10)$$

Donc

$$\Delta_1(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(t_1) dt_1 \quad (1.11)$$

Pour  $\lambda^2$ , on a

$$\frac{\partial \Delta_2(t)}{\partial t} + \frac{1}{2} \left[ \Delta_1(t), \frac{\partial \Delta_1(t)}{\partial t} \right] = 0 \quad (1.12)$$

Ce qui donne après avoir remplacé  $\Delta_1(t)$  par (1.11) et  $\frac{\partial \Delta_1}{\partial t}$  par (1.10)

$$\Delta_2(t) = -\frac{1}{2\hbar^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 [H(t_1), H(t_2)] \quad (1.13)$$

On procédant de la sorte, on peut montrer qu'on obtient pour  $\lambda^3$  :

$$\Delta_3(t) = \frac{i}{6\hbar^3} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 ([H(t_1), H(t_2)], H(t_3)) + ([H(t_3), H(t_2)], H(t_1)) \quad (1.14)$$

En insérant (1.11) et (1.13) dans (1.7), on trouve la solution de Magnus au deuxième ordre :

$$U(t, t_0) \approx e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(t_1) dt_1 - \frac{1}{2\hbar^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 [H(t_1), H(t_2)]} \quad (1.15)$$

On peut remarquer que si  $H$  ne dépend pas du temps, l'opérateur d'évolution est donné par

$$U(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} (t-t_0) H} \quad (1.16)$$

# Chapitre 2

## Approximations de l'opérateur d'évolution

L'évolution au cours du temps de la fonction d'onde est effectuée par pas de temps d'une durée  $\Delta t$ . On passe donc de l'état  $|\psi(t)\rangle$  à l'état  $|\psi(t + \Delta t)\rangle$  en appliquant l'opérateur d'évolution :

$$|\psi(t + \Delta t)\rangle = U(t + \Delta t, t) |\psi(t)\rangle$$

La solution de l'équation d'évolution de Magnus est donnée par l'exponentielle d'une série d'opérateurs, donc par une infinité de termes. En pratique, il faudra tronquer cette série et ne conserver qu'un nombre limité de termes. On construit ainsi une approximation de l'opérateur d'évolution. A chaque application de cette approximation de l'opérateur d'évolution sur un état  $|\psi(t)\rangle$ , on commet une erreur proportionnelle à une puissance de  $\Delta t$ . Outre l'approximation de base sur la série de la solution de Magnus, on fait encore deux autres approximations : la première en décomposant l'exponentielle en un produit d'exponentielles et la seconde en effectuant les différentes intégrales dans le développement de Magnus numériquement. Chacune de ces deux approximations amène sa propre erreur également proportionnelle à une puissance de  $\Delta t$ . Il est dès lors important de rester cohérent et de veiller à ce que les trois erreurs soient du même ordre pour ne pas perdre le bénéfice qu'apporterait l'une ou l'autre approximation.

Deux approximations différentes sont développées ici. La première est assez classique. Elle est du second ordre, l'erreur commise est donc proportionnelle à  $\Delta t^3$ . La seconde, plus originale, est quant à elle du quatrième ordre.

### 2.1 Ordre de grandeur des différents termes du développement de Magnus

Les deuxième et troisième termes du développement de Magnus de l'opérateur d'évolution  $U(t + \Delta t, t)$  sont donnés par (1.13) et (1.14) :

$$\Delta_2(t) = -\frac{1}{2\hbar^2} \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \int_t^{t_1} dt_2 [H(t_1), H(t_2)]$$

$$\Delta_3(t) = \frac{i}{6\hbar^3} \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \int_t^{t_1} dt_2 \int_t^{t_2} dt_3 ([[H(t_1), H(t_2)], H(t_3)] + [[H(t_3), H(t_2)], H(t_1)])$$

Si on substitue dans ces expressions  $H(t_1)$ ,  $H(t_2)$  et  $H(t_3)$  par leurs développements au premier ordre autour de  $t$  :

$$\begin{aligned} H(t_1) &= H(t) + (t_1 - t)H'(t) + \mathcal{O}((t_1 - t)^2) \\ H(t_2) &= H(t) + (t_2 - t)H'(t) + \mathcal{O}((t_2 - t)^2) \\ H(t_3) &= H(t) + (t_3 - t)H'(t) + \mathcal{O}((t_3 - t)^2) \end{aligned}$$

on obtient pour  $\Delta_2(t)$

$$\Delta_2(t) \approx -\frac{1}{2\hbar^2} [H(t), H'(t)] \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \int_t^{t_1} (t_2 - t_1) dt_2 = \frac{[H(t), H'(t)]}{12\hbar^2} \Delta t^3 = \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (2.1)$$

et pour  $\Delta_3(t)$

$$\begin{aligned} \Delta_3(t) &\approx \frac{i}{6\hbar^3} [[H(t), H'(t)], H(t)] \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \int_t^{t_1} dt_2 \int_t^{t_2} (2t_2 - t_1 - t_3) dt_3 \\ &\quad + \frac{i}{6\hbar^3} [[H(t), H'(t)], H'(t)] \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \int_t^{t_1} dt_2 \int_t^{t_2} ((t_2 - t_1)(t_3 - t) + (t_2 - t_3)(t_1 - t)) dt_3 \end{aligned}$$

Le premier des deux termes est nul et on trouve finalement

$$\begin{aligned} \Delta_3(t) &\approx \frac{i}{12\hbar^3} [[H(t), H'(t)], H'(t)] \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \int_t^{t_1} (t_2 - t)^3 dt_2 \\ &= \frac{i}{48\hbar^3} [[H(t), H'(t)], H'(t)] \int_t^{t+\Delta t} (t_1 - t)^4 dt_1 \\ &= \frac{i [[H(t), H'(t)], H'(t)]}{240\hbar^3} \Delta t^5 = \mathcal{O}(\Delta t^5) \end{aligned} \quad (2.2)$$

$\Delta_2(t)$  est donc un terme du troisième ordre et  $\Delta_3(t)$  un terme du cinquième ordre.

## 2.2 Méthodes d'intégration numérique

On souhaite réaliser numériquement l'intégrale suivante

$$\int_t^{t+\Delta t} f(\tau) d\tau \quad (2.3)$$

où  $f(\tau)$  est une fonction quelconque supposée intégrable sur le domaine d'intégration considéré. Parmi les nombreuses techniques d'intégration numérique, on en présentera deux : la méthode des rectangles centrés et la méthode de Simpson. On vérifiera, comme cela est suggéré dans [7], qu'elles sont respectivement du second et du quatrième ordre en  $\Delta t$ .

### 2.2.1 Méthode des rectangles centrés

La méthode consiste à approcher l'intégrale (2.3) par l'aire du rectangle ayant comme base  $\Delta t$  et comme hauteur la valeur de la fonction  $f$  au centre de l'intervalle :

$$\int_t^{t+\Delta t} f(\tau) d\tau \approx f\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \quad (2.4)$$

Afin de déterminer l'ordre de grandeur de l'erreur commise, on peut développer la fonction  $f(\tau)$  en série de Taylor autour du centre de l'intervalle d'intégration  $t + \frac{\Delta t}{2}$  :

$$f(\tau) = f\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \left(\tau - \left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\right) f'(t) + \frac{1}{2} \left(\tau - \left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\right)^2 f''(t) + \dots \quad (2.5)$$

En insérant (2.5) dans (2.3), on voit que l'intégrale du terme en  $f'(t)$  est nulle et on obtient alors

$$\int_t^{t+\Delta t} f(\tau) d\tau = f\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t + f''(t)\frac{\Delta t^3}{12} + \dots = f\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (2.6)$$

On voit bien que l'erreur commise sur l'intégrale effectuée par la méthode des rectangles centrés est de l'ordre de  $\Delta t^3$ .

### 2.2.2 Méthode de Simpson

Au lieu de remplacer l'intégrale (2.3) par l'aire d'un rectangle, la méthode de Simpson consiste à approcher la fonction  $f(\tau)$  par un polynôme du deuxième degré et à en calculer l'intégrale. L'approximation de l'intégrale (2.3) est alors donnée par

$$\int_t^{t+\Delta t} f(\tau) d\tau \approx \frac{\Delta t}{6} \left( f(t) + 4f\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + f(t + \Delta t) \right) \quad (2.7)$$

Pour estimer l'ordre de grandeur de l'erreur commise, on écrit le développement de  $f(\tau)$  autour de  $t$  :

$$f(\tau) = f(t) + (\tau - t)f^{(1)}(t) + \frac{1}{2}(\tau - t)^2 f^{(2)}(t) + \frac{1}{6}(\tau - t)^3 f^{(3)}(t) + \frac{1}{24}(\tau - t)^4 f^{(4)}(t) + \dots$$

où  $f^{(n)}(t)$  représente la nième dérivée de  $f$  par rapport à  $\tau$  estimée au point  $t$ . En intégrant ce développement entre  $t$  et  $t + \Delta t$  on a

$$\begin{aligned} \int_t^{t+\Delta t} f(\tau) d\tau &= f(t)\Delta t + \frac{1}{2}\Delta t^2 f^{(1)}(t) + \frac{1}{6}\Delta t^3 f^{(2)}(t) + \frac{1}{24}\Delta t^4 f^{(3)}(t) + \frac{1}{120}\Delta t^5 f^{(4)}(t) + \dots \\ &= \frac{\Delta t}{6} \left( f(t) + 4f\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + f(t + \Delta t) \right) - \frac{1}{2880}\Delta t^5 f^{(4)}(t) + \dots \\ &= \frac{\Delta t}{6} \left( f(t) + 4f\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + f(t + \Delta t) \right) + \mathcal{O}(\Delta t^5) \end{aligned} \quad (2.8)$$

L'erreur commise est bien de l'ordre de  $\Delta t^5$ .

## 2.3 Approximation du second ordre

Partant du développement de Magnus (1.15) et d'après (2.1), on peut écrire l'opérateur d'évolution

$$U(t + \Delta t, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\Delta t} H(t_1) dt_1 + \mathcal{O}(\Delta t^3)} \quad (2.9)$$

On considère que l'hamiltonien  $H(t)$  peut être décomposé en une partie indépendante du temps  $H_0$  et une partie dépendante du temps  $V(t)$  :

$$H(t) = H_0 + V(t) \quad (2.10)$$

Cette décomposition permet d'écrire (2.9) sous la forme

$$U(t + \Delta t, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t H_0 - \frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\Delta t} V(t_1) dt_1 + \mathcal{O}(\Delta t^3)} \quad (2.11)$$

En posant

$$W_1(t) = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} V(t_1) dt_1 \quad (2.12)$$

l'expression (2.11) devient alors

$$U(t + \Delta t, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t (H_0 + W_1) + \mathcal{O}(\Delta t^3)} \quad (2.13)$$

qui peut être décomposé en un produit de trois exponentielles :

$$U(t + \Delta t, t) \approx e^{-\frac{i}{2\hbar} \Delta t W_1} e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t H_0} e^{-\frac{i}{2\hbar} \Delta t W_1} \quad (2.14)$$

On démontre cette dernière étape en appliquant le corollaire (A-10) à (2.14) :

$$\begin{aligned} & e^{-\frac{i}{2\hbar} \Delta t W_1} e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t H_0} e^{-\frac{i}{2\hbar} \Delta t W_1} \\ = & e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t W_1 - \frac{i}{\hbar} \Delta t H_0 + i \frac{\Delta t^3}{24\hbar^3} ([[W_1, H_0], W_1] + [[W_1, H_0], H_0]) + \dots} \\ = & e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t H_0 - \frac{i}{\hbar} \Delta t W_1 + \mathcal{O}(\Delta t^3)} \end{aligned}$$

On retrouve bien la relation (2.13). L'intégrale dans  $W_1(t)$  peut être réalisé par la méthode des rectangles centrés (2.4) qui introduit une erreur de l'ordre de  $\Delta t^3$  (2.6) :

$$W_1(t) = V\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (2.15)$$

L'expression (2.14) est donc l'approximation du second ordre de l'opérateur d'évolution.

## 2.4 Approximation du quatrième ordre

Il s'agit de construire une approximation du quatrième ordre de l'opérateur d'évolution en suivant le même cheminement que celui qui a mené à l'approximation du second ordre. Le point crucial est de s'assurer que chacun des trois niveaux d'approximation (développement de Magnus, décomposition des exponentielles et intégration numérique) soit bien respecté.

On repart donc du développement de Magnus (1.15) pour lequel on a vérifié en (2.2) que le troisième terme est bien du cinquième ordre. On peut donc écrire l'opérateur d'évolution :

$$U(t + \Delta t, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\Delta t} H(t_1) dt_1 - \frac{1}{2\hbar^2} \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \int_t^{t_1} dt_2 [H(t_1), H(t_2)] + \mathcal{O}(\Delta t^5)} \quad (2.16)$$

En tenant compte de (2.10), on a

$$[H(t_1), H(t_2)] = [H_0 + V(t_1), H_0 + V(t_2)] = [H_0, V(t_2) - V(t_1)] \quad (2.17)$$

car  $[H_0, H_0] = 0$  et  $[V(t_1), V(t_2)] = 0$ . Ce résultat permet d'écrire

$$U(t + \Delta t, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t H_0 - \frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\Delta t} V(t_1) dt_1 - \frac{1}{2\hbar^2} \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \int_t^{t_1} dt_2 [H_0, V(t_2) - V(t_1)] + \mathcal{O}(\Delta t^5)} \quad (2.18)$$

En posant

$$W_1 = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} V(t_1) dt_1 \quad (2.19)$$

et

$$W_2 = \frac{1}{2\Delta t^3} \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \int_t^{t_1} dt_2 (V(t_2) - V(t_1)) \quad (2.20)$$

l'expression (2.18) devient

$$U(t + \Delta t, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t (H_0 + W_1) - \frac{1}{\hbar^2} \Delta t^3 [H_0, W_2] + \mathcal{O}(\Delta t^5)} \quad (2.21)$$

qui peut être décomposée en

$$U(t + \Delta t, t) = e^{\frac{i}{\hbar} \Delta t^2 W_2} e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t (H_0 + W_1) + \mathcal{O}(\Delta t^5)} e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t^2 W_2} \quad (2.22)$$

Ceci se vérifie en appliquant le corollaire (A-11) à (2.22) :

$$\begin{aligned} & e^{\frac{i}{\hbar} \Delta t^2 W_2} e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t (H_0 + W_1) + \mathcal{O}(\Delta t^5)} e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t^2 W_2} \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t (H_0 + W_1) + \frac{1}{\hbar^2} \Delta t^3 ([W_2, H_0] + [W_2, W_1]) - \frac{i}{2\hbar^3} \Delta t^5 [W_2, [W_2, H_0]] + \dots} \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t (H_0 + W_1) - \frac{1}{\hbar^2} \Delta t^3 [H_0, W_2] + \mathcal{O}(\Delta t^5)} \end{aligned}$$

On retrouve bien (2.21).

Il reste à décomposer l'exponentielle centrale de (2.22). D'après [5] on a

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t (H_0 + W_1) + \mathcal{O}(\Delta t^5)} = e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{1}{6} \Delta t W_1} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{1}{2} \Delta t H_0} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{2}{3} \Delta t \widetilde{W}_1} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{1}{2} \Delta t H_0} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{1}{6} \Delta t W_1} \quad (2.23)$$

où

$$\widetilde{W}_1 = W_1 - \frac{1}{48\hbar^2} \Delta t^2 [W_1, [H_0, W_1]] \quad (2.24)$$

Pour démontrer (2.23), on commence par appliquer le corollaire (A-10) aux trois facteurs centraux du membre de droite de (2.23) :

$$\begin{aligned} & e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{1}{2} \Delta t H_0} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{2}{3} \Delta t \widetilde{W}_1} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{1}{2} \Delta t H_0} \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t H_0 - \frac{i}{\hbar} \frac{2}{3} \Delta t \widetilde{W}_1 + \frac{i}{\hbar^3} \frac{1}{36} \Delta t^3 [[H_0, \widetilde{W}_1], H_0] + \frac{i}{\hbar^3} \frac{1}{27} \Delta t^3 [[H_0, \widetilde{W}_1], \widetilde{W}_1] + \dots} \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t H_0 - \frac{i}{\hbar} \frac{2}{3} \Delta t W_1 - \frac{i}{\hbar^3} \frac{5}{216} \Delta t^3 [W_1, [H_0, W_1]] + \frac{i}{\hbar^3} \frac{1}{36} \Delta t^3 [[H_0, W_1], H_0] + \mathcal{O}(\Delta t^5)} = e^X \quad (2.25) \end{aligned}$$

où l'on a tenu compte de (2.24) et du fait que

$$\begin{aligned} [[H_0, \widetilde{W}_1], H_0] &= [[H_0, W_1], H_0] + \mathcal{O}(\Delta t^2) \\ [[H_0, \widetilde{W}_1], \widetilde{W}_1] &= [[H_0, W_1], W_1] + \mathcal{O}(\Delta t^2) \end{aligned}$$

Ensuite, on applique une seconde fois le corollaire (A-10) à (2.23) :

$$\begin{aligned} &e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{1}{6} \Delta t W_1} e^X e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{1}{6} \Delta t W_1} \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{1}{3} \Delta t W_1 + X - \frac{1}{\hbar^2} \frac{1}{216} \Delta t^2 [[W_1, X], W_1] - \frac{i}{\hbar} \frac{1}{36} \Delta t [[W_1, X], X] + \dots} = e^Y \end{aligned}$$

En substituant  $X$  par sa valeur dans  $Y$  on obtient

$$\begin{aligned} Y &= -\frac{i}{\hbar} \Delta t (H_0 + W_1) - \frac{i}{\hbar^3} \frac{5}{216} \Delta t^3 [W_1, [H_0, W_1]] + \frac{i}{\hbar^3} \frac{1}{36} \Delta t^3 [[H_0, W_1], H_0] \\ &\quad + \frac{i}{\hbar^3} \frac{1}{216} \Delta t^3 [[W_1, H_0], W_1] + \frac{i}{\hbar^3} \frac{1}{36} \Delta t^3 [[W_1, H_0], H_0] + \frac{i}{\hbar^3} \frac{1}{54} \Delta t^3 [[W_1, H_0], W_1] + \mathcal{O}(\Delta t^5) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \Delta t (H_0 + W_1) + \mathcal{O}(\Delta t^5) \end{aligned}$$

qui correspond bien au résultat souhaité (2.23).

Pour rester consistant avec l'ordre de grandeur de l'erreur, les intégrales (2.19) et (2.20) doivent être calculées par la méthode de Simpson. Pour  $W_1$ , le calcul est immédiat et on a d'après (2.7)

$$W_1(t) = \frac{1}{6} \left( V(t) + 4V\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + V(t + \Delta t) \right) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.26)$$

Pour  $W_2$ , il faut d'abord transformer l'intégrale en intégrant par partie :

$$\begin{aligned} W_2(t) &= \frac{1}{2\Delta t^3} \left( \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \int_t^{t_1} dt_2 V(t_2) - \int_t^{t+\Delta t} dt_1 V(t_1) (t_1 - t) \right) \\ &= \frac{1}{2\Delta t^3} \left( \left[ t_1 \int_t^{t_1} V(t_2) dt_2 \right]_t^{t+\Delta t} - \int_t^{t+\Delta t} dt_1 V(t_1) t_1 - \int_t^{t+\Delta t} dt_1 V(t_1) (t_1 - t) \right) \\ &= \frac{1}{\Delta t^3} \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \left( t + \frac{\Delta t}{2} - t_1 \right) V(t_1) \end{aligned}$$

On peut maintenant utiliser l'intégration numérique de Simpson (2.7)

$$\begin{aligned} W_2(t) &= \frac{1}{6\Delta t^2} \left( \frac{1}{2} \Delta t V(t) + 0 - \frac{1}{2} \Delta t V(t + \Delta t) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \right) \\ &= \frac{1}{12\Delta t} (V(t) - V(t + \Delta t)) + \mathcal{O}(\Delta t^2) \end{aligned} \quad (2.27)$$

D'après [13], le double commutateur de l'expression (2.24) peut être simplifié. Tout d'abord on décompose  $H_0$  en un terme d'énergie cinétique  $T = \frac{P^2}{2m}$  où  $P = -i\hbar\nabla$  et un terme d'énergie potentielle  $V_0$  qui commute avec  $W_1$ . On a donc

$$[W_1, [H_0, W_1]] = \frac{1}{2m} [W_1, [P^2, W_1]] = \frac{1}{2m} \sum_{k=x,y,z} [W_1, [P_k^2, W_1]] \quad (2.28)$$

Les propriétés suivantes [11]

$$[A, B] = -[B, A] \quad \text{et} \quad [AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$$

permettent d'écrire (2.28) sous la forme

$$\begin{aligned} [W_1, [H_0, W_1]] &= \frac{1}{2m} \sum_{k=x,y,z} ([W_1, P_k [P_k, W_1]] + [W_1, [P_k, W_1] P_k]) \\ &= \frac{1}{2m} \sum_{k=x,y,z} (P_k [W_1, [P_k, W_1]] + [W_1, [P_k, W_1]] P_k) - \frac{1}{m} [P, W_1]^2 \end{aligned}$$

On peut calculer explicitement le commutateur  $[P, W_1]$  en l'appliquant à une fonction  $\phi$  quelconque :

$$[P, W_1] \phi = -i\hbar (\nabla W_1 - W_1 \nabla) \phi = (-i\hbar \nabla W_1) \phi \quad (2.29)$$

On obtient donc  $[P, W_1] = -i\hbar \nabla W_1$ , ce qui entraîne  $[W_1, [P_k, W_1]] = 0$ . On peut alors écrire  $\widetilde{W}_1$  sous la forme

$$\widetilde{W}_1 = W_1 - \frac{1}{48m} \Delta t^2 |\nabla W_1|^2 \quad (2.30)$$

On voit donc que la décomposition (2.23) nécessite la connaissance du gradient du potentiel  $V(t)$ . Ceci ne pose pas un grand problème à partir du moment où on travaille avec un potentiel analytique. En fait la décomposition (2.23) n'est pas l'unique décomposition du quatrième ordre. Son avantage est que tous les coefficients des différentes exponentielles sont du même signe et il semblerait, d'après [5], que cette condition soit nécessaire pour garantir une convergence optimale. A titre d'exemple, on peut citer la décomposition du quatrième ordre de Forest-Ruth [14] :

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t (H_0 + W_1) + \mathcal{O}(\Delta t^5)} = \mathcal{J}^{(2)}(\widetilde{\Delta t}) \mathcal{J}^{(2)}(-2^{1/3} \widetilde{\Delta t}) \mathcal{J}^{(2)}(\widetilde{\Delta t}) \quad (2.31)$$

avec

$$\widetilde{\Delta t} = \frac{\Delta t}{2 - 2^{1/3}}$$

et

$$\mathcal{J}^{(2)}(\Delta t) = e^{-\frac{i}{2\hbar} \Delta t W_1} e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t H_0} e^{-\frac{i}{2\hbar} \Delta t W_1}$$

En résumé, si l'on s'en tient à la décomposition (2.23), l'approximation du quatrième ordre de l'opérateur d'évolution est donnée par

$$U(t + \Delta t, t) \approx e^{\frac{i}{\hbar} \Delta t^2 W_2} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{1}{6} \Delta t W_1} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{1}{2} \Delta t H_0} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{2}{3} \Delta t \widetilde{W}_1} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{1}{2} \Delta t H_0} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{1}{6} \Delta t W_1} e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t^2 W_2} \quad (2.32)$$

où les formes approchées de  $W_1$ ,  $W_2$  et  $\widetilde{W}_1$  sont données respectivement en (2.26), (2.27) et (2.30).

# Chapitre 3

## Discrétisation spatiale

On se propose de résoudre dans ce travail l'équation de Schrödinger dépendant du temps à une dimension. Précisément, à une dimension, et en représentation  $\{|x\rangle\}$ , l'équation de Schrödinger devient

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = H(x, t) \psi(x, t) \quad (3.1)$$

où l'hamiltonien peut être décomposé en une partie indépendante du temps  $H_0(x)$  (comportant l'énergie cinétique) et une partie dépendante du temps  $V(x, t)$  :

$$H(x, t) = H_0(x) + V(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_0(x) + V(x, t) \quad (3.2)$$

La discrétisation consiste à ne sélectionner qu'un nombre  $N$  fini de points  $x_i$  du domaine spatial afin d'approcher les différents opérateurs par des matrices de dimensions finies. Principalement, deux techniques seront utilisées et comparées : les différences finies et les réseaux de Lagrange (en ce compris le réseau sinc qui leur est fort semblable).

### 3.1 Les différences finies

La technique des différences finies est la méthode de discrétisation la plus utilisée pour la résolution d'équations différentielles et aux dérivées partielles. Les principaux résultats énoncés ici peuvent être trouvés dans [7]. On considère un maillage de  $N$  points  $x_i$  répartis uniformément sur l'intervalle  $[a, b]$ . Ces  $N$  points sont indicés de 1 à  $N$  par ordre croissant :

$$a = x_1 < x_2 < \dots < x_{N-1} < x_N = b \quad (3.3)$$

L'écart entre deux points successifs est appelé le pas  $h$  et est donné par

$$h = \frac{b - a}{N - 1} \quad (3.4)$$

L'approximation des opérateurs de dérivation peut être obtenue à partir des développements de Taylor autour des différents points  $x_i$ . La dérivée (première ou seconde) d'une fonction  $f(x)$  au point  $x_j$  est exprimée en fonction de la valeur de cette fonction en  $x_j$  et en ses points voisins. Le nombre de points voisins considérés est arbitraire et on parle alors de différences finies à 3 points, 5 points, ... De manière générale,

on peut écrire une approximation en  $2n + 1$  points de la dérivée seconde (intervenant dans l'opérateur d'énergie cinétique) de la fonction  $f(x)$  au point  $x_j$

$$\left. \frac{d^2 f}{dx^2} \right|_{x_j} \approx \frac{1}{h^2} \sum_{k=-n}^n c_k f(x_{j+k}) \quad (3.5)$$

avec pour  $k \neq 0$

$$c_k = 2(-1)^{k-1} \frac{(n!)^2}{k^2(n-k)!(n+k)!} \quad (3.6)$$

et pour  $k = 0$

$$c_0 = -2 \sum_{i=1}^n i^{-2} \quad (3.7)$$

Les coefficients pour les méthodes à 3, 5, 7 et 9 points sont donnés dans le tableau suivant. On monte rarement au-dessus de 9 points.

$2n + 1$	$c_{-4}$	$c_{-3}$	$c_{-2}$	$c_{-1}$	$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$
3				1	-2	1			
5			$-\frac{1}{12}$	$\frac{16}{12}$	$-\frac{30}{12}$	$\frac{16}{12}$	$-\frac{1}{12}$		
7		$\frac{2}{180}$	$-\frac{27}{180}$	$\frac{270}{180}$	$-\frac{130}{180}$	$\frac{270}{180}$	$-\frac{27}{180}$	$\frac{2}{180}$	
9	$-\frac{9}{5040}$	$\frac{128}{5040}$	$-\frac{1008}{5040}$	$\frac{8064}{5040}$	$-\frac{1750}{5040}$	$\frac{8064}{5040}$	$-\frac{1008}{5040}$	$\frac{128}{5040}$	$-\frac{9}{5040}$

Un problème se pose lorsqu'on s'approche des points aux bords de l'intervalle. En effet, on doit alors évaluer la valeur de la fonction  $f(x)$  en des points qui ne font pas partie de l'intervalle considéré. On résout ce problème en considérant que la fonction est nulle ou du moins négligeable en ces points. Pour ce faire, les bornes  $a$  et  $b$  doivent être choisies de manière à ce que, pendant toute l'évolution, la fonction d'onde soit négligeable en dehors de l'intervalle  $[a, b]$ . Ceci peut être réalisé, car physiquement, toute fonction d'onde doit être de carré sommable et donc s'annuler pour  $|x|$  tendant vers l'infini.

Le principal avantage des différences finies réside dans le fait que les matrices représentant les opérateurs de dérivation sont des matrices bandes dont la largeur est égal au nombre de points utilisés ( $2n + 1$ ). Ces matrices étant extrêmement creuses, elles nécessitent beaucoup moins d'espace de stockage et certaines opérations sur elles peuvent être effectuées plus rapidement.

## 3.2 Les réseaux de Lagrange

La méthode des réseaux de Lagrange, décrite dans [8] et [9], est une méthode de calcul variationnelle. Un réseau de Lagrange est composé d'un ensemble de  $N$  points  $\{x_i\}$  appartenant à un certain intervalle  $[a, b]$ . A chaque point sont associés un poids  $\lambda_i$  et une fonction  $f_i(x)$ , appelée fonction de Lagrange.

Les  $N$  fonctions de Lagrange sont orthonormées sur l'intervalle  $[a, b]$

$$\int_a^b f_i^*(x) f_j(x) dx = \delta_{ij} \quad (3.8)$$

et constituent les fonctions de base du calcul variationnel. En outre, les points  $x_i$ , leurs poids  $\lambda_i$  et leurs fonctions de Lagrange  $f_i$  doivent satisfaire à la condition suivante

$$f_i(x_j) = \lambda_i^{-1/2} \delta_{ij} \quad (3.9)$$

appelée condition de Lagrange. On associe au réseau une règle de quadrature de Gauss [15] permettant d'évaluer approximativement l'intégrale d'une fonction  $g(x)$  quelconque sur l'intervalle  $[a, b]$  :

$$\int_a^b g(x) dx \approx \sum_{i=1}^N \lambda_i g(x_i) \quad (3.10)$$

On voit que cette quadrature est exacte pour toute fonction  $g(x)$  du type  $f_i^*(x) f_j(x)$ . En utilisant cette règle et la condition de Lagrange (3.9), on peut calculer une approximation des éléments de matrice des opérateurs d'énergie cinétique  $T = -\frac{d^2}{dx^2}$  et d'énergie potentielle  $V$  :

$$T_{ij} = - \int_a^b f_i(x) f_j''(x) dx \approx - \sum_{k=1}^N \lambda_k f_i(x_k) f_j''(x_k) = -\lambda_i^{1/2} f_j''(x_i) \quad (3.11)$$

$$V_{ij}(t) = \int_a^b f_i(x) V(x, t) f_j(x) dx \approx \sum_{k=1}^N \lambda_k f_i(x_k) V(x_k, t) f_j(x_k) = V(x_i, t) \delta_{ij} \quad (3.12)$$

Contrairement à la méthode des différences finies, la méthode des réseaux de Lagrange fournit, outre les valeurs approchées de la fonction d'onde aux  $N$  points du réseau, une bonne approximation de la fonction dans tout l'intervalle  $[a, b]$ . En effet, on peut développer  $\psi(x)$  sur la base des fonctions  $f_i(x)$

$$\psi(x) \approx \sum_{i=1}^N c_i f_i(x) \quad (3.13)$$

On peut évaluer les coefficients  $c_i$  en prenant la valeur de  $\psi(x)$  au point  $x_j$  du réseau

$$\psi(x_j) \approx \sum_{i=1}^N c_i f_i(x_j) = \lambda_j^{-1/2} c_j \quad (3.14)$$

On obtient donc

$$\psi(x) \approx \sum_{i=1}^N \lambda_i^{1/2} \psi(x_i) f_i(x) \quad (3.15)$$

### 3.2.1 Construction d'un réseau de Lagrange à partir de fonctions orthonormées

On montre dans [8] qu'il est possible de construire un réseau de Lagrange à partir de fonctions orthonormées. Soit un ensemble de  $N$  fonctions  $\varphi_k(x)$  infiniment dérivables et orthonormées sur l'intervalle  $[a, b]$  :

$$\int_a^b \varphi_k^*(x)\varphi_l(x)dx = \delta_{kl} \quad (3.16)$$

On choisit un réseau de  $N$  points  $x_i$  dans l'intervalle  $[a, b]$  auxquels on adjoint des poids  $\lambda_i$  de telle manière à ce qu'une quadrature de Gauss semblable à (3.10) soit satisfaite. On construit alors une nouvelle base de  $N$  fonctions  $f_i(x)$ , combinaisons linéaires des  $\varphi_k(x)$  :

$$f_i(x) = \lambda_i^{1/2} \sum_{k=0}^{N-1} \varphi_k^*(x_i)\varphi_k(x) \quad (3.17)$$

Pour que ces fonctions soient des fonctions de Lagrange, elles doivent satisfaire à la condition d'orthogonalité (3.8)

$$\int_a^b f_i^*(x)f_j(x)dx = \delta_{ij} \quad (3.18)$$

ainsi qu'à la condition de Lagrange (3.9)

$$f_i(x_j) = \lambda_i^{-1/2}\delta_{ij} \quad (3.19)$$

Or on a d'après (3.17) et (3.16)

$$\int_a^b f_i^*(x)f_j(x)dx = \lambda_i^{1/2}\lambda_j^{1/2} \sum_{k=0}^{N-1} \varphi_k^*(x_j)\varphi_k(x_i) = \lambda_i^{1/2}f_j(x_i) \quad (3.20)$$

On voit donc que si la condition (3.19) est satisfaite, alors (3.18) l'est aussi. La condition (3.19) peut s'écrire

$$\sum_{k=0}^{N-1} \varphi_k^*(x_i)\varphi_k(x_j) = \lambda_i^{-1}\delta_{ij} \quad (3.21)$$

qui est alors la condition d'existence du réseau de Lagrange. Si l'on pose  $i = j$ , on obtient la valeur des poids  $\lambda_i$

$$\lambda_i = \left( \sum_{k=0}^{N-1} |\varphi_k(x_i)|^2 \right)^{-1} \quad (3.22)$$

### 3.2.2 Réseaux basés sur des polynômes orthogonaux

Un cas particulier et fort intéressant, développé dans [8] et [9], consiste à construire un réseau de Lagrange à partir d'une famille de polynômes orthogonaux  $p_k(x)$ . On définit alors les fonctions  $\varphi_k(x)$  de la manière suivante :

$$\varphi_k(x) = h_k^{-1/2}p_k(x)w(x)^{1/2} \quad (3.23)$$

où  $p_k(x)$  est un polynôme de degrés  $k$ ,  $h_k^{1/2}$  sa norme et  $w(x)$  la fonction poids associée à la famille de polynômes considérée. Les fonctions de Lagrange  $f_i(x)$  peuvent alors être calculées à l'aide de la formule de Christoffel-Darboux [15]

$$\sum_{k=0}^{N-1} \varphi_k(x)\varphi_k(y) = \frac{k_{N-1}}{k_N} \left( \frac{h_N}{h_{N-1}} \right)^{1/2} \frac{\varphi_N(x)\varphi_{N-1}(y) - \varphi_{N-1}(x)\varphi_N(y)}{x-y} \quad (3.24)$$

où  $k_n$  est le coefficient du terme de degré  $n$  dans  $p_n(x)$ . La condition (3.19) s'écrit alors

$$\frac{k_{N-1}}{k_N} \left( \frac{h_N}{h_{N-1}} \right)^{1/2} \frac{\varphi_N(x_i)\varphi_{N-1}(x_j) - \varphi_{N-1}(x_i)\varphi_N(x_j)}{x_i - x_j} = \lambda_i^{-1} \delta_{ij} \quad (3.25)$$

et est vérifiée pour  $\varphi_N(x_i) = 0$  pour tout  $i$ , ce qui équivaut d'après (3.23) à

$$p_N(x_i) = 0 \quad (3.26)$$

Les  $N$  points  $x_i$  du réseau sont donc les  $N$  zéros du polynôme  $p_N(x)$  de degré  $N$ . Les fonctions de Lagrange peuvent alors s'écrire s'écrire

$$\begin{aligned} f_i(x) &= \lambda_i^{1/2} \frac{k_{N-1}}{k_N} \left( \frac{h_N}{h_{N-1}} \right)^{1/2} \frac{\varphi_N(x_i)\varphi_{N-1}(x) - \varphi_{N-1}(x_i)\varphi_N(x)}{x_i - x} \\ &= \lambda_i^{1/2} \frac{k_{N-1}}{k_N} \left( \frac{h_N}{h_{N-1}} \right)^{1/2} \frac{\varphi_{N-1}(x_i)\varphi_N(x)}{x - x_i} \end{aligned} \quad (3.27)$$

Cette dernière expression peut être simplifiée en remarquant que d'après (3.21) et (3.26)

$$\begin{aligned} \lambda_i^{-1} &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_{k=0}^{N-1} \varphi_k^*(x_i)\varphi_k(x_i + \epsilon) \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{k_{N-1}}{k_N} \left( \frac{h_N}{h_{N-1}} \right)^{1/2} \frac{\varphi_N(x_i)\varphi_{N-1}(x_i + \epsilon) - \varphi_{N-1}(x_i)\varphi_N(x_i + \epsilon)}{x_i - (x_i + \epsilon)} \\ &= \frac{k_{N-1}}{k_N} \left( \frac{h_N}{h_{N-1}} \right)^{1/2} \varphi_{N-1}(x_i) \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\varphi_N(x_i + \epsilon) - \varphi_N(x_i)}{\epsilon} \\ &= \frac{k_{N-1}}{k_N} \left( \frac{h_N}{h_{N-1}} \right)^{1/2} \varphi_{N-1}(x_i)\varphi'_N(x_i) \end{aligned} \quad (3.28)$$

On obtient alors une expression simple pour les fonctions de Lagrange :

$$f_i(x) = \lambda_i^{-1/2} \frac{\varphi_N(x)}{\varphi'_N(x_i)(x - x_i)} \quad (3.29)$$

De (3.28), on déduit les valeurs des poids  $\lambda_i$

$$\lambda_i = \frac{k_N}{k_{N-1}} \left( \frac{h_{N-1}}{h_N} \right)^{1/2} \frac{1}{\varphi'_N(x_i)\varphi_{N-1}(x_i)} \quad (3.30)$$

La quadrature de Gauss (3.10) devient

$$\int_a^b p(x)w(x)dx \approx \sum_{i=1}^N \lambda_i p(x_i)w(x_i) \quad (3.31)$$

D'après [15], celle-ci est exacte si  $p(x)$  est un polynôme de degré inférieur ou égal à  $2N - 1$ .

### 3.2.3 Le réseau de Hermite

Ce réseau est basé sur les polynômes de Hermite  $H_n(x)$  (voir Annexe B) qui sont définis sur l'intervalle  $[-\infty, +\infty]$ . Cette dernière propriété justifie l'utilisation de ce réseau car dans notre problème la fonction d'onde est précisément définie sur tout l'axe  $x$ .

D'après [7], on peut identifier les différents éléments intervenant dans les fonctions  $\varphi_k(x)$ . Les polynômes  $p_k(x)$  sont donc les polynômes de Hermite

$$p_k(x) = H_k(x) \quad (3.32)$$

Les carrés de leurs normes  $h_k$  sont données par

$$h_k = 2^k k! \sqrt{\pi} \quad (3.33)$$

et leur fonction poids  $w(x)$  par

$$w(x) = e^{-x^2} \quad (3.34)$$

Les fonctions  $\varphi_k(x)$  du réseau de Hermite sont donc

$$\varphi_k(x) = (2^k k! \sqrt{\pi})^{-1/2} H_k(x) e^{-\frac{x^2}{2}} \quad (3.35)$$

En vertu de (3.26), les  $N$  points  $x_i$  du réseau sont les  $N$  zéros du polynôme  $H_N(x)$

$$H_N(x_i) = 0 \quad (3.36)$$

#### Poids et fonctions de Lagrange

Les poids  $\lambda_i$  sont donnés par (3.30) où, d'après [7]  $k_n = 2^n$ . En tenant compte de (3.36), on voit que

$$\varphi'_N(x_i) = (2^N N! \sqrt{\pi})^{-1/2} H'_N(x_i) e^{-\frac{x_i^2}{2}} = 2N (2^N N! \sqrt{\pi})^{-1/2} H_{N-1}(x_i) e^{-\frac{x_i^2}{2}} \quad (3.37)$$

où l'on a utilisé la propriété suivante de récurrence des polynômes de Hermite :

$$H'_n(x) = 2n H_{n-1}(x) \quad (3.38)$$

Tous ces éléments permettent d'expliciter la valeur des poids  $\lambda_i$

$$\lambda_i = \frac{2^N (N-1)! \sqrt{\pi}}{2N} \frac{e^{x_i^2}}{(H_{N-1}(x_i))^2} \quad (3.39)$$

Les fonctions de Lagrange données par

$$f_i(x) = \lambda_i^{-1/2} \frac{\varphi_N(x)}{\varphi'_N(x_i)(x - x_i)} \quad (3.40)$$

peuvent s'écrire avec (3.37), (3.39) et (3.38)

$$f_i(x) = (2^{N+1} N! \sqrt{\pi})^{-1/2} \frac{|H'_N(x_i)|}{H'_N(x_i)} \frac{H_N(x) e^{-\frac{x^2}{2}}}{x - x_i} \quad (3.41)$$

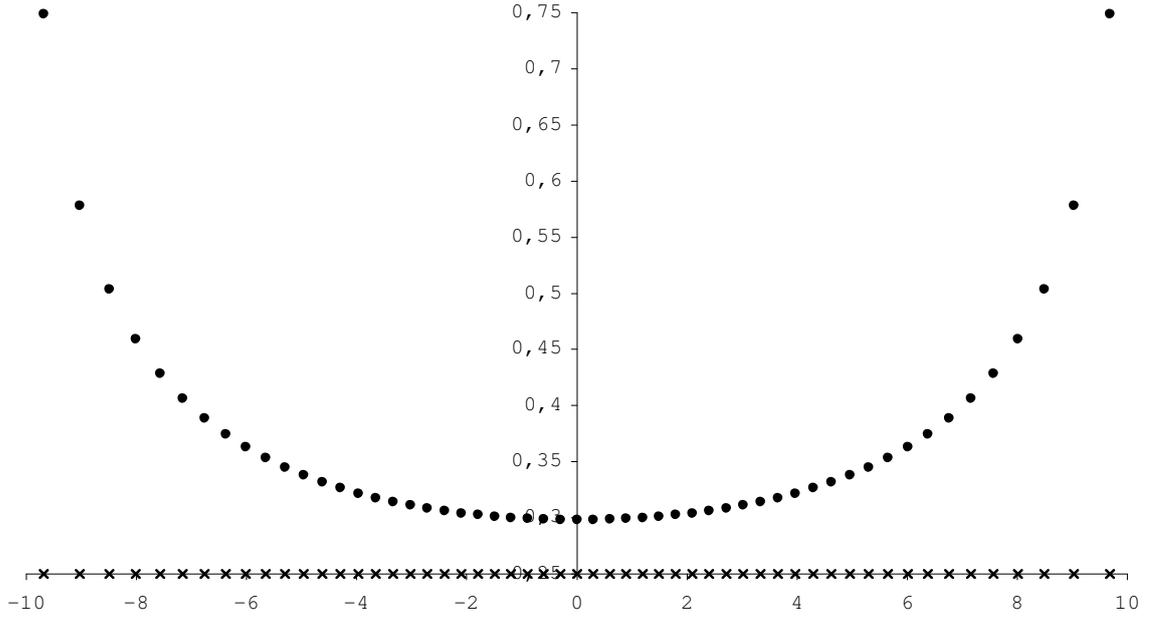


FIG. 3.1 – Points  $x_i$  et poids  $\lambda_i$  du réseau de Hermite pour  $N = 55$

Si on numérote les zéros du polynôme  $H_N(x)$  par ordre croissant

$$x_1 < x_2 < \dots < x_{N-1} < x_N$$

alors on a

$$\frac{|H'_N(x_i)|}{H'_N(x_i)} = \text{signe}(H'_N(x_i)) = (-1)^{i+N} \quad (3.42)$$

Les fonctions de Lagrange prennent alors la forme

$$f_i(x) = (-1)^{i+N} (2^{N+1} N! \sqrt{\pi})^{-1/2} \frac{H_N(x) e^{-\frac{x^2}{2}}}{x - x_i} \quad (3.43)$$

### Eléments de matrice de l'opérateur d'énergie cinétique $T$

On a vu en (3.11) qu'il est possible de calculer les éléments de matrices de  $T$  de manière approchée en utilisant la quadrature de Gauss. Ceux-ci, appelés  $\tilde{T}_{ij}$ , sont alors donné par

$$\tilde{T}_{ij} = -\lambda_i^{1/2} f_j''(x_i) \quad (3.44)$$

Les développements, qui sont détaillés dans l'annexe C.1, montrent que  $f_j''(x_i)$  est donné, pour  $i \neq j$ , par

$$f_j''(x_i) = -2 (-1)^{i+j} \frac{\lambda_i^{-1/2}}{(x_i - x_j)^2} \quad (3.45)$$

et pour  $i = j$  par

$$f_i''(x_i) = \frac{1}{3} \lambda_i^{-1/2} (x_i^2 - 2N - 1) \quad (3.46)$$

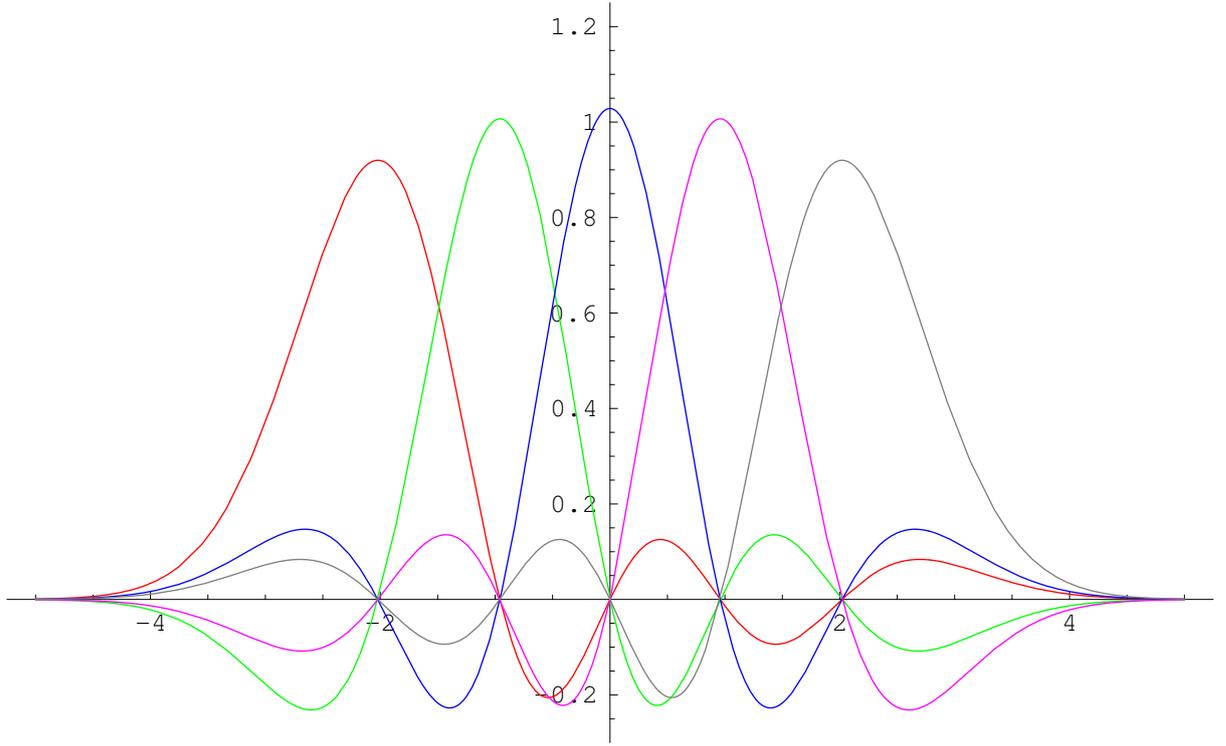


FIG. 3.2 – Fonctions de Lagrange  $f_i(x)$  du réseau de Hermite pour  $N = 5$

Donc, les éléments de matrice approchés de l'opérateur d'énergie cinétique sont

$$\tilde{T}_{ij} = \begin{cases} (-1)^{i+j} \frac{2}{(x_i - x_j)^2} & i \neq j \\ \frac{1}{3}(2N + 1 - x_i^2) & i = j \end{cases} \quad (3.47)$$

On peut aussi calculer les éléments de matrice exactement en effectuant explicitement l'intégrale suivante

$$T_{ij} = - \int_{-\infty}^{+\infty} f_i(x) f_j''(x) dx \quad (3.48)$$

Le calcul, qui est fait à l'annexe C.2, consiste à décomposer cette intégrale en plusieurs intégrales dont la plupart peuvent être effectuées exactement par la quadrature de Gauss. On trouve alors les éléments de matrice exacts :

$$T_{ij} = \begin{cases} (-1)^{i+j} \left( \frac{2}{(x_i - x_j)^2} - \frac{1}{2} \right) & i \neq j \\ \frac{1}{6}(4N - 1 - 2x_i^2) & i = j \end{cases} \quad (3.49)$$

### 3.3 Le réseau sinc

Le réseau sinc est un réseau qui ressemble sur de nombreux points de vue aux réseaux de Lagrange. Tout d'abord, il a la particularité que ses fonctions de base, définies sur

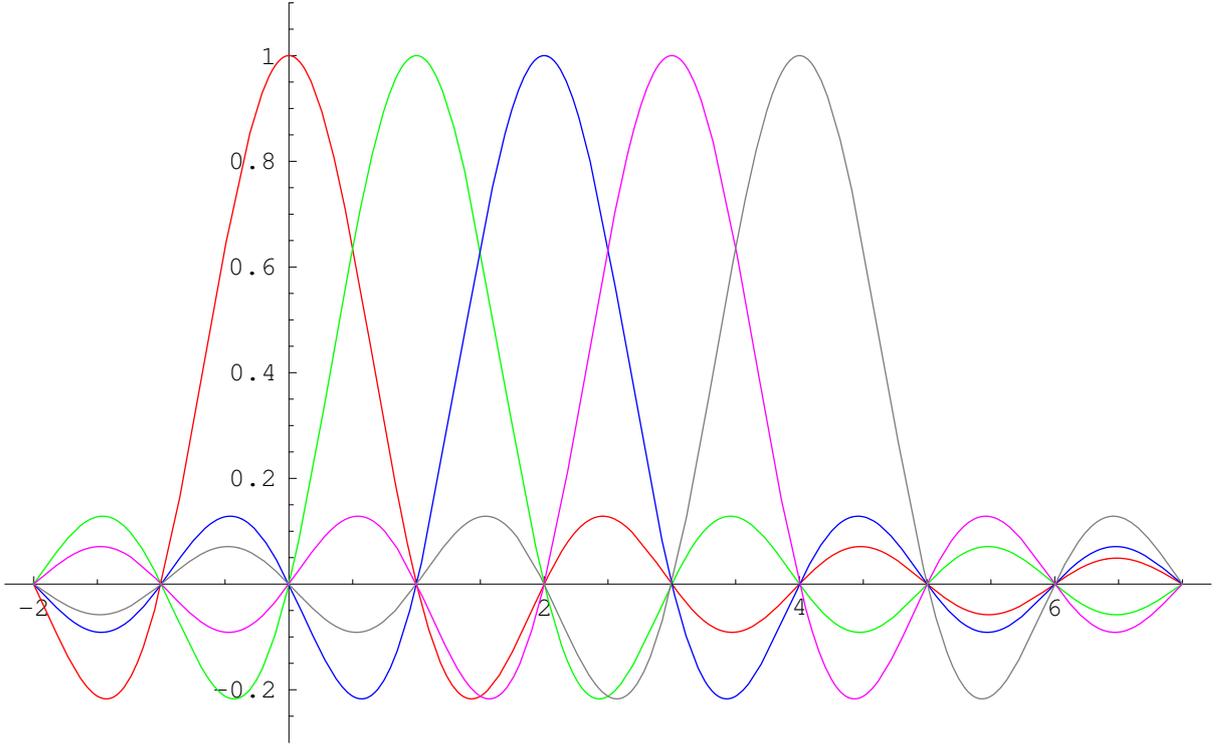


FIG. 3.3 – Fonctions de Lagrange  $f_i(x)$  du réseau sinc pour  $N = 5$

l'intervalle  $[-\infty, +\infty]$ , sont directement données par

$$f_i(x) = \text{sinc}(x - i) = \frac{\sin \pi(x - i)}{\pi(x - i)} = (-1)^i \frac{\sin \pi x}{\pi(x - i)} \quad (3.50)$$

Les  $N$  points  $x_i$  du réseau sont les  $N$  entiers compris entre 0 et  $N - 1$  inclus :

$$x_i = i \quad i = 0, 1, \dots, N - 1 \quad (3.51)$$

Il s'agit donc d'un réseau à pas constant. Son intérêt est de pouvoir le comparer à la méthode des différences finies sur le même réseau de points  $x_i$ . Tout comme pour un réseau de Lagrange, ses fonctions vérifient les conditions d'orthogonalité (voir annexe D.1)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_i^*(x) f_j(x) dx = \delta_{ij} \quad (3.52)$$

Bien que les fonctions de base du réseau sinc soient définies indépendamment du formalisme général des réseaux de Lagrange, il s'avère [16] qu'il est possible d'établir une relation du même type que la quadrature de Gauss permettant d'approcher l'intégrale d'une fonction  $g(x)$  quelconque :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(x) dx \approx \sum_{i=0}^{N-1} g(x_i) \quad (3.53)$$

En comparant cette dernière relation avec (3.10), on observe que tous les poids  $\lambda_i$  sont donc égaux à 1. La condition de Lagrange (3.9) devient alors

$$f_i(x_j) = \delta_{ij} \quad (3.54)$$

On peut montrer explicitement que celle-ci est vérifiée. Pour  $i \neq j$ , la condition est trivialement satisfaite. Pour  $i = j$ , on pose  $u = j - i$  ce qui permet d'écrire

$$f_i(x_i) = (-1)^i \lim_{u \rightarrow 0} \frac{\sin \pi(u + i)}{\pi u} = \lim_{u \rightarrow 0} \frac{\sin \pi u}{\pi u} = 1 \quad (3.55)$$

Tout comme cela a été fait pour les réseaux de Lagrange en (3.11), on peut donner une approximation des éléments de matrice de l'opérateur d'énergie cinétique en utilisant les relations (3.53) et (3.54) :

$$T_{ij} \approx -f_j''(x_i) \quad (3.56)$$

Le calcul des  $T_{ij}$  est fait à l'annexe D.2 et a pour résultat

$$T_{ij} \approx \begin{cases} (-1)^{i-j} \frac{2}{(i-j)^2} & i \neq j \\ \frac{\pi^2}{3} & i = j \end{cases} \quad (3.57)$$

On observe que ces éléments de matrice ne sont fonctions que de  $i - j$  et restent donc les mêmes si l'on translate le réseau.

### 3.4 Facteur d'échelle

Les  $N$  points  $x_i$  sont fixés pour un type de réseau donné indépendamment du problème étudié. Il peut s'agir par exemple des zéros d'un polynôme (réseau de Hermite) ou des entiers positifs (réseau sinc). D'après [9], on peut introduire un paramètre appelé facteur d'échelle  $h$  qui permet de dilater le réseau pour l'adapter au problème considéré. Les  $N$  points du réseau sont alors dans l'intervalle  $[ha, hb]$  et deviennent

$$hx_1 < hx_2 < \dots < hx_N \quad (3.58)$$

Les éléments de matrice sont après transformation pour l'énergie cinétique

$$\frac{1}{h^2} T_{ij} \quad (3.59)$$

et pour l'énergie potentielle

$$V(hx_i, t) \delta_{ij} \quad (3.60)$$

La fonction d'onde  $\psi(x)$  s'écrit

$$\psi(x) \approx \sum_{i=1}^N \lambda_i^{-1/2} \psi(hx_i) f_i\left(\frac{x}{h}\right) \quad (3.61)$$

et la quadrature de Gauss sur l'intervalle  $[ha, hb]$  devient

$$\int_{ha}^{hb} g(x) dx \approx \sum_{i=1}^N h \lambda_i g(hx_i) \quad (3.62)$$

Pour le réseau sinc, cette dernière relation peut s'écrire

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(x) dx \approx \sum_{i=0}^{N-1} hg(hx_i) \quad (3.63)$$

En général, pour un problème donné, il existe un facteur d'échelle optimal ou du moins une gamme sur laquelle le facteur d'échelle est optimal.

### 3.5 Calcul de l'exponentielle d'une matrice

Comme on peut le voir dans les approximations (2.14) et (2.32) de l'opérateur d'évolution, les algorithmes utilisés nécessitent le calcul d'exponentielles de matrices. Néanmoins la séparation (2.10) de l'hamiltonien en une partie indépendante du temps  $H_0$  et une partie qui en dépend  $V(t)$  fait apparaître dans (2.14) et (2.32) des exponentielles de matrices diagonales telles que

$$e^{-\frac{i}{2\hbar}\Delta t W_1}, e^{\frac{i}{\hbar}\Delta t^2 W_2}, e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{1}{6}\Delta t W_1} \text{ ou } e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{2}{3}\Delta t \widetilde{W}_1} \quad (3.64)$$

devant être évaluées à chaque itération et des exponentielles de matrices non diagonales comme

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta t H_0} \text{ ou } e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{1}{2}\Delta t H_0} \quad (3.65)$$

qui doivent être calculées une seule fois en début d'algorithme. Ceci justifie la décomposition (2.10) de l'hamiltonien puisque le calcul de l'exponentielle d'une matrice diagonal est trivial.

On définit l'exponentielle d'une matrice  $A$  par

$$e^A = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{A^k}{k!} = I + A + \frac{A^2}{2} + \dots \quad (3.66)$$

On voit aisément que l'exponentielle d'une matrice diagonale  $D$

$$D = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & & \\ & \lambda_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \lambda_n \end{pmatrix}$$

est donnée par

$$e^D = \begin{pmatrix} e^{\lambda_1} & & & \\ & e^{\lambda_2} & & \\ & & \ddots & \\ & & & e^{\lambda_n} \end{pmatrix}$$

Pour une matrice non diagonale, il existe de nombreuses façons de calculer son exponentielle. Pas moins de 19 méthodes sont présentées dans [17]. On développera ici deux techniques bien différentes. La première est une méthode exacte de décomposition matricielle, la seconde est une méthode approchée appelée approximation de Padé.

### 3.5.1 Décomposition matricielle

On cherche à calculer l'exponentielle suivante

$$e^{\epsilon A} \quad (3.67)$$

où  $A$  est une matrice et  $\epsilon$  un nombre complexe quelconque. On décompose la matrice  $A$  de la manière suivante

$$A = V D V^{-1} \quad (3.68)$$

où  $V$  est la matrice des vecteurs propres de  $A$

$$V = (v_1 | \dots | v_n) \quad (3.69)$$

et  $D$  la matrice diagonale dont les éléments diagonaux sont les valeurs propres de  $A$

$$D = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & \\ & \ddots & \\ & & \lambda_2 \end{pmatrix}$$

D'après (3.68)

$$A^n = (V D V^{-1})^n = V D^n V^{-1} \quad (3.70)$$

A partir de la définition (3.66), on a

$$e^{\epsilon A} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\epsilon^k A^k}{k!} = V \left( \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\epsilon^k D^k}{k!} \right) V^{-1} = V e^{\epsilon D} V^{-1} \quad (3.71)$$

Si la matrice  $A$  est symétrique, on a  ${}^t V = V^{-1}$  et la méthode est alors particulièrement intéressante.

### 3.5.2 Approximation de Padé

D'après [17], l'approximation de Padé  $(p, q)$  de  $e^A$  est donnée par

$$R_{pq}(A) = \frac{N_{pq}(A)}{D_{pq}(A)} \quad (3.72)$$

où  $D_{pq}(A)$  et  $N_{pq}(A)$  sont les polynômes respectivement de degré  $p$  et  $q$  suivants

$$N_{pq}(A) = \sum_{j=0}^p \frac{(p+q-j)!p!}{(p+q)!j!(p-j)!} A^j \quad D_{pq}(A) = N_{qp}(-A) \quad (3.73)$$

L'erreur commise est de l'ordre de  $p+q+1$ . On utilise souvent les approximations symétriques pour lesquelles  $p=q$ . L'approximation symétrique du second ordre est

$$e^{\epsilon A} = \frac{1 + \frac{1}{2}\epsilon A}{1 - \frac{1}{2}\epsilon A} + \mathcal{O}(\epsilon^3) \quad (3.74)$$

et celle du quatrième ordre

$$e^{\epsilon A} = \frac{1 + \frac{1}{2}\epsilon A + \frac{1}{12}(\epsilon A)^2}{1 - \frac{1}{2}\epsilon A + \frac{1}{12}(\epsilon A)^2} + \mathcal{O}(\epsilon^5) \quad (3.75)$$

# Chapitre 4

## Exemples de résolution analytique de l'équation de Schrödinger dépendant du temps

Tout comme pour les problèmes indépendants du temps, très peu de problèmes dépendants du temps peuvent être résolus complètement de manière analytique. Néanmoins de telles résolutions sont quasi indispensables pour tester l'efficacité d'un algorithme qui résout l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Deux cas bien différents seront traités ici. Le premier est l'étalement d'un paquet d'ondes gaussien. En réalité ce problème ne dépend pas explicitement du temps mais il est intéressant pour tester le comportement des différentes techniques de discrétisation spatiale pendant l'évolution. Le second est l'oscillateur harmonique forcé qui est plus général puisqu'il fait intervenir un potentiel qui dépend à la fois de la position et du temps.

### 4.1 Etalement d'un paquet d'ondes gaussien

L'équation de Schrödinger d'une particule libre ( $V = 0$ ) à une dimension peut s'écrire d'après (3.1)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \quad (4.1)$$

D'après [18], la solution générale de cette équation peut être exprimée par une combinaison linéaire de ses solutions particulières qui sont les ondes planes définies par

$$\psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega(k)t)}$$

où  $k$  et  $\omega$  sont liés par  $\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}$ . Une telle solution, appelée *paquet d'ondes*, prend donc la forme suivante :

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(k) e^{i(kx - \omega(k)t)} dk \quad (4.2)$$

où  $g(k)$  est une fonction complexe arbitraire de carré sommable. Le paquet d'ondes est dit *gaussien* si  $g(k)$  est une fonction gaussienne centrée autour de  $k_0$  :

$$g(k) = e^{-\alpha^2(k-k_0)^2}$$

$\omega(k)$  peut être transformé de la manière suivante

$$\omega(k) = \frac{\hbar}{2m} (k_0^2 + 2k_0(k - k_0) + (k - k_0)^2) = \omega_0 + v(k - k_0) + \frac{\hbar}{2m}(k - k_0)^2$$

où  $\omega_0 = \omega(k_0)$  et  $v = \frac{\hbar k_0}{m}$  (vitesse de groupe), ce qui permet, en posant  $k' = k - k_0$ , de réécrire (4.2) sous la forme

$$\psi(x, t) = e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha^2 k'^2} e^{ik'(x-vt)} e^{-i\frac{\hbar k'^2}{2m}t} dk'$$

L'argument de l'exponentiel peut être réécrit sous la forme

$$-\alpha^2 k'^2 + ik'(x - vt) - i\frac{\hbar k'^2}{2m}t = -\left(\alpha^2 + i\frac{\hbar t}{2m}\right) \left(k' - i\frac{(x - vt)}{2\left(\alpha^2 + i\frac{\hbar t}{2m}\right)}\right)^2 - \frac{(x - vt)^2}{4\left(\alpha^2 + i\frac{\hbar t}{2m}\right)}$$

En utilisant la propriété suivante (valable pour tout  $\beta$  et pour  $\text{Re } \alpha > 0$ )

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(k-\beta)^2} dk = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

on obtient la fonction d'onde  $\psi(x, t)$  décrivant l'évolution du paquet d'ondes gaussien libre au cours du temps :

$$\psi(x, t) = e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2 + i\frac{\hbar t}{2m}}} \exp\left(-\frac{(x - vt)^2}{4\left(\alpha^2 + i\frac{\hbar t}{2m}\right)}\right) \quad (4.3)$$

Son module au carré vaut

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{\pi}{\sqrt{\alpha^4 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2}}} \exp\left(-\frac{\alpha^2(x - vt)^2}{2\left(\alpha^4 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2}\right)}\right) \quad (4.4)$$

et est représenté à la figure 4.1 sur laquelle on observe bien le déplacement du paquet vers la droite ainsi que son aplatissement.

## 4.2 L'oscillateur harmonique forcé

Tout comme l'oscillateur harmonique non forcé, l'oscillateur harmonique forcé peut être entièrement résolu quantiquement de manière analytique.

### 4.2.1 Cas classique

L'équation différentielle régissant le mouvement d'un corps de masse  $m$  attaché à un ressort de constante de rappel  $m\omega^2$  est

$$m\ddot{x}_0(t) + m\omega^2 x_0(t) = 0$$

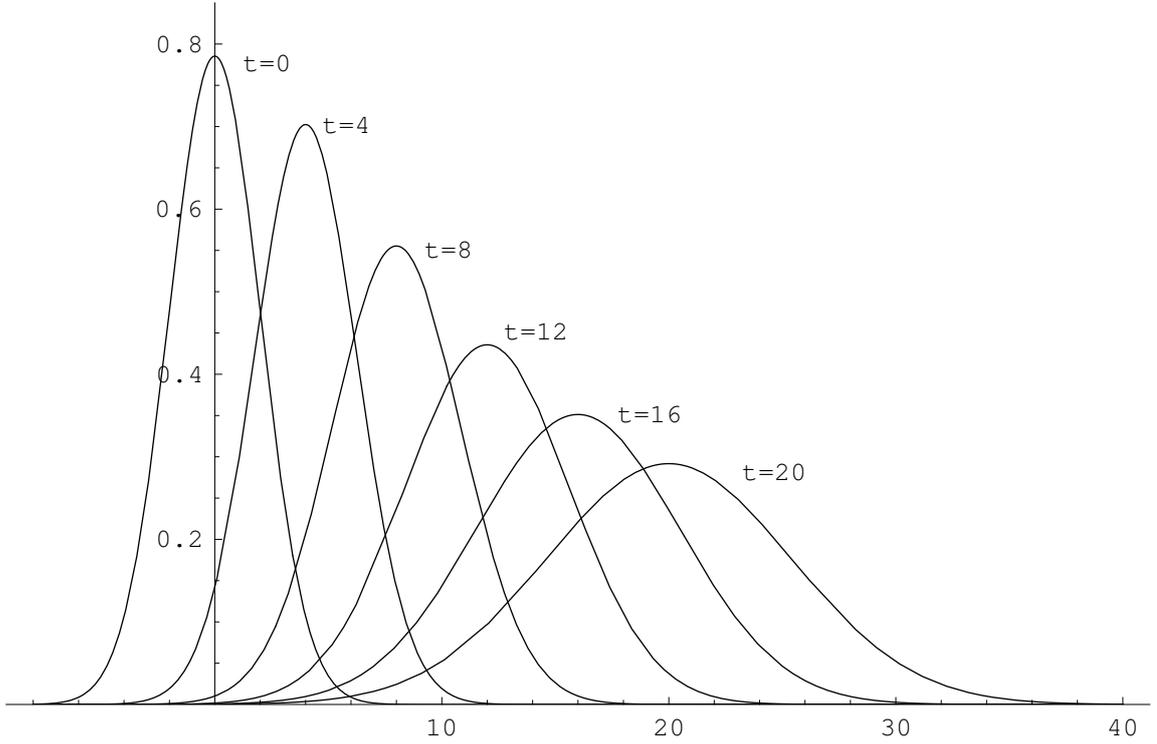


FIG. 4.1 – Etalement d'un paquet d'ondes gaussien :  $|\psi(x, t)|^2$  en fonction de  $x$  pour différentes valeurs de  $t$ . ( $\hbar = m = 1$ ,  $\alpha = 2$ ,  $k_0 = 1$ )

où l'indice zéro rappelle que  $x_0(t)$  est la trajectoire classique et  $\ddot{x}_0(t)$  est sa dérivée seconde par rapport au temps. Si en plus on ajoute une excitation extérieure sous la forme d'une force  $F(t)$  exercée sur le corps de masse  $m$ , l'équation devient

$$m\ddot{x}_0(t) + m\omega^2 x_0(t) = F(t) \quad (4.5)$$

Si on considère que le corps est au repos à l'instant initial ( $x_0(0) = 0$  et  $\dot{x}_0(0) = 0$ ), on peut montrer que la solution du problème est donnée, d'après [19], par :

$$x_0(t) = \frac{1}{m\omega} \int_0^t \sin(\omega(t-t')) F(t') dt' \quad (4.6)$$

### 4.2.2 L'oscillateur harmonique non forcé

Il est intéressant de rappeler brièvement certaines propriétés de l'oscillateur harmonique non forcé à une dimension (voir aussi [1]). Son opérateur hamiltonien est donné par :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \quad (4.7)$$

La résolution de ce problème indépendant du temps se ramène à la résolution de l'équation aux valeurs propres :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \right] \varphi(x) = E\varphi(x) \quad (4.8)$$

Les fonctions propres sont données par

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\alpha}(2^n n! \sqrt{\pi})^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x) \quad (4.9)$$

où  $\alpha^2 = \frac{m\omega}{\hbar}$  et  $H_n(x)$  est le n<sup>e</sup> polynôme de Hermite (voir annexe B), tandis que les valeurs propres (énergies) sont :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (4.10)$$

### 4.2.3 L'oscillateur harmonique forcé

L'étude quantique de l'oscillateur harmonique forcé est notamment traitée dans [6] et [20]. L'hamiltonien du système à une dimension devient

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - xF(t) \quad (4.11)$$

D'après (3.1), l'équation de Schrödinger que l'on est amené à résoudre est la suivante :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + \left(\frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - xF(t)\right) \psi(x, t) \quad (4.12)$$

On recherche des solutions de cette équation qui sont de la forme

$$\psi(x, t) = \phi(x - x_0(t), t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} x p_0(t)\right) \quad (4.13)$$

où  $x_0(t)$  et  $p_0(t)$  sont à déterminer. En posant  $\xi = x - x_0(t)$  et en insérant (4.13) dans (4.12), on obtient successivement, pour le membre de gauche

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = i\hbar \left( \frac{\partial \phi}{\partial t} - \dot{x}_0(t) \frac{\partial \phi}{\partial \xi} + \frac{i}{\hbar} \dot{p}_0(t) (\xi + x_0(t)) \phi \right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} x p_0(t)\right) \quad (4.14)$$

pour le premier terme du membre de droite

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi^2} + \frac{2i}{\hbar} p_0(t) \frac{\partial \phi}{\partial \xi} - \frac{1}{\hbar^2} p_0(t)^2 \phi \right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} x p_0(t)\right) \quad (4.15)$$

et pour le second terme du membre de droite

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - xF(t)\right) \psi(x, t) &= \left(\frac{1}{2}m\omega^2 \xi^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x_0(t)^2 \right. \\ &\quad \left. + m\omega^2 \xi x_0(t) - \xi F(t) - x_0(t)F(t)\right) \phi \exp\left(\frac{i}{\hbar} x p_0(t)\right) \end{aligned} \quad (4.16)$$

En combinant les résultats (4.14), (4.15) et (4.16), on obtient

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi^2} + \underbrace{\left(i\hbar \dot{x}_0(t) - \frac{i\hbar}{m} p_0(t)\right)}_{(1)} \frac{\partial \phi}{\partial \xi} + \left(\frac{1}{2}m\omega^2 \xi^2 + \xi \underbrace{\left(m\omega^2 x_0(t) - F(t) + \dot{p}_0(t)\right)}_{(2)}\right) \\ &\quad + \underbrace{\left(\frac{1}{2}m\omega^2 x_0(t)^2 - F(t)x_0(t) + x_0(t)\dot{p}_0(t) + \frac{1}{2m}p_0(t)^2\right)}_{\delta(t)} \phi \end{aligned} \quad (4.17)$$

On choisit  $x_0(t)$  et  $p_0(t)$  de telle manière à annuler les coefficients de  $\frac{\partial \phi}{\partial \xi}$  et de  $\xi \phi$ . Annuler (1) mène à la relation

$$p_0(t) = m\dot{x}_0(t) \quad (4.18)$$

tandis que annuler (2) donne

$$\dot{p}_0(t) + m\omega^2 x_0(t) = F(t) \quad (4.19)$$

qui peut, en utilisant la dérivée par rapport au temps de (4.18), être transformé en

$$m\ddot{x}_0(t) + m\omega^2 x_0(t) = F(t) \quad (4.20)$$

On retrouve ici l'équation (4.5) du mouvement classique de l'oscillateur harmonique forcé.  $x_0(t)$  est donc identifié comme étant la trajectoire classique du problème. Quant à l'expression (4.18), il s'agit de la définition de l'impulsion classique du mouvement  $p_0(t)$ . Dès lors l'équation (4.17) se réduit à

$$i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi^2} + \left( \frac{1}{2} k \xi^2 + \delta(t) \right) \phi \quad (4.21)$$

En utilisant les résultats précédents,  $\delta(t)$  devient

$$\delta(t) = \frac{1}{2} m \dot{x}_0^2(t) - \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2(t) \quad (4.22)$$

On reconnaît le Lagrangien du mouvement classique non forcé, mais écrit en fonction de la position et de la vitesse du mouvement forcé.

La résolution de l'équation (4.21) se fait par séparation des variables. On pose  $\phi(\xi, t) = X(\xi)T(t)$ , ce qui transforme l'équation (4.21) en

$$i\hbar \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} - \delta(t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{d\xi^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 \xi^2 \quad (4.23)$$

dans laquelle le membre de gauche n'est fonction que de  $t$  et le membre de droite que de  $\xi$ . Ils sont par conséquent tout deux égaux à une constante que l'on appelle  $E_n$  par exemple. L'équation pour  $T(t)$  a pour résultat :

$$T(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int [\delta(t) + E_n] dt} \quad (4.24)$$

En ce qui concerne l'équation de  $X(\xi)$ , on y reconnaît l'équation de l'oscillateur non forcé dont les solutions sont données en (4.9) :

$$X_n(\xi) = e^{-\frac{1}{2} \alpha^2 \xi^2} H_n(\alpha \xi) \quad \text{et} \quad E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (4.25)$$

Après normalisation, on obtient

$$\phi(\xi, t) = \sqrt{\alpha} (2^n n! \sqrt{\pi})^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t [\delta(\tau) + E_n] d\tau} e^{-\frac{1}{2} \alpha^2 \xi^2} H_n(\alpha \xi) \quad (4.26)$$

Et donc pour conclure, si l'état initial du système est le  $n^{\text{e}}$  état propre de l'oscillateur harmonique non forcé, la fonction d'onde est donnée par

$$\begin{aligned}\psi^{(n)}(x, t) &= \sqrt{\alpha}(2^n n! \sqrt{\pi})^{-\frac{1}{2}} e^{\frac{i}{\hbar} p_0(t)x} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t [\delta(\tau) + E_n] d\tau} e^{-\frac{1}{2} \alpha^2 (x - x_0(t))^2} H_n(\alpha(x - x_0(t))) \\ &= \varphi_n(x - x_0(t)) e^{\frac{i}{\hbar} p_0(t)x} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t [\delta(\tau) + E_n] d\tau}\end{aligned}\quad (4.27)$$

où  $\varphi_n(x)$  est la solution de l'oscillateur non forcé. La densité de probabilité est donnée par

$$P^{(n)}(x, t) = |\psi^{(n)}(x, t)|^2 = |\varphi_n(x - x_0(t))|^2$$

Il s'agit de la densité de probabilité de l'oscillateur non forcé centrée sur la position instantanée classique de l'oscillateur forcé. C'est là un cas remarquable de parallélisme entre mécanique quantique et mécanique classique.

La démarche à suivre pour résoudre un problème d'oscillateur harmonique forcé de manière quantique, consiste à résoudre le problème correspondant classiquement afin d'obtenir  $x_0(t)$ . La connaissance de  $x_0(t)$  permet de déduire  $p_0(t)$  et  $\delta(t)$  qu'il faut ensuite intégrer de 0 à  $t$ . Une fois ces trois éléments connus, il ne reste plus qu'à les injecter dans la solution générale (4.27). On va appliquer cette démarche à deux formes particulières de la force  $F(t)$  : un échelon unité et une impulsion sinusoïdale.

Dans les deux cas, on se placera en unités réduites ( $\hbar = m = \omega = 1$ ), l'hamiltonien du système s'écrit alors

$$H = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} x^2 - xF(t)\quad (4.28)$$

#### 4.2.4 L'échelon unité

On considère qu'à un instant donné ( $t = 0$ ) on applique au système une force d'amplitude constante. On peut ainsi écrire  $F(t)$  sous la forme

$$F(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < 0 \\ 1 & \text{si } t > 0 \end{cases}$$

Ce problème peut être résolu en utilisant les résultats généraux démontrés ci-dessus. Mais dans le cas où l'état initial est l'état fondamental de l'oscillateur harmonique, il est possible de retrouver la solution en développant la fonction d'onde sur les états propres de l'oscillateur déplacé.

#### Résolution générale

La position classique  $x_0(t)$  est alors donnée par (4.6)

$$x_0(t) = \int_0^t \sin(t - t') dt' = [\cos(t - t')]_0^t = 1 - \cos t\quad (4.29)$$

En dérivant cette dernière expression par rapport au temps, on obtient l'impulsion classique

$$p_0(t) = \sin t\quad (4.30)$$

Le Lagrangien est donné par

$$\delta(t) = \frac{1}{2}p_0^2(t) - \frac{1}{2}x_0^2(t) = \cos t - \frac{1}{2}\cos 2t - \frac{1}{2}$$

Et son intégrale de 0 à  $t$  vaut

$$\int_0^t \delta(\tau) d\tau = \sin t - \frac{1}{4}\sin 2t - \frac{1}{2}t \quad (4.31)$$

En insérant les résultats (4.29), (4.30), (4.31) dans la solution générale (4.27), et en tenant compte de (4.10) on obtient l'expression de la fonction d'onde

$$\begin{aligned} \psi^{(n)}(x, t) &= \varphi_n(x - 1 + \cos t) e^{i \sin t x} e^{-i(\sin t - \frac{1}{4}\sin 2t - \frac{1}{2}t)} e^{-i(n + \frac{1}{2})t} \\ &= \varphi_n(x - 1 + \cos t) e^{i \sin t (x - 1 + \frac{1}{2}\cos t)} e^{-int} \end{aligned} \quad (4.32)$$

### Résolution alternative

En  $t \leq 0$ , le système est décrit par *l'hamiltonien non perturbé*

$$H_0 = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}x^2$$

dont les états propres sont donnés par (4.9)

$$\psi_n^0(x) = (2^n n! \sqrt{\pi})^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x)$$

En  $t > 0$ , le système est décrit par *l'hamiltonien perturbé*

$$H = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}x^2 - x = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}(x - 1)^2 - \frac{1}{2}$$

Il s'agit de l'hamiltonien d'un oscillateur harmonique déplacé d'une unité vers la droite et dont le *zéro* des énergies est abaissé d'une demi-unité ( $E_n = n$ ), ses fonctions propres sont

$$\psi_n(x) = (2^n n! \sqrt{\pi})^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{(x-1)^2}{2}} H_n(x - 1)$$

Celles-ci constituent une base orthonormée sur laquelle n'importe quelle fonction peut être développée. On considère qu'en  $t = 0$ , le système est décrit par l'état fondamental non perturbé  $\psi^{(0)}(x, 0)$  qu'on développe sur la base  $\{\psi_n(x)\}$  :

$$\psi^{(0)}(x, 0) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \psi_k(x) \quad (4.33)$$

Dans ces conditions, l'évolution au cours du temps est donnée par

$$\psi^{(0)}(x, t) = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-iE_k t} c_k \psi_k(x) = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-ikt} c_k \psi_k(x) \quad (4.34)$$

Il reste à déterminer les coefficients  $c_k$  du développement (4.33) que l'on peut exprimer en multipliant (4.33) par  $\psi_j^*(x)$  et en intégrant de  $-\infty$  à  $+\infty$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_j^*(x) \psi^{(0)}(x, 0) dx = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_j^*(x) \psi_k(x) dx = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \delta_{jk} = c_j$$

Il est possible d'exprimer ces coefficients par récurrence de la manière suivante :

$$c_k = (2^k k! \pi)^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} H_k(x-1) e^{-\frac{(x-1)^2}{2}} H_0(x) e^{-\frac{x^2}{2}} dx = (2^k k! \pi e)^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} H_k(u) e^{-u^2} e^{-u} du$$

On a posé  $u = x - 1$ . En intégrant par partie cette dernière expression et en utilisant la propriété (B-8) des polynômes de Hermite, on a

$$c_k = (2^k k! \pi e)^{-\frac{1}{2}} \left( \left[ -H_{k-1}(u) e^{-u^2} e^{-u} \right]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} H_{k-1}(u) e^{-u^2} e^{-u} du \right) = -(2k)^{-\frac{1}{2}} c_{k-1}$$

Par itération, on exprime  $c_k$  en fonction de  $c_0$  :

$$c_k = (-1)^k (2^k k!)^{-\frac{1}{2}} c_0$$

On calcule alors explicitement le coefficient  $c_0$  :

$$c_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(u^2+u+\frac{1}{2})} du = e^{-\frac{1}{4}}$$

En insérant ces résultats dans (4.34), on obtient la fonction d'onde solution du problème sous la forme d'une série

$$\psi^{(0)}(x, t) = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-ikt} (-1)^k (2^k k! \sqrt{e})^{-\frac{1}{2}} \varphi_k(x-1) \quad (4.35)$$

### Comparaison des deux solutions

En utilisant (4.9), on peut réécrire (4.35) sous la forme

$$\psi^{(0)}(x, t) = e^{-\frac{1}{2}(x-1)^2} \pi^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{4}} \sum_{k=0}^{\infty} \left( -\frac{e^{-it}}{2} \right)^k \frac{1}{k!} H_k(x-1)$$

que l'on peut transformer en utilisant la fonction génératrice des polynômes de Hermite (B-4)

$$\begin{aligned} \psi^{(0)}(x, t) &= e^{-\frac{1}{2}(x-1)^2} \pi^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{4}} \exp \left( -(x-1)e^{-it} - \frac{1}{4}e^{-2it} \right) \\ &= e^{-\frac{1}{2}(x-1)^2} \pi^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{4}} e^{-(x-1)(\cos t - i \sin t)} e^{-\frac{1}{2} \cos^2 t + \frac{1}{4} + \frac{i}{4} \sin 2t} \\ &= \pi^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}(x-1+\cos t)^2} e^{i \sin t (x-1 + \frac{1}{2} \cos t)} \end{aligned}$$

Cette dernière expression équivaut à (4.32) pour  $n = 0$ .

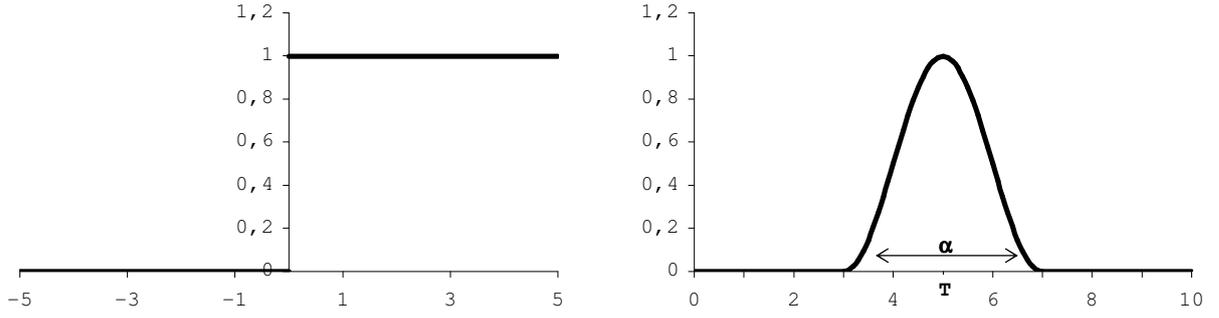


FIG. 4.2 –  $F(t)$  en fonction de  $t$ . A gauche : l'échelon unité, à droite : l'impulsion sinusoidale ( $T = 5$  et  $\alpha = 4$ ).

### 4.2.5 L'impulsion sinusoidale

La force  $F(t)$  prend la forme suivante

$$F(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq T - \frac{\alpha}{2} \\ \cos^2\left(\pi \frac{t-T}{\alpha}\right) & \text{si } T - \frac{\alpha}{2} < t < T + \frac{\alpha}{2} \\ 0 & \text{si } t \geq T + \frac{\alpha}{2} \end{cases}$$

où les paramètres  $T$  et  $\alpha$  permettent d'ajuster respectivement la position de l'impulsion dans le temps et sa durée (voire figure 4.2). Ils doivent respecter la condition  $T > \frac{\alpha}{2}$ .

D'après (4.6)

$$x_0(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq T - \frac{\alpha}{2} \\ I(t) - I\left(T - \frac{\alpha}{2}\right) & \text{si } T - \frac{\alpha}{2} < t < T + \frac{\alpha}{2} \\ I\left(T + \frac{\alpha}{2}\right) - I\left(T - \frac{\alpha}{2}\right) & \text{si } t \geq T + \frac{\alpha}{2} \end{cases}$$

où  $I(t')$  est l'intégrale indéfinie suivante

$$I(t') = \int \sin(t-t') \cos^2\left(\pi \frac{t'-T}{\alpha}\right) dt' \quad (4.36)$$

qui vaut

$$I(t') = \frac{1}{2} \cos(t-t') + \frac{\cos\left(\left(1 + \frac{2\pi}{\alpha}\right)t' - \left(t + \frac{2\pi}{\alpha}T\right)\right)}{4\left(1 + \frac{2\pi}{\alpha}\right)} + \frac{\cos\left(\left(1 - \frac{2\pi}{\alpha}\right)t' - \left(t - \frac{2\pi}{\alpha}T\right)\right)}{4\left(1 - \frac{2\pi}{\alpha}\right)} \quad (4.37)$$

On obtient finalement pour  $x_0(t)$

$$x_0(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq T - \frac{\alpha}{2} \\ \frac{1}{2(\alpha^2 - 4\pi^2)} \left( \alpha^2 \cos\left(\frac{2\pi}{\alpha}(t-T)\right) + 4\pi^2 \cos\left(t - T + \frac{\alpha}{2}\right) \right) + \frac{1}{2} & \text{si } T - \frac{\alpha}{2} < t < T + \frac{\alpha}{2} \\ \frac{4\pi^2}{4\pi^2 - \alpha^2} \sin(t-T) \sin \frac{\alpha}{2} & \text{si } t \geq T + \frac{\alpha}{2} \end{cases}$$

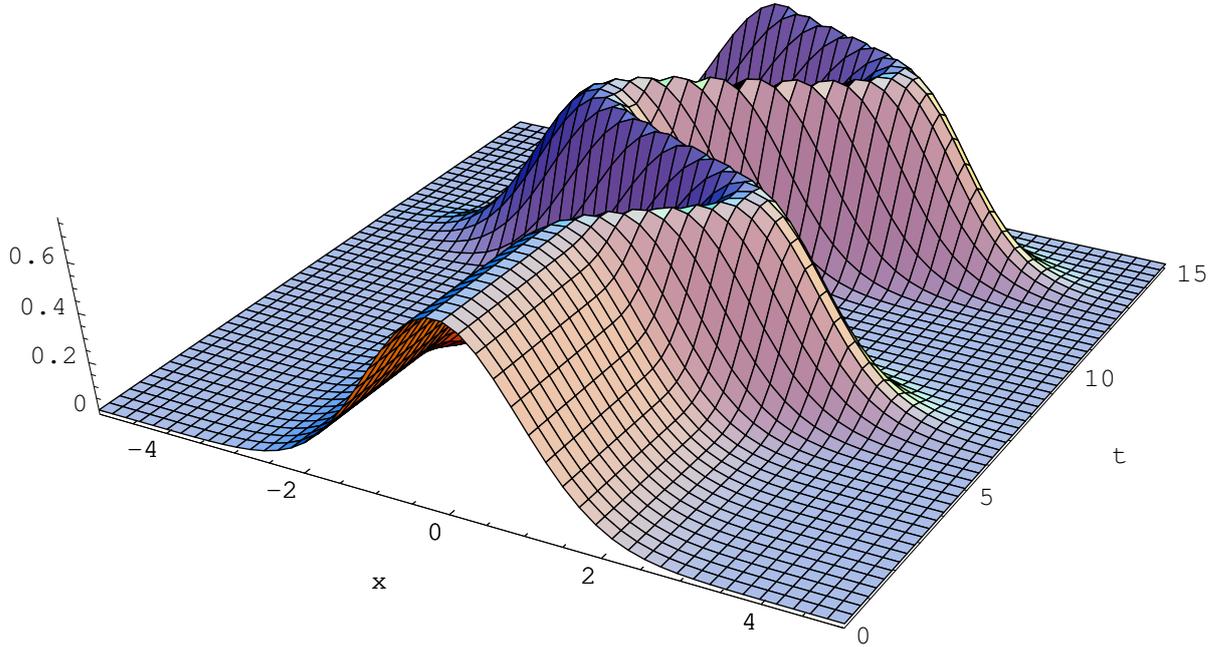


FIG. 4.3 – Evolution au cours du temps de  $|\psi^{(0)}(x)|^2$  dans le cas de l'impulsion sinusoïdale

En dérivant par rapport au temps, on obtient  $p_0(t)$

$$p_0(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq T - \frac{\alpha}{2} \\ \frac{-1}{2(\alpha^2 - 4\pi^2)} \left( 2\pi\alpha \sin\left(\frac{2\pi}{\alpha}(t - T)\right) + 4\pi^2 \sin\left(t - T + \frac{\alpha}{2}\right) \right) & \text{si } T - \frac{\alpha}{2} < t < T + \frac{\alpha}{2} \\ \frac{4\pi^2}{4\pi^2 - \alpha^2} \cos(t - T) \sin\frac{\alpha}{2} & \text{si } t \geq T + \frac{\alpha}{2} \end{cases}$$

Le calcul de l'intégrale du lagrangien est réalisé à l'annexe E. Le module au carré de la fonction d'onde est représenté à la figure 4.3 pour une impulsion dont les paramètres sont les mêmes qu'à la figure 4.2. On peut observer que tant que la force est nulle, la densité de probabilité n'évolue pas et qu'ensuite, elle se met à osciller autour de la trajectoire classique.

#### 4.2.6 A trois dimensions

A trois dimensions, en coordonnées cartésiennes, l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique forcé est, si l'on considère que la perturbation est dans la direction  $x$  :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{2}m\omega^2 (x^2 + y^2 + z^2) - xF(t) = H_x(x, t) + H_y(y) + H_z(z) \quad (4.38)$$

On voit que cet hamiltonien est séparable. L'équation de Schrodinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, y, z, t) = H\psi(x, y, z, t) \quad (4.39)$$

peut alors se résoudre par séparation des variables en posant

$$\psi(x, y, z, t) = \phi_x(x, t)\phi_y(y)\phi_z(z) \quad (4.40)$$

ce qui conduit à l'équation suivante

$$\frac{1}{\phi_x} \left( i\hbar \frac{\partial \phi_x}{\partial t} - H_x \phi_x \right) = \frac{1}{\phi_y} H_y \phi_y + \frac{1}{\phi_z} H_z \phi_z \quad (4.41)$$

où le membre de gauche n'est fonction que de  $x$  et  $t$ , le premier terme du membre de droite que de  $y$  et le second que de  $z$ . Chacun de ces trois termes est donc égal à une constante, on peut donc écrire par exemple

$$H_y \phi_{n_y}(y) = \left( n_y + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \phi_{n_y}(y) \quad (4.42)$$

$$H_z \phi_{n_z}(z) = \left( n_z + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \phi_{n_z}(z) \quad (4.43)$$

$$i\hbar \frac{\partial \phi_x}{\partial t} = H_x \phi_x + (n_y + n_z + 1) \hbar \omega \phi_x \quad (4.44)$$

Les équations (4.42) et (4.43) sont des équations d'oscillateurs harmoniques à une dimension dont les solutions sont données en (4.9) :

$$\phi_{n_y}(y) = \frac{m\omega}{\hbar} (2^{n_y} n_y! \sqrt{\pi})^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} y^2} H_{n_y} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} y \right) \quad (4.45)$$

$$\phi_{n_z}(z) = \frac{m\omega}{\hbar} (2^{n_z} n_z! \sqrt{\pi})^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} z^2} H_{n_z} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} z \right) \quad (4.46)$$

Quant à l'équation (4.44), il s'agit de celle de l'oscillateur harmonique forcé à une dimension (4.12) si ce n'est qu'une constante additive s'est ajouté dans l'hamiltonien (4.11). Les fonctions d'ondes sont donc les mêmes qu'en (4.27)

$$\phi^{(n_x)}(x, t) = \varphi_{n_x}(x - x_0(t)) e^{\frac{i}{\hbar} p_0(t)x} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t [\delta(\tau) + E_n] d\tau} \quad (4.47)$$

où  $x_0(t)$ ,  $p_0(t)$  et  $\delta(t)$  sont définis en (4.20), (4.19) et (4.22) tandis que  $E_n$  est donné par

$$E_n = \left( n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) \hbar \omega \quad (4.48)$$

Si l'état initial est l'état propre de l'oscillateur non forcé dont les nombres quantiques sont  $n_x n_y n_z$ , la fonction d'onde est donnée par

$$\psi^{(n_x n_y n_z)}(x, y, z, t) = \varphi_{n_x}(x - x_0(t)) \varphi_{n_y}(y) \varphi_{n_z}(z) e^{\frac{i}{\hbar} p_0(t)x} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t [\delta(\tau) + E_n] d\tau} \quad (4.49)$$

# Chapitre 5

## Résultats

Les différents algorithmes présentés dans les chapitres 2 et 3 seront testés sur les quelques cas pouvant être résolus analytiquement présentés au chapitre 4. D'ores et déjà, on doit avoir à l'esprit qu'il faudra regarder d'une part le comportement temporel et les aspects liés à l'approximation de l'opérateur d'évolution, et d'autre part le comportement spatial, donc les différents types de discrétisation.

### 5.1 Calcul de l'erreur

Lorsqu'on dispose d'une solution analytique exacte, on peut lui comparer la solution numérique en calculant une erreur. Cette erreur doit être la plus indépendante possible du nombre de points spatiaux  $N$  et du type de discrétisation spatiale utilisée (différences finies ou réseaux de Lagrange).

Soit  $\psi^{exact}(x, t)$  la fonction d'onde exacte et  $\psi^{calc}(x, t)$  la fonction d'onde calculée, on définit l'erreur au temps  $t$  par

$$\text{erreur}(t) = \sqrt{\int_a^b |\psi^{exact}(x, t) - \psi^{calc}(x, t)|^2 dx} \quad (5.1)$$

Pour les différences finies, celle-ci se calcule de la manière suivante

$$\text{erreur}(t) \approx \sqrt{\frac{b-a}{N} \sum_{i=1}^N |\psi^{exact}(x_i, t) - \psi^{calc}(x_i, t)|^2} \quad (5.2)$$

Sur réseau de Lagrange, l'intégrale (5.1) peut être évaluée en utilisant la quadrature de Gauss (3.62)

$$\text{erreur}(t) \approx \sqrt{h \sum_{i=1}^N \lambda_i |\psi^{exact}(hx_i, t) - \psi^{calc}(hx_i, t)|^2} \quad (5.3)$$

Dans le cas du réseau sinc, les expressions (5.2) et (5.3) reviennent au même. En effet, si l'on superpose les deux réseaux, le facteur d'échelle du réseau sinc vaut bien  $\frac{b-a}{N}$  tandis que tous ses poids  $\lambda_i$  sont égaux à 1.

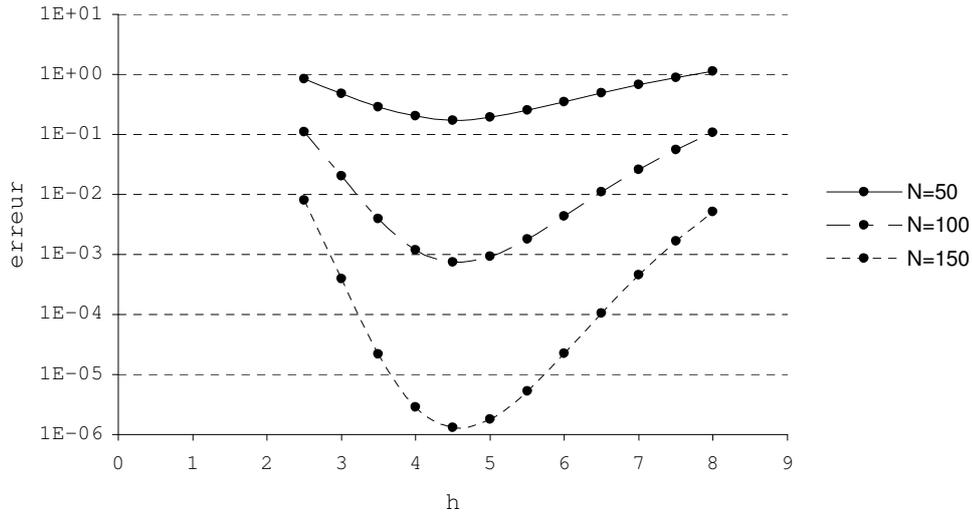


FIG. 5.1 – Optimisation du pas  $h$  sur le réseau de Hermite. Erreur en  $t_{max} = 20$  en fonction de  $h$  pour l'évolution d'un paquet d'onde gaussien ( $\alpha = 2$ ,  $k_0 = 1$ ).

## 5.2 Etalement d'un paquet d'onde gaussien

Le premier cas traité est celui du paquet d'onde gaussien libre décrit analytiquement au paragraphe 4.1. L'hamiltonien de ce problème n'est composé que du terme d'énergie cinétique et est donc indépendant du temps. De ce fait, on constate que le calcul est indépendant du pas de temps  $\Delta t$  et de l'approximation choisie pour l'opérateur d'évolution. En effet, l'opérateur d'évolution est donné par (1.16) et ses différentes approximations sont en fait exactes si les exponentielles de matrices sont calculées par la méthode exacte de décomposition matricielle. En vertu de (1.5), le fait de passer de  $t_0$  à  $t_{max}$  en  $n$  étapes ou en une seule étape revient au même. Cela étant dit, ce problème conserve tout de même un intérêt particulier, il permet de comparer les différentes méthodes de discrétisation spatiale en faisant fi des considérations liées à l'approximation de l'opérateur d'évolution.

Pour les calculs numériques, on se place en variables réduites ( $\hbar = m = 1$ ). En outre les différents paramètres intervenant dans le problème sont fixés comme sur la figure 4.1, soit  $\alpha = 2$  et  $k_0 = 1$ . L'évolution est réalisée entre  $t_0 = 0$  et  $t_{max} = 20$  et l'erreur est calculée en  $t_{max}$ . La solution exacte est alors donnée, d'après (4.3), par

$$\psi^{exact}(x, t) = e^{i(x - \frac{1}{2}t)} \sqrt{\frac{\pi}{4 + i\frac{t}{2}}} \exp\left(-\frac{(x - t)^2}{16 + 2it}\right) \quad (5.4)$$

On applique donc les différentes méthodes de discrétisation spatiale en faisant varier le nombre de points spatiaux  $N$ . Pour chacune d'entre elles, différents paramètres doivent être ajustés. En ce qui concerne les différences finies, les bornes  $a$  et  $b$  de l'intervalle dans lequel on travaille doivent être fixées. En observant au préalable, sur la solution analytique et dans une moindre mesure sur la figure 4.1, les domaines sur lesquels la fonction d'onde est non négligeable en  $t_0$  et  $t_{max}$  on choisit l'intervalle  $[-35, 75]$ . Pour les réseaux de Lagrange, on a vu qu'il existe un facteur d'échelle  $h$  optimal pour un

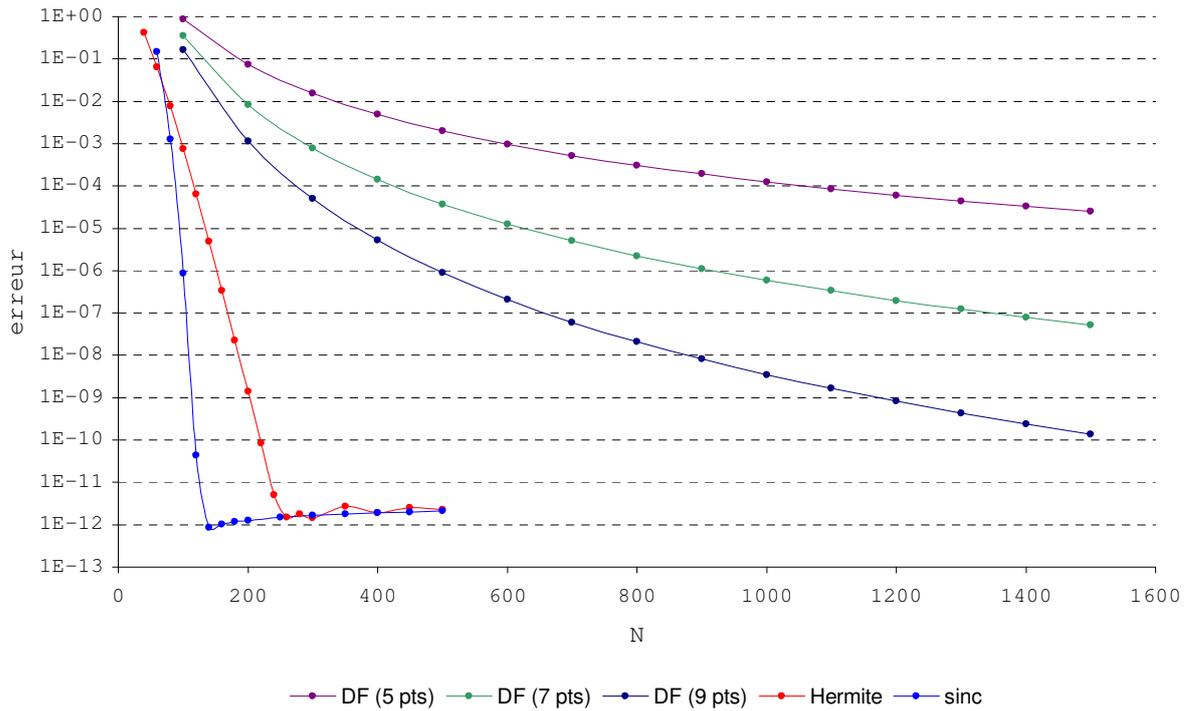


FIG. 5.2 – Erreur calculée en  $t_{max} = 20$  en fonction du nombre de points spatiaux  $N$  pour différents types de discrétisation spatiale lors de l'évolution d'un paquet d'onde gaussien libre ( $\alpha = 2$ ,  $k_0 = 1$ ).

problème donné. Pour le trouver, on porte en graphique l'erreur en  $t_{max}$  en fonction de  $h$  pour différentes valeurs de  $N$  (voir figure 5.1) et on observe un minimum pour  $h \approx 4.5$  pour le réseau de Hermite quelle que soit la valeur de  $N$ . Quant au réseau sinc, il est intéressant de le superposer sur les points des différences finies.

On peut observer sur la figure 5.2 l'erreur en fonction du nombre de points  $N$  pour les différentes techniques de discrétisation spatiale. Les courbes des réseaux de Lagrange (Hermite et sinc) donnent de meilleurs résultats que les courbes des différences finies (DF). Pour une erreur donnée, on gagne en nombre de points  $N$  plus ou moins un facteur 10 entre par exemple les différences finies à 9 points et le réseau sinc. D'autre part, ces courbes permettent d'expliquer certains phénomènes propres à chaque type de discrétisation. Les trois courbes des différences finies montrent clairement l'influence du nombre de points (5, 7 ou 9) que l'on choisit. On voit aussi que, bien que relativement proches, le réseau sinc donne de meilleurs résultats que le réseau de Hermite. Ceci n'est pas surprenant car on sait que les points  $x_i$  du réseau de Hermite sont concentrés près de l'origine et se font plus rares lorsqu'on s'en éloigne. Or dans ce problème, le paquet d'onde gaussien se déplace au cours du temps et est donc représenté par de moins en moins de points pendant son évolution sur le réseau de Hermite. Le réseau sinc est, quant à lui, un réseau à pas constant pour lequel ce problème ne se pose pas.

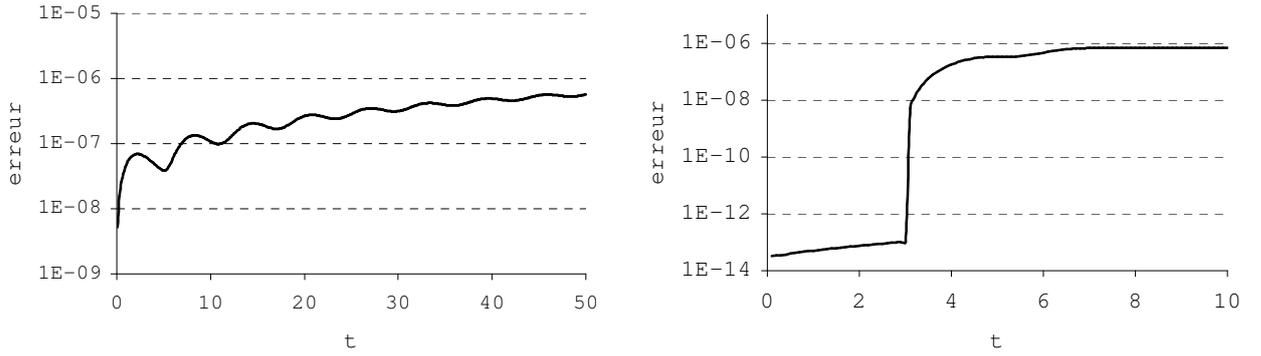


FIG. 5.3 – Evolution de l’erreur en fonction du temps. A gauche pour l’échelon unité, à droite pour l’impulsion sinusoïdale. Le calcul est fait sur réseau de Hermite avec  $N = 100$  et  $\Delta t = 0.1$ .

## 5.3 L’oscillateur harmonique forcé

L’hamiltonien de l’oscillateur harmonique forcé dépend explicitement du temps. Ce test permettra donc de vérifier les ordres des différentes approximations de l’opérateur d’évolution ainsi que de comparer le comportement des techniques de discrétisation spatiale pendant l’évolution.

### 5.3.1 Conditions de calcul

Pour réaliser les différents tests, plusieurs paramètres doivent être ajustés, arbitrairement ou non. Tout d’abord on choisit que l’état initial du problème (en  $t_0 = 0$ ) est l’état fondamental de l’oscillateur libre. Ensuite on doit définir le domaine spatial sur lequel on va travailler pour les différences finies et les facteurs d’échelle pour les réseaux de Lagrange. Au vu des valeurs théoriques prises par la fonction d’onde, on choisit l’intervalle de travail  $[-8, 8]$  de manière à ce que la fonction d’onde soit négligeable en dehors de celui-ci pour tout  $t$ . Quant au facteur d’échelle, il est fixé à 0.7 pour le réseau de Hermite (cette valeur minimise l’erreur sur l’énergie initiale et ce pour toutes les valeurs de  $N$ ) et il est choisi de manière à superposer le réseau sinc sur les points des différences finies c’est à dire égal à  $\frac{b-a}{N}$ .

Lorsqu’on a traité l’oscillateur harmonique forcé analytiquement, on a particulièrement le problème pour deux formes de la force  $F(t)$  : un échelon unité et une impulsion sinusoïdale. Ces deux types de force sont assez différents puisque l’échelon unité présente une discontinuité en  $t = 0$  tandis que l’impulsion sinusoïdale est continue et dérivable. Pour cette dernière on fixe les paramètres, pour la résolution numérique, comme sur la figure 4.2, c’est-à-dire  $T = 5$  et  $\alpha = 4$ .

On peut se demander comment choisir le temps  $t_{max}$  auquel on calculera l’erreur. On doit ici distinguer deux cas qui sont représentés à la figure 5.3. Pour l’impulsion sinusoïdale, la force apparaît et disparaît, et l’erreur ne croît que lorsque la force est non nulle. On peut donc choisir  $t_{max} = 8$  (car on observe que l’erreur n’évolue plus au-delà).

A l'inverse, pour l'échelon unité, la force est appliquée indéfiniment, on voit que l'erreur ne cesse de croître. Ainsi  $t_{max}$  peut être choisi arbitrairement, on prendra par exemple  $t_{max} = 20$ .

Un des points fondamentaux dans les approximations de l'opérateur d'évolution est la décomposition de l'hamiltonien en un terme indépendant du temps et un terme qui en dépend. Pour ce cas-ci, la décomposition de l'hamiltonien (4.11) est assez naturellement donnée, en unités réduites ( $\hbar = m = 1$ ), par

$$H_0(x) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} x^2 \quad \text{et} \quad V(x, t) = -xF(t) \quad (5.5)$$

Dans l'approximation de l'opérateur d'évolution du quatrième ordre, on a fait apparaître dans un terme (2.30) le gradient de  $V(x, t)$ . Avec la décomposition proposée en (5.5), le gradient de  $V(x, t)$  vaut  $-F(t)$  et ne dépend plus de  $x$ . On pourrait penser que ceci risque de biaiser les calculs en leur faisant perdre une certaine généralité. C'est pourquoi on réalisera aussi des calculs (dans ce cas on le dira explicitement) avec la décomposition de l'hamiltonien suivante :

$$H_0(x) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad \text{et} \quad V(x, t) = \frac{1}{2} x^2 - xF(t) \quad (5.6)$$

Lorsqu'on a calculé les éléments de matrice de l'opérateur d'énergie cinétique pour le réseau de Hermite, on l'a fait d'une part de manière approchée (3.47) et d'autre part exactement (3.49). On montre à l'annexe C.3 que les résultats sont sensiblement les mêmes que l'on utilise l'une ou l'autre forme de ces éléments de matrice. Etant donné que les éléments de matrice de l'opérateur d'énergie potentielle sont de toutes façons calculés avec l'approximation de la quadrature de Gauss, on traitera l'énergie cinétique de la même manière et on optera pour leur forme approchée .

On a présenté au paragraphe 3.5 deux méthodes pour calculer l'exponentielle d'une matrice. Sauf mention contraire, tous les calculs qui suivent seront réalisés avec la méthode exacte de décomposition matricielle.

### 5.3.2 Comparaison des différentes techniques de discrétisation spatiale

Tous ces paramètres étant fixés, on peut résoudre le problème numériquement et calculer l'erreur commise en fonction de  $N$  et de  $\Delta t$ , et ce pour les deux types de forces (échelon unité et impulsion sinusoïdale), pour les deux approximations de l'opérateur d'évolution (deuxième et quatrième ordre) et pour les différentes méthodes de discrétisation spatiale.

En comparant d'une part les figures 5.4 et 5.5 et d'autre part les figures 5.6 et 5.7, on constate que les comportements des différentes courbes sont sensiblement les mêmes que l'on travaille avec, comme force, un échelon unité ou une impulsion sinusoïdale. Ceci est assez intéressant puisque physiquement les deux forces sont bien différentes : l'échelon unité présente une discontinuité et est appliqué indéfiniment tandis

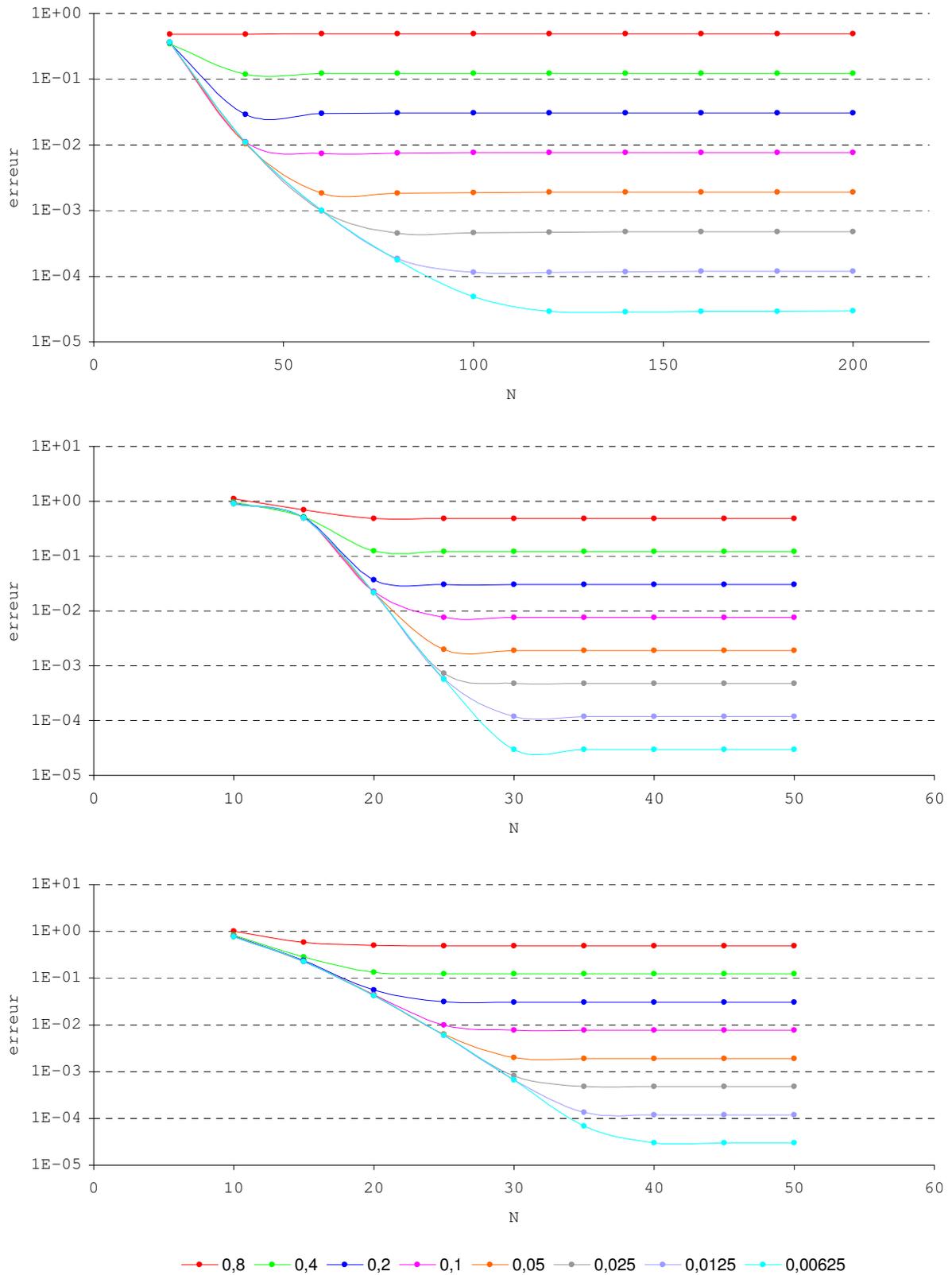


FIG. 5.4 – Erreur en fonction de  $N$  pour différentes valeurs de  $\Delta t$  avec l'approximation du second ordre pour l'échelon unité. De haut en bas : différences finies à 7 points, réseau sinc, réseau de Hermite.

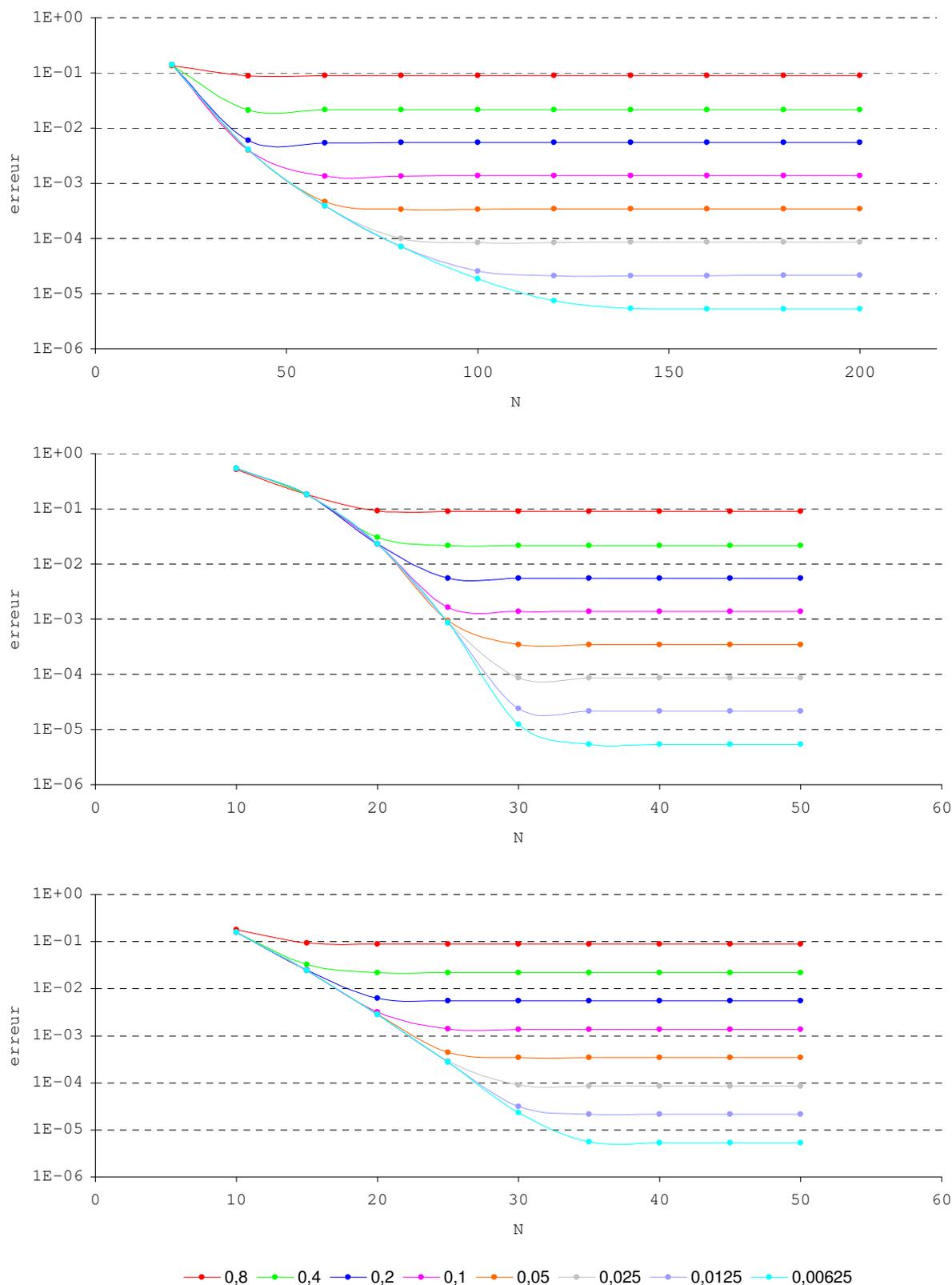


FIG. 5.5 – Erreur en fonction de  $N$  pour différentes valeurs de  $\Delta t$  avec l'approximation du second ordre pour l'impulsion sinusoidale. De haut en bas : différences finies à 7 points, réseau sinc, réseau de Hermite.

que l'impulsion sinusoïdale est continue et est appliquée pendant une période de temps finie. Toutes les conclusions qui seront tirées ultérieurement sont donc valables pour les deux formes de la force  $F(t)$ .

Regardons d'abord l'erreur en fonction de  $N$  pour différentes valeurs de  $\Delta t$  en utilisant l'approximation du second ordre (2.14) par différences finies à 7 points (figures 5.4 et 5.5 en haut), sur réseau sinc (figures 5.4 et 5.5 au milieu) et sur réseau de Hermite (figures 5.4 et 5.5 en bas). On constate que le pas de temps  $\Delta t$  fixe un seuil minimum pour l'erreur, le même quelle que soit la technique de discrétisation spatiale. Le nombre de points  $N$  nécessaires pour atteindre ce seuil est quant à lui fixé par le type de discrétisation utilisé. Par exemple, dans le cas de l'impulsion sinusoïdale (figure 5.5) si l'on veut avoir une erreur de l'ordre de  $10^{-4}$ , on voit que pour les trois méthodes de discrétisation spatiale, on doit utiliser le même pas de temps  $\Delta t$  de 0.025 (courbes grises). Par contre 30 points spatiaux suffisent sur les réseaux de Hermite et sinc, tandis qu'il en faut 80 pour les différences finies à 7 points.

On observe le même type de résultat lorsqu'on utilise l'approximation du quatrième ordre (2.32) si ce n'est que pour un même pas de temps  $\Delta t$  le seuil minimum pour l'erreur est plus bas qu'avec l'approximation du second ordre. Autrement dit, pour atteindre la même erreur, on peut utiliser un pas de temps plus grand en utilisant l'approximation du quatrième ordre. A titre d'exemple, les figures 5.6 (échelon unité) et 5.7 (impulsion sinusoïdale) donnent l'erreur en fonction de  $N$  pour différentes valeurs de  $\Delta t$  en utilisant l'approximation du quatrième ordre par les différences finies à 9 points (en haut), sur réseau sinc (au milieu) et sur réseau de Hermite (en bas). Dans ce cas-ci, pour atteindre une erreur de l'ordre de  $10^{-4}$  toujours dans le cas de l'impulsion sinusoïdale, on peut se contenter d'un  $\Delta t$  de 0.4, à comparer avec le pas de 0.025 pour l'approximation du second ordre. On comparera plus rigoureusement les différentes approximations de l'opérateur d'évolution dans le paragraphe suivant. Les nombres de points  $N$  nécessaires pour atteindre cette erreur de  $10^{-4}$  restent sensiblement les mêmes qu'avec l'approximation du second ordre.

Si l'on fixe une valeur de  $\Delta t$ , on peut résumer sur une seule figure les comportements de l'erreur en fonction de  $N$  pour toutes les méthodes de discrétisation spatiale. Ceci est fait à la figure 5.8 pour l'impulsion sinusoïdale avec l'approximation du quatrième ordre et un pas de temps  $\Delta t$  de 0.05. Sur cette figure on observe bien la supériorité relative des réseaux de Hermite et sinc par rapport aux différences finies. A nouveau, en ce qui concerne les différences finies, on voit l'influence du nombre de points (5, 7 ou 9) utilisés. Les réseaux de Hermite et sinc donnent quant à eux des résultats semblables.

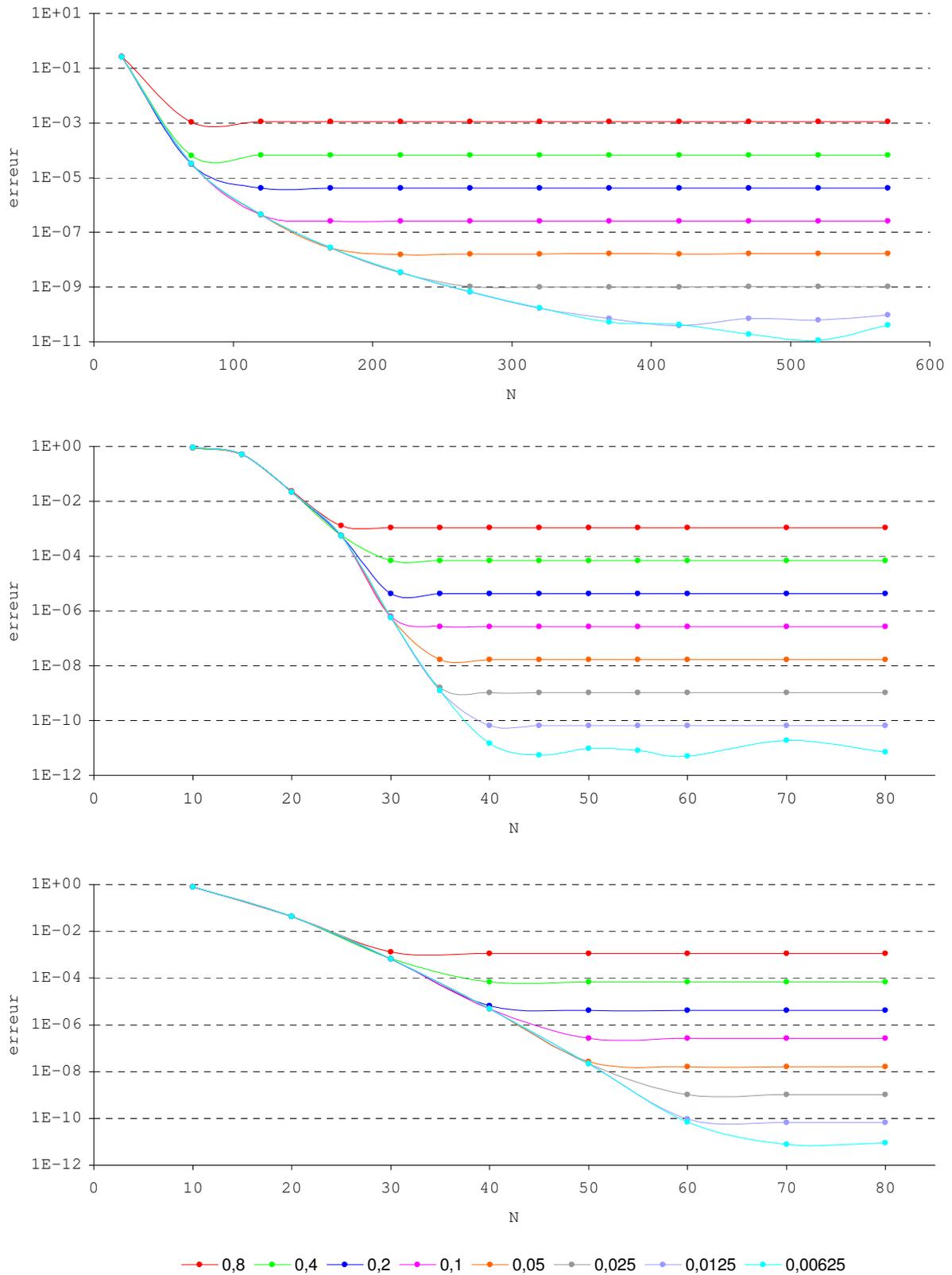


FIG. 5.6 – Erreur en fonction de  $N$  pour différentes valeurs de  $\Delta t$  avec l'approximation du quatrième ordre pour l'échelon unité. De haut en bas : différences finies à 9 points, réseau sinc, réseau de Hermite.

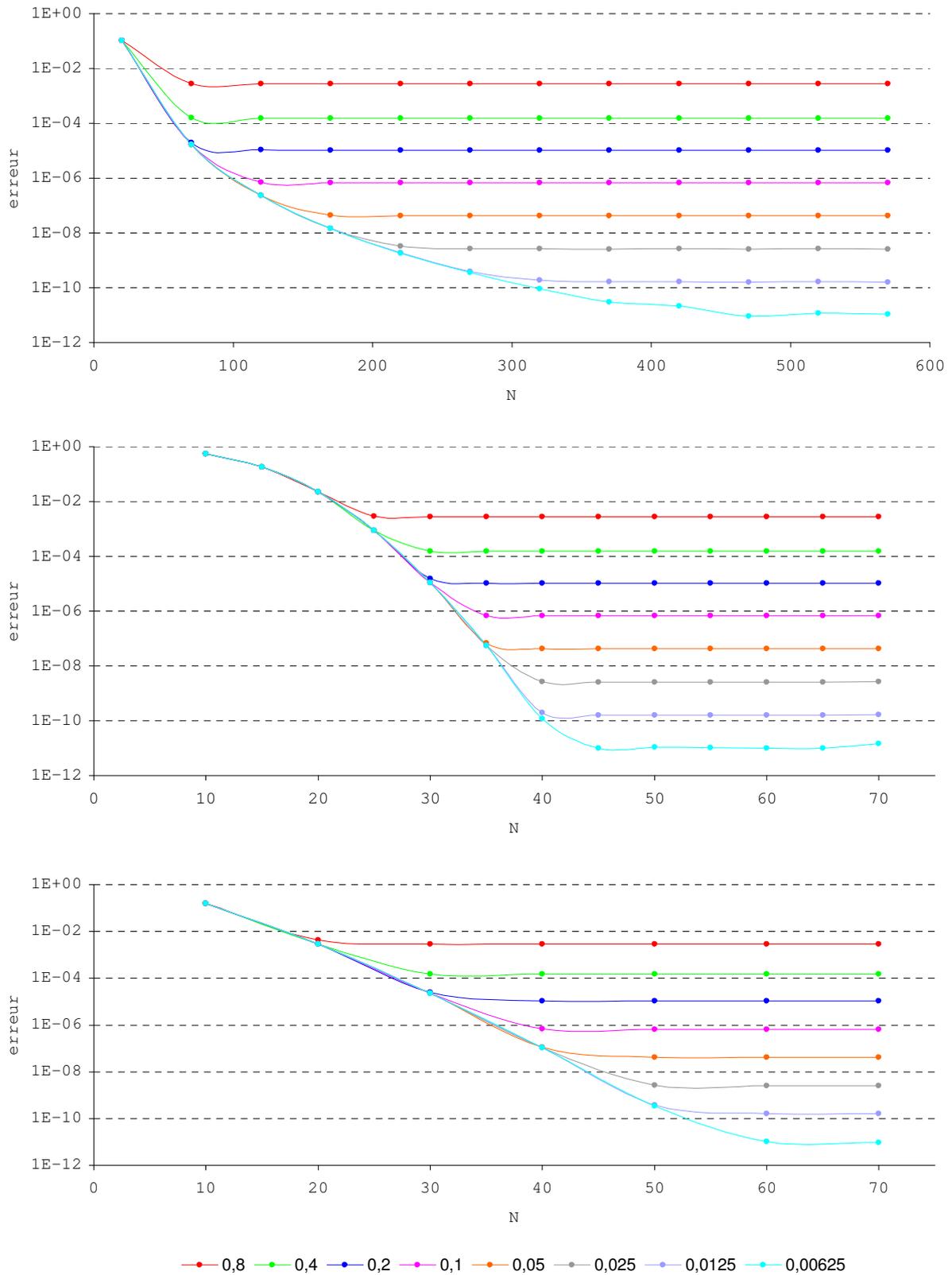


FIG. 5.7 – Erreur en fonction de  $N$  pour différentes valeurs de  $\Delta t$  avec l'approximation du quatrième ordre pour l'impulsion sinusoïdale. De haut en bas : différences finies à 9 points, réseau sinc, réseau de Hermite.

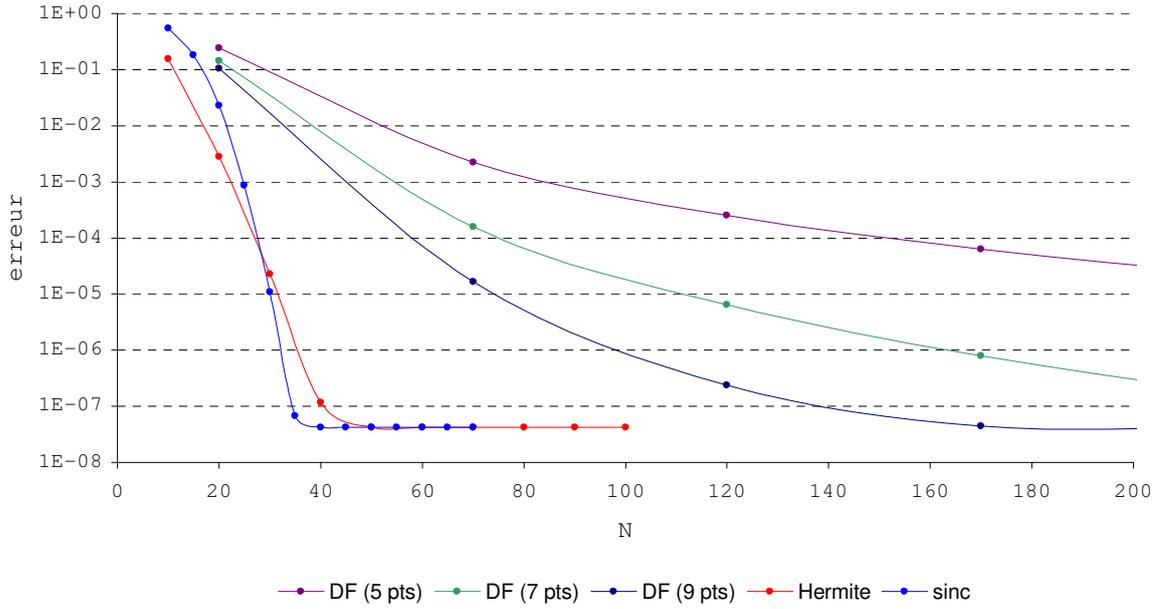


FIG. 5.8 – Erreur en fonction du nombre de points spatiaux  $N$  pour différents types de discrétisation spatiale. Le calcul est effectué pour l’impulsion sinusoïdale en utilisant l’approximation du quatrième ordre et un pas de temps  $\Delta t$  de 0.05.

### 5.3.3 Vérification et comparaison des ordres des approximations de l’opérateur d’évolution

Il est possible de vérifier les ordres de grandeur théoriques de l’erreur pour les différentes approximations de l’opérateur d’évolution. Ceci sera fait avec comme force  $F(t)$  l’impulsion sinusoïdale. On a vu dans le paragraphe précédent que, pour chaque type de discrétisation spatiale, à partir d’un certain nombre de points  $N$  on atteint un seuil minimum pour l’erreur. Si l’on observe attentivement les figures 5.4, 5.5, 5.6 et 5.7 on voit que pour un pas de temps  $\Delta t$  donné, ce seuil est le même quelle que soit la discrétisation spatiale. Etant donné que, pour les calculs suivants, on a besoin uniquement de la valeur du seuil pour chaque  $\Delta t$ , on peut choisir le type de discrétisation spatiale, pour autant que l’on prenne assez de points  $N$ . On optera pour le réseau sinc avec  $N = 70$  car comme le montre les figures 5.5 et 5.7 (au milieu), avec cette valeur de  $N$  le seuil est déjà largement atteint pour toutes les valeurs de  $\Delta t$ .

Il est important de remarquer que les développements théoriques du chapitre 2 donnent des erreurs proportionnelles à  $\Delta t^3$  ou  $\Delta t^5$  pour une seule application de l’opérateur de l’évolution à la fonction d’onde. Or ici on fait évoluer la fonction d’onde sur un intervalle de temps fixe. Donc lorsqu’on diminue  $\Delta t$  d’un facteur 2, on double également le nombre d’itérations, ou le nombre de fois qu’on applique l’opérateur d’évolution. On va donc s’intéresser maintenant à une certaine *erreur moyenne par itération*, qu’on appelle  $\eta$ , et qui sera calculée en divisant l’erreur (5.1) par le nombre d’itérations :

$$\eta = \frac{\Delta t}{t_{max} - t_0} \text{erreur}(t_{max}) \quad (5.7)$$

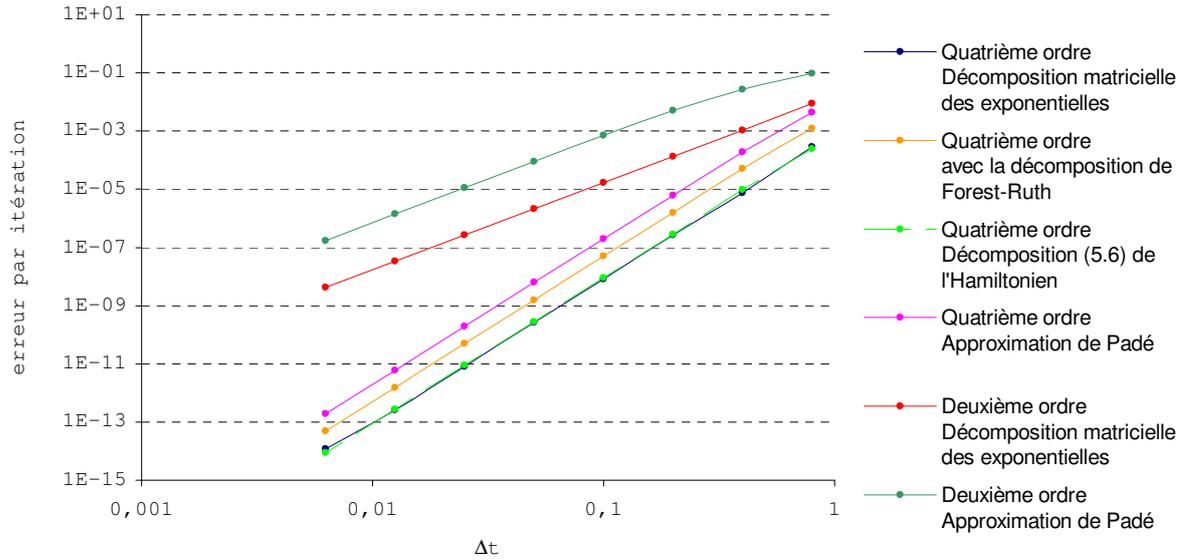


FIG. 5.9 – Erreur par itération en fonction du pas de temps pour différentes approximations de l’opérateur d’évolution.

En portant cette *erreur moyenne par itération* en fonction de  $\Delta t$  sur un graphique bilogarithmique, on devrait obtenir une droite dont la pente serait l’ordre de grandeur de l’erreur. La figure 5.9 représente ceci pour les approximations du deuxième et du quatrième ordre pour lesquelles les exponentielles des matrices sont calculées d’une part sans approximation avec la décomposition matricielle (3.71) et d’autre part avec l’approximation Padé correspondante, (3.74) pour le deuxième ordre et (3.75) pour le quatrième. On a en outre tracé sur la même figure l’approximation du quatrième ordre avec la décomposition de Forest-Ruth (2.31) et l’approximation du quatrième ordre pour laquelle on utilise la décomposition (5.6) de l’hamiltonien.

Les pentes des quatre droites représentant le quatrième ordre et des deux droites du second ordre sont respectivement égales à 4.949 et 3.001, ce qui correspond bien aux prévisions théoriques. On peut voir que le calcul des exponentielles de matrice par les approximation de Padé reste consistant avec les autres approximations effectuées sur l’opérateur d’évolution. Néanmoins en calculant les exponentielles de la sorte, l’erreur est tout de même augmentée d’environ un facteur 100 par rapport à la décomposition matricielle. Il est intéressant de remarquer que la courbe représentant la décomposition (5.6) de l’hamiltonien est quasi superposée avec la courbe pour laquelle on utilise la décomposition naturelle (5.5). Ceci prouve que l’algorithme est bien du quatrième ordre dans le cas plus général où le gradient du potentiel  $V(x, t)$  dépend à la fois de  $x$  et de  $t$ . Enfin, bien que celle-ci fasse intervenir dans les exponentielles des coefficients qui n’ont pas tous le même signe, la décomposition de Forest-Ruth ne semble pas affecter l’ordre de grandeur de l’erreur mais la valeur même de l’erreur est 10 fois supérieure à l’erreur dans le meilleur des cas.

## 5.4 Discussion des résultats

Tous les résultats nous ont permis d'observer que si la fonction d'onde est correctement décrite sur le réseau de points spatial, c'est-à-dire avec suffisamment de points pour une technique de discrétisation donnée, alors les aspects temporels deviennent indépendants du choix de cette méthode de discrétisation. Ceci nous permet de tirer des conclusions indépendantes pour les problèmes temporels et spatiaux.

Concernant la partie temporelle, c'est-à-dire l'approximation de l'opérateur d'évolution, on a montré numériquement que l'approximation du quatrième ordre donnait bien une erreur proportionnelle à  $\Delta t^5$  et qu'elle permettait donc bien de gagner en nombre d'itérations pour une précision donnée par rapport à l'approximation du second ordre. Cependant, la comparaison des deux approximations nécessite de regarder un peu plus en profondeur ce que chacune d'entre elles implique pour l'algorithme de manière générale. Par exemple, si on souhaite une erreur de environ  $10^{-4}$  (dans le cas de l'oscillateur harmonique forcé par une impulsion sinusoïdale), en utilisant l'approximation du deuxième ordre on doit prendre un pas de temps de 0.025 tandis qu'un  $\Delta t$  de 0.4 suffit pour l'approximation du quatrième ordre. Ce qui donne a priori un gain en temps de calcul d'un facteur 16. Cependant, en regardant les formes des deux approximations (2.14) et (2.32), on voit que l'approximation du quatrième ordre nécessite deux fois plus d'opérations que celle du second ordre. En effet, on peut regrouper deux exponentielles de matrices diagonales qui se suivent et on peut également regrouper la dernière exponentielle d'une itération avec la première de l'itération suivante. Ceci étant dit, le gain en temps de calcul est encore de 8. Si de plus on utilise la méthode des différences finies et l'approximation de Padé pour le calcul des exponentielles, on perd encore un facteur 2. Ceci s'explique par le fait que dans ce cas, on a affaire à des matrices bandes pour lesquelles le nombre d'opérations nécessaires à l'inversion présente dans l'approximation de Padé, est proportionnel à la taille de la bande. Or en passant du second au quatrième ordre, on fait apparaître le carré de la matrice dans l'approximation de Padé et le carré d'une matrice bande est une matrice dont la bande est deux fois plus grande que celle de la matrice initiale. On double donc encore le nombre d'opérations à ce niveau-là de l'algorithme. Le gain final serait alors d'un facteur 4, ce qui n'est tout de même pas négligeable.

Comme on l'a signalé ci-dessus, il faut que la fonction d'onde soit bien décrite sur le domaine spatial. Autrement dit, dès qu'on fixe le type d'approximation de l'opérateur d'évolution (ainsi que son pas de temps) et la technique de discrétisation spatiale, il existe un nombre de points spatiaux minimum à partir duquel la fonction d'onde est bien représentée. On a pu observer sur tous les résultats du chapitre précédent que le nombre de points nécessaire est sensiblement inférieur pour les réseaux de Lagrange (y compris le réseau sinc) que pour les différences finies. Il faut cependant garder à l'esprit que dans le cas des réseaux de Lagrange, la matrice représentant l'énergie cinétique est pleine, alors qu'elle a une structure bande avec les différences finies.

# Conclusion

Il n'est en général pas possible de résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Dès lors, il est indispensable de faire appel à des méthodes numériques. L'équation qu'on est amené à résoudre dépend à la fois de la variable temporelle  $t$  et des variables spatiales (en fait à une dimension, de la variable spatiale  $x$ ). On a traité le problème temporel et le problème spatial de deux manières différentes et on a constaté dans les résultats numériques qu'on peut donner des conclusions propres à chaque problème.

Pour l'aspect temporel, on a construit des approximations unitaires de l'opérateur d'évolution avec l'exigence que celles-ci soient factorisées et que les termes indépendants du temps de l'hamiltonien soient séparés de ceux qui en dépendent. Principalement, on a voulu montrer dans ce travail qu'il est possible de construire une approximation de l'opérateur d'évolution du quatrième ordre. On a démontré théoriquement que ceci était réalisable. On a ensuite vérifié numériquement, sur un cas pouvant être résolu exactement, que cette approximation était effectivement du quatrième ordre. Outre ces résultats encourageants, le formalisme utilisé pour construire les approximations du deuxième et quatrième ordre laisse à penser qu'il est possible, en procédant de la même manière, de construire des approximations d'ordres supérieurs.

Concernant l'aspect spatial, on a comparé deux familles de techniques de discrétisation : les différences finies et les réseaux de Lagrange. On a montré que le nombre de points nécessaires sur réseaux de Lagrange est toujours inférieur au nombre de points d'un calcul par différences finies.

Les calculs numériques ont pu être vérifiés et comparés grâce aux solutions analytiques de deux problèmes simples : l'étalement d'un paquet d'onde et l'oscillateur harmonique forcé. On a vu qu'il est possible, sous certaines conditions, de généraliser à trois dimensions le test de l'oscillateur harmonique forcé. Ceci permettrait de réaliser des simulations avec plus de sens physique, par exemple l'étude d'un atome d'hydrogène soumis à un champ électrique extérieur variable.

Le gain lié à l'approximation de l'opérateur d'évolution du quatrième ordre combiné aux réseaux de Lagrange permettent d'envisager la résolution numérique de problèmes dépendant du temps, réalistes, à l'aide d'algorithmes plus efficaces en terme de nombre d'opérations ou de temps de calcul.

# Annexes

## A Propriétés sur les exponentielles d'opérateurs

### A.1 Dérivée de l'exponentielle d'un opérateur

Soit un opérateur  $H$  qui est fonction de  $\lambda$ , on a

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} e^{-\beta H} = - \int_0^\beta e^{-(\beta-u)H} \frac{\partial H}{\partial \lambda} e^{-uH} du \quad (\text{A-1})$$

#### Démonstration

Une manière de démontrer (A-1) est de prouver que les deux membres de cette expression vérifient l'équation différentielle

$$\frac{\partial F(\beta)}{\partial \beta} + HF(\beta) = -\frac{\partial H}{\partial \lambda} e^{-\beta H}$$

avec la condition initiale  $F(0) = 0$ .

Pour le membre de gauche, on a

$$-\frac{\partial}{\partial \lambda} (He^{-\beta H}) + H \frac{\partial}{\partial \lambda} e^{-\beta H} = -\frac{\partial H}{\partial \lambda} e^{-\beta H}$$

et pour le membre de droite

$$-\frac{\partial H}{\partial \lambda} e^{-\beta H} + \int_0^\beta He^{-(\beta-u)H} \frac{\partial H}{\partial \lambda} e^{-uH} du - H \int_0^\beta e^{-(\beta-u)H} \frac{\partial H}{\partial \lambda} e^{-uH} du = -\frac{\partial H}{\partial \lambda} e^{-\beta H}$$

Les conditions initiales sont trivialement satisfaites.

#### Une autre forme

En posant  $Z(\lambda) = -H(\lambda)$ ,  $\beta = 1$  et  $u = x - 1$ , l'expression (A-1) devient

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} e^Z = \int_0^1 dx e^{xz} \frac{\partial Z}{\partial \lambda} e^{-xz} e^Z \quad (\text{A-2})$$

## A.2 La formule de Baker-Campbell-Hausdorff (BCH)

Si  $A$  et  $B$  sont deux opérateurs quelconques, on a de manière générale

$$e^A e^B \neq e^{A+B}$$

La formule BCH permet d'exprimer  $e^A e^B$  comme l'exponentielle d'une somme d'opérateurs.

### Lemme

Soit l'opérateur  $F(\lambda)$  défini par  $F(\lambda) = e^{\lambda A} B e^{-\lambda A}$ . En dérivant  $F$  par rapport à  $\lambda$ , on trouve immédiatement que

$$\frac{dF}{d\lambda} = A e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} - e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} A = [A, F(\lambda)]$$

puisque  $A$  commute avec  $e^{-\lambda A}$ . On peut développer  $F(\lambda)$  en série de puissance de  $\lambda$  :

$$F(\lambda) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^k}{k!} F_k \quad \text{avec} \quad F_k = \left. \frac{d^k F}{d\lambda^k} \right|_{\lambda=0} \quad \text{et} \quad F_0 = B$$

On peut exprimer les  $F_k$  par récurrence de la manière suivante :

$$\begin{aligned} F_1 &= \left. \frac{dF}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} = [A, F(\lambda)]|_{\lambda=0} = [A, F(0)] = [A, B] \\ F_2 &= \left. \frac{d^2 F}{d\lambda^2} \right|_{\lambda=0} = \frac{d}{d\lambda} [A, F(\lambda)] \Big|_{\lambda=0} = \left[ A, \left. \frac{dF}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} \right] = [A, [A, B]] \\ &\vdots \\ F_k &= \underbrace{[A, [A, \dots [A, B]]]}_{k \text{ fois}} = \{A^k, B\} \end{aligned}$$

Où  $\{A^k, B\}$  est défini comme suit :

$$\{A^0, B\} = B \quad \text{et} \quad \{A^{n+1}, B\} = [A, \{A^n, B\}]$$

Finalement, on obtient l'identité suivante :

$$e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^k}{k!} \{A^k, B\} \quad (\text{A-3})$$

### Démonstration

On recherche donc une expression de la forme

$$e^{Z(\lambda)} = e^{\lambda A} e^{\lambda B} \quad (\text{A-4})$$

dans laquelle  $Z(\lambda)$  peut être développé en une série de puissance de  $\lambda$

$$Z = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n Z_n \quad \text{donc} \quad \frac{\partial Z}{\partial \lambda} = \sum_{n=1}^{\infty} n \lambda^{n-1} Z_n$$

En dérivant par rapport à  $\lambda$  l'expression (A-4), en utilisant l'identité (A-2) et en multipliant à droite par  $e^{-Z} = e^{-\lambda B} e^{-\lambda A}$ , on obtient successivement

$$\begin{aligned}\frac{\partial e^Z}{\partial \lambda} &= \frac{\partial}{\partial \lambda} (e^{\lambda A} e^{\lambda B}) \\ \int_0^1 dx e^{xZ} \frac{\partial Z}{\partial \lambda} e^{-xZ} e^Z &= A e^{\lambda A} e^{\lambda B} + e^{\lambda A} B e^{\lambda B} \\ \int_0^1 dx e^{xZ} \frac{\partial Z}{\partial \lambda} e^{-xZ} e^Z e^{-Z} &= (A e^{\lambda A} e^{\lambda B} + e^{\lambda A} B e^{\lambda B}) e^{-\lambda B} e^{-\lambda A} \\ \int_0^1 dx e^{xZ} \frac{\partial Z}{\partial \lambda} e^{-xZ} &= A + e^{\lambda A} B e^{-\lambda A}\end{aligned}$$

L'identité (A-3) permet d'écrire le membre de droite

$$A + e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} = A + \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\lambda^j}{j!} \{A^j, B\}$$

et le membre de gauche

$$\begin{aligned}\int_0^1 dx e^{xZ} \frac{\partial Z}{\partial \lambda} e^{-xZ} &= \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^1 dx \frac{x^k}{k!} \left\{ Z^k, \frac{\partial Z}{\partial \lambda} \right\} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left\{ Z^k, \frac{\partial Z}{\partial \lambda} \right\}}{(k+1)!} \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)!} \left\{ \left( \sum_{m=1}^{\infty} \lambda^m Z_m \right)^k, \sum_{n=1}^{\infty} n \lambda^{n-1} Z_n \right\}\end{aligned}$$

On obtient alors

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)!} \left\{ \left( \sum_{m=1}^{\infty} \lambda^m Z_m \right)^k, \sum_{n=1}^{\infty} n \lambda^{n-1} Z_n \right\} = A + \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\lambda^j}{j!} \{A^j, B\} \quad (\text{A-5})$$

A partir de cette égalité, on peut rechercher les expressions des  $Z_n$  en identifiant à gauche et à droite les coefficients des différentes puissances de  $\lambda$ . Par exemple, en réécrivant les trois premiers termes de la série dans le membre de gauche, on a

$$\begin{aligned}\sum_{n=1}^{\infty} n \lambda^{n-1} Z_n + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^{m+n-1} n [Z_m, Z_n] + \frac{1}{6} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^{m+p+n-1} n [Z_m, [Z_p, Z_n]] + \dots \\ = A + \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\lambda^j}{j!} \{A^j, B\}\end{aligned}$$

L'identification des coefficients des termes en  $\lambda^0$  donne

$$Z_1 = A + B$$

Pour  $\lambda^1$ ,

$$Z_2 = \frac{1}{2} [A, B]$$

Et pour  $\lambda^2$ ,

$$Z_3 = \frac{1}{12} [A, [A, B]] + \frac{1}{12} [[A, B], B]$$

En posant  $\lambda = 1$  et en introduisant ces derniers resultats dans (A-4), on obtient la formule BCH au troisième ordre

$$e^A e^B = e^{A+B+\frac{1}{2}[A,B]+\frac{1}{12}[A,[A,B]]+\frac{1}{12}[[A,B],B]+\dots} \quad (\text{A-6})$$

### Corollaires

Pour faciliter certains calculs, il est intéressant de calculer les développements de  $e^A e^B e^A$  et de  $e^A e^B e^{-A}$ .

En appliquant (A-6) aux deux exponentielles de gauche, par exemple, on a

$$e^A e^B e^A = e^X e^A = e^{X+A+\frac{1}{2}[X,A]+\frac{1}{12}[X,[X,A]]+\frac{1}{12}[[X,A],A]+\dots} \quad (\text{A-7})$$

$$e^A e^B e^{-A} = e^X e^{-A} = e^{X-A-\frac{1}{2}[X,A]-\frac{1}{12}[X,[X,A]]+\frac{1}{12}[[X,A],A]+\dots} \quad (\text{A-8})$$

avec  $X$  qui est égal à

$$X = A + B + \frac{1}{2} [A, B] + \frac{1}{12} [A, [A, B]] + \frac{1}{12} [[A, B], B] + \dots \quad (\text{A-9})$$

En réinsérant (A-9) dans (A-7) et dans (A-8) et en ne conservant au maximum que les doubles commutateurs, on obtient

$$e^A e^B e^A = e^{2A+B+\frac{1}{6}[[A,B],A]+\frac{1}{6}[[A,B],B]+\dots} \quad (\text{A-10})$$

$$e^A e^B e^{-A} = e^{B+[A,B]+\frac{1}{2}[A,[A,B]]+\dots} \quad (\text{A-11})$$

## B Les polynômes de Hermite

D'après [7], l'équation différentielle de Hermite est définie par

$$\frac{d^2y}{dx^2} - 2x \frac{dy}{dx} + 2ny = 0 \quad (\text{B-1})$$

où  $n$  est un nombre réel. Si  $n$  est un nombre entier positif, les solutions de l'équation différentielle de Hermite sont des polynômes appelés **polynômes de Hermite**  $H_n(x)$ .

Les premiers polynômes de Hermite sont

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1 \\ H_1(x) &= 2x \\ H_2(x) &= 4x^2 - 2 \\ H_3(x) &= 8x^3 - 12x \\ H_4(x) &= 16x^4 - 48x^2 + 12 \\ H_5(x) &= 32x^5 - 160x^3 + 120x \\ &\dots \end{aligned}$$

Les polynômes de Hermite peuvent être exprimés par la somme

$$H_n(x) = \sum_{k=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} (-1)^k \frac{n!}{k!(n-2k)!} (2x)^{n-2k} \quad (\text{B-2})$$

et par la formule de Rodrigues

$$H_n(x) = e^{x^2} \left( -\frac{d}{dx} \right)^n e^{-x^2} \quad (\text{B-3})$$

Leur fonction génératrice est donnée par

$$e^{2tx-t^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(x)t^n}{n!} \quad (\text{B-4})$$

Ils vérifient les relations d'orthogonalité

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) dx = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{nm} \quad (\text{B-5})$$

et les relations de récurrence

$$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x) \quad (\text{B-6})$$

$$\frac{dH_n}{dx} = 2nH_{n-1}(x) \quad (\text{B-7})$$

$$\frac{d}{dx} \left( e^{-x^2} H_n(x) \right) = e^{-x^2} H_{n+1}(x) \quad (\text{B-8})$$

## C Eléments de matrice du réseau de Hermite

Les éléments de matrice de l'opérateur d'énergie cinétique  $T$ , sur réseau de Hermite, peuvent être calculés de manière approchée en utilisant la quadrature de Gauss ou exactement en effectuant explicitement les intégrales.

### C.1 Eléments de matrice $\tilde{T}_{ij}$ approchés

D'après (3.11), les éléments de matrice  $\tilde{T}_{ij}$  calculés en faisant l'approximation de la quadrature de Gauss sont donnés par

$$\tilde{T}_{ij} = -\lambda_i^{1/2} f_j''(x_i) \quad (\text{C-1})$$

où seul le calcul explicite de  $f_j''(x_i)$  doit être effectué. Pour ce faire, on remarque que le polynôme de Hermite  $H_N(x)$  satisfait à l'équation différentielle (B-1)

$$H_N''(x) - 2xH_N'(x) + 2NH_N(x) = 0 \quad (\text{C-2})$$

et que par conséquent la fonction

$$g_N(x) = e^{-\frac{x^2}{2}} H_N(x) \quad (\text{C-3})$$

satisfait à l'équation

$$g_N''(x) + (2N + 1 - x^2)g_N(x) = 0 \quad (\text{C-4})$$

Les fonctions  $f_j(x)$  étant proportionnelles au rapport entre  $g_N(x)$  et  $(x - x_j)$

$$f_j(x) \propto \frac{g_N(x)}{x - x_j} \quad (\text{C-5})$$

elles vérifient donc l'équation différentielle

$$(x - x_j)f_j''(x) + 2f_j'(x) + (2N + 1 - x^2)(x - x_j)f_j(x) = 0 \quad (\text{C-6})$$

On obtient donc

$$f_j''(x_i) = (x_i^2 - 2N - 1)f_j(x_i) - 2\frac{f_j'(x_i)}{x_i - x_j} \quad (\text{C-7})$$

En dérivant (3.43) par rapport à  $x$ , on obtient

$$f_j'(x) = (-1)^{j+N} (2^{N+1}N!\sqrt{\pi})^{-1/2} e^{-\frac{x^2}{2}} \left( \frac{H_N'(x)}{x - x_j} - x\frac{H_N(x)}{x - x_j} - \frac{H_N(x)}{(x - x_j)^2} \right) \quad (\text{C-8})$$

Pour  $i \neq j$ , l'expression (C-7) peut être réduite en utilisant le fait que  $f_j(x_i) = 0$  et que  $H_N(x_i) = 0$

$$f_j''(x_i) = -2 (-1)^{j+N} (2^{N+1}N!\sqrt{\pi})^{-1/2} e^{-\frac{x_i^2}{2}} \frac{H_N'(x_i)}{(x_i - x_j)^2} \quad (\text{C-9})$$

Or d'après (3.39) et (3.38)

$$(2^{N+1}N!\sqrt{\pi})^{-1/2} e^{-\frac{x_i^2}{2}} = \frac{\lambda_i^{-1/2}}{|H_N'(x_i)|} \quad (\text{C-10})$$

Et donc en tenant compte de (3.42) on trouve pour  $f_j''(x_i)$

$$f_j''(x_i) = -2 (-1)^{i+j} \frac{\lambda_i^{-1/2}}{(x_i - x_j)^2} \quad (\text{C-11})$$

et pour  $\tilde{T}_{ij}$

$$\tilde{T}_{ij} = (-1)^{i+j} \frac{2}{(x_i - x_j)^2} \quad (i \neq j) \quad (\text{C-12})$$

Pour  $i = j$ , on a des indéterminations dans l'expression (C-8). Pour s'en sortir, on développe  $H_N(x)$  et  $H_N'(x)$  autour de  $x_j$  :

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow x_j} \frac{f_j'(x)}{x - x_j} &= (-1)^{j+N} (2^{N+1} N! \sqrt{\pi})^{-1/2} e^{-\frac{x^2}{2}} \left( \frac{H_N'(x_j) + (x - x_j)H_N''(x_j) + \frac{1}{2}(x - x_j)^2 H_N'''(x_j)}{(x - x_j)^2} \right. \\ &\quad \left. - x \frac{H_N(x_j) + (x - x_j)H_N'(x_j) + \frac{1}{2}(x - x_j)^2 H_N''(x_j)}{(x - x_j)^2} \right. \\ &\quad \left. - \frac{H_N(x_j) + (x - x_j)H_N'(x_j) + \frac{1}{2}(x - x_j)^2 H_N''(x_j) + \frac{1}{6}(x - x_j)^3 H_N'''(x_j)}{(x - x_j)^3} \right) \end{aligned}$$

En utilisant les propriétés suivantes obtenues à partir de (C-2) et (3.36)

$$\begin{aligned} H_N(x_j) &= 0 \\ H_N''(x_j) &= 2x_j H_N'(x_j) \\ H_N'''(x_j) &= (2 - 2N + 4x_j^2) H_N'(x_j) \end{aligned}$$

on obtient

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow x_j} \frac{f_j'(x)}{x - x_j} &= (-1)^{j+N} (2^{N+1} N! \sqrt{\pi})^{-1/2} e^{-\frac{x^2}{2}} \left( \frac{1}{3}(2 - 2N + 4x_j^2) - xx_j - 1 \right) H_N'(x_j) \\ &= \lambda_i^{-1/2} \frac{1}{3} (x_j^2 - 1 - 2N) \end{aligned}$$

En substituant ce dernier résultat dans (C-7) et en utilisant (3.9) on trouve pour  $f_j''(x_j)$

$$f_j''(x_j) = \frac{1}{3} \lambda_j^{-1/2} (x_j^2 - 2N - 1) \quad (\text{C-13})$$

et pour  $\tilde{T}_{jj}$

$$\tilde{T}_{jj} = \frac{1}{3} (2N + 1 - x_j^2) \quad (\text{C-14})$$

En résumé, en faisant l'approximation de Gauss, les éléments de matrice de l'opérateur d'énergie cinétique sont

$$\tilde{T}_{ij} = \begin{cases} (-1)^{i+j} \frac{2}{(x_i - x_j)^2} & i \neq j \\ \frac{1}{3} (2N + 1 - x_i^2) & i = j \end{cases} \quad (\text{C-15})$$

## C.2 Eléments de matrice $T_{ij}$ exacts

Les éléments de matrice exacts de l'opérateur d'énergie cinétique sont donnés par

$$T_{ij} = - \int_{-\infty}^{+\infty} f_i(x) f_j''(x) dx \quad (\text{C-16})$$

D'après (C-6) on a

$$f_j''(x) = (x^2 - 2N - 1)f_j(x) - 2\frac{f_j'(x)}{x - x_j} \quad (\text{C-17})$$

ce qui donne

$$T_{ij} = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_i(x) f_j'(x)}{x - x_j} dx + \int_{-\infty}^{+\infty} (2N + 1 - x^2) f_i(x) f_j(x) dx \quad (\text{C-18})$$

L'intégrand du premier terme est un polynôme de degré  $2N - 2$  multiplié par la fonction poids des polynômes de Hermite, l'intégrale effectuée en utilisant la quadrature de Gauss est donc exacte pour ce terme et vaut en utilisant les résultats du paragraphe précédent

$$2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_i(x) f_j'(x)}{x - x_j} dx = \begin{cases} \tilde{T}_{ij} & i \neq j \\ \tilde{T}_{ii} + (x_i^2 - 2N - 1) & i = j \end{cases} \quad (\text{C-19})$$

Quant à l'intégrand du second terme, il s'agit du produit d'un polynôme de degré  $2N$  et de la fonction poids, l'intégrale doit donc être calculée explicitement :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} (2N + 1 - x^2) f_i(x) f_j(x) dx &= (2N + 1) \int_{-\infty}^{+\infty} f_i(x) f_j(x) dx - \int_{-\infty}^{+\infty} f_i(x) x^2 f_j(x) dx \\ &= (2N + 1) \delta_{ij} - \int_{-\infty}^{+\infty} f_i(x) x^2 f_j(x) dx \end{aligned} \quad (\text{C-20})$$

Afin de calculer cette dernière intégrale, on utilise l'artifice de calcul

$$x^2 = (x - x_j)(x - x_i) + x(x_i + x_j) - x_i x_j$$

qui amène aux trois intégrales suivantes :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} f_i(x) (x - x_j)(x - x_i) f_j(x) dx &= (-1)^{i+j} (2^{N+1} N! \sqrt{\pi})^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} H_N(x) H_N(x) e^{-x^2} dx \\ &= \frac{1}{2} (-1)^{i+j} \end{aligned} \quad (\text{C-21})$$

d'après (3.43) et (B-5),

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_i(x) x_i x_j f_j(x) dx = x_i x_j \delta_{ij} \quad (\text{C-22})$$

en vertu de (3.8) et

$$(x_i + x_j) \int_{-\infty}^{+\infty} f_i(x) x f_j(x) dx \quad (\text{C-23})$$

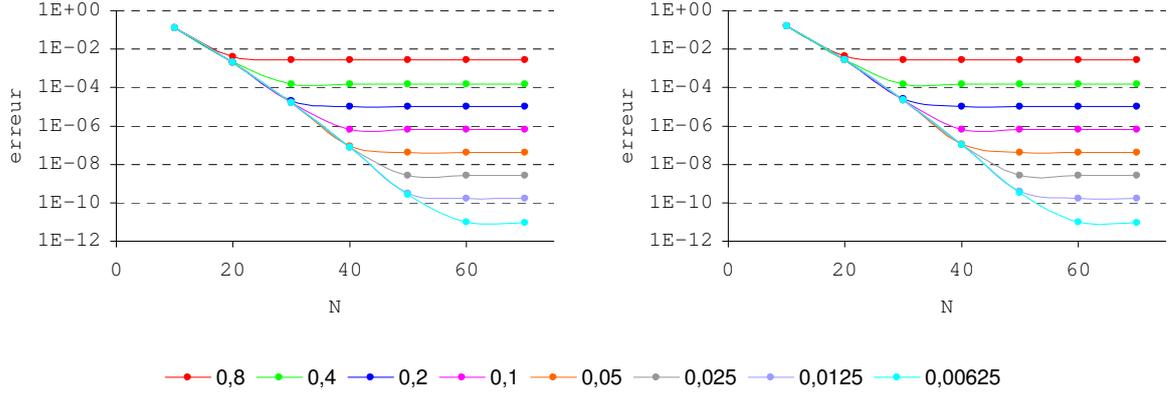


FIG. C.1 – Erreur totale en fonction du nombre de points spatiaux  $N$  pour différentes valeurs de  $\Delta t$ . A gauche avec les éléments de matrice exacts, à droite avec les éléments de matrice approchés.

où l'intégrand est le produit d'un polynôme de degrés  $2N - 1$  et de la fonction poids, on peut donc calculer cette intégrale exactement par la quadrature de Gauss :

$$(x_i + x_j) \int_{-\infty}^{+\infty} f_i(x) x f_j(x) dx = (x_i + x_j) \sum_{k=1}^N \lambda_k f_i(x_k) x_k f_j(x_k) = 2x_i^2 \delta_{ij} \quad (\text{C-24})$$

En combinant les résultats obtenus en (C-18), (C-19), (C-20), (C-21), (C-22) et (C-24), on obtient les éléments de matrice  $T_{ij}$  exacts :

$$T_{ij} = \begin{cases} (-1)^{i+j} \left( \frac{2}{(x_i - x_j)^2} - \frac{1}{2} \right) & i \neq j \\ \frac{1}{6}(4N - 1 - 2x_i^2) & i = j \end{cases} \quad (\text{C-25})$$

### C.3 Comparaison entre l'utilisation de $\tilde{T}_{ij}$ et $T_{ij}$

La figure C.1 montre l'erreur totale en fonction du nombre de points spatiaux  $N$  en utilisant d'une part les éléments de matrice approchés, et d'autre part les éléments de matrice exacts. Le calcul est fait pour l'oscillateur harmonique forcé par une impulsion sinusoïdale avec l'approximation de l'opérateur d'évolution du quatrième ordre. On observe que les résultats sont les mêmes dans les deux cas. L'approximation de Gauss est donc une bonne approximation pour le calcul des éléments de matrice sur le réseau de Hermite.

## D Calculs complémentaires pour le réseau sinc

Les fonctions de base du réseau sinc sont données par

$$f_i(x) = (-1)^i \frac{\sin \pi x}{\pi(x-i)} \quad (\text{D-1})$$

### D.1 Orthonormalité des fonctions de base

Les fonctions  $f_i(x)$  vérifient la relation orthonormalité

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_i^*(x) f_j(x) dx = \delta_{ij} \quad (\text{D-2})$$

#### Démonstration

Pour  $i \neq j$  on a

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} f_i^*(x) f_j(x) dx &= (-1)^{i+j} \frac{1}{\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \pi x}{(x-i)(x-j)} dx \\ &= (-1)^{i+j} \frac{1}{2\pi^2(i-j)} \left[ \ln \frac{i-x}{j-x} + \text{Ci}(2\pi(x-j)) - \text{Ci}(2\pi(x-i)) \right]_{-\infty}^{+\infty} = 0 \end{aligned}$$

où  $\text{Ci}(x)$  est la fonction *cosinus intégral* définie par

$$\text{Ci}(x) = \int_0^x \frac{\cos t - 1}{t} dt + \ln x + \gamma$$

où  $\gamma$  est la constante d'Euler.

Pour  $i = j$  on a

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_i^*(x) f_i(x) dx = \frac{1}{\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \pi x}{(x-i)^2} dx = \frac{1}{\pi} \left[ \frac{\cos 2\pi(x-i) - 1}{2\pi(x-i)} + \text{Si}(2\pi(x-i)) \right]_{-\infty}^{+\infty} = 1$$

où  $\text{Si}(x)$  est la fonction *sinus intégral* définie par

$$\text{Si}(x) = \int_0^x \frac{\sin t}{t} dt$$

qui a comme limites en  $+\infty$  et  $-\infty$

$$\text{Si}(+\infty) = \frac{\pi}{2} \quad \text{Si}(-\infty) = -\frac{\pi}{2}$$

### D.2 Elements de matrice $T_{ij}$

Les éléments de matrice  $T_{ij}$  sont donnés par

$$T_{ij} \approx -f_j''(x_i)$$

En dérivant (D-1) deux fois par rapport à  $x$  on obtient successivement

$$\begin{aligned} f'_j(x) &= (-1)^j \left( \frac{\cos \pi x}{x-j} - \frac{\sin \pi x}{\pi(x-j)^2} \right) \\ f''_j(x) &= (-1)^j \left( -\pi \frac{\sin \pi x}{x-j} - \frac{2 \cos \pi x}{(x-j)^2} + \frac{2 \sin \pi x}{\pi(x-j)^3} \right) \end{aligned}$$

Pour  $i \neq j$  on trouve en tenant compte que  $\sin \pi i = 0$  et  $\cos \pi i = (-1)^i$

$$f''_j(x_i) = -2 (-1)^{i-j} \frac{1}{(i-j)^2}$$

Pour  $i = j$ , on pose  $u = i - j$ , ce qui donne

$$\begin{aligned} f''_i(x_i) &= (-1)^i \lim_{u \rightarrow 0} \left( -\pi \frac{\sin(\pi u + \pi i)}{u} - \frac{2 \cos(\pi u + \pi i)}{u^2} + \frac{2 \sin(\pi u + \pi i)}{\pi u^3} \right) \\ &= \lim_{u \rightarrow 0} \left( -\pi^2 \frac{\sin \pi u}{\pi u} - \frac{2\pi u \cos \pi u - 2 \sin \pi u}{\pi u^3} \right) \end{aligned}$$

Pour lever les indéterminations, on développe  $\sin \pi u$  et  $\cos \pi u$  autour de 0

$$\begin{aligned} f''_i(x_i) &= -\pi^2 - \lim_{u \rightarrow 0} \frac{2\pi u \left(1 - \frac{(\pi u)^2}{2!} + \dots\right) - 2\left(\pi u - \frac{(\pi u)^3}{3!} + \dots\right)}{\pi u^3} \\ &= -\pi^2 + \frac{2\pi^2}{3} = -\frac{\pi^2}{3} \end{aligned}$$

Les éléments de matrice de l'opérateur d'énergie cinétique sont donc donnés par

$$T_{ij} \approx \begin{cases} (-1)^{i-j} \frac{2}{(i-j)^2} & i \neq j \\ \frac{\pi^2}{3} & i = j \end{cases} \quad (\text{D-3})$$

## E Intégrale du lagrangien $\delta(t)$ pour l'impulsion sinusoidale

Si l'on pose

$$K = \frac{1}{2(\alpha^2 - 4\pi^2)} \quad \beta = \frac{2\pi}{\alpha}(t - T) \quad \gamma = t - T + \frac{\alpha}{2} \quad (\text{E-1})$$

Les expressions de  $x_0(t)$  et  $p_0(t)$  deviennent

$$x_0(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq T - \frac{\alpha}{2} \\ K(\alpha^2 \cos \beta + 4\pi^2 \cos \gamma) + \frac{1}{2} & \text{si } T - \frac{\alpha}{2} < t < T + \frac{\alpha}{2} \\ -8K\pi^2 \sin(t - T) \sin \frac{\alpha}{2} & \text{si } t \geq T + \frac{\alpha}{2} \end{cases}$$

et

$$p_0(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq T - \frac{\alpha}{2} \\ -2K\pi(\alpha \sin \beta + 2\pi \sin \gamma) & \text{si } T - \frac{\alpha}{2} < t < T + \frac{\alpha}{2} \\ -8K\pi^2 \cos(t - T) \sin \frac{\alpha}{2} & \text{si } t \geq T + \frac{\alpha}{2} \end{cases}$$

Le lagrangien  $\delta(t) = \frac{1}{2}(p_0(t)^2 - x_0(t)^2)$  peut s'écrire pour  $t \leq T - \frac{\alpha}{2}$

$$\delta_1(t) = 0$$

pour  $T - \frac{\alpha}{2} < t < T + \frac{\alpha}{2}$

$$\delta_2(t) = \frac{1}{2}K^2(4\pi^2\alpha^2 \sin^2 \beta - 16\pi^4 \cos 2\gamma + 16\pi^3\alpha \sin \beta \sin \gamma - \alpha^4 \cos^2 \beta - 8\alpha^2\pi^2 \cos \beta \cos \gamma) - \frac{1}{2}K(\alpha^2 \cos \beta + 4\pi^2 \cos \gamma) - \frac{1}{8}$$

et pour  $t \geq T + \frac{\alpha}{2}$

$$\delta_3(t) = \frac{1}{2} \left( 8K\pi^2 \sin \frac{\alpha}{2} \right)^2 \cos(2(t - T))$$

En posant

$$I_2(t) = \int \delta_2(t) dt$$

$$I_3(t) = \int \delta_3(t) dt$$

l'intégrale du lagrangien peut s'écrire

$$\int_0^t \delta(\tau) d\tau = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq T - \frac{\alpha}{2} \\ I_2(t) - I_2(T - \frac{\alpha}{2}) & \text{si } T - \frac{\alpha}{2} < t < T + \frac{\alpha}{2} \\ I_2(T + \frac{\alpha}{2}) - I_2(T - \frac{\alpha}{2}) + I_3(t) - I_3(T + \frac{\alpha}{2}) & \text{si } t \geq T + \frac{\alpha}{2} \end{cases}$$

Le calcul des primitives  $I_2(t)$  et  $I_3(t)$  mène à

$$I_2(t) = \frac{1}{2}K^2 \left( 4\pi^2\alpha^2 t - \frac{\alpha^3(4\pi^2 + \alpha^2)}{8\pi}(\sin 2\beta + 2\beta) - 8\pi^4 \sin 2\gamma - 8\pi^2\alpha^2 \sin \gamma \cos \beta \right) - \frac{1}{2}K \left( \frac{\alpha^3}{2\pi} \sin \beta + 4\pi^2 \sin \gamma \right) - \frac{t}{8}$$

$$I_3(t) = \frac{1}{4} \left( 8K\pi^2 \sin \frac{\alpha}{2} \right)^2 \sin(2(t - T))$$

On peut alors écrire explicitement l'intégrale du lagrangien pour  $t \leq T - \frac{\alpha}{2}$

$$\int_0^t \delta(\tau) d\tau = 0 \quad (\text{E-2})$$

pour  $T - \frac{\alpha}{2} < t < T + \frac{\alpha}{2}$

$$\begin{aligned} \int_0^t \delta(\tau) d\tau &= -\frac{\gamma}{8} (K\alpha^2 + 1) - K \frac{\alpha^3}{4\pi} \sin \beta \left( 1 + \frac{K}{2} (4\pi^2 + \alpha^2) \cos \beta \right) \\ &\quad - 2K\pi^2 \sin \gamma (1 + 2K\alpha^2 \cos \beta + 4K\pi^2 \cos \gamma) \end{aligned} \quad (\text{E-3})$$

et pour  $t \geq T + \frac{\alpha}{2}$

$$\begin{aligned} \int_0^t \delta(\tau) d\tau &= -\frac{\alpha}{8} (K\alpha^2 + 1) + 2\pi^2 K \sin \alpha (2\alpha^2 K - 4\pi^2 K - 1) \\ &\quad + \left( 4K\pi^2 \sin \frac{\alpha}{2} \right)^2 \sin (2(t - T)) \end{aligned} \quad (\text{E-4})$$

# Bibliographie

- [1] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique*, Hermann, Paris, 1973
- [2] N. Yamanaka, Y. Kino, *Phys. Rev. A*, **64**, 042715 (2001)
- [3] V.S. Melezhik, D. Baye, *Phys. Rev. C*, **59**, 3232 (1999)
- [4] D. Dundas, *Phys. Rev. A*, **65**, 023408 (2002)
- [5] S.A. Chin, C.R. Chen, *J. Chem. Phys.*, **114**, 7338 (2001)
- [6] E. Kerner, *Can. J. Phys.*, **36**, 371 (1958)
- [7] M. Abramowitz, I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, New York, 1972
- [8] D. Baye, P.-H. Heenen, *J. Phys. A*, **19**, 2041 (1986)
- [9] M. Hesse, *Méthode des réseaux de Lagrange en mécanique quantique*, Université Libre de Bruxelles, 2001
- [10] M. Hesse, D. Baye, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, **32**, 5605 (1999)
- [11] D. Baye, *Mécanique quantique. Première partie : notions de base*, Presses Universitaires de Bruxelles, 2000
- [12] R.M. Wilcox, *J. Math. Phys.*, **8**, 962 (1967)
- [13] S.A. Chin, *Phys. Lett. A*, **226**, 344 (1997)
- [14] E. Forest, R.D. Ruth, *Physica D*, **43**, 105 (1990)
- [15] A. Nikiforov, V. Ouvarov, *Eléments de la théorie des fonctions spéciales*, Editions de Moscou, 1976
- [16] C. Schwartz, *J. Math. Phys.*, **26**, 411 (1985)
- [17] C. Moler, C. Van Loan, *SIAM Review*, **20**, 801 (1978)
- [18] D. Baye, *Eléments de physique quantique et statistique*, Presses Universitaires de Bruxelles, 1999
- [19] P. Janssens, *Cours de mécanique rationnelle*, Dunod Université, Paris, 1968
- [20] K. Husimi, *Prog. Theor. Phys.*, **9**, 381 (1953)