

Chapitre 1

Rappels sur les outils mathématiques et numériques

Dans ce chapitre, nous allons rappeler les concepts de base de la mécanique quantique, les méthodes numériques employées ainsi que le langage de programmation adopté pour illustrer les différents concepts qui seront abordés dans les chapitres suivants.

L'objectif de cet ouvrage n'est pas de réaliser une étude comparative des différentes méthodes numériques existantes pour résoudre l'équation de Schrödinger mais de fournir un outil pédagogique sous forme de programmes numériques simples d'utilisation qui permettent aux lecteurs de mieux appréhender ou visualiser les concepts de base de la mécanique quantique. Pour ce faire, nous avons choisi d'employer une méthode numérique qui a l'avantage de concilier outils mathématiques de la mécanique quantique et programmation numérique. Nous verrons dans la suite que la résolution numérique de l'équation de Schrödinger se ramène simplement à une recherche de valeurs propres du hamiltonien d'un système physique.

1.1 Rappel de mécanique quantique

1.1.1 Notion de fonction d'onde

En mécanique quantique, l'état d'une particule, telle que l'électron (nous ne tenons pas compte ici du spin de l'électron, ceci sera fait dans les chapitres 11 et 12), est caractérisé par une *fonction d'onde* notée $\Psi(\mathbf{r},t)$. Cette fonction d'onde se substitue au concept de trajectoire issu de la mécanique classique newtonienne. Elle est interprétée comme une *amplitude de probabilité de pré-*

sence. On définit la densité de probabilité $d\mathcal{P}$ de trouver la particule, à l'instant t , dans un élément de volume $dV = d^3r = dx dy dz$, situé au point \mathbf{r} , comme :

$$d\mathcal{P} = \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) d^3r = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r \quad \text{avec} \quad \iiint_V d\mathcal{P} = 1 \quad (1.1)$$

L'équation précédente implique que la fonction d'onde^a doit être de *carré sommable*, c'est-à-dire :

$$\iiint_V |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = 1 \quad (1.2)$$

L'ensemble des fonctions d'onde régulières et de carrés sommables, vérifiant l'intégrale précédente, appartient à l'espace vectoriel \mathcal{F} ^b muni d'un produit scalaire, d'opérations unitaires et d'une base orthonormée discrète.

1.1.2 Espace des états et notation de Dirac

Pour simplifier les équations et leurs manipulations, Paul Dirac a introduit en 1939 la notation dite *bra* et *ket*. Elle est basée sur le fait que tout état quantique d'une particule est caractérisé par un *vecteur d'état* appartenant à un espace abstrait \mathcal{E} , appelé *espace des états* d'une particule. On peut noter que \mathcal{E} est un sous espace de l'espace de Hilbert^c.

Un vecteur de l'espace des états d'une particule \mathcal{E} est appelé *ket* (vecteur colonne) et est noté :

$$|\psi\rangle \quad \text{tel que} \quad \psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{F} \Leftrightarrow |\psi\rangle \in \mathcal{E}$$

En introduisant l'*espace dual* \mathcal{E}^* , dans lequel un vecteur est appelé *bra* (vecteur ligne) et noté $\langle\psi|$, on peut définir les opérations suivantes :

- **Le produit scalaire** entre deux états correspond à la projection d'un vecteur de l'espace des états $|\psi\rangle$ sur un vecteur de l'espace dual $\langle\psi'|$ dans

a. La fonction d'onde est la projection de l'état quantique d'un système sur un espace euclidien muni du temps. En fait, c'est l'état quantique (de dimension potentiellement infinie) qui contient toute l'information.

b. L'espace \mathcal{F} des fonctions d'onde est constitué par des fonctions suffisamment régulières de l'ensemble \mathcal{L}^2 . En d'autres termes, \mathcal{F} est un sous-espace de \mathcal{L}^2 .

c. Espace vectoriel muni d'un produit scalaire euclidien ou hermitien qui permet de mesurer des longueurs et des angles. Il étend les méthodes de l'algèbre linéaire et de l'analyse des espaces euclidiens classiques (plan à deux dimensions et espace à trois dimensions) à des espaces de dimension quelconque, finie ou infinie.

l'espace euclidien. Ce produit scalaire, dit *braket* (crochet), s'écrit :

$$\langle \psi' | \psi \rangle = \iiint_V \psi'^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3r \quad (1.3)$$

où $\psi'^*(\mathbf{r})$ est le *complexe conjugué* de $\psi'(\mathbf{r})$, c'est-à-dire $\langle \psi' | \rightarrow | \psi' \rangle$. Notons que $\langle \psi' | \psi \rangle = \langle \psi | \psi' \rangle^*$, en remplaçant le ket par le bra associé.

- **Un opérateur linéaire** \hat{A} fait correspondre tout ket $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ à un autre ket $|\psi'\rangle$ tel que :

$$|\psi'\rangle = \hat{A} |\psi\rangle \quad (1.4)$$

Un exemple d'opérateur linéaire : le projecteur $\hat{P}_\psi = |\psi\rangle \langle \psi|$. Son action sur un ket quelconque $|\psi'\rangle$ donne $\hat{P}_\psi |\psi'\rangle = |\psi\rangle \langle \psi | \psi' \rangle$ où le produit scalaire du ket $|\psi'\rangle$ par $|\psi\rangle$, $\langle \psi | \psi' \rangle$, représente le coefficient de proportionnalité.

- **L'opérateur adjoint** \hat{A}^\dagger d'un opérateur linéaire \hat{A} est défini comme :

$$\langle \psi' | = \langle \psi | \hat{A}^\dagger \quad (1.5)$$

en remplaçant les kets par les bras associés et l'opérateur par son adjoint^d. Notons que dans une représentation matricielle de l'opérateur \hat{A} , conformément à l'équation (1.9), \hat{A}^\dagger est obtenu en prenant le *complexe conjugué de la transposée de la matrice* représentant \hat{A} : $A_{ii'}^\dagger = A_{i'i}^*$.

- **Le produit scalaire** $\langle \psi' | \hat{A} | \psi \rangle$ donne les *éléments de matrice* de \hat{A} entre $|\psi\rangle$ et $|\psi'\rangle$. On peut définir alors un opérateur adjoint tel que :

$$\langle \psi' | \hat{A} | \psi \rangle^* = \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \psi' \rangle \quad (1.6)$$

Signalons qu'il existe une autre notation pour désigner l'action de l'opérateur linéaire \hat{A} sur un ket quelconque $|\psi\rangle$: $|\hat{A}\psi\rangle = \hat{A} |\psi\rangle$ et donc $\langle \hat{A}\psi | = \langle \psi | \hat{A}^\dagger$.

- **Un opérateur est hermitien (auto-adjoint)** s'il coïncide avec son adjoint $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ tel que :

$$\langle \psi' | \hat{A} | \psi \rangle^* = \langle \psi | \hat{A} | \psi' \rangle \quad \text{ou} \quad \langle \hat{A}\psi' | \psi \rangle = \langle \psi' | \hat{A} \psi \rangle \quad (1.7)$$

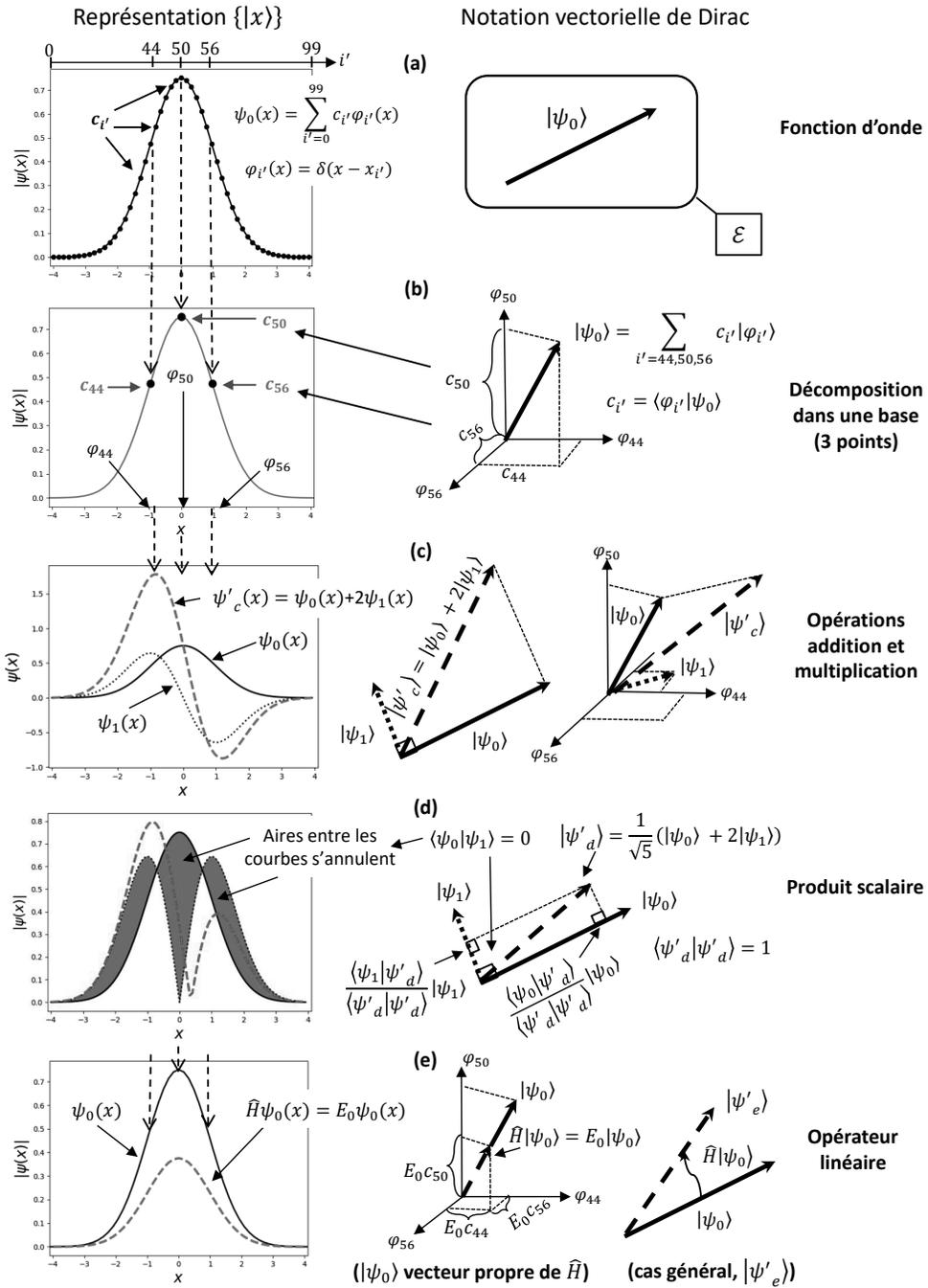


FIGURE 1.1 – Illustration du concept de fonction d'onde et notation de Dirac.

Dans une représentation matricielle de l'opérateur \hat{A} , conformément à l'équation (1.9), \hat{A} est hermitien si : $A_{ii'}^\dagger = A_{i'i}^* = A_{ii'}$. Ceci implique que la matrice représentant \hat{A} est symétrique ($A_{ii'} = A_{i'i}$) d'éléments réels (donc de valeurs propres réelles).

- **Dans une base discrète** orthogonale $\{|\varphi_{i'}\rangle\}$ (ou continue $\{|w_\alpha\rangle\}$), les kets $|\psi\rangle$ et $|\psi'\rangle$ se décomposent respectivement ainsi :

$$|\psi\rangle = \sum_{i'} c_{i'} |\varphi_{i'}\rangle \quad \text{et} \quad |\psi'\rangle = \sum_{i'} b_{i'} |\varphi_{i'}\rangle$$

Le produit scalaire dans cette base^e s'écrit donc :

$$\langle \psi' | \psi \rangle = (b_0^*, b_1^*, \dots, b_{i'}^*, \dots) \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ \vdots \\ c_{i'} \\ \vdots \end{pmatrix} = \sum_{i'} b_{i'}^* c_{i'} \quad (1.8)$$

Les éléments de matrice de l'opérateur linéaire \hat{A} dans cette base^f s'écrivent également :

$$\begin{aligned} \langle \psi' | \hat{A} | \psi \rangle &= (b_0^*, b_1^*, \dots, b_i^*, \dots) \begin{pmatrix} A_{00} & A_{01} & \cdots & A_{0i'} & \cdots \\ A_{10} & A_{11} & \cdots & A_{1i'} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ A_{i'0} & A_{i'1} & \cdots & A_{i'i'} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ \vdots \\ c_{i'} \\ \vdots \end{pmatrix} \\ &= \sum_{ii'} b_i^* A_{ii'} c_{i'} \end{aligned} \quad (1.9)$$

La figure 1.1, illustre les différentes notions introduites dans ce paragraphe. Pour ce faire, nous avons utilisé les résultats de l'oscillateur harmonique du chapitre 4, obtenus à l'aide de la méthode FGHR dans laquelle la fonction d'onde a été développée dans une base d'ondes planes (1.70).

1.1.3 Représentations $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ et $\{|\mathbf{p}\rangle\}$

La règle de quantification canonique permet d'associer dans l'espace cartésien à la position $\mathbf{r}(x, y, z)$ l'observable $\hat{\mathbf{r}}(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ et à l'impulsion $\mathbf{p}(p_x, p_y, p_z)$

d. Pour les constantes, nous les remplaçons par leurs complexes conjugués.

e. $\langle \psi' | \psi \rangle = \iiint_V \psi'^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3 r$ pour le cas d'une base continue.

f. Pour une base continue $\{|w_\alpha\rangle\}$, on obtient $\langle \psi' | \hat{A} | \psi \rangle = \iint d\alpha d\alpha' b^*(\alpha) A(\alpha, \alpha') c(\alpha')$.

l'observable $\hat{\mathbf{p}}(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z) = -i\hbar\nabla(-i\hbar\partial_x, -i\hbar\partial_y, -i\hbar\partial_z)$. L'action de l'opérateur position \hat{x} (respectivement \hat{y} et \hat{z}) sur le ket $|\mathbf{r}\rangle$ donne :

$$\hat{x}|\mathbf{r}\rangle = x|\mathbf{r}\rangle \quad (1.10)$$

De manière analogue, l'action de l'opérateur impulsion \hat{p}_x sur le ket $|\mathbf{p}\rangle$ (respectivement \hat{p}_y et \hat{p}_z) est :

$$\hat{p}_x|\mathbf{p}\rangle = p_x|\mathbf{p}\rangle \quad (1.11)$$

Ces deux bases satisfont aux relations d'orthonormalisation :

$$\begin{cases} \langle \mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ \langle \mathbf{p}|\mathbf{p}'\rangle &= \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \end{cases} \quad (1.12)$$

et de fermeture :

$$\begin{cases} \hat{P}_{\{\mathbf{r}\}} &= \int d^3r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| &= \mathbb{I} \\ \hat{P}_{\{\mathbf{p}\}} &= \int d^3p |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| &= \mathbb{I} \end{cases} \quad (1.13)$$

où \mathbb{I} désigne l'opérateur identité et delta δ est la distribution de Dirac.

Remarque 1 : le produit scalaire d'un ket quelconque $|\psi\rangle$ de \mathcal{E} par $|\mathbf{r}\rangle$ donne la fonction d'onde : $\langle \mathbf{r}|\psi\rangle = \psi(\mathbf{r}) \equiv \psi(x, y, z)$.

Remarque 2 : le produit scalaire d'un ket quelconque $|\psi\rangle$ de \mathcal{E} par $|\mathbf{p}\rangle$ donne la fonction d'onde : $\langle \mathbf{p}|\psi\rangle = \bar{\psi}(\mathbf{p}) \equiv \bar{\psi}(p_x, p_y, p_z)$.

Le passage de la représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ à la représentation $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ se fait à l'aide de l'expression :

$$\langle \mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.14)$$

ce qui permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}|\psi\rangle &= \left\langle \mathbf{r} \left| \overbrace{\int \int \int d^3p |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}|}^{\text{relation de fermeture}} \right| \psi \right\rangle \\ &= \int \int \int d^3p \langle \mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}|\psi\rangle \\ \psi(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \int \int d^3p e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \bar{\psi}(\mathbf{p}) \end{aligned} \quad (1.15)$$

et

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{p} | \psi \rangle &= \left\langle \mathbf{p} \left[\overbrace{\iiint d^3r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|}^{\text{relation de fermeture}} \psi \right] \right\rangle \\
 &= \iiint d^3r \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \\
 \bar{\psi}(\mathbf{p}) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \iiint d^3r e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \psi(\mathbf{r})
 \end{aligned} \tag{1.16}$$

avec $\bar{\psi}(\mathbf{p})$ appelée *transformée de Fourier* de $\psi(\mathbf{r})$.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, l'opérateur $\hat{\mathbf{p}}$ coïncide avec l'opérateur différentiel $\frac{\hbar}{i} \nabla$ appliqué aux fonctions d'onde. Ainsi les éléments de matrice, par exemple de x et p_x entre deux kets, sont respectivement :

$$\begin{aligned}
 \langle \psi' | \hat{x} | \psi \rangle &= \langle \psi' | (\iiint d^3r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|) \hat{x} | \psi \rangle \\
 &= \iiint d^3r \langle \psi' | \mathbf{r} \rangle x \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \\
 &= \iiint d^3r \psi'^*(\mathbf{r}) x \psi(\mathbf{r})
 \end{aligned} \tag{1.17}$$

et

$$\begin{aligned}
 \langle \psi' | \hat{p}_x | \psi \rangle &= \langle \psi' | (\iiint d^3r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| \hat{p}_x) | \psi \rangle \\
 &= \iiint d^3r \langle \psi' | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \hat{p}_x | \psi \rangle \\
 &= \frac{\hbar}{i} \iiint d^3r \psi'^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi(\mathbf{r})}{\partial x}
 \end{aligned} \tag{1.18}$$

dans lesquels sont utilisés $\langle \mathbf{r} | \hat{x} = x \langle \mathbf{r} |$ et $\langle \mathbf{r} | \hat{p}_x | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$.

Remarque 3 : pour rappel, $\hat{x}^\dagger = \hat{x}$ et $\hat{p}_x^\dagger = \hat{p}_x$ sont des opérateurs hermitiens^g.

De façon analogue aux équations précédentes, il est commode de calculer les commutateurs entre opérateurs \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} , \hat{p}_x , \hat{p}_y et \hat{p}_z . Ceci permet de trouver les relations suivantes :

$$\left. \begin{aligned}
 [\hat{r}_i, \hat{r}_j] &= 0 \\
 [\hat{p}_i, \hat{p}_j] &= 0 \\
 [\hat{r}_i, \hat{p}_j] &= i\hbar \delta_{ij}
 \end{aligned} \right\} \quad i, j = \{x, y, z\} \tag{1.19}$$

g. L'opérateur ∂_x n'est pas hermitien en raison du changement de signe introduit par l'intégration par partie lors du calcul de $\langle \psi' | \hat{p}_x | \psi \rangle$ qui donne $\langle \psi | \hat{p}_x | \psi' \rangle^*$; conformément à (1.7) pour un opérateur hermitien. C'est donc $-i\partial_x$ qui est hermitien, ce qui explique la présence de $-i$ dans $-i\hbar\partial_x$.

Par ailleurs, lors d'une mesure, il est important de prendre en compte la dispersion des valeurs de la grandeur physique étudiée. On définit alors l'*écart quadratique moyen* (*écart-type*) d'une observable, par exemple \hat{x} , comme :

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \quad (1.20)$$

avec

$$\langle x \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \text{et} \quad \langle x^2 \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{x}^2 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.21)$$

Si l'on applique la définition précédente aux observables $\hat{\mathbf{r}}$ et $\hat{\mathbf{p}}$, nous pouvons démontrer en utilisant leurs relations de commutation que quel que soit l'état $|\psi\rangle$, nous aurons :

$$\Delta r_i \Delta p_j \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{ij} \quad i, j = \{x, y, z\} \quad (1.22)$$

L'expression précédente est connue sous le nom de *la relation d'incertitude de Heisenberg*^h. Elle est illustrée sur la figure 1.2 pour le cas de l'oscillateur harmonique (état fondamental) que l'on verra au chapitre 4. Cette relation traduit le fait que lors d'une mesure, on ne peut connaître simultanément la position et la quantité de mouvement d'une même particule avec une précision infinie.

1.1.4 Postulats de la mécanique quantique

Dans le paragraphe 1.1.1, nous avons rappelé que l'état quantique d'une particule est caractérisé à un instant donné par une fonction d'onde de carré sommable. Puis, dans les paragraphes 1.1.2 et 1.1.3, nous avons introduit la notation de Dirac, l'espace des états d'une observable ainsi que les représentations $|\mathbf{r}\rangle$ et $|\mathbf{p}\rangle$. Dans ce paragraphe, nous allons énoncer les postulats de la mécanique quantique qui seront l'objet de notre étude dans cet ouvrage notamment lors des exercices d'application sous PYTHON.

- *1er postulat* : L'état quantique d'un système physique à l'instant t est décrit par un ket $|\psi\rangle$ appartenant à l'espace des états \mathcal{E} .
- *2ème postulat* : Toute grandeur physique mesurable \mathcal{A} est décrite par une observable à laquelle on associe un opérateur (linéaire) hermitien \hat{A} .

h. Plus généralement, on a : $\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|$.