

Table des matières

I	Première partie	1
1	Rappels sur les outils mathématiques et numériques	3
1.1	Rappel de mécanique quantique	3
1.1.1	Notion de fonction d'onde	3
1.1.2	Espace des états et notation de Dirac	4
1.1.3	Représentations $\{ \mathbf{r}\rangle\}$ et $\{ \mathbf{p}\rangle\}$	7
1.1.4	Postulats de la mécanique quantique	10
1.1.5	Équation de Schrödinger	14
1.2	Équation de Schrödinger : résolution numérique	17
1.2.1	Boîte de simulation	17
1.2.2	Bases pour représenter l'équation de Schrödinger	18
1.2.3	Méthode de <i>Représentation d'une Variable Discrète</i> (DVR)	20
1.2.4	Méthode de <i>Représentation d'une Base Finie</i> (FBR)	21
1.2.5	Lien entre méthodes DVR-FBR et différences finies	33
1.2.6	Grille de Fourier dépendante du temps	37
1.2.7	Formalisme du potentiel complexe absorbant	38
1.3	Problèmes aux valeurs propres	41
1.4	Structure des programmes	43
1.5	Langage de programmation	45
1.5.1	Installation de PYTHON	45
1.5.2	Les bases de la programmation PYTHON	46
2	Potentiels à une dimension constants par morceaux	53
2.1	Puits de potentiel infini	55
2.2	Double puits de potentiel infini	59
2.3	Puits de potentiel carré	61
2.4	Double puits de potentiel carré	66
2.5	Marche ou saut de potentiel	69
2.6	Barrière de potentiel	71
2.7	Puits de potentiels delta	75

2.7.1	Potentiel avec une fonction delta	75
2.7.2	Double puits de potentiel delta : modèle simple d'une molécule	77
2.8	Exercices d'approfondissement	80
3	Effet tunnel et approximation WKB	81
3.1	Rappels sur la radioactivité	82
3.1.1	Structure du noyau atomique	82
3.1.2	Loi de décroissance et constante radioactive	83
3.1.3	Énergie de la particule α émise	84
3.2	Approche quantique de la désintégration α	85
3.2.1	Modèle de Gamow	86
3.2.2	Relation entre temps de franchissement de la barrière et constante radioactive	89
3.2.3	Approximation Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB)	90
3.2.4	Validité de l'approximation WKB	93
3.3	Traitement numérique de la désintégration α	94
3.4	Exercices d'approfondissement	101
4	Oscillateur harmonique	103
4.1	Rappel sur l'oscillateur harmonique	104
4.1.1	Approche classique	105
4.1.2	Approche quantique	107
4.2	États stationnaires de l'oscillateur harmonique à une dimension	108
4.2.1	Solution analytique	108
4.2.2	Traitement numérique	111
4.3	Généralisation à l'oscillateur harmonique à deux dimensions	114
4.3.1	Traitement analytique	115
4.3.2	Traitement numérique	116
4.4	Exercices d'approfondissement	118
5	Harmoniques sphériques et rotateur rigide	121
5.1	Rappel sur le moment cinétique	122
5.2	Les états propres du moment cinétique	124
5.2.1	Valeurs et vecteurs propres de \hat{L}^2 et \hat{L}_z	124
5.2.2	Les harmoniques sphériques	126
5.2.3	Solutions numériques de l'opérateur \hat{L}^2	128
5.3	Rotateur rigide : états rotationnels d'une molécule diatomique	132
5.3.1	Rotateurs classique et quantique	133
5.3.2	Traitement numérique du rotateur rigide	136
5.3.3	Calcul des constantes rotationnelles	137

5.4	Exercices d'approfondissement	139
6	Atome d'hydrogène	141
6.1	Rappel sur un système de deux particules en interaction	142
6.1.1	Hamiltonien classique	142
6.1.2	Hamiltonien quantique	144
6.2	États rovibrationnels de l'atome d'hydrogène	146
6.2.1	Le modèle de l'atome de Bohr	146
6.2.2	Hamiltonien quantique de l'atome d'hydrogène	149
6.2.3	Traitement numérique	154
6.3	Systèmes hydrogénoïdes	162
6.4	Exercices d'approfondissement	164
7	Équation de Schrödinger dépendante du temps	167
7.1	Structure des programmes dépendants du temps	168
7.2	Propagation du paquet d'ondes libres gaussien	170
7.2.1	Particule libre	170
7.2.2	Paquet d'ondes libres gaussien	173
7.3	Coefficients de réflexion et de transmission	176
7.3.1	Méthodologie pour déterminer numériquement les coefficients $\mathcal{R}(E)$ et $\mathcal{T}(E)$	177
7.3.2	Marche ou saut de potentiel	179
7.3.3	Barrière de potentiel	185
7.3.4	Puits de potentiel carré	190
7.3.5	Potentiel delta de Dirac	192
7.4	Généralisation au paquet d'ondes à deux dimensions	195
7.4.1	Paquet d'ondes libre gaussien à deux dimensions	195
7.4.2	Diffraction d'électrons	198
7.5	Exercices d'approfondissement	205
II	Deuxième partie	207
8	Méthodes d'approximation I	209
8.1	Théorie des perturbations stationnaires	210
8.1.1	Cas d'un niveau initial non-dégénéré	213
8.1.2	Cas d'un niveau initial dégénéré	215
8.1.3	L'oscillateur anharmonique	216
8.1.4	Effet Zeeman de l'atome d'hydrogène	223
8.1.5	Effet Stark de l'atome d'hydrogène	225

8.1.6	Puits de potentiel infini carré en présence d'une perturbation de forme delta de Dirac	233
8.2	Méthode des variations	235
8.2.1	Cas de l'oscillateur harmonique : solution analytique	237
8.2.2	Problèmes séculaires	238
8.3	Exercices d'approfondissement	244
9	Méthodes d'approximation II	247
9.1	Rappel sur la résolution approchée de l'équation de Schrödinger	248
9.1.1	Position du problème	248
9.1.2	Solution à l'ordre 1 en ϵ	249
9.1.3	Solution à l'ordre 2 en ϵ	250
9.2	Étude de cas particuliers importants	250
9.2.1	Structure des programmes	250
9.2.2	Oscillateur harmonique à une dimension soumis à une perturbation constante à partir de $t = 0$	252
9.2.3	Molécule diatomique soumise à une perturbation sinusoïdale	254
9.3	Exercices d'approfondissement	258
10	Potentiels de formes simples	259
10.1	Potentiel de Morse	260
10.2	La molécule d'ammoniac	265
10.2.1	Barrière de potentiel finie	265
10.2.2	Traitement numérique	267
10.3	Exemples de molécules diatomiques	268
10.3.1	Rappel sur les niveaux de vibration-rotation des molécules diatomiques	269
10.3.2	États rovibrationnels de la molécule H_2	276
10.3.3	États vibrationnels de l'ion H_2^+	278
10.4	Exercices d'approfondissement	280
11	Structure électronique d'atomes et de molécules simples	283
11.1	Description du système moléculaire	283
11.2	Approximation de Born-Oppenheimer	285
11.3	Méthode de Hartree-Fock	286
11.4	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques	288
11.5	Exemples d'application	289
11.5.1	Les bases $1s$ de Slater et de Gauss	289
11.5.2	Atome d'hélium	293
11.5.3	Liaison chimique : l'ion H_2^+	296

11.5.4	La molécule H_2	302
11.6	Exercices d'approfondissement	309
12	Particule de spin $1/2$ et système à deux niveaux	311
12.1	Particule de spin $1/2$	312
12.1.1	Expérience de Stern-Gerlach	312
12.1.2	Valeurs propres et états propres de spin	314
12.1.3	Spin $1/2$ dans un champ magnétique	316
12.2	Système à deux niveaux : cas simple de la molécule d'ammoniac	320
12.2.1	Position du problème	321
12.2.2	Influence du champ électrique statique	322
12.3	Couplage spin-orbite de l'atome d'hydrogène	328
12.3.1	Expression du terme spin-orbite	328
12.3.2	Effet du couplage spin-orbite sur le niveau $n = 2$	328
12.4	Exercices d'approfondissement	332
	Annexes	333
A	Programmes du chapitre 2	333
B	Programmes du chapitre 3	341
C	Programmes du chapitre 4	359
D	Programmes du chapitre 5	371
E	Programmes du chapitre 6	381
F	Programmes du chapitre 7	391
G	Programmes du chapitre 8	425
H	Programmes du chapitre 9	445
I	Programmes du chapitre 10	455
J	Programmes du chapitre 11	471
K	Programmes du chapitre 12	491
	Bibliographie	495
	Index	497