

# Chapitre<sup>3</sup> Équations aux dérivées partielles et fonctions de *Green*

SAMIR KENOUCHE - DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE - UMKB

MÉTHODES MATHÉMATIQUES ET ALGORITHMES POUR LA PHYSIQUE

## Résumé

Ce chapitre débute par un rappel succinct de quelques notions élémentaires sur les équations différentielles. Les méthodes numériques *d'Euler*, de *Heun*, de *Crank-Nicolson* et de *Runge-Kutta* ont été étudiées en détail en deuxième années L2, module : *Méthodes numériques et programmation*. A cet effet, je renvoie les lecteurs intéressés à mon site web personnel. Ainsi, il a été jugé inutile de les rappeler ici, en revanche, l'accent a été mis particulièrement sur les résolutions analytique et numérique des équations aux dérivées partielles. A cet égard, de nombreux problèmes issus de la physique ont été résolus, à l'instar de : l'équation de Schrödinger, la corde élastique, diffusion de la chaleur, convection-diffusion de la chaleur et l'équation de la flexion. L'équation de Schrödinger est l'équation maîtresse de la mécanique quantique, décrivant les propriétés de la matière à des échelles atomiques. Cette équation a été résolue en détail sans occultation des interprétations physiques des différentes étapes. Les autres problèmes (linéaire et non-linéaire) ont été résolus numériquement, au moyen de scripts Matlab®, en considérant la méthode des *différences finies*. Finalement, soulignons que les fondements mathématiques des méthodes numériques sont délibérément occultés afin de privilégier d'avantage les aspects opérationnels, qui sont les plus importants pour un non-mathématicien. L'objectif est de conférer aux étudiants (es) issus des sciences expérimentales, un certain nombre d'outils mathématiques, afin qu'ils puissent savoir se servir d'un ordinateur pour résoudre différents problèmes de la physique.

## Table des matières

<b>I Introduction</b>	<b>58</b>
I-A Problème de Cauchy . . . . .	58
<b>II Équation aux dérivées partielles</b>	<b>60</b>
II-A Résolution analytique de quelques EDPs . . . . .	61
II-A1 Établissement de l'équation de Schrödinger . . . . .	61
II-A2 Équation dépendante du temps . . . . .	65
II-B Solution exacte de l'équation de Schrödinger . . . . .	66
II-B1 Résolution de la partie angulaire . . . . .	68
II-B2 Résolution de la partie radiale . . . . .	70
II-C Résolution numérique de quelques EDPs . . . . .	76
II-C1 En dimension 1 . . . . .	78
II-C2 Problème non-linéaire . . . . .	88
II-C3 En dimension 2 . . . . .	90
<b>III Fonctions de Green</b>	<b>93</b>
III-A Fonction de Green de l'équation de Schrödinger . . . . .	99
<b>IV Annexe : Compléments sur les orbitales des atomes réels</b>	<b>106</b>
IV-A Orbitales de type Slater . . . . .	106
IV-B Orbitales Gaussienne . . . . .	108

S. Kenouche est docteur en Physique de l'Université des Sciences et Techniques de Montpellier (France) et docteur en Chimie de l'Université de Béjaïa (Algérie).

Site web : voir <http://www.sites.univ-biskra.dz/kenouche>

Version corrigée, améliorée et actualisée le 10.10.2020.

## I. Introduction

Une équation différentielle est une relation fonctionnelle dont l'inconnue est une fonction  $y(t)$ , avec  $t \in [a, b]$ . La forme générale d'une telle équation s'écrit :

$$f(y^{(n)}, y^{(n-1)}, y^{(n-2)}, \dots, y^{(1)}, y, t) = \phi(t) \quad (1)$$

Avec,  $y^{(n)}$  est la  $n$ ème dérivée de la fonction  $y$  et  $\phi(t)$  désigne le second membre de l'équation différentielle. Dans le cas où  $\phi(t) = 0$ , on dira que l'équation différentielle est homogène. L'existence d'une solution unique de l'équation différentielle est tributaire de l'imposition de certaines conditions initiales sur  $y(t)$  et ses dérivées. Dans l'équation ci-dessus, les conditions initiales sont les valeurs de  $y(a), y^{(1)}(a), y^{(2)}(a), \dots, y^{(n)}(a)$ . Cependant, il faut noter que très souvent la solution analytique n'existe pas, et on doit par conséquent approcher la solution exacte  $y(t)$  par des méthodes numériques en calculant des approximations successives à chaque instant.

### A. Problème de Cauchy

Le problème de Cauchy consiste à trouver une fonction continûment dérivable  $y : t \in \mathbb{R}^+ \rightarrow y(t) \in \mathbb{R}$  vérifiant :

$$\mathcal{P} : \begin{cases} y'(t) = f(t, y(t)), & t > 0 \\ y(0) = y_0 \end{cases} \quad (2)$$

La première équation est une équation différentielle et la deuxième relation exprime une *condition de Cauchy* ou *condition initiale*. Une solution  $y(t)$  au problème (2) est appelée *intégrale de l'équation différentielle*. En effet, ce problème est équivalent à l'équation intégrale :

$$y(t) = y_0 + \int_{t_0}^t f(u, y(u)) du \quad (3)$$

a) **Définition:** soit  $f : \mathbb{I} \times \mathbb{R} \mapsto \mathbb{R}$  une fonction donnée, s'il existe une constante  $L > 0$  telle que :

$$|f(t, u) - f(t, v)| \leq L |u - v| \quad (4)$$

$\forall u, v \in \mathbb{R}$  et  $\forall t \in \mathbb{I}$  alors  $f$  est dite lipschitzienne de rapport  $L$  sur  $\mathbb{I} \times \mathbb{R}$  ou simplement  $L$ -lipschitzienne.

b) **Théorème:** si  $f$  est continue sur  $\mathbb{I} \times \mathbb{R}$  et  $L$ -lipschitzienne par rapport à sa deuxième variable  $y(t)$  alors le problème de Cauchy admet une solution unique sur  $\mathbb{I}$ ,  $\forall u(0) \in \mathbb{R}$ .

c) **Démonstration:** pour démontrer ce théorème nous considérons l'application  $\varphi : (\mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^n) \mapsto (\mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^n)$  qui est définie par :

$$\varphi(y)(t) = y_0 + \int_{t_0}^t f(u, y(u)) du \quad (5)$$

De sorte que,

$$\varphi(y)(t_0) = y_0 + \underbrace{\int_{t_0}^{t_0} f(u, y(u)) du}_{=0} = y_0 \quad (6)$$

Ainsi  $\varphi(y)(t_0)$  satisfait toujours la condition initiale. En outre, si elle admet un point fixe, ie :

$$\varphi(y) = y \quad \Rightarrow \quad y(t) = y_0 + \int_{t_0}^t f(u, y(u)) du \quad (7)$$

$$\Rightarrow \quad \frac{dy(t)}{dt} = 0 + \frac{d}{dt} \left[ \int_{t_0}^t f(u, y(u)) du \right] \quad \Rightarrow \quad y'(t) = f(t, y(t)) \quad (8)$$

Donc un point fixe de l'application  $\varphi$  sera forcément une solution de l'équation différentielle avec la même condition initiale. La démonstration du théorème revient désormais à prouver que l'application  $\varphi$  est *contractante*. Cela signifie qu'elle va contracter l'espace des fonctions de sorte à rapprocher toute fonction d'une fonction qui est solution du problème. Ci-dessous la démonstration :

$$\begin{aligned} \|\varphi^{(1)}(y_1)(t) - \varphi^{(1)}(y_2)(t)\| &= \left\| y_0 + \int_{t_0}^t f(u, y_1(u)) du - y_0 - \int_{t_0}^t f(u, y_2(u)) du \right\| \quad \text{inég. triang.} \\ &\leq \int_{t_0}^t \|f(u, y_1(u)) - f(u, y_2(u))\| du \quad \text{avec } f \text{ est } L\text{-lipschitzienne} \\ &\leq L \int_{t_0}^t \underbrace{\|y_1(u) - y_2(u)\|}_{\leq \|y_1 - y_2\|_\infty} du \\ &\leq L(t - t_0) \|y_1 - y_2\|_\infty \end{aligned}$$

En itérant une deuxième fois :

$$\begin{aligned} \|\varphi^{(2)}(y_1)(t) - \varphi^{(2)}(y_2)(t)\| &= \left\| y_0 + \int_{t_0}^t f(u, \varphi(y_1)(u)) du - y_0 - \int_{t_0}^t f(u, \varphi(y_2)(u)) du \right\| \\ &\leq \int_{t_0}^t \|f(u, \varphi(y_1)(u)) - f(u, \varphi(y_2)(u))\| du \\ &\leq \int_{t_0}^t \|\varphi(y_1)(u) - \varphi(y_2)(u)\| du \\ &\leq L^2 \int_{t_0}^t \|y_1 - y_2\|_\infty du \\ &\leq L^2 \frac{(t - t_0)^2}{2} \|y_1 - y_2\|_\infty \end{aligned}$$

Par récurrence à la nième itération, nous obtenons :

$$\|\varphi^{(n)}(y_1)(t) - \varphi^{(n)}(y_2)(t)\| \leq L^n \frac{(t - t_0)^n}{n} \|y_1 - y_2\|_\infty \quad (9)$$

Le terme  $L^n \frac{(t - t_0)^n}{n}$  tend vers zéro quand  $n$  tend vers l'infinie  $\Rightarrow$  l'application  $\varphi$  est contractante. Ce théorème garantit l'unicité des solutions des équations différentielles pour une condition initiale donnée. Autrement dit, à deux conditions initiales différentes correspondent deux solutions différentes. Ceci est d'une importance majeure pour pouvoir prédire l'état d'un système à un instant ultérieur. Comme par exemple la prédiction de la trajectoire d'une particule à partir de l'instant courant.

Nous rappelons que pour des fonctions continues  $f : \mathcal{D} \subset \mathbb{R} \mapsto \mathbb{R} \forall p \geq 1$ , les normes  $p$  sont définies par :

$$\|f\|_p = \left[ \int_{t \in \mathcal{D}} |f(t)|^p dt \right]^{1/p} \quad (10)$$

En l'occurrence la norme Euclidienne  $p = 2$  est définie par :

$$\|f\|_2 = \left[ \int_{t \in \mathcal{D}} |f(t)|^2 dt \right]^{1/2} \quad (11)$$

La norme infinie s'écrit :

$$\|f\|_\infty = \sup_{t \in \mathcal{D}} |f(t)| = \lim_{p \rightarrow +\infty} \|f(t)\|_p \quad (12)$$

## II. Équation aux dérivées partielles

Une équation aux dérivées partielles (EDP en abrégé) exprime une relation fonctionnelle entre les variables indépendantes  $X = (x, y, z, \dots)$ , la fonction inconnue  $u(x, y, z, \dots) \in \Omega \subset \mathbb{R}$  et ses dérivées partielles. La formulation générale d'une telle relation s'écrit suivant :

$$\sum_{k=0}^n a_k(x, y, z, \dots) \cdot D^k u(x, y, z, \dots) = \phi(x, y, z, \dots), \quad D^k \equiv \frac{\partial^k}{\partial X^k} \quad (13)$$

Ou de façon équivalente,

$$\mathcal{F} \left[ D^n u(x, y, z, \dots), D^{n-1} u(x, y, z, \dots), \dots, D^1 u(x, y, z, \dots), u(x, y, z, \dots), x, y, z, \dots \right] = \phi(x, y, z, \dots) \quad (14)$$

Où  $\mathcal{F}$  exprime une relation fonctionnelle entre les variables indépendantes  $X = (x, y, z, \dots)$ , la fonction inconnue  $u(x, y, z, \dots)$  et ses dérivées partielles. On appelle *ordre* d'une EDP l'ordre de la plus grande dérivée présente dans l'équation. On appelle *problème aux limites*, une EDP munie de conditions aux limites<sup>1</sup> sur la totalité de la frontière du domaine sur lequel elle est posée. En se limitant aux EDPs de l'ordre deux ( $k = 2$ ), l'EDP exprimée par (13) est dite *linéaire* car les coefficients  $a_k(x, y) \neq f(u)$  et également la source  $\phi(x, y) \neq f(u)$ . Cette linéarité peut s'exprimer sous la forme : si  $u_1(x, y)$  et  $u_2(x, y)$  sont solutions de (13) alors :

$$\mathcal{F} [a_1 u_1(x, y) + a_2 u_2(x, y)] = a_1 \mathcal{F} [u_1(x, y)] + a_2 \mathcal{F} [u_2(x, y)] \quad (15)$$

De la même façon,  $\forall \lambda \in \mathbb{R}$ ,

$$\mathcal{F} [\lambda u(x, y)] = \lambda \mathcal{F} [u(x, y)] \quad (16)$$

Une EDP est dite *semi-linéaire* si elle est écrite sous la forme :

$$\sum_{k \leq 2} a_k(x, y) \cdot D^{(k)} u(x, y) = \phi(D^{(1)} u(x, y), x, y) \quad (17)$$

Une EDP est dite *quasi-linéaire* si elle est écrite sous la forme :

$$\sum_{k \leq 2} a_k(D^{(1)} u(x, y), u(x, y), x, y) \cdot D^{(k)} u(x, y) = \phi(D^{(1)} u(x, y), x, y) \quad (18)$$

Elle est linéaire seulement par rapport aux dérivées partielles de  $u(x, y)$  d'ordre deux. Une EDP linéaire d'ordre deux est explicitée sous la forme :

$$\begin{aligned} A(x, y) \frac{\partial^2 u(x, y)}{\partial x^2} + B(x, y) \frac{\partial^2 u(x, y)}{\partial x \partial y} + C(x, y) \frac{\partial^2 u(x, y)}{\partial y^2} + \\ D(x, y) \frac{\partial u(x, y)}{\partial x} + E(x, y) \frac{\partial u(x, y)}{\partial y} + F(x, y) u(x, y) = \phi(x, y) \end{aligned} \quad (19)$$

Les coefficients peuvent être égaux à des constantes et  $A, B, C$  sont obligatoirement différents de zéro, sinon on retombe sur une EDP d'ordre un. Notons que cette EDP est *inhomogène* car le second membre est non nul, elle est dite *homogène* dans le cas contraire. Les EDPs linéaires d'ordre deux sont classées selon la valeur du discriminant  $\Delta$ , soit :

$$\Delta = B(x, y)^2 - 4 A(x, y) C(x, y) : \begin{cases} \Delta = 0 \Rightarrow \text{EDP parabolique} \\ \Delta > 0 \Rightarrow \text{EDP hyperbolique} \\ \Delta < 0 \Rightarrow \text{EDP elliptique} \end{cases} \quad (20)$$

1. Le lecteur est invité à distinguer les conditions dites de *Dirichlet* (condition imposée sur la valeur de la solution à la frontière), de *Neuman* (condition imposée sur la valeur de la dérivée de la solution) et de *Dirichle-Neuman* (condition mixte). La précision globale du schéma dépend de la précision sur la discrétisation des conditions aux limites.

Il est possible de démontrer que cette classification est invariante par changement de bases dans le plan. A titre informatif, les équations de Poisson et de Laplace sont *elliptiques*, celle de la chaleur est *parabolique*, tandis que les équations des cordes vibrantes sont *hyperboliques*.

### A. Résolution analytique de quelques EDPs

Dans ce qui suit, nous nous proposons de résoudre analytiquement l'équation des ondes ainsi que l'équation maîtresse de la théorie quantique, à savoir l'équation de Schrödinger. L'équation des ondes est résolue en utilisant la méthode de *séparation de variables* (ou méthode de Fourier) et l'équation de Schrödinger est résolue en se servant des *séries entières*.

1) **Établissement de l'équation de Schrödinger**: cette équation joue un rôle fondamental en mécanique quantique car sa résolution permet la description des propriétés de la matière à des échelles atomiques. L'atome d'hydrogène est l'un des rares systèmes réalistes (communément appelé système à deux corps) qui peuvent réellement être résolus de manière analytique. La géométrie sphérique de ce système suggère l'utilisation des coordonnées sphériques avec le noyau à l'origine. Erwin Schrödinger et Werner Heisenberg ont ébauché séparément l'équation régissant la description et l'évolution des systèmes quantiques. Schrödinger a opté pour un formalisme mathématique utilisant les équations aux dérivées partielles, alors que Heisenberg a utilisé un formalisme matriciel. Bien que les deux approches se sont révélées mathématiquement équivalentes. La plupart des ouvrages débutent par l'équation de Schrödinger, qui semble avoir une meilleure interprétation physique par le biais de l'équation des ondes classique. En effet, l'équation de Schrödinger peut être vue comme une forme de l'équation des ondes appliquée aux ondes de matière. L'équation des ondes classique unidimensionnelle est donnée par :

$$\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} \quad (21)$$

Avec les conditions aux limites :

$$u(0, t) = 0 \quad \text{et} \quad u(l, t) = 0 \quad (22)$$

Ces conditions stipulent que l'amplitude de vibration est nulle aux extrémités  $x = 0$  et  $x = l$ . En séparant les variables spatiale et temporelle :

$$u(x, t) = \psi(x)f(t)$$

Nous obtenons,

$$\frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = \frac{1}{v^2 f(t)} \frac{d^2 f(t)}{dt^2} \quad (23)$$

Les deux termes sont égaux si et seulement s'ils valent la même constante, notée  $k$ . Cette dernière est arbitraire dans le sens où son signe est inconnu. Elle peut être négative, positive ou même nulle :

$$\begin{cases} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = k \\ \frac{1}{v^2 f(t)} \frac{d^2 f(t)}{dt^2} = k \end{cases} \quad \text{que nous écrirons sous la forme} \quad \begin{cases} \psi(x)'' - k \psi(x) = 0 \\ f(t)'' - k v^2 f(t) = 0 \end{cases} \quad (24)$$

En utilisant la méthode de séparation des variables, nous sommes passés d'une équation aux dérivées partielles à deux équations différentielles ordinaires de second ordre sans second membre. La constante  $k$

est appelée *constante de séparation*. Dans ce qui suit, nous résolvons l'équation différentielle dépendante de la variable spatiale :

$$\psi(x)'' - k\psi(x) = 0 \quad (25)$$

Afin d'atteindre cet objectif, nous envisageons trois cas de figure pour la constante de séparation  $k$ .

*o Cas où  $k = 0$*

$$k = 0 \Rightarrow \psi(x)'' = 0 \Rightarrow \psi(x)' = a_1 \Rightarrow \psi(x) = a_1 x + b_1 \quad (26)$$

Avec  $a_1$  et  $b_1$  sont des constantes d'intégration pouvant être déterminées tenant compte des conditions aux limites (22) :

$$\begin{cases} u(0, t) = \psi(0) f(t) = 0 \\ u(l, t) = \psi(l) f(t) = 0 \end{cases} \quad f(t) \neq 0 \Rightarrow \begin{cases} \psi(0) = 0 \\ \psi(l) = 0 \end{cases} \quad (27)$$

A partir de (26) on obtient :

$$\psi(x = 0) = b_1 = 0 \quad \text{et} \quad \psi(x = l) = a_1 l + 0 = 0 \Rightarrow a_1 = b_1 = 0 \Rightarrow \psi(x) = 0$$

Autrement dit,

$$\psi(x) = 0 \Rightarrow u(x, t) = 0, \quad \forall x \in [0, l]$$

Cette solution est mathématiquement juste mais physiquement inacceptable dans le sens où elle n'apporte aucune information pertinente sur le mouvement ondulatoire de l'équation (21). La solution  $u(x, t) = 0$  signifie qu'il n'existe aucun mouvement ondulatoire! c'est une solution dite triviale. Ce qui nous amène à dire :

*Toutes les solutions physiquement acceptables sont solutions de l'équation (21), mais toutes les solutions de (21) ne sont pas physiquement acceptables.*

*o Cas où  $k > 0$ , posons  $k = \beta^2$ ,  $\beta \in \mathbb{R}$*

Posons  $\psi'' = \lambda^2$  (donc  $\psi' = \lambda^1$  et  $\psi = \lambda^0 = 1$ ) et écrivons le polynôme caractéristique de l'équation (25) qui devient :

$$\lambda^2 - \beta^2 = 0 \Rightarrow \lambda_{1,2} = \pm\beta \quad (28)$$

La solution générale de l'équation (25), pour  $k$  positif, prend la forme :

$$\psi(x) = c_1 e^{\lambda_1 x} + c_2 e^{\lambda_2 x} = c_1 e^{\beta x} + c_2 e^{-\beta x} \quad (29)$$

Appliquons les conditions aux limites de (22), il vient :

$$\psi(x = 0) = c_1 + c_2 = 0 \Rightarrow c_2 = -c_1$$

$$\psi(x = l) = c_1 e^{\beta l} + c_2 e^{-\beta l} = c_1 (e^{\beta l} + e^{-\beta l}) = 0 \Rightarrow c_1 = 0 \Rightarrow c_2 = 0$$

De façon analogue que précédemment, nous obtenons une solution triviale!. Intéressons-nous désormais au dernier cas.

o Cas où  $k < 0$ , posons  $k = -\beta^2$ ,  $\beta \in \mathbb{R}$

Écrivons le polynôme caractéristique de l'équation (25) qui devient :

$$\lambda^2 + \beta^2 = 0 \Rightarrow \lambda_{1,2}^2 = -\beta^2 \Rightarrow \lambda_{1,2}^2 = j^2 \beta^2 \Rightarrow \lambda_{1,2} = \pm j \sqrt{\beta} \quad (30)$$

La solution générale de l'équation (25), pour  $k$  négatif, prend la forme :

$$\psi(x) = c_1 e^{\lambda_1 x} + c_2 e^{\lambda_2 x} = c_1 e^{j\beta x} + c_2 e^{-j\beta x} \quad (31)$$

Afin de simplifier les calculs, écrivons l'équation (31) sous forme d'une combinaison de fonctions sinusoidales. Utilisons pour cela la formule d'Euler :

$$e^{\pm j\theta} = \cos(\theta) \pm j \sin(\theta) \quad (32)$$

A partir de l'équation (31) :

$$\begin{aligned} \psi(x) &= c_1 \cos(\beta x) + c_1 j \sin(\beta x) + c_2 \cos(\beta x) - c_2 j \sin(\beta x) \\ &= \underbrace{(c_1 + c_2)}_{c_\alpha \in \mathbb{R}} \cos(\beta x) + \underbrace{(c_1 j - j c_2)}_{c_\beta \in \mathbb{C}} \sin(\beta x) \\ &\Rightarrow \psi(x) = c_\alpha \cos(\beta x) + c_\beta \sin(\beta x) \end{aligned} \quad (33)$$

Comme précédemment, les constantes  $c_\alpha$  et  $c_\beta$  sont déterminées à partir des conditions aux limites (22), soit :

$$\begin{aligned} \psi(x=0) &= c_\alpha = 0 \\ \psi(x=l) &= 0 = c_\alpha \cos(\beta l) + c_\beta \sin(\beta l) \\ &\Rightarrow \psi(x=l) = c_\beta \sin(\beta l) = 0 \end{aligned} \quad (34)$$

Cette équation est nulle dans deux cas de figure. D'abord si  $c_\beta = 0$  dans ce cas il en résulte  $c_\alpha = c_\beta = 0 \Rightarrow \psi(x) = 0$  c'est une solution triviale qui n'est pas intéressante d'un point de vue physique. Ensuite, la deuxième condition si :

$$c_\beta \neq 0 \Rightarrow \sin(\beta l) = 0 \Rightarrow \beta l = n\pi, \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}^* \quad (35)$$

Ainsi, la solution de l'équation (25) pour  $k < 0$  prend la forme :

$$\psi(x) = c_\beta \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}^* \quad (36)$$

Cette solution décrit l'amplitude spatiale de l'onde de matière en fonction de la position. Résolvons désormais  $f(t)'' - k v^2 f(t) = 0$  pour  $k = -\beta^2$ , avec  $\beta \in \mathbb{R}$  soit :

$$f(t)'' + \beta^2 v^2 f(t) = 0 \quad (37)$$

De manière analogue que précédemment, au moyen du polynôme caractéristique nous obtenons la solution générale :

$$f(t) = c_1 e^{\lambda_1 t} + c_2 e^{\lambda_2 t} = c_1 e^{j\beta v t} + c_2 e^{-j\beta v t} \quad (38)$$

Les termes de la solution (38) sont oscillatoires, par conséquent la quantité  $v\beta$  doit forcément valoir les dimensions d'une pulsation  $w$  soit :

$$\Rightarrow f(t) = c_1 e^{j\omega t} + c_2 e^{-j\omega t} \quad (39)$$

Qui peut s'écrire également sous la forme équivalente :

$$f(t) = A \cos(\omega t + \phi) \quad (40)$$

Tenant compte des solutions (36) et (40), la solution de l'équation (21) devient :

$$u(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos(\omega_n t + \phi_n) \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (41)$$

Ce n'est pas cette solution qui nous intéresse dans ce cas précis. Elle est donnée à titre informatif. Le but est d'obtenir une solution générale de  $f(t)$  une fois la nature (positive, négative ou nulle) de la constante de séparation  $k$  est connue. Désormais nous pouvons écrire :

$$u(x, t) = \psi(x) A \cos(\omega t + \phi) \quad (42)$$

En substituant (42) dans (23) :

$$\frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{-A w^2 \cos(\omega t + \phi)}{v^2 A \cos(\omega t + \phi)} \quad (43)$$

$$\Rightarrow \psi''(x) + \frac{w^2}{v^2} \psi(x) = 0 \quad (44)$$

Par ailleurs, l'énergie totale d'une particule est la somme des parties cinétique et potentielle soit :

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (45)$$

En tirant la quantité de mouvement  $p$  :

$$p = \{2m[E - V(x)]\}^{1/2} \quad (46)$$

En utilisant la formule de de Broglie pour la longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\{2m[E - V(x)]\}^{1/2}} \quad (47)$$

Le terme  $\omega^2/v^2$  peut être réécrit en fonction de  $\lambda$ , nous rappelons que  $\omega = 2\pi\nu$  et  $\nu\lambda = v$ .

$$\frac{\omega^2}{v^2} = \frac{4\pi^2\nu^2}{v^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{2m[E - V(x)]}{\hbar^2} \quad (48)$$

En substituant ce dernier résultat dans l'équation (44), nous obtenons la fameuse équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0 \quad (49)$$

qui est presque toujours écrite sous la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (50)$$



Cette équation unidimensionnelle à une seule particule peut facilement être étendue au cas tridimensionnel :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (51)$$

Cette équation peut également traiter un problème à deux corps en remplaçant  $m$  par une masse réduite  $\mu = \frac{m_2 m_1}{m_1 + m_2}$ . Soulignons que Schrödinger a d'abord présenté son équation indépendante du temps, ensuite il a postulé l'équation plus générale dépendante du temps.

2) **Équation dépendante du temps**: examinons désormais l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Dans la section précédente, l'équation de Schrödinger indépendante du temps d'une particule a été déterminée à partir de l'équation des ondes classique et de la relation de de Broglie. En revanche, l'équation de Schrödinger dépendante du temps ne peut être obtenue au moyen de méthodes élémentaires et est généralement donnée comme postulat de la mécanique quantique. L'équation de Schrödinger dépendante du temps à une seule particule est la suivante :

$$j\hbar\frac{\partial\psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r},t) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r},t) \quad (52)$$

Où  $V$  est supposé être une fonction réelle et représente l'énergie potentielle à laquelle est soumise la particule. Notons que l'équation (52) ne tient pas encore compte des effets de spin ou relativistes. Bien entendu, l'équation dépendante du temps peut être utilisée afin d'établir l'équation indépendante du temps. Si nous écrivons la fonction d'onde comme un produit de deux fonctions spatiale et temporelle,  $\psi(\mathbf{r},t) = \psi(\mathbf{r})f(t)$ , alors l'équation (52) devient :

$$\frac{j\hbar}{f(t)}\frac{df}{dt} = \frac{1}{\psi(\mathbf{r})}\left[\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) \quad (53)$$

Puisque le terme de gauche de l'équation est dépendant uniquement du temps et le terme de droite dépend uniquement de l'espace, l'égalité de l'équation (53) est satisfaite dans le cas où les deux termes sont égaux à la même constante. Si nous désignons cette constante  $E$  (puisque le côté droit doit clairement avoir les dimensions de l'énergie), nous en obtenons deux équations différentielles ordinaires, à savoir :

$$\frac{1}{f(t)}\frac{df(t)}{dt} = -\frac{jE}{\hbar} \quad (54)$$

et

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (55)$$

Cette dernière équation est celle de Schrödinger indépendante du temps. La solution de (54) est :

$$f(t) = e^{-jEt/\hbar} \quad \text{avec} \quad \text{Re}[e^{-jEt/\hbar}] = \cos(\omega t) \quad (56)$$

Nous retrouvons le résultat de  $f(t)$  écrit pour le cas de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. L'Hamiltonien de l'équation (55) est un opérateur hermitien et les valeurs propres d'un opérateur hermitien doivent être réelles, donc la constante  $E$  est réelle. Cela signifie que les solutions  $f(t)$  sont purement oscillatoires, rappelons la formule d'Euler  $e^{\pm i\theta} = \cos(\theta) \pm i \sin(\theta)$ . Par voie de conséquence si :

$$\psi(\mathbf{r},t) = \psi(\mathbf{r})e^{-jEt/\hbar} \quad (57)$$

alors la fonction d'onde totale  $\psi(\mathbf{r},t)$  diffère de  $\psi(\mathbf{r})$  uniquement par un facteur de phase d'amplitude constante. Cela a des conséquences intéressantes. Tout d'abord, la quantité  $|\psi(\mathbf{r},t)|^2$  est indépendante du temps, car nous pouvons

$$|\psi(\mathbf{r},t)|^2 = \psi^*(\mathbf{r},t)\psi(\mathbf{r},t) = e^{jEt/\hbar}\psi^*(\mathbf{r},t)e^{-jEt/\hbar}\psi(\mathbf{r},t) = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$$

Deuxièmement, la valeur attendue pour tout opérateur indépendant du temps est également indépendante du temps, si  $\psi(\mathbf{r}, t)$  satisfait l'équation (57). Par le même raisonnement :

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{A} \psi(\mathbf{r}, t) = \int \psi^*(\mathbf{r}) \hat{A} \psi(\mathbf{r})$$

Pour ces raisons, les fonctions d'onde de la forme (57) sont appelées états stationnaires. L'équation (57) représente une solution particulière de l'équation (52). La solution générale de l'équation (52) serait une combinaison linéaire de ces solutions particulières :

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_i c_i \psi_i(\mathbf{r}) e^{-jE_i t/\hbar}$$

### B. Solution exacte de l'équation de Schrödinger

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger en coordonnées cartésiennes est inextricable pour l'atome d'hydrogène ou les ions hydrogénoïdes<sup>2</sup> ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ , ... etc) à cause de la non séparabilité des variables. Cette difficulté est levée si l'on considère un système de coordonnées sphériques dont les variables sont séparables. Les coordonnées sphériques facilitent grandement la résolution exacte de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes. Ainsi avant de rentrer dans le vif du sujet, nous commencerons par résumer les principaux résultats d'un tel système de coordonnées.

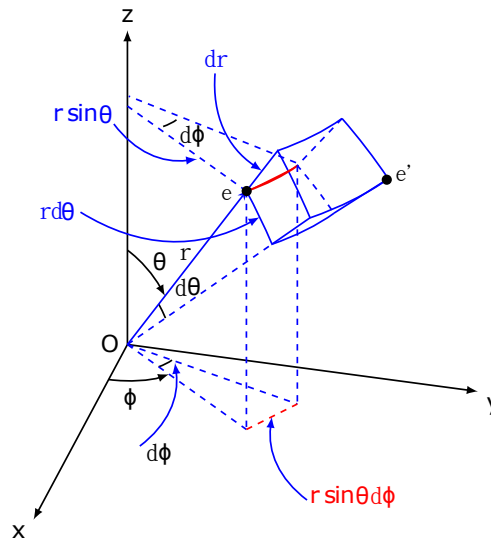


FIGURE 1: Représentation des coordonnées sphériques

Il faut bien garder à l'esprit que lors de l'intégration volumique, il est judicieux de savoir que l'élément de volume en question dépend du système de coordonnées. L'élément de volume forme un parallélépipède dont les arêtes quantifient les déplacements élémentaires obtenus lorsque l'on fait varier une seule des trois coordonnées. Dans le système de coordonnées sphériques, les déplacements élémentaires s'écrivent selon  $dv = du dv dw$ . Le déplacement de l'électron dans la direction radiale ( $r$ ) conduit à une variation élémentaire  $du = dr$ . En gardant la distance radiale et l'angle azimutal ( $\phi$ ) fixes, l'abscisse curviligne générée par la variation de l'angle  $\theta$  devient  $v = r\theta \Rightarrow dv = r d\theta$ . Avec un raisonnement analogue, nous obtenons pour le dernier déplacement élémentaire  $dw = r \sin(\theta) d\phi$ . Ce qui donne comme élément de volume :

$$dv = r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\phi \quad (58)$$

2. Atomes ayant une structure électronique semblable à celle de l'atome d'hydrogène.

Il convient de remarquer également que cet élément de volume n'est pas constant, car il dépend de la distance radiale et de l'angle  $\theta$ . L'écriture de l'équation de Schrödinger d'un tel système donne :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V\right) \psi = E \psi \quad (59)$$

Où  $\nabla^2$  est l'opérateur Laplacien et  $V$  est l'énergie potentielle électrostatique ou *Coulombienne* qui est donnée par :

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{r} \quad (60)$$

Où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide (pas besoin d'une permittivité relative car l'espace à l'intérieur de l'atome est "vide"), les charges  $e$  et  $Ze$  sont respectivement celles de l'électron et du noyau, pour l'hydrogène et les ions hydrogénoïdes le nombre d'électron  $Z = 1$ . La distance radiale,  $r$ , décrit l'éloignement de l'électron par rapport au noyau. L'énergie potentielle *Coulombienne* est inversement proportionnelle à la distance entre l'électron et le noyau et ne dépend d'aucun angle. Un tel potentiel est appelé *potentiel central*. La solution exacte de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes est obtenue sous la forme :

$$\psi(r, \theta, \phi) = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{taille de l'orbitale}} \times \underbrace{Y_l^m(\theta, \phi)}_{\text{forme de l'orbitale}} \quad (61)$$

En utilisant le Laplacien en coordonnées sphériques, l'équation de Schrödinger devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]}_{\nabla^2} \psi + V(r)\psi = E \psi \quad (62)$$

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \\ &\quad \times \left( E + \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \end{aligned} \quad (63)$$

En utilisant la méthode de séparation des variables, nous considérons une solution  $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$  s'écrivant comme un produit d'une fonction radiale  $R_{n,l}(r)$  et d'une fonction angulaire  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  :

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \times Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (64)$$

Ce qui donne :

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \frac{Y}{r^2} \frac{\partial R}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{R}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{R}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \\ &\quad \times \left( E + \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right) R Y = 0 \end{aligned} \quad (65)$$

Désormais nous multiplions par  $r^2$  et divisons par  $RY$  afin de séparer la variable radiale et les variables angulaires :

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{Y \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + \frac{2m r^2}{\hbar^2} \\ &\quad \times \left( E + \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right) = 0 \end{aligned} \quad (66)$$

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2 m r^2}{\hbar^2} \left( E + \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right)}_{\text{Partie radiale}} + \underbrace{\frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{Y \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2}}_{\text{Partie angulaire}} = 0 \quad (67)$$

Les deux parties s'annulent dans le cas où les deux termes (radial et angulaire) sont égaux à la même constante mais de signe opposé. La constante choisie est connue sous le nom de *constante de séparation*, notons cette constante  $K$ . Ainsi nous obtenons les deux équations différentielles suivantes :

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2 m r^2}{\hbar^2} \left( E + \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right) R - K R}_{\text{Partie radiale}} = 0 \quad (68)$$

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + K Y}_{\text{Partie angulaire}} = 0 \quad (69)$$

1) **Résolution de la partie angulaire:** La partie angulaire contient encore des termes dépendant à la fois de  $\theta$  et  $\phi$ . Une autre séparation des variables est nécessaire. Remplaçons la fonction angulaire  $Y(\theta, \phi)$  par le produit :

$$Y(\theta, \phi) = f(\theta) \times g(\phi) \quad (70)$$

$$\Rightarrow \frac{g}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{df}{d\theta} \right) + \frac{f}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 g}{d\phi^2} + K f g = 0 \quad (71)$$

En isolant les deux variables :

$$\Rightarrow \frac{\sin \theta}{f} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{df}{d\theta} \right) + K \sin^2 \theta + \frac{1}{g} \frac{d^2 g}{d\phi^2} = 0 \quad (72)$$

De la même façon que précédemment notons  $B$  la constante de séparation, nous obtenons les deux équations différentielles suivantes :

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{\sin \theta}{f} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{df}{d\theta} \right) + K \sin^2 \theta - B}_{\text{Partie polaire}} = 0 \quad (73)$$

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{1}{g} \frac{d^2 g}{d\phi^2}}_{\text{Partie azimutale}} + B = 0 \quad (74)$$

La solution générale de la partie azimutale est donnée par :

$$g(\phi) = c_1 e^{\lambda_1 \phi} + c_2 e^{\lambda_2 \phi} \quad (75)$$

La solution de la partie azimutale s'obtient en écrivant le polynôme caractéristique de l'équation différentielle en question :

$$\lambda^2 + B = 0 \Leftrightarrow \lambda_{1,2}^2 = -j^2 B \Rightarrow \lambda_{1,2} = \pm j \sqrt{B} \quad (76)$$

Il est clair que la constante  $B$  doit être positive. Notons cette constante  $m^2$  (donc  $B = m^2$ )  $\Rightarrow \lambda_1 = +jm$  et  $\lambda_2 = -jm$ . Ainsi la solution générale prend la forme :

$$g(\phi) = c_1 e^{jm\phi} + c_2 e^{-jm\phi} \quad (77)$$

L'angle  $\phi$  est l'azimut, c'est-à-dire que si nous considérons l'atome comme un globe, alors c'est la longitude de la position de l'électron. Nous pouvons choisir le *méridien de Greenwich* de l'atome d'une manière mathématiquement commode en fixant  $c_2 = 0$ . En terminologie quantique,  $m$  est appelé un nombre quantique<sup>3</sup> car il limite les valeurs possibles de la fonction d'onde (et donc des observables) à des multiples entiers.

$$g_m(\phi) = c_1 e^{jm\phi} \quad (78)$$

L'indice  $m$  est ajouté à  $g_m(\phi)$  car il est désormais clair qu'il existe autant de solutions qu'il existe des valeurs autorisées de  $m$ . La condition de périodicité de l'angle  $\phi$  impose :

$$g_m(\phi) = c_1 e^{jm\phi} = c_1 e^{jm(\phi+2\pi)} = c_1 e^{jm\phi} e^{jm2\pi} \Rightarrow e^{jm2\pi} = 1 \quad (79)$$

$$\Rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (80)$$

Considérons désormais la partie polaire dont l'équation différentielle s'écrit :

$$\frac{\sin \theta}{f} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{df}{d\theta} \right) + K \sin^2 \theta - m^2 = 0 \quad (81)$$

Qui se réarrange :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{df}{d\theta} \right) + \left( K - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) f = 0 \quad (82)$$

Posons  $x = \cos \theta \Rightarrow \frac{d}{d\theta} = \frac{dx}{d\theta} \frac{d}{dx} = -\sin \theta \frac{d}{dx}$  alors l'équation précédente devient :

$$\frac{1}{\sin \theta} (-\sin \theta) \frac{d}{dx} \left( \sin \theta (-\sin \theta) \frac{df}{dx} \right) + \left( K - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) f = 0 \quad (83)$$

En exploitant la relation trigonométrique  $\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1 \Rightarrow \sin^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta = 1 - x^2$ . Il en résulte :

$$\frac{d}{dx} \left( (1-x^2) \frac{df}{dx} \right) + \left( K - \frac{m^2}{1-x^2} \right) f = 0 \quad (84)$$

En différentiant le premier terme de l'équation, nous obtenons l'expression finale :

$$(1-x^2) \frac{d^2 f}{dx^2} - 2x \frac{df}{dx} + \left( K - \frac{m^2}{1-x^2} \right) f = 0 \quad (85)$$

La formule finale de cette équation différentielle (n'oublions pas que nous avons déjà posé  $x = \cos \theta$ ) est bien connue dans la littérature mathématique. Les solutions de cette équation sont obtenues pour  $K = l(l+1)$  et sont connues sous le nom de polynômes de Legendre :

$$f_{l,m}(\theta) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)!(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} \times P_{l,m}(\cos \theta) \quad \text{pour } m \geq 0 \quad \text{et } n \geq l+1 \quad (86)$$

Avec,

$$P_{l,m}(\cos \theta) = (-1)^m \sqrt{(1-\cos^2 \theta)^m} \frac{d^m}{d \cos^m \theta} P_l(\cos \theta) \quad (87)$$

3. C'est le nombre quantique azimutal

Où,

$$P_l(\cos \theta) = \frac{(-1)^l}{2^l!} \frac{d^l}{d \cos^l \theta} (1 - \cos^2 \theta)^l \quad (88)$$

Les polynômes associés de Legendre  $P_{l,m}(\cos \theta)$  sont construits à partir des polynômes de Legendre  $P_l(\cos \theta)$ . La solution finale<sup>4</sup> de la partie angulaire s'écrit comme le produit des solutions des parties polaire et azimutale soit :

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = f_{l,m}(\theta) \times e^{j m \phi} \quad (89)$$

Dans la littérature mathématique les solutions  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  sont appelées *harmoniques sphériques*<sup>5</sup>. Ces fonctions sont particulièrement utiles pour résoudre des problèmes invariants par rotation. Pour résumer cette section, en utilisant la méthode de séparation des variables grâce aux coordonnées sphériques, nous avons séparé l'équation angulaire en deux parties azimutale (dépendant de  $\phi$ ) et polaire (dépendant de  $\theta$ ). Les solutions de l'équation de l'angle azimutal sont des exponentielles incluant le nombre quantique magnétique  $m$  comme argument. Les solutions de l'équation de l'angle polaire sont les polynômes associés de Legendre, qui sont différents pour chaque choix du nombre quantique azimutal  $l$  et de nombre quantique magnétique  $m$ . Les deux nombres quantiques sont introduits dans les équations différentielles respectives en tant que constantes de séparation.

2) **Résolution de la partie radiale:** dans ce qui suit, nous développerons une approche étape par étape afin de résoudre la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes. Les énergies propres négatives de l'Hamiltonien sont recherchées comme solution, car elles représentent les états liés de l'atome. Nous avons déjà obtenu pour la partie radiale l'expression suivante :

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2 m r^2}{\hbar^2} (V(r) - E) R = l(l+1) R \quad (90)$$

Où la constante de séparation  $K = l(l+1)$  a été obtenue pour la partie angulaire. Ci-dessous les étapes détaillées de la résolution de la partie radiale.

①  $\Rightarrow$  : Nous devons d'abord simplifier l'équation radiale pour faciliter la résolution de l'équation différentielle. Les sous-étapes suivantes utilisent la technique des substitutions pour créer une équation différentielle résoluble.

$$\begin{aligned} \text{Posons } u(r) = r R(r) \Rightarrow R(r) = \frac{u(r)}{r} \Rightarrow \frac{dR(r)}{dr} &= \left( r \frac{du(r)}{dr} - u \right) \times \frac{1}{r^2} \\ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[ -\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u &= E u \end{aligned} \quad (91)$$

Posons  $\gamma^2 = \frac{-2mE}{\hbar^2}$  il vient :

$$\frac{1}{\gamma^2} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} = \left[ 1 - \frac{m e^2}{2\pi \epsilon_0 \hbar^2 \gamma} \times \frac{1}{\gamma r} + \frac{l(l+1)}{\gamma^2 r^2} \right] u \quad (92)$$

Posons  $\rho = \gamma r$  et  $\rho_0 = \frac{m e^2}{2\pi \epsilon_0 \hbar^2 \gamma}$  nous obtenons :

$$\frac{d^2 u(r)}{d\rho^2} = \left[ 1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u \quad (93)$$

②  $\Rightarrow$  : Maintenant que l'équation est sous une forme appropriée pour la solution. Cette étape consiste à identifier les points singuliers. Il existe des points singuliers où la fonction d'onde doit tendre vers zéro. Dans

4. Pour  $m < 0$  nous avons  $Y_{l,-m}(\theta, \phi) = Y_{l,m}^*(\theta, \phi)$

5. Ces harmoniques sphériques sont normalisées, ce qui explique la disparition de la constante d'intégration  $c_1$  obtenue pour la partie azimutale

ce cas, la fonction d'onde doit s'annuler au centre de l'atome, donc pour  $r = 0$ . Elle doit également s'annuler à une distance relativement "grande" du noyau, prise comme  $r \rightarrow \infty$ . Chaque point singulier doit être considéré individuellement. A ce stade nous étudierons donc le comportement asymptotique de  $u(\rho)$  :

- Pour  $\rho \rightarrow \infty \Rightarrow \frac{\rho_0}{\rho} \rightarrow 0$  et  $\frac{l(l+1)}{\rho^2} \rightarrow 0$ . Comme la distance  $r$  de l'atome va à l'infini, ces termes tendent vers zéro et sont donc sans importance pour cette partie de la solution. Ainsi, l'équation différentielle à résoudre, sous la condition d'une distance infinie, devient :

$$\Rightarrow \frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} = u \quad (94)$$

La solution générale de l'équation différentielle ainsi obtenue est :  $u(\rho) = A_1 e^{-\rho} + A_2 e^{\rho}$ . Le deuxième terme de la solution  $e^{\rho}$  est refusé d'un point de vue physique. Car  $\rho \rightarrow \infty \Rightarrow e^{\rho} \rightarrow \infty$  or l'électron possède une limite spatiale par rapport au noyau. Il en ressort :

$$\Rightarrow u(\rho) \simeq e^{-\rho} \quad (95)$$

- Le deuxième point singulier c'est quand  $r \rightarrow 0$  (donc au centre de l'atome)  $\Rightarrow \frac{l(l+1)}{\rho^2} \gg \frac{\rho_0}{\rho}$  et  $\frac{l(l+1)}{\rho^2} \gg 1$ . Par conséquent, à ce deuxième point singulier, où  $r$  tend vers zéro, l'équation différentielle devient :

$$\Rightarrow \frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} = \frac{l(l+1)}{\rho^2} u \quad (96)$$

La solution générale de cette équation différentielle est de la forme :

$$\Rightarrow u(\rho) \simeq \rho^{l+1} \quad (97)$$

En combinant les solutions obtenues pour les deux points singuliers (95) et (97), la solution complète de l'équation (93) prend la forme :

$$\Rightarrow u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} y(\rho) \quad (98)$$

Où  $y(\rho)$  est un polynôme exprimé sous forme :

$$y(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j \quad (99)$$

Nous nous sommes servi du comportement asymptotique de  $u(\rho)$  pour trouver l'expression de  $u(\rho)$  pour  $0 < \rho < \infty$ .

☉ : Après avoir obtenu une forme générale de la solution complète. Nous devons maintenant trouver une équation pour la partie polynomiale  $y(\rho)$  de cette solution complète. Pour cela, calculons les dérivées première et second de l'équation (98) :

$$\frac{du(\rho)}{d\rho} = \rho^l e^{-\rho} \left[ (\rho + 1 - 1) y + \rho \frac{dy(\rho)}{d\rho} \right] \quad (100)$$

et,

$$\frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} = \rho^l e^{-\rho} \left[ (-2\rho - 2 + l + \frac{l(l+1)}{\rho}) y + 2(l+1-\rho) \frac{dy(\rho)}{d\rho} + \rho \frac{d^2 y(\rho)}{d\rho^2} \right] \quad (101)$$

En substituant (100) et (101) dans (93) nous obtenons :

$$\rho \frac{d^2 y(\rho)}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dy(\rho)}{d\rho} + [\rho_0 - 2(l+1)] y = 0 \quad (102)$$

En utilisant les séries entières<sup>6</sup>, nous chercherons des solutions de  $y(\rho)$  de la forme :

$$y(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j \quad (103)$$

Où les inconnus sont les coefficients  $c_j$ . Les dérivées de (103) se calculent selon :

$$\frac{dy(\rho)}{d\rho} = \sum_{j=0}^{\infty} j c_j \rho^{j-1} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) c_{j+1} \rho^j \quad (104)$$

et,

$$\frac{d^2y(\rho)}{d\rho^2} = \sum_{j=0}^{\infty} j(j+1) c_{j+1} \rho^{j-1} \quad (105)$$

Substituons (104) et (105) dans l'équation (102) :

$$\begin{aligned} \rho \sum_{j=0}^{\infty} j(j+1) c_{j+1} \rho^{j-1} + 2(l+1) \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) c_{j+1} \rho^j - 2\rho \sum_{j=0}^{\infty} j c_j \rho^{j-1}, + \\ [\rho_0 - 2(l+1)] \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j = 0 \end{aligned} \quad (106)$$

Qui se simplifie :

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^{\infty} j(j+1) c_{j+1} \rho^j + 2(l+1) \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) c_{j+1} \rho^j - 2 \sum_{j=0}^{\infty} j c_j \rho^j + [\rho_0 - 2(l+1)] \\ \times \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j = 0 \end{aligned} \quad (107)$$

Nous n'avons pas encore fini avec le polynôme en question, car nous devons déterminer la relation de récurrence pour ses coefficients. Nous devons déterminer cette relation non seulement pour savoir comment le polynôme sera généré, mais aussi pour déterminer les limites de la sommation de la série. Le polynôme (107) vaut zéro si et seulement si  $c_j = 0$ , soit :

$$j(j+1) c_{j+1} + 2(l+1)(j+1) c_{j+1} - 2j c_j + [\rho_0 - 2(l+1)] c_j = 0 \quad (108)$$

Nous obtenons la formule de récurrence suivante :

$$c_{j+1} = \frac{2(j+l+1) - \rho_0}{j(j+1) + 2(l+1)(j+1)} c_j = \frac{2(j+l+1) - \rho_0}{(j+1)[j+2(l+1)]} c_j \quad (109)$$

Cette formule de récurrence décrit le comportement des coefficients de la série (du polynôme). Le polynôme  $y(\rho)$  doit tendre vers zéro, donc le comportement du polynôme doit être examiné lorsque  $j \rightarrow \infty$ . Cela fera l'objet de la prochaine étape.

④ : Dans cette dernière étape de résolution de l'équation radiale, nous examinons le polynôme pour déterminer s'il est fini. Sinon, nous déterminons quelle condition est nécessaire pour le rendre fini. Cette condition de finitude produit un nombre quantique qui caractérise l'état du système et sert à quantifier

6. Le lecteur est renvoyé aux références :

Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1995), pp. 134-141. ET Cohen-Tannoudji, Diu, and Laloe, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, New York, (1977), pp. 794-797.



les énergies d'état lié de l'atome. En théorie, la formule (109) peut se développer à l'infini, étudions son comportement quand  $j \rightarrow \infty$  (c'est-à-dire pour  $j \gg 1$ ) :

$$j \gg 1 \Rightarrow c_{j+1} \simeq \frac{2j}{j(j+1)} c_j \Rightarrow c_{j+1} \simeq \frac{2}{(j+1)} c_j \quad (110)$$

$$\Rightarrow c_{j+2} \simeq \frac{2^2}{(j+1)(j+2)} c_j, \quad \dots, \quad c_j \simeq \frac{2^j}{j!} c_0 \quad (111)$$

En substituant (111) dans (103) nous obtenons :

$$y(\rho) = c_0 \underbrace{\sum_{j=0}^{\infty} \frac{2^j}{j!} \rho^j}_{\text{Devlop. Taylor de } e^{2\rho}} \quad (112)$$

En substituant (112) dans (98) nous obtenons :

$$\Rightarrow u(\rho) = c_0 \rho^{l+1} e^{-\rho} e^{2\rho} \Rightarrow \lim_{\rho \rightarrow \infty} u(\rho) \rightarrow \infty \quad (113)$$

La solution (113) diverge lorsque  $r$  est très grand. Ce comportement de la solution n'est pas acceptable car l'électron possède une limite spatiale finie par rapport à sa distance du noyau. Par conséquent, la série doit être tronquée à un nombre particulier, afin de forcer le polynôme d'avoir un comportement correct. Afin de déterminer le rang où doit se produire la troncature, nous fixons le coefficient du polynôme  $y(\rho)$  égal à zéro à un nombre maximum, forçant la terminaison de la solution à de grandes distances du noyau. A partir de la formule de récurrence (109), nous avons :

$$c_{j_{max}+1} = 0 \Rightarrow \underbrace{2(j_{max} + l + 1)}_n - \rho_0 = 0 \Rightarrow \rho_0 = 2n \quad (114)$$

Où  $n$  est le nombre quantique principal. La nouvelle formule de récurrence s'obtient :

$$c_{j+1} = \frac{2(j+l+1) - 2n}{(j+1)[j+2(l+1)]} c_j \quad (115)$$

Appliquons cette relation par exemple pour  $n = 3$  et  $l = 1 \Rightarrow j_{max} = 1 \Rightarrow c_1 = -\frac{1}{2} c_0$  :

$$\Rightarrow y_n^l(\rho) = y_3^1(\rho) = c_0 - \frac{1}{2} c_0 \rho = c_0 \left(1 - \frac{1}{2} \rho\right) \quad (116)$$

On peut continuer ce processus à l'infini, mais on cherche une solution analytique à cette équation. La forme asymptotiquement suggérée nous donne un point de départ pour chercher la solution finale. Tenant compte de cette forme, nous soupçonnons une solution de la forme :

$$w(\rho) = \rho^{l+1} \times e^{-\rho} \quad (117)$$

$$w' = -\rho^{l+1} e^{-\rho} + (l+1) \rho^l e^{-\rho} \quad (118)$$

$$w'' = e^{-\rho} \rho^{l+1} - (l+1) \rho^l e^{-\rho} + l(l+1) \rho^{l-1} - (l+1) \rho^l e^{-\rho} \quad (119)$$

Pour  $l = 1$ , nous obtenons :

$$w'' = e^{-\rho} \rho^2 - 2\rho e^{-\rho} + 2 - 2\rho e^{-\rho} \quad (120)$$

$$w'' = e^{-\rho} [\rho^2 - 2\rho + 2 - 2\rho] \quad (121)$$

$$w'' = e^{-\rho} [\rho^2 - 2\rho + 2 - 2\rho] \quad (122)$$

$$e^\rho w'' = [\rho^2 - 4\rho + 2] \quad (123)$$

En dérivant la dernière équation nous obtenons :

$$\frac{d[e^\rho w'']}{d\rho} = 2\rho - 4 = \frac{1}{2}\rho - 1 \quad (124)$$

En comparant (116) à (124) nous déduisons :

$$y_3^1(\rho) = (-1)^3 \frac{d[e^\rho w''(\rho)]}{d\rho} \quad (125)$$

Cette dernière relation s'écrit également sous la forme :

$$y_3^1(\rho) = (-1)^3 \left[ \frac{d}{d\rho} \right]^3 \left[ e^\rho \left[ \frac{d}{d\rho} \right]^2 e^{-\rho} \rho^{l+1} \right] \quad (126)$$

Le deuxième terme de l'équation (126) n'est autre que le *polynômes associés de Laguerre* d'ordre  $n = 3$ , notée  $L_3^{2l+1}(2\rho)$ . En définitif, la généralisation de ce résultat est immédiate et nous obtenons :

$$y(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho) \quad \forall n \geq l+1 \quad (127)$$

Nous rappelons que les polynômes associés de Laguerre sont définis par les relations suivantes :

$$L_p^q = (-1)^p \frac{d^p}{d\rho^p} e^\rho \left[ \frac{d}{d\rho} \right]^q [e^{-\rho} \rho^q] \quad (128)$$

En combinant (98) et (127) nous obtenons la solution finale<sup>7</sup> :

$$u(\rho) = (2\rho)^{l+1} e^{-\rho} L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho) \quad \forall n \geq l+1 \quad (129)$$

Au début de la résolution de la partie radiale, nous avons déjà posé :  $\gamma^2 = \frac{-2mE}{\hbar}$ ,  $\rho = \gamma r$  et  $\rho_0 = \frac{m e^2}{2\pi \epsilon_0 \hbar^2 \gamma} = 2n$ .

$$\Rightarrow E = \frac{\hbar^2 \gamma^2}{2m} = -\frac{m e^4}{8\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 \gamma_0^2} = -\frac{m e^4}{8\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 (2n)^2} \quad (130)$$

$$\Rightarrow E_n = -\frac{m}{2\hbar^2} \left[ \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \right]^2 \times \frac{1}{n^2} \quad (131)$$

D'un autre côté :

$$\Rightarrow \gamma^2 = \frac{-mE}{\hbar^2} = \frac{2m^2 e^4}{8\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 (2n)^2} \Rightarrow \gamma = \underbrace{\frac{m e^2}{4\pi \epsilon_0 \hbar}}_{a_0} \times \frac{1}{n} \Rightarrow \gamma = \frac{1}{a_0 n}$$

Avec  $a_0 = 0.53 \cdot 10^{-10} m$  est le rayon de Bohr. Revenons maintenant à la fonction radiale initiale  $R(r)$  par le changement de variable que nous avons réalisé au début de notre résolution soit :

$$u(r) = r R(r) \Rightarrow R(r) = \frac{u(r)}{r} \quad \text{Où} \quad \rho = \gamma r = \frac{r}{a_0 n} \quad (132)$$

$$R_{n,l}(r) = \frac{1}{r} \left( \frac{2r}{a_0 n} \right)^{l+1} e^{-\left( \frac{r}{a_0 n} \right)} L_{n-l-1}^{2l+1} \left( \frac{2r}{a_0 n} \right) \quad (133)$$

7. Les polynômes associés de Laguerre, produits par la troncature de la série, sont identifiés par deux indices ou nombres quantiques,  $n$  et  $l$ . Les solutions physiquement acceptables exigent que  $n$  soit supérieur ou égal à  $l+1$ .

$$R_{n,l}(r) = \left(\frac{1}{r}\right) \left(\frac{2r}{na_0}\right) \left(\frac{2r}{a_0n}\right)^l e^{-\left(\frac{r}{a_0n}\right)} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{a_0n}\right) \quad (134)$$

$$\Rightarrow R_{n,l}(r) = \left(\frac{2}{na_0}\right) \left(\frac{2r}{a_0n}\right)^l e^{-\left(\frac{r}{a_0n}\right)} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{a_0n}\right) \quad (135)$$

L'équation (135) est la solution finale non normalisée de l'équation radiale. Pour tenir compte de la normalisation :

$$\Rightarrow R_{n,l}(r) = N_{n,l} \left(\frac{2r}{a_0n}\right)^l e^{-\left(\frac{r}{a_0n}\right)} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{a_0n}\right) \quad (136)$$

Où le facteur  $\left(\frac{2}{na_0}\right)$  est adossé à la constante de normalisation  $N_{n,l}$  qui s'obtient en calculant l'intégrale :

$$N_{n,l}^2 \int_0^\infty R_{n,l}(r)^* R_{n,l}(r) r^2 dr = 1 \quad (137)$$

Où  $r^2$  provient de l'élément de volume exprimé en coordonnées sphériques. Le calcul de cette constante étant très laborieux, nous donnons sa valeur :

$$N_{n,l} = \left[ \left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)!]^3} \right]^{1/2} \quad (138)$$

La solution normalisée de la partie radiale s'écrit alors :

$$\Rightarrow R_{n,l}(r) = \left[ \left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)!]^3} \right]^{1/2} \left(\frac{2r}{a_0n}\right)^l e^{-\left(\frac{r}{a_0n}\right)} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{a_0n}\right) \quad (139)$$

La solution exacte (valeurs et fonctions propres) de l'équation de schrodinger pour l'atome d'hydrogène (et les ions hydrogénoïdes  $He^+$ ,  $Li^{2+}$ ,  $\dots$  etc) s'obtient en multipliant les solutions des parties angulaires (89) et radiale (139) :

$$\begin{aligned} \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) &= \left[ \left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)!]^3} \right]^{1/2} \left(\frac{2r}{a_0n}\right)^l e^{-\left(\frac{r}{a_0n}\right)} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{a_0n}\right) \\ &\quad \times \underbrace{(-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)!(l-m)!}{4\pi(l+m)!}}}_{Y_l^m(\theta, \phi)} \times P_{l,m}(\cos \theta) \times e^{jm\phi} \end{aligned} \quad (140)$$

Ou simplement en occultant la partie angulaire :

$$\begin{aligned} \Rightarrow \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) &= \left[ \left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)!]^3} \right]^{1/2} \left(\frac{2r}{a_0n}\right)^l e^{-\left(\frac{r}{a_0n}\right)} \\ &\quad \times L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{a_0n}\right) \times Y_l^m(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (141)$$

Le terme exponentiel décroissant supplante le terme polynomial croissant de sorte que la fonction d'onde globale  $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$  tend vers zéro pour les grandes valeurs de  $r$  (loin du noyau), c'est ce qui est attendu. Les valeurs propres sont obtenues avec l'équation (131) :

$$\Rightarrow E_n = -\frac{m}{2\hbar^2} \left[ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right]^2 \times \frac{1}{n^2} \quad (142)$$

Les harmoniques sphériques  $Y_l^m(\theta, \phi)$ , fournissent des informations sur la position de l'électron autour du noyau, et la fonction radiale  $R_{n,l}(r)$  décrit l'éloignement de l'électron par rapport au noyau. Comme on peut le constater, l'équation de Schrödinger requiert trois nombres quantiques  $(n, l, m)$  afin de spécifier une fonction d'onde pour l'électron. Les nombres quantiques fournissent des informations sur la distribution spatiale d'un électron. Bien que  $n$  puisse prendre n'importe quel nombre entier positif non nul, seules certaines valeurs de  $l$  et de  $m$  sont autorisées pour une valeur donnée de  $n$ . Le nombre quantique principal  $n$  indique l'énergie de l'électron et la distance moyenne d'un électron par rapport au noyau. Plus un électron est proche du noyau, chargé positivement, plus l'électron est fortement attiré par le noyau comparativement à un électron plus éloigné dans l'espace. Cela signifie que les électrons ayant une valeur de  $n$  plus élevée sont plus faciles à éliminer d'un atome.

Le deuxième nombre quantique  $l$  est appelé nombre quantique azimutal. Ce dernier décrit la forme de la région de l'espace occupée par un électron, donc la sous-couche considérée. Les valeurs de ce nombre quantique sont données par  $n \geq l + 1$ . Le troisième nombre quantique, est le nombre quantique magnétique  $m$ . Ce nombre quantique décrit l'orientation de la région dans l'espace occupé par un électron par rapport à un champ magnétique appliqué. Les valeurs autorisées de  $m$  dépendent de la valeur de  $l$  selon  $-l \leq m \leq +l$ . Chaque combinaison autorisée des trois nombres quantiques fournit une distribution spatiale particulière à l'électron.

*Il est intéressant de comparer les résultats obtenus en résolvant l'équation de Schrödinger avec le modèle de l'atome d'hydrogène de Bohr. Les valeurs propres (spectre énergétique) sont quasiment identiques. Toutefois, les modèles de Schrödinger et de Bohr sont différents à bien des égards, notamment en ce qui concerne les deux points énumérés ci-dessous :*

- 1) *Le modèle de Schrödinger n'associe pas d'orbitales bien définies pour l'électron. Les fonctions d'onde donnent seulement la probabilité de trouver l'électron dans l'élément de volume  $dv$  à différentes directions ( $\theta$  et  $\phi$ ) et distances du noyau ( $r$ ).*
- 2) *Les nombres quantiques apparaissent spontanément lors de la résolution de l'équation de Schrödinger alors que Bohr a dû postuler l'existence d'états énergétiques quantifiés. Bien que plus complexe, le modèle de Schrödinger conduit à une meilleure correspondance entre la théorie et l'expérience.*

*... Ouuf c'est terminé ... dire que l'hydrogène est l'atome le plus simple !*

### C. Résolution numérique de quelques EDPs

Mis à part certaines EDPs particulières, la grande majorité des EDPs issues de la physique et de la chimie n'admettent pas de solution explicite ou analytique. Il est donc impératif de recourir à la résolution numérique sur ordinateur pour évaluer qualitativement et quantitativement les solutions. Le principe de base de ces méthodes de résolution numérique des EDPs, consiste à chercher des valeurs numériques discrètes approchant au mieux la solution exacte. Le concept le plus important dans cette résolution est celui de *discrétisation*, marquant le passage du continu au discret. Dans cette section, on se propose de résoudre numériquement quelques EDPs régissant des phénomènes bien connus de la physique. La résolution numérique sera conduite en considérant la méthode des *différences finies*.

Commençons par chercher les approximations des dérivées première et seconde. Soit  $f : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$  une fonction de classe  $\mathcal{C}^2(\mathbb{R}^2)$  et écrivons le développement en *séries de Taylor* de  $u(x_i + \Delta x, t_j)$  autour du point  $(x_i, t_j)$ , soit :

$$u(x_i + \Delta x, t_j) = u(x_i, t_j) + \frac{\Delta x}{1!} \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{(x_i, t_j)} + \frac{\Delta x^2}{2!} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_{(x_i, t_j)} + \dots + \frac{\Delta x^n}{n!} \frac{\partial^n u}{\partial x^n} \Big|_{(x_i, t_j)} + O(\Delta x^{n+1}) \quad (143)$$

L'approximation par les différences finies de la dérivée première est obtenue en tronquant la série de Taylor à l'ordre deux, soit :

$$u(x_i + \Delta x, t_j) = u(x_i, t_j) + \frac{\Delta x}{1!} \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{(x_i, t_j)} + \frac{\Delta x^2}{2!} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_{(x_i, t_j)} + O(\Delta x^3) \quad (144)$$

Après réarrangement, il vient :

$$\frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{(x_i, t_j)} = \underbrace{\frac{u(x_i + \Delta x, t_j) - u(x_i, t_j)}{\Delta x}}_{\text{Approx. par DF}} - \underbrace{\frac{\Delta x^2}{2!} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_{(x_i, t_j)}}_{\text{Erreur de troncature}} + O(\Delta x^3) \quad (145)$$

Cette dernière relation est présentée sous la forme :

$$\frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{(x_i, t_j)} = \underbrace{\frac{u(x_i + \Delta x, t_j) - u(x_i, t_j)}{\Delta x}}_{\text{Approx. par DF}} + \underbrace{O(\Delta x)}_{\text{Erreur de troncature}} \quad (146)$$

L'écriture de  $O(\Delta x)$  indique que l'approximation de la première dérivée par la formule des différences finie est d'ordre un par rapport au pas de discrétisation  $\Delta x$ . Cela signifie concrètement que lorsqu'on divise le pas de discrétisation  $\Delta x$  par une constante arbitraire  $a > 0$  implique que l'erreur d'approximation, entre dérivée exacte et approchée, est divisée par  $a$ . Avec un raisonnement analogue, il est possible aussi de calculer une approximation de la dérivée seconde. Afin d'atteindre cette approximation, nous devons réaliser deux développements en séries de Taylor (à droite et à gauche), soit :

$$u(x_i + \Delta x, t_j) = u(x_i, t_j) + \frac{\Delta x}{1!} \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{(x_i, t_j)} + \frac{\Delta x^2}{2!} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_{(x_i, t_j)} + \frac{\Delta x^3}{3!} \frac{\partial^3 u}{\partial x^3} \Big|_{(x_i, t_j)} + O(\Delta x^4) \quad (147)$$

$$u(x_i - \Delta x, t_j) = u(x_i, t_j) - \frac{\Delta x}{1!} \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{(x_i, t_j)} + \frac{\Delta x^2}{2!} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_{(x_i, t_j)} - \frac{\Delta x^3}{3!} \frac{\partial^3 u}{\partial x^3} \Big|_{(x_i, t_j)} + O(\Delta x^4) \quad (148)$$

En sommant membre par membre les deux dernières relations, nous obtenons l'approximation recherchée :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_{(x_i, t_j)} = \underbrace{\frac{u(x_i + \Delta x, t_j) - 2u(x_i, t_j) + u(x_i - \Delta x, t_j)}{\Delta x^2}}_{\text{Approx. par DF}} + \underbrace{O(\Delta x^2)}_{\text{Erreur de troncature}} \quad (149)$$

**Théorème** : la solution numérique d'un schéma itératif aux différences finies, d'un problème linéaire aux valeurs initiales, converge vers la solution exacte si le schéma est consistant et stable.

**Définition 1** : une approximation est dite consistante d'ordre  $p$  s'il existe une constante arbitraire  $c > 0$  indépendante du pas de discrétisation telle que cette erreur soit majorée par la quantité  $c \Delta x^p$ . Soit  $u(x, t) \in \Omega \subset \mathbb{R}$  une fonction de classe  $\mathcal{C}^4(\Omega)$ , pour la dérivée d'ordre un, nous avons :

$$\underbrace{\left| u'(x, t) - \frac{u(x_i + \Delta x, t_j) - u(x_i - \Delta x, t_j)}{2\Delta x} \right|}_{\epsilon(u)} \leq \underbrace{\max_{x_1 \leq x \leq x_1 + \Delta x} \left| \frac{u(x)^{(3)}}{6} \right|}_c \Delta x^2 \quad (150)$$

Pour la dérivée seconde, il vient :

$$\left| u''(x, t) - \frac{u(x_i + \Delta x, t_j) - 2u(x_i, t_j) + u(x_i - \Delta x, t_j)}{\Delta x^2} \right| \leq \underbrace{\max_{x_1 \leq x \leq x_1 + \Delta x} \left| \frac{u(x)^{(4)}}{2} \right|}_c \Delta x^2 \quad (151)$$

De manière générale, le schéma numérique des différences finies est dit consistant à l'équation EDP si cette erreur de troncature tend vers zéro lorsque le pas de discrétisation temporel  $\Delta t$  et le pas de discrétisation spatiale  $\Delta x$  tendent indépendamment vers zéro. Autrement dit si,

$$\lim_{\Delta x \approx 0, \Delta t \approx 0} |\epsilon(u)| = 0 \quad (152)$$

**Définition 1'** : une solution est dite stable<sup>8</sup> si une petite variation des conditions de bord engendre une faible variation de la solution. En terme mathématique simple cela se traduit par :

$$\forall x \in \mathbb{R}, \forall t \in \mathbb{R}^+ \Rightarrow |u_1(x, t) - u_2(x, t)| \leq \epsilon$$

Il convient de noter également que l'analyse de la stabilité d'un schéma numérique peut être conduite en déterminant le *facteur d'amplification* du schéma itératif.

1) **En dimension 1**: dans cette section, nous considérons le problème de la corde élastique fixée aux extrémités  $x = 0$  et  $x = L$  telle que  $L$  est égale à une unité de longueur. La corde subit des déformations selon un mode vertical. L'amplitude des déformations est décrite par la fonction  $u(x)$ , ainsi le problème est formalisé mathématiquement par :

$$\mathcal{P} : \begin{cases} -u''(x) = f(x), & 0 < x < L \\ u(0) = 0 \\ u(L) = 0 \end{cases} \quad (153)$$

Autrement dit, l'Eq. (153) est celle régissant la déformation linéaire de la corde élastique. Le second terme représente la source des déformations. Les conditions aux limites  $u(0) = 0$  et  $u(L) = 0$  traduisent le fait que la corde ne subit pas de déformations aux extrémités. Il s'agit d'une résolution numérique, donc le calcul d'une approximation de  $u(x_i)$  au point  $x_i$ . Nous commençons par la discrétisation des abscisses.

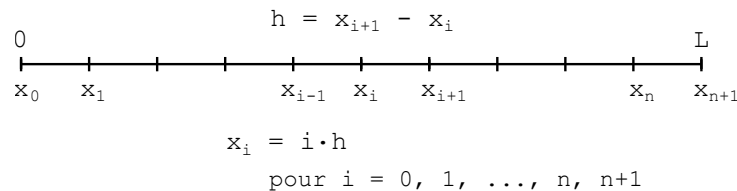


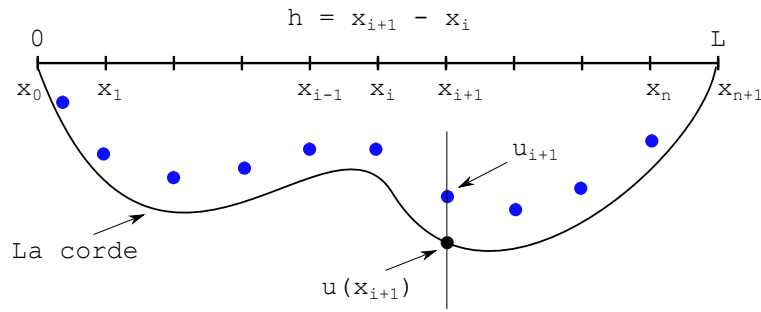
FIGURE 2: Discrétisation du problème aux limites 1 Dim

La discrétisation se fait avec un pas constant  $h = x_{i+1} - x_i$  par conséquent tous les points  $x_i$  sont équidistants. La solution exacte au point  $x_i$ , soit  $u(x_i)$  est inconnue. Nous cherchons des solutions approchées  $u_i$  qui sont des approximations de la solution exacte  $u(x_i)$  au point  $x_i$ .

Utilisons une formule des différences finies centrée afin d'approcher  $u''(x)$ , soit :

$$-\frac{u(x_{i-1}) - 2u(x_i) + u(x_{i+1}))}{h^2} = f(x_i) + O(h^2) \quad (154)$$

8. Cette notion de stabilité consiste à analyser si les perturbations de la solution numérique ne sont pas amplifiées au cours des itérations. Les calculs sur ordinateur sont déterminés avec une précision finie, sont ainsi sujet à des erreurs d'arrondis. Pendant un calcul itératif, ces erreurs peuvent être amplifiées.

FIGURE 3: Solution exacte  $u(x_i)$  versus solution approchée  $u_i$ 

Le terme  $O(h^2)$  stipule que lorsqu'on divise  $h$  par une constante  $a$ , l'erreur  $|u(x_i) - u_i|$  est divisée par  $a^2$ . C'est le résultat du théorème suivant :

Si  $u(x)$  est de classe  $\mathcal{C}^4$  sur  $[0, L]$ , alors  $\exists c \in \mathbb{R}^+$  telle que  $\forall 0 < h < L$  nous avons :

$$\begin{aligned} \max_{1 \leq i \leq n} |u(x_i) - u_i| &\leq ch^2 \\ \max_{1 \leq i \leq n} |u(x_i) - u_i| &\leq \frac{1}{96} \max_{0 \leq x \leq L} |u(x)^{(4)}| \end{aligned}$$

Ce théorème affirme que l'erreur d'intégration est majorée par la quatrième dérivée de la fonction  $u(x)$  et plus  $h$  est petit plus on s'approche de la solution exacte. Écrivons maintenant la même formule des différences finies pour les approximations  $u_i$ , il vient :

$$\begin{cases} -\frac{u_{i-1} - 2u_i + u_{i+1}}{h^2} = f(x_i), & i = 1, 2, \dots, n \\ u(x_0) = u_0 \\ u(L) = u_{n+1} \end{cases} \quad (155)$$

Le terme  $O(h^2)$  n'est pas pris en considération dans les calculs. Le schéma (155) correspond à la résolution d'un système linéaire.

$$A_n(\mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^n) u_n(\mathbb{R}^n) = f_n(\mathbb{R}^n) \quad (156)$$

Explicitons le schéma (155) pour  $n = 4$  et pour des conditions aux limites  $u_0 = \alpha$  et  $u_{n+1} = \beta$ . Ces conditions aux limites signifient qu'à  $x = 0$  la corde subit une déformation constante égale à la valeur  $\alpha$  et à l'autre extrémité  $x = L$ , la corde subit aussi une déformation constante égale à la valeur  $\beta$ . Nous aurions pu prendre par exemple  $u_0 = 0$  et  $u_{n+1} = 0$ , cela indique que la corde ne subit aucune déformation aux extrémités. Nous préférons prendre un cas général avec les conditions  $u_0 = \alpha$  et  $u_{n+1} = \beta$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{-u_0 + 2u_1 - u_2}{h^2} = f(x_1), \quad i = 1 \\ \frac{-u_1 + 2u_2 - u_3}{h^2} = f(x_2), \quad i = 2 \\ \frac{-u_2 + 2u_3 - u_4}{h^2} = f(x_3), \quad i = 3 \\ \frac{-u_3 + 2u_4 - u_5}{h^2} = f(x_4), \quad i = 4 \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} -\alpha + 2u_1 - u_2 = h^2 f(x_1), \quad i = 1 \\ -u_1 + 2u_2 - u_3 = h^2 f(x_2), \quad i = 2 \\ -u_2 + 2u_3 - u_4 = h^2 f(x_3), \quad i = 3 \\ -u_3 + 2u_4 - \beta = h^2 f(x_4), \quad i = 4 \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 2u_1 - u_2 = h^2 f(x_1) + \alpha, \quad i = 1 \\ -u_1 + 2u_2 - u_3 = h^2 f(x_2), \quad i = 2 \\ -u_2 + 2u_3 - u_4 = h^2 f(x_3), \quad i = 3 \\ -u_3 + 2u_4 = h^2 f(x_4) + \beta, \quad i = 4 \end{array} \right. \quad (157)$$

En adoptant une notation matricielle, le problème peut s'écrire :

$$A_n u_n = f_n \quad (158)$$

Avec,

$$A_n = \frac{1}{h^2} \begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^4 \times \mathbb{R}^4 \quad (159)$$

$$f_n = \begin{pmatrix} h^2 f(x_1) + \alpha \\ h^2 f(x_2) \\ h^2 f(x_3) \\ h^2 f(x_4) + \beta \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^4 \quad (160)$$

La matrice  $A_n$  est tridiagonale, symétrique et définie positive. Le vecteur des valeurs de la solution (inconnues) aux points  $x_i$  est donné

$$u_h = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^4 \quad (161)$$

Ce schéma se généralise pour  $i = \{1, 2, \dots, n\}$ , selon :



$$A_n = \begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 2 & -1 & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & -1 & 2 & -1 \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^n \quad f_n = \begin{pmatrix} h^2 f(x_1) + \alpha \\ f(x_2) \\ \vdots \\ f(x_{n-1}) \\ h^2 f(x_n) + \beta \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^n \quad u_n = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_{n-1} \\ u_n \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^n$$

**Exercice 1** ☞ Ⓜ

Soit l'équation :

$$\mathcal{P} : \begin{cases} -u''(x) = f(x) & 0 \leq x \leq 1 \\ u(0) = 0 \\ u(1) = 0 \end{cases} \quad (162)$$

Le second terme de l'équation vaut :

$$f(x) = e^{3x^2} \times (x + 1) \quad (163)$$

1) Résoudre numériquement pour  $n = 100$  l'équation (162) par la méthode des différences finies.

Voici le script Matlab®

```
clear all ; clc ; close all ;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% SAMIR KENOUCHE - RESOLUTION NUMERIQUE DU PROBLEME AUX LIMITES DE LA CORDE
% ELASTIQUE : - u''(x) = f(x) AVEC LES CONDITIONS u(0) = 0 et u(1) = 0

np = 100 ; pas_x = 1/(np+1) ; xi = 0: pas_x :1 ; % DISCRETISATION
fx = @(xi) exp(3.*xi.^2).*(xi + 1) ;

sur_diag = diag(ones(np - 1, 1) ,1)*(-1) ; % SUR-DIAGONALE
des_diag = diag(ones(np - 1, 1) ,-1)*(-1) ; % SOUS-DIAGONALE
in_diag = diag(ones(np, 1))*2) ; % DIAGONALE PRINCIPALE

An = sur_diag + des_diag + in_diag ; % MATRICE An
fn = fx(xi(2:end-1)) ; % SOURCE DE LA DEFORMATION

un = inv(An)*fn' ; % CALCUL DES APPROXIMATIONS
un = [0 un' 0] ; % ON RAJOUTE LES CONDITIONS AUX LIMITES

fig1 = figure('color',[1 1 1]) ; plot(xi, un,'o') ;
xlabel('x_i') ; ylabel('u_i') ; title('SOLUTION APPROCHEE') ;
```

Considérons désormais des fonctions  $c(x)$  et  $f(x)$  continues sur l'intervalle  $[a, b]$ . On se propose de résoudre, par les différences finies, l'équation de la convection-diffusion. Soient  $\alpha$  et  $\beta$  deux constantes réelles. Le problème

consiste à trouver une fonction  $u(x)$  deux fois dérivable sur l'intervalle  $[a, b]$  et qui satisfait :

$$\mathcal{P} : \begin{cases} -u''(x) + c(x)u'(x) = f(x), & x \in [a, b] \\ u(a) = 0 \quad \text{et} \quad u(b) = 0 \end{cases} \quad (164)$$

Comme précédemment, ce type de problème est dénommé *problème aux limites*. Cette dénomination provient du fait que la fonction  $u(x)$  doit satisfaire les conditions aux limites,  $u(a) = 0$  et  $u(b) = 0$ , posées aux bornes de l'intervalle  $[a, b]$ . Afin de résoudre numériquement (trouver la solution approchée) le système (164), nous recourrons à la méthode des différences finies. Suivant cette méthode numérique, l'intervalle  $[a, b]$  sur lequel nous cherchons la solution  $u(x)$  est discrétisé en  $n + 1$  sous-intervalles équidistants de longueur  $h$  avec  $x_i = x_0 + ih$  et  $i = 1, 2, 3, \dots, n$ . On cherche alors en chacun de ces points une valeur approchée, notée  $u_i$ , de  $u(x_i)$ . Ainsi, le système continu initial est substitué par un système discret. L'idée de base de la méthode des différences finies consiste à remplacer l'équation différentielle (164) par un système de  $n$  équations algébriques. Ce système d'équations est obtenu en écrivant cette équation différentielle en chaque point de discrétisation  $x_i$ , et en substituant également à chaque valeur  $u''(x)$  l'approximation de la dérivée seconde :

$$u''(x) \approx \frac{u(x_{i-1}) - 2u(x_i) + u(x_{i+1}))}{h^2} + O(h^2) \quad (165)$$

Et la dérivée  $u'(x)$  est approchée par

$$u'(x) \approx \frac{u(x_{i+1}) - u(x_{i-1}))}{2h} + O(h) \quad (166)$$

Ainsi, l'équation différentielle (164) est réécrite suivant :

$$\begin{cases} -\frac{u(x_{i-1}) - 2u(x_i) + u(x_{i+1}))}{h^2} + c(x_i) \frac{u(x_{i+1}) - u(x_{i-1}))}{2h} = f(x_i) & i \in \{1, \dots, n\} \\ u_0 = 0 \quad \text{et} \quad u_n = 0 \end{cases} \quad (167)$$

Comme précédemment en adoptant une notation matricielle après quelques réarrangements, le problème peut s'écrire :

$$A_h u_h = b_h \quad (168)$$

Avec  $A_h = A_1 + A_2$ ,

$$A_1 = \begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 2 & -1 & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & -1 & 2 & -1 \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix} \quad (169)$$

$$A_2 = \frac{r h}{2} \begin{pmatrix} c(x_1) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & c(x_2) & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & c(x_n) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 0 & 1 & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & -1 & 0 & 1 \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (170)$$

$$f_h = h^2 \begin{pmatrix} f(x_1) \\ f(x_2) \\ \vdots \\ f(x_{n-1}) \\ f(x_n) \end{pmatrix} \quad (171)$$

Le vecteur des valeurs de la solution (inconnues) aux points  $x_i$  est donné

$$u_h = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_{n-1} \\ u_n \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^n \quad (172)$$

On peut mettre en évidence le fait que la matrice  $A_h$  est inversible (sous l'hypothèse que la fonction  $c(x) \geq 0$ . La matrice  $A_h$  est symétrique définie positive). Les matrices  $A_1$  et  $A_2$  sont tridiagonales. Afin d'obtenir la solution discrète, les valeurs du vecteur  $u_h$ , il va falloir résoudre le système linéaire tridiagonal (168).

### Exercice 2

Soit l'équation de *convection-diffusion* :

$$\mathcal{P} : \begin{cases} -u''(x) + r x u'(x) = f(x) \\ x \in [0, 1] \quad \text{et} \quad u(0) = 0, \quad u(1) = 0 \end{cases} \quad (173)$$

Le second terme de l'équation vaut :

$$f(x) = \frac{(r^2 e^{rx})(x-1)}{(1-e^r) + rx} \quad (174)$$

La solution exacte est donnée par :

$$\text{funex} = \frac{x - (1 - e^{rx})}{(1 - e^r)} \quad (175)$$

- 1) Résoudre numériquement l'équation (173) par la méthode des différences finies.
- 2) Tracer, sur la même figure, les solutions exacte et numérique pour  $n=64$  et  $r=1/2$ .
- 3) Étudier l'erreur en fonction du nombre de sous-intervalles de discrétisation et du paramètre  $r$ .

4) Représenter graphiquement cette erreur en fonction de  $n+1$  et des valeurs du paramètre  $r$ .

Voici le script Matlab®

```
clear all ; clc ; close all ;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% 19/11/2019 Samir KENOUCHE : ALGORITHME PERMETTANT
% L'IMPLEMENTATION, SOUS MATLAB, DE LA METHODE DES DIFFERENCES FINIES EN
% DIMENSION 1

fx = @(x,r) (r.^2.*exp(r.*x).*(x-1))./(1 - exp(r)) + r.*x ;
n = 64 ; r = 1/2 ; h = 1/(n+1) ; xh = 0 : h: 1 ;
cx = inline('x') ; funex = @(x,r) x-(1-exp(r.*x))./(1- exp(r)) ;

fn = h.^2.*fx(xh(1:n),r) ; cx = cx(xh(1:n)).*r ;

sur_diag = diag(ones(n-1 ,1) ,1) ; sur_diag(sur_diag == 1) = -1 ;
des_diag = diag(ones(n-1 ,1) , -1) ; des_diag(des_diag == 1) = -1 ;
in_diag = diag(ones(n ,1)) ; in_diag(in_diag == 1) = 2 ;

A1 = sur_diag + des_diag + in_diag ; a1 = diag(ones(n ,1)) ;
a1(a1 == 1) = cx ;

sur_diag_a2 = diag(ones(n-1 ,1) ,1) ; sur_diag_a2(sur_diag_a2 == 1) = 1 ;
des_diag_a2 = diag(ones(n-1 ,1) , -1) ; des_diag_a2(des_diag_a2 == 1) = -1 ;
in_diag_a2 = diag(ones(n ,1)) ; in_diag_a2(in_diag_a2 == 1) = 0 ;

a2 = sur_diag_a2 + des_diag_a2 + in_diag_a2 ;
A2 = (r*h/2).*(a1*a2) ; An = A1 + A2 ;

un = fn*inv(An) ; % RESOLUTION DU SYSTEME LINEAIRE
uh = [0 , un, 0] ; % SOL. FINALE - PRISE EN COMPTE DES CONDITIONS INITIALES

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% AFFICHAGE GRAPHIQUE %%%%%%%%%
figure('color',[1 1 1])

plot(xh,uh,'o','MarkerSize',7,'LineWidth',1) ; hold on ;
xk = 0:0.001:1 ; plot(xk,funex(xk,r),'r','LineWidth',1.2)
axis([-0.1 1.1 -0.005 0.07]) ;

ih =legend('SOLUTION NUMERIQUE','SOLUTION EXACTE') ;
set(ih,'Interpreter','none','Location','South','Box','on',...
'Color','none') ; xlabel('x','FontSize',12) ; ylabel('u(x)','FontSize',12)

msg1 = strcat('r= ', num2str(r)) ;
gtext(msg1) % cliquer sur la figure pour afficher : msg1
msg2 = strcat('n= ', num2str(n)) ;
gtext(msg2) % cliquer sur la figure pour afficher : msg2
```

Ci-dessous, la visualisation graphique de la solution obtenue.

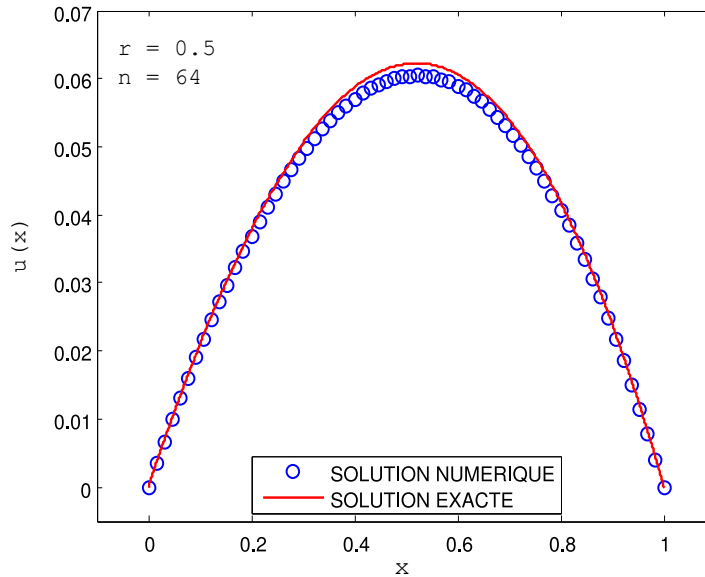


FIGURE 4: Solutions exacte et numérique obtenues par différences finies

```
clear all ; clc ; close all ;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% 18/11/2019 Samir KENOUCHE : ALGORITHME PERMETTANT
% L'ANALYSE DE L'ERREUR EN FONCTION DU NOMBRES DE SOUS-INTERVALLES DE
% DISCRETISATION
fx = @(x,r) (r.^2.*exp(r.*x).*(x-1))./(1 - exp(r)) + r.*x ; r = 1/2 ;
cx1 = inline('x') ; funex = @(x,r) x-(1-exp(r.*x))./(1- exp(r)) ;
n = 5 : 5 : 120 ;

for ik = 1:length(n)

    h = 1/(n(ik)+1) ; xh = 0:h: 1 ;
    fn = h.^2.*fx(xh(1:n(ik)),r) ; cx = cx1(xh(1:n(ik))).*r ;

    sur_diag = diag(ones(n(ik)-1 ,1) ,1) ; sur_diag(sur_diag == 1) = -1 ;
    des_diag = diag(ones(n(ik)-1 ,1) , -1) ; des_diag(des_diag == 1) = -1 ;
    in_diag = diag(ones(n(ik) , 1)) ; in_diag(in_diag == 1) = 2 ;

    A1 = sur_diag + des_diag + in_diag ; a1 = diag(ones(n(ik) ,1)) ;
    a1(a1 == 1) = cx ;

    sur_diag_a2 = diag(ones(n(ik)-1 ,1) ,1) ; sur_diag_a2(sur_diag_a2 == 1) = 1 ;
    des_diag_a2 = diag(ones(n(ik)-1 ,1) , -1) ;
    des_diag_a2(des_diag_a2 == 1) = -1 ;
    in_diag_a2 = diag(ones(n(ik) ,1)) ; in_diag_a2(in_diag_a2 == 1) = 0 ;

    a2 = sur_diag_a2 + des_diag_a2 + in_diag_a2 ;
    A2 = (r*h/2).*(a1*a2) ; An = A1 + A2 ;

    un = fn*inv(An) ; % RESOLUTION DU SYSTEME LINEAIRE
```

```

uh = [0 , un, 0] ; % SOL. FINALE - PRISE EN COMPTE DES CONDITIONS INITIALES

err(ik) = max(abs(uh - funex(xh,r))) ;

end

figure('color',[1 1 1]) ; hold on ; box on ;
loglog(n+1,err,'o','MarkerSize',7,'LineWidth',1) ; % ECHELLE LOGARITHMIQUE
xlabel('n + 1','FontSize',12) ; ylabel('Erreur absolue','FontSize',12) ;

```

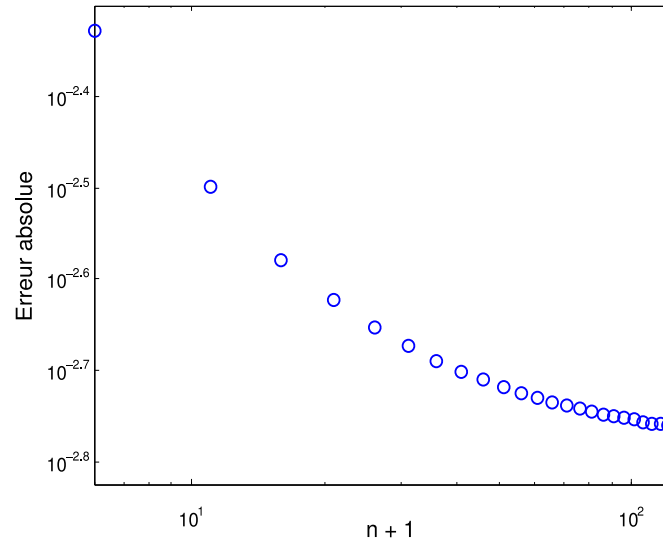


FIGURE 5: Erreur absolue versus le nombre d'intervalles de discrétisation.

```

clear all ; clc ; close all ;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% 18/11/2019 Samir KENOUCHE : ALGORITHME PERMETTANT
% L'ANALYSE DE L'ERREUR EN FONCTION DU NOMBRES DE SOUS-INTERVALLES DE
% DISCRETISATION
fx = @(x,r) (r.^2.*exp(r.*x).*(x-1))./(1 - exp(r)) + r.*x ;
cx1 = inline('x') ; funex = @(x,r) x-(1-exp(r.*x))./(1- exp(r)) ;
n = 64 ;

for r = 1:40

    h = 1/(n + 1) ; xh = 0:h: 1 ;
    fn = (h.^2).*fx(xh(1:n),r) ; cx = cx1(xh(1:n)).*r ;

    sur_diag = diag(ones(n - 1 ,1) ,1) ; sur_diag(sur_diag == 1) = -1 ;
    des_diag = diag(ones(n - 1 ,1) , -1) ; des_diag(des_diag == 1) = -1 ;
    in_diag = diag(ones(n, 1)) ; in_diag(in_diag == 1) = 2 ;

    A1 = sur_diag + des_diag + in_diag ; a1 = diag(ones(n, 1)) ;
    a1(a1 == 1) = cx ;

    sur_diag_a2 = diag(ones(n - 1 ,1) ,1) ; sur_diag_a2(sur_diag_a2 == 1) = 1 ;
    des_diag_a2 = diag(ones(n - 1 ,1) , -1) ;

```

```

des_diag_a2(des_diag_a2 == 1) = -1 ;
in_diag_a2 = diag(ones(n ,1)) ; in_diag_a2(in_diag_a2 == 1) = 0 ;

a2 = sur_diag_a2 + des_diag_a2 + in_diag_a2 ;
A2 = (r*h/2).*(a1*a2) ; An = A1 + A2 ;

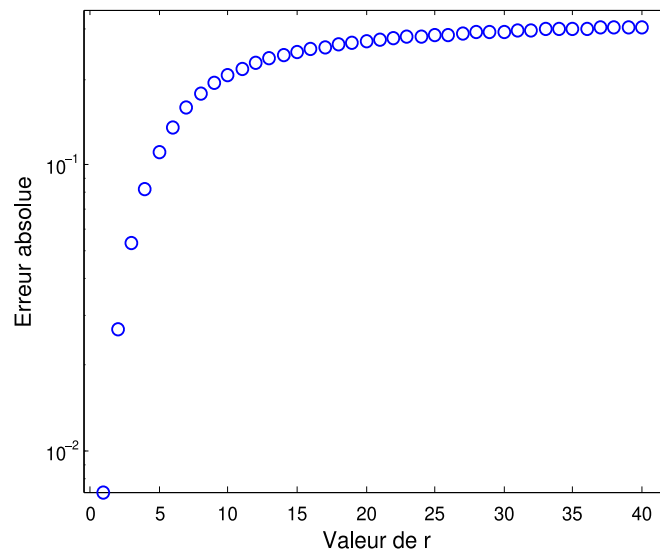
un = fn*inv(An) ; % RESOLUTION DU SYSTEME LINEAIRE
uh = [0 , un, 0] ; % SOL. FINALE - PRISE EN COMPTE DES CONDITIONS INITIALES

err_r = max(abs(uh - funex(xh, r))) ;

figure(1) ; hold on ; box on ;
semilogy(r,err_r,'o','MarkerSize',7,'LineWidth',1)
% ECHELLE SEMI-LOGARITHMIQUE
xlabel('Valeur de r','FontSize',12) ;
ylabel('Erreur absolue','FontSize',12) ;

end

```

FIGURE 6: Erreur absolue en fonction du paramètre  $r$ .

**Supplément** : avec une démarche analogue on peut résoudre également le problème de la *flexion simple* dont la formulation mathématique est donnée par :

$$\mathcal{P} : \begin{cases} -u''(x) + c(x)u(x) = f(x), & x \in [a, b] \\ u(a) = \alpha \quad \text{et} \quad u(b) = \beta \end{cases} \quad (176)$$

En utilisant la formule des différences finies centrées, le problème devient :

$$\begin{cases} -\frac{u(x_{i-1}) - 2u(x_i) + u(x_{i+1}))}{h^2} + c(x_i)u_i = f(x_i) & i \in \{1, \dots, n\} \\ u_0 = \alpha \quad \text{et} \quad u_n = \beta \end{cases} \quad (177)$$

En adoptant une notation matricielle :

$$A_h u_h = b_h \quad (178)$$

Avec,

$$A_h = A_h^{(0)} + \begin{pmatrix} c(x_1) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & c(x_2) & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & c(x_n) \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad A_h^{(0)} = \frac{1}{h^2} \begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 2 & -1 & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & -1 & 2 & -1 \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix} \quad (179)$$

Les deux matrices ci-dessus peuvent se combiner pour donner :

$$A_h = \frac{1}{h^2} \begin{pmatrix} 2 + c(x_1) h^2 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 2 + c(x_2) h^2 & -1 & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & -1 & 2 + c(x_{n-1}) h^2 & -1 \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 2 + c(x_n) h^2 \end{pmatrix} \quad (180)$$

$$b_h = \begin{pmatrix} f(x_1) + \alpha h^{-2} \\ f(x_2) \\ \vdots \\ f(x_{n-1}) \\ f(x_n) + \beta h^{-2} \end{pmatrix} \quad (181)$$

Le vecteur des solution (inconnues) aux points  $x_i$  est donné par :

$$u_h = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_{n-1} \\ u_n \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^n \quad (182)$$

2) **Problème non-linéaire**: considérons le problème non-linéaire suivant :

$$\mathcal{P} : \begin{cases} -u''(x) + x u(x)^3 = f(x), & 0 < x < L \\ u(0) = \alpha \\ u(L) = \beta \end{cases} \quad (183)$$

Contrairement au cas linéaire (problème (153)) où le terme  $x u(x)^3$  n'existe pas, pour le problème (183) nous avons une relation non-linéaire entre la source de la déformation  $f(x)$  et l'amplitude de la déformation  $u(x)$ . Autrement dit, si j'applique par exemple une force  $f(x)$  deux fois plus grande, l'amplitude de la déformation



$u(x)$  n'est pas doublée. En appliquant la formule des différences finies centrées il vient :

$$\begin{cases} -\frac{u_{i-1} - 2u_i + u_{i+1}}{h^2} + x_i u_i^3 = f(x_i) & i \in \{1, \dots, n\} \\ u_0 = \alpha \quad \text{et} \quad u_{n+1} = \beta \end{cases} \quad (184)$$

Contrairement au problème (153), ici nous cherchons à résoudre un système de  $n$  équations non-linéaires. Il existe dans la littérature plusieurs méthodes itératives pour effectuer ce calcul. On citera les méthodes de Newton, de fausse position ou de la sécante. Je renvoie, les lecteurs intéressés par ces méthodes, à mon cours d'analyse numérique que je dispense aux deuxièmes années des filières physique et chimie. Ce cours est disponible en version pdf. Pour  $n = 4$ , on obtient le système d'équations :

$$\begin{cases} \frac{-u_0 + 2u_1 - u_2}{h^2} + x_1 u_1^3 = f(x_1), & i = 1 \\ \frac{-u_1 + 2u_2 - u_3}{h^2} + x_2 u_2^3 = f(x_2), & i = 2 \\ \frac{-u_2 + 2u_3 - u_4}{h^2} + x_3 u_3^3 = f(x_3), & i = 3 \\ \frac{-u_3 + 2u_4 - u_5}{h^2} + x_4 u_4^3 = f(x_4), & i = 4 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} -\alpha + 2u_1 - u_2 + h^2 x_1 u_1^3 - h^2 f(x_1) = 0 \\ -u_1 + 2u_2 - u_3 + h^2 x_2 u_2^3 - h^2 f(x_2) = 0 \\ -u_2 + 2u_3 - u_4 + h^2 x_3 u_3^3 - h^2 f(x_3) = 0 \\ -u_3 + 2u_4 - \beta + h^2 x_4 u_4^3 - h^2 f(x_4) = 0 \end{cases}$$

En posant  $u_0 = 0$  et  $u_{n+1} = 0$  (pas de déformations aux extrémités) on obtient :

$$\begin{cases} 2u_1 - u_2 + h^2 x_1 u_1^3 - h^2 f(x_1) = 0 \\ -u_1 + 2u_2 - u_3 + h^2 x_2 u_2^3 - h^2 f(x_2) = 0 \\ -u_2 + 2u_3 - u_4 + h^2 x_3 u_3^3 - h^2 f(x_3) = 0 \\ -u_3 + 2u_4 + h^2 x_4 u_4^3 - h^2 f(x_4) = 0 \end{cases}$$

On peut par exemple résoudre ce système par la méthode de Newton, c'est une méthode itérative d'ordre deux donc elle converge rapidement. Nous allons illustrer cette méthode à l'aide d'un exemple. Soit à résoudre le système d'équations non-linéaires suivant :

$$f(U) = \begin{cases} f_1(u_1, u_2) = 2u_1 - u_2 + e^{u_1} = 0 \\ f_2(u_1, u_2) = -u_1 + 2u_2 + e^{u_2} = 0 \end{cases} \quad (185)$$

Nous cherchons  $u_1$  et  $u_2$  telle que  $f(U) = 0$ , avec le vecteur  $U = (u_1, u_2)^T$ . Le schéma numérique de la méthode de Newton pour résoudre le système (185) est :

$$U_{k+1} = U_k - \frac{f(U)}{\nabla f(U)}$$

$$[u_1^{k+1}, u_2^{k+1}] = [u_1^k, u_2^k] - \frac{f(u_1, u_2)}{\nabla f(u_1, u_2)}$$

Avec  $\nabla f(u_1, u_2)$  est la matrice Jacobienne :

$$\nabla f(u_1, u_2) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial u_1} & \frac{\partial f_1}{\partial u_2} \\ \frac{\partial f_2}{\partial u_1} & \frac{\partial f_2}{\partial u_2} \end{pmatrix} \quad (186)$$

On donne une valeur initiale au vecteur  $U_k$  ensuite on calcule les successeurs  $U_{k+1}$ . On cesse les itérations une fois le test d'arrêt est positif pour une tolérance donnée, par exemple  $|\frac{f(U)}{\nabla f(U)}| < \epsilon$ .

3) **En dimension 2:** il existe une myriade de problèmes en physique et en chimie admettant comme formulation mathématique, une équation aux dérivées partielles. Rappelons que cette dernière exprime une relation fonctionnelle dont l'inconnue est une fonction de plusieurs variables. Dans l'équation même apparaît la fonction de plusieurs variables recherchée ainsi que ses dérivées partielles. Soit  $\rho : (x, t) \in [0, 1] \times \mathbb{R}^+ \mapsto \rho(x, t) \in \mathbb{R}$  une fonction continue, nous considérons un problème parabolique consistant à déterminer  $u : (x, t) \in [0, 1] \times \mathbb{R}^+ \mapsto u(x, t) \in \mathbb{R}$  qui satisfait :

$$\mathcal{P} : \begin{cases} \tau c_p \frac{\partial u(x, t)}{\partial t} - k \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} = \rho(x, t) \\ u(x, 0) = u_0(x) \quad 0 \leq x \leq 1 \\ u(0, t) = u(1, t) = 0 \quad 0 \leq t \end{cases} \quad (187)$$

C'est l'équation de la diffusion de la chaleur, avec  $\rho(x, t)$  est la source de chaleur. Les constantes positives  $\tau$ ,  $c_p$  et  $k$ , caractéristiques du matériau en question, représentent respectivement la densité volumique, la chaleur spécifique massique et la conductivité thermique. Afin d'alléger les écritures ces coefficients sont pris égaux à l'unité. A partir de ce problème, nous cherchons à déterminer la quantité de chaleur fournie au point  $x$  à l'instant  $t$ . A partir d'un développement de Taylor on démontre ces approximations des dérivées partielles :

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} \approx \frac{u(x_i, t_{j+1}) - u(x_i, t_j)}{\Delta t} + O(\Delta t) \quad (188)$$

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} \approx \frac{u(x_i, t_j) - u(x_i, t_{j-1})}{\Delta t} - O(\Delta t) \quad (189)$$

$$\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} \approx \frac{u(x_{i-1}, t_j) - 2u(x_i, t_j) + u(x_{i+1}, t_j)}{\Delta x^2} + O(\Delta x^2) \quad (190)$$

Nous utiliserons ces schémas des différences finies afin d'approcher  $u(x, t)$  du problème ci-dessus. Nous cherchons des approximations  $u(i, j)$  de la solution exacte  $u(x_i, t_j)$  aux nœuds  $(x_i, t_j) = (i \times \Delta x, j \times \Delta t)_{i,j=\{0,1,\dots,n+1\}}$ . Cette discrétisation définit un maillage ou une grille selon le domaine  $\Omega = [i \times \Delta x, j \times \Delta t]^2$ . La condition initiale  $u(x, 0) \simeq u(i \times \Delta x, 0) = 0$  signifie que la quantité de chaleur  $u(i \times \Delta x, 0)$  est connue sur chaque nœud  $x_i = i \times \Delta x$  à l'instant initial ( $t = 0$ ). D'un autre côté, les conditions aux limites  $u(0, j \times \Delta t) = u(1, j \times \Delta t) = 0$  signifient que la quantité de chaleur, apportée aux limites (ou aux bords) du domaine  $\Omega$ , est nulle. En effet, à partir des équations (189), (190) et en posant  $u(x_i, t_j) \simeq u(i, j)$  on obtient :

$$\frac{u(i, j) - u(i, j-1)}{\Delta t} - \frac{u(i-1, j) - 2u(i, j) + u(i+1, j)}{\Delta x^2} = \rho(i, j)$$

$$\Delta x^2 u(i, j) - \Delta x^2 u(i, j-1) - \Delta t u(i-1, j) + 2\Delta t u(i, j) - \Delta t u(i+1, j) = \rho(i, j) \Delta t \Delta x^2$$

Tenant compte des conditions aux limites  $u(0, j \times \Delta t) = u(a, j \times \Delta t) = 0$  il vient :

$$\Delta x^2 u(i, j) - \Delta x^2 u(i, j-1) - \overline{\Delta t u(i-1, j)} + 2 \Delta t u(i, j) - \overline{\Delta t u(i+1, j)} = \rho(i, j) \Delta t \Delta x^2$$

$$(\Delta x^2 + 2 \Delta t) u(i, j) = \Delta x^2 u(i, j-1) + \rho(i, j) \Delta t \Delta x^2$$

$$\left(I + \frac{2 \Delta t}{\Delta x^2}\right) u(i, j) = u(i, j-1) + \rho(i, j) \Delta t$$

$$\left(I + \frac{A_n \Delta t}{\Delta x^2}\right) u(i, j) = u(i, j-1) + \rho(i, j) \Delta t$$

Tenant compte de la condition initiale  $u(x, 0) \simeq u(i \times \Delta x, 0) = 0$  le schéma numérique final devient :

$$\left(I + \frac{A_n \Delta t}{\Delta x^2}\right) u(i, j+1) = u(i, j) + \rho(i, j) \Delta t$$

Avec  $I$  est la matrice identité. La matrice  $A_n$  est tridiagonale, symétrique et définie positive valant :

$$A_n = \begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 2 & -1 & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & -1 & 2 & -1 \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^n$$

Voici le script Matlab®

```
clear all ; clc ; close all ;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% LE 04/12/2019 Samir KENOUCHE : RESOLUTION DE L'EQUATION DE LA CHALEUR PAR
% DIFFERENCES FINIES EN DIMENSION 2

nb = 10 ; pas_temps = 0.01 ; pas_x = 1/(nb+1) ; T = 0.7 ;
xi = 0: pas_x :1 ; ti = 0: pas_temps :T ; ux = sin(pi.*xi) ; % Condition
                                                                % Initiale

u = zeros([numel(xi)-2 numel(ti)]) ; u(:, 1) = ux(2:end-1)' ;
fx = -2 + 6.*xi ; fn = zeros(size(u)) ;
mat_diag = 2*diag(ones(nb,1))-diag(ones(nb-1 ,1),1)-diag(ones(nb-1,1),-1) ;
my_mat = (eye(nb)+(pas_temps/pas_x.^2).*mat_diag) ; it = 1 ;

while it < numel(ti)

    fn(:, it) = fx(2:end-1)' ;
    u(:, it+1) = my_mat \ (u(:,it) + pas_temps*fn(:,it)) ; % DIVISION A GAUCHE
    it = it + 1 ;
end

ui = cat(1,zeros([1 numel(ti)]),u,zeros([1 numel(ti)])); % AJOUT DES CONDITION
                                                                % INITIALE ET AU LIMITE
fig1 = figure('color',[1 1 1]) ; [xn, tn] = meshgrid(xi, ti) ;
```

```

surf(xn, tn, ui') ; xlabel('Distance') ; ylabel('Temps') ; view(114, 18) ;

fig2 = figure('color',[1 1 1]) ; contourf(xn, tn, ui') ;
xlabel('Distance') ; ylabel('Temps') ;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% PARTIE : ANIMATION %%%%%%%%%
figure('Renderer','zbuffer') ; [xn, tn] = meshgrid(xi, ti) ;
colormap(jet) ; xlabel('Distance') ; ylabel('Temps') ;

for in = 1:30
    surf(exp(-0.008*in)*ui'.^2,ui')
    my_animation(in) = getframe ;
end

```

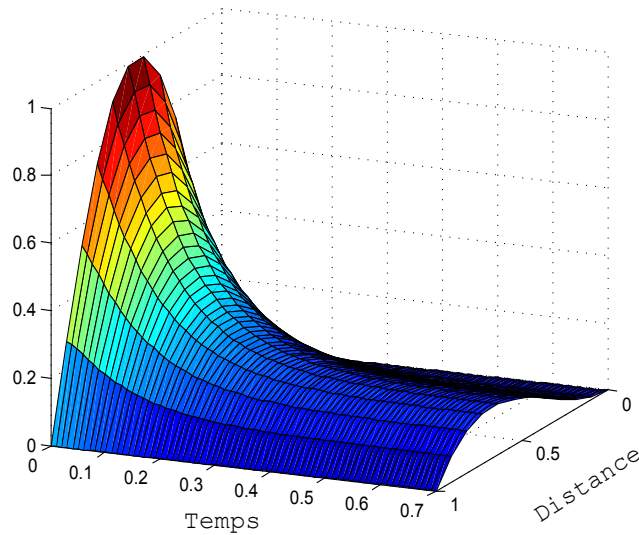


FIGURE 7: Surface de la solution approchée

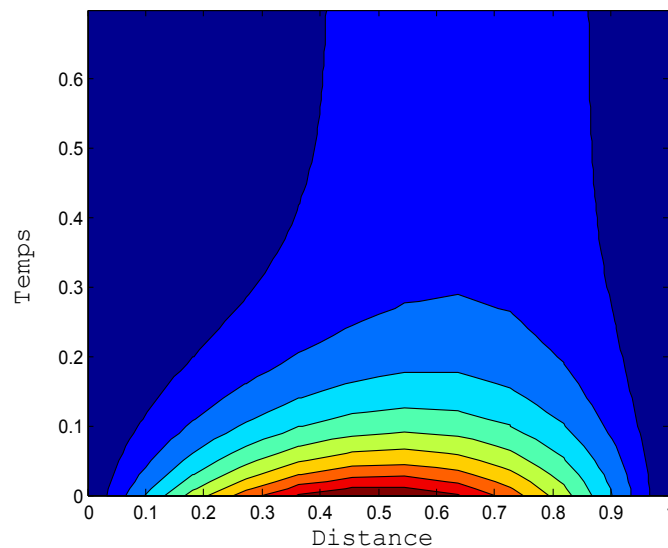


FIGURE 8: Courbe de niveaux de la solution approchée

### III. Fonctions de Green

Considérons un système physique ou chimique, par exemple un oscillateur mécanique (peut être une liaison chimique) oscillant autour d'une position d'équilibre. Les oscillations d'amplitude  $u(t)$  (sortie, ou réponse du système) sont causées par une excitation  $\phi(t)$  (ou source des vibrations de la liaison chimique). D'un point de vue mathématique, la réponse  $u(t)$  est une *fonctionnelle* de la source  $\phi(t)$  qui s'écrit donc sous la forme :  $u[\phi(t)]$ . Nous rappelons que la différentielle d'une fonctionnelle quelconque  $\mathcal{F}[f(t)]$  s'écrit comme suit :

$$\delta\mathcal{F}[f(t)] = \mathcal{F}[f(t) + \delta f(t)] - \mathcal{F}[f(t)] = \int_a^b \frac{\delta\mathcal{F}[f(t)]}{\delta f(t)} \delta f(t) dt \quad (191)$$

Appliquons désormais cette formule a notre fonctionnelle  $u[\phi(t)]$ , il vient :

$$\delta u[\phi(t)] = \int_a^b \underbrace{\frac{\delta u[\phi(t)]}{\delta \phi(\tau)}}_{h_0(t,\tau)} \delta \phi(\tau) d\tau, \quad \forall t > \tau \quad (192)$$

L'introduction de la variable temporelle  $\tau$  est justifiée par le *principe de causalité*<sup>9</sup>, qui stipule que la cause  $\phi(\tau)$  est systématiquement antérieur à l'effet ou à la réponse  $u(t)$ , de sorte que nous avons toujours  $t > \tau$ . Cela traduit une relation chronologique entre l'excitation et la réponse du système en question.

En revanche, la quantité  $h_0(t, \tau) = \frac{\delta u[\phi(t)]}{\delta \phi(\tau)}$  exprime la *réponse propre ou intrinsèque* du système considéré. La connaissance de cette quantité mathématique est fondamentale, car elle permet de quantifier la réponse (ou la sortie)  $u(t)$  quelque soit l'excitation (ou la source)  $\phi(t)$ . Cela nous amène à écrire le *produit de convolution*<sup>10</sup> suivant :

$$u(t) = \int_a^b \phi(\tau) h_0(t, \tau) d\tau \quad (193)$$

Dans ce cas de figure, l'excitation  $\phi(t)$  est écrite sous forme d'une superposition (ou une somme) d'impulsions de *Dirac*, selon :

$$\phi(t) = \int_a^b \phi(\tau) \delta(t, \tau) d\tau \quad (194)$$

Il faut noter pour que l'équation (192) soit justifiée, le système considéré doit être *stable*. En effet, un système donné est dit *stable* si, en lui appliquant une excitation bornée quelconque, la réponse reste bornée par une constante, noté  $m$ . Traduit en terme mathématique, cela implique :

$$\int_a^b h_0(t, \tau) d\tau < m \quad (195)$$

Une autre notion fondamentale est *l'invariance par translation dans le temps*. La plupart des systèmes physiques respecte cette invariance, stipulant que si l'on retarde l'excitation de  $\delta\tau$ , alors la réponse est également retardée de  $\delta\tau$ . Cela se traduit par l'écriture :

$$h_0(t, \tau) = h_0(t - \tau) \quad (196)$$

9. La causalité constitue une contrainte majeure et inviolable pour la formalisation de nombreux problèmes en physique et en chimie. Il en résulte ce qui suit :  $t < \tau \Rightarrow h_0(t, \tau) = 0$

10. Cette relation est linéaire, car elle vérifie les propriétés suivantes :

- 1)  $\forall \alpha \in \mathbb{R} : \alpha \phi(t) \Rightarrow \alpha u(t)$ .
- 2)  $\forall \alpha, \beta \in \mathbb{R} : \alpha \phi_1(t) + \beta \phi_2(t) \Rightarrow \alpha u_1(t) + \beta u_2(t)$ .

En effet, pour une excitation décalée  $\phi_2(t - \delta\tau) = \phi_1(t)$  et d'après ce que nous avons vu précédemment, nous pouvons écrire :

$$\int_a^b \phi_1(\tau) h_0(t, \tau) d\tau = \int_a^b \phi_2(\tau - \delta\tau) h_0(t, \tau) d\tau \quad (197)$$

En considérant (196) et en opérant le changement de variable suivant  $t' = \tau - \delta\tau$ , il vient :

$$\int_a^b \phi_1(\tau) h_0(t, \tau) d\tau = \int_a^b \phi_2(t') h_0(t - \tau) dt' \Leftrightarrow u_2(t) = u_1(t - \delta\tau) \quad (198)$$

Cela signifie que le système ne change pas ses caractéristiques, à mesure que le temps passe. Compte tenu de toutes les propriétés (causalité, linéarité et invariance) énumérées précédemment, la réponse se réécrit selon :

$$u(t) = \int_a^b \phi(\tau) h_0(t - \tau) d\tau \quad (199)$$

L'évolution temporelle associée à la grandeur  $u(t)$  est ainsi simplement proportionnelle à la fonction  $h_0(t - \tau)$ . Une fois ces propriétés fondamentales sont rappelées, nous présenterons dans ce qui suit, le cadre théorique des fonctions de *Green*. Un problème aux limites d'ordre  $n$  est formulé mathématiquement comme suit :

$$\begin{cases} \hat{\mathcal{L}}(t) u(t) = \phi(t), & t \in [a, b] \\ U_j(u) = \gamma_j, & j = 1, m \end{cases} \quad (200)$$

Où,

$$U_j(u) = \sum_{i=0}^{n-1} \alpha_i^j u^{(i)}(a) + \beta_i^j u^{(i)}(b), \quad \forall \alpha_i^j, \beta_i^j \in \mathbb{R}, \quad n \leq m \quad (201)$$

Avec  $\hat{\mathcal{L}}$  est un opérateur de dérivation linéaire. L'équation (201) traduit les conditions aux limites imposées à la solution  $u(t)$ . Le problème homogène associé à (200) s'écrit selon :

$$\begin{cases} \hat{\mathcal{L}}(t) u(t) = 0, & t \in [a, b] \\ U_j(u) = 0, & j = 1, m \end{cases} \quad (202)$$

**Théorème de Fredholm** : Le problème aux limites (200) admet une solution unique si et seulement si, le problème homogène  $\hat{\mathcal{L}}(t) u(t) = 0, t \in [a, b], U_j(u) = 0$ , admet comme solution triviale  $u(t) = 0$ .

**Définition** :  $G(t, \tau)$  est une fonction de Green du problème homogène, alors  $\exists$  une fonction continue  $\phi(t)$  telle que :

$$u(t) = \int_a^b G(t, \tau) \phi(\tau) d\tau$$

soit une solution particulière du problème aux limites (200). De plus, la fonction  $G(t, \tau)$  doit satisfaire les propriétés suivantes :

- 1) Pour chaque  $\tau \in [a, b]$ , la fonction  $t \mapsto G(t, \tau)$  est solution de l'équation homogène  $\hat{\mathcal{L}}(t) u(t) = 0, U_j(u) = 0, \forall t \in [a, \tau]$  et  $t \in [\tau, b]$ . Cela se traduit mathématiquement par :

$$a_n(t) \frac{\partial^n G(t, \tau)}{\partial t^n} + a_{n-1}(t) \frac{\partial^{n-1} G(t, \tau)}{\partial t^{n-1}} + \dots + a_1(t) \frac{\partial G(t, \tau)}{\partial t} + a_0(t) G(t, \tau) = 0 \quad (203)$$

- 2) Pour chaque  $\tau \in [a, b]$ , la fonction  $t \mapsto G(t, \tau)$  vérifie les conditions aux limites homogènes  $U_j(G(t, \tau)) = 0$ ,  $j = 1, m$ . Autrement dit,

$$\sum_{i=0}^{n-1} \left[ \alpha_i^j \frac{\partial^i G(a, \tau)}{\partial t^i} + \beta_i^j \frac{\partial^i G(b, \tau)}{\partial t^i} \right] = 0, \quad \forall \alpha_i^j, \beta_i^j \in \mathbb{R}, \quad n \leq m \quad (204)$$

Cela se démontre en considérant (201), selon :

$$\begin{aligned} U_1 &= \alpha_0^1 u(a) + \beta_0^1 u(b) + \alpha_1^1 u'(a) + \beta_1^1 u'(b) \\ &= \int_a^b \left[ \alpha_0^1 G(a, \tau) + \beta_0^1 G(b, \tau) + \alpha_1^1 G'(a, \tau) + \beta_1^1 G'(b, \tau) \right] \phi(\tau) d\tau \\ &= \int_a^b \underbrace{U_1(G(t, \tau))}_{\text{car } U_1(G(t, \tau))=0} \phi(\tau) d\tau = 0 \end{aligned}$$

- 3) La fonction de Green est continue à  $t = \tau$  :

$$\lim_{t \rightarrow \tau^+} G(t, \tau) = \lim_{t \rightarrow \tau^-} G(t, \tau) \Leftrightarrow \lim_{\tau > t} G(t, \tau) = \lim_{\tau < t} G(t, \tau) \quad (205)$$

- 4) Une propriété intéressante de la fonction de Green, est la présence d'une discontinuité d'une amplitude valant  $\frac{1}{a_n(t)}$  de sa dérivée d'ordre  $(n-1)$ , à  $t = \tau$  :

$$\lim_{t \rightarrow \tau^+} \frac{\partial G_{t>\tau}^{n-1}(t, \tau)}{\partial t^{n-1}} - \lim_{t \rightarrow \tau^-} \frac{\partial G_{t<\tau}^{n-1}(t, \tau)}{\partial t^{n-1}} = \frac{1}{a_n(t)} \quad (206)$$

Avec  $a_n(t)$  étant le coefficient de la dérivée d'ordre  $n$  de  $u(t)$ .

Les fonctions de Green permettent de transformer une équation différentielle (ou aux dérivées partielles) en une équation intégrale, généralement plus simple à résoudre. Ces fonctions sont largement utilisées en Chimie et Physique quantique. L'équation (200) est explicitée sous la forme suivante :

$$\sum_{k=0}^n a_k(t) u^{(k)}(t) = \phi(t) \Leftrightarrow \hat{\mathcal{L}}(t) u(t) = \phi(t), \quad \hat{\mathcal{L}}(t) = \sum_{k=0}^n a_k(t) \frac{d^k}{dt^k} \quad (207)$$

Les coefficients  $a_k(t)$  peuvent aussi être constants. La fonction de Green associée à l'équation ci-dessus, est obtenue en remplaçant la source  $\phi(t)$  par une impulsion appliquée à un instant  $\tau > t$ , soit  $\delta(t - \tau)$ . La source  $\phi(t)$  pouvant être une force agissant sur une particule par exemple, ou encore une source de chaleur ou de vibration ... etc. Quelque soit la nature de cette source, elle peut être vue comme une somme d'impulsions appliquées à différents instants  $\tau > t$ . Cela se traduit par mathématiquement par l'écriture :

$$\phi(t) = \int_0^\infty \phi(\tau) \delta(t - \tau) d\tau \quad (208)$$

Où  $\phi(\tau)$  est la fonction de poids associée à chaque impulsion. De cette façon, la source  $\phi(t)$  est totalement reconstituée par le second membre de l'équation (208). Revenons maintenant à notre équation différentielle (207), si l'on note  $G(t, \tau)$  la fonction de Green<sup>11</sup> alors :

$$\sum_{k=0}^n a_k(t) \frac{\partial^k G(t, \tau)}{\partial t^k} = \delta(t - \tau) \Leftrightarrow \hat{\mathcal{L}}(t) G(t, \tau) = \delta(t - \tau) \quad (209)$$

11. Avec  $\tau$  est une variable factice, ou *dummy variable* en anglais

En développant (209) à l'ordre deux et en optant pour des coefficients constants, il vient :

$$a_2 G''(t, \tau) + a_1 G'(t, \tau) + a_0 G(t, \tau) = \delta(t - \tau) \quad (210)$$

Résoudre l'équation (210), revient à déterminer d'abord la solution générale ( $\hat{\mathcal{L}}(t) G(t, \tau) = 0$ ), à laquelle nous ajoutons la solution particulière ( $\hat{\mathcal{L}}(t) G(t, \tau) = \delta(t - \tau$ ). Multiplions (210) par la fonction de poids  $\phi(\tau)$ , il vient :

$$a_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} [\phi(\tau) G(t, \tau)] + a_1 \frac{\partial}{\partial t} [\phi(\tau) G(t, \tau)] + a_0 [\phi(\tau) G(t, \tau)] = \phi(\tau) \delta(t - \tau) \quad (211)$$

Intégrons les deux membres de cette équation et nous obtenons :

$$a_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \int_0^\infty [\phi(\tau) G(t, \tau)] d\tau + a_1 \frac{\partial}{\partial t} \int_0^\infty [\phi(\tau) G(t, \tau)] d\tau + a_0 \int_0^\infty [\phi(\tau) G(t, \tau)] d\tau = \underbrace{\int_0^\infty \phi(\tau) \delta(t - \tau) d\tau}_{\phi(t)}$$

De cette manière nous avons totalement satisfait l'équation différentielle (207). D'après ce dernier résultat, nous comprenons que l'intégrale :

$$u_p(t) = \int_0^\infty \phi(\tau) G(t, \tau) d\tau \quad (212)$$

constitue une solution particulière de l'équation différentielle (207). La solution globale (générale + particulière) sera donnée par :

$$u(t) = u_h(t) + u_p(t) = u_h(t) + \int_0^\infty \phi(\tau) G(t, \tau) d\tau \quad (213)$$

Où  $u_h(t)$  dénote la solution générale de l'équation homogène (sans second membre,  $\hat{\mathcal{L}}(t) u(t) = 0$ ) associée. Ainsi, si l'on connaît la fonction de Green  $G(t, \tau)$  d'une équation différentielle, une solution particulière s'obtient par l'équation intégrale  $u_p(t)$ . Toute la problématique consiste donc à déterminer la "bonne" fonction de Green du phénomène physique ou chimique étudié. Toutefois, la détermination de  $G(t, \tau)$  est totalement tributaire de la connaissance de la solution de l'équation homogène  $u_h(t)$ .

Par ailleurs, nous aurions pu démontrer l'équation (213), en utilisant une des propriétés de la fonction de Dirac à savoir :

$$\int_0^\infty \phi(\tau) \delta(t - \tau) d\tau = \phi(t) \quad (214)$$

D'après (209), nous avons :

$$\hat{\mathcal{L}}(t) G(t, \tau) = \hat{\mathcal{L}}(t) \int_0^\infty \phi(\tau) G(t, \tau) d\tau = \underbrace{\int_0^\infty \phi(\tau) \delta(t - \tau) d\tau}_{\phi(t)} \quad (215)$$

L'opérateur différentiel  $\hat{\mathcal{L}}(t)$  est indépendant de  $\tau$ , par conséquent et comme précédemment une solution de (207) s'obtient selon :

$$u_p(t) = \int_0^\infty \phi(\tau) G(t, \tau) d\tau \quad (216)$$

Il est important de rappeler que la fonction  $G(t, \tau)$  satisfait pleinement les conditions aux limites imposées à la solution  $u(t)$ .

**Exercice d'application** : on se propose d'étudier un problème aux limites du second ordre dont la formulation mathématique est donnée comme suit :



$$\mathcal{P} : \begin{cases} u''(t) = \phi(t) & \text{avec } 0 \leq t \leq 2\pi \\ u(0) = u(2\pi) = 1 \end{cases}$$

D'après ce que nous avons discuté précédemment, la solution de  $(\mathcal{P})$  s'écrira comme :

$$u(t) = u_h(t) + \int_0^\infty \phi(\tau) G(t, \tau) d\tau \quad (217)$$

De plus, à partir de  $(\mathcal{P})$ , nous écrivons l'équation satisfaite par la fonction de Green associée soit :

$$G''(t, \tau) = \delta(t - \tau) \quad (218)$$

Commençons d'abord par résoudre l'équation homogène associée :

$$G''(t, \tau) = 0 \Rightarrow G(t, \tau) = \begin{cases} a_1 t + b_1 & 0 \leq t < \tau \\ a_2 t + b_2 & \tau < t \leq 2\pi \end{cases} \quad (219)$$

Nous allons étudier le cas où  $t < \tau$ , ou de façon totalement équivalente quand  $0 \leq t < \tau$  d'après la condition initiale. En effet, tenant compte de la condition  $u(0) = 1$ , exprimée dans  $(\mathcal{P})$ , il vient :

$$G_{t < \tau}(t, \tau) = a_1 t + b_1 \Rightarrow G_{t < \tau}(t = 0, \tau) = b_1 = 1 \quad (220)$$

$$\Rightarrow G_{t < \tau}(t, \tau) = a_1 t + 1 \quad (221)$$

Étudions également le cas où  $\tau < t$ , ou de façon totalement équivalente quand  $\tau < t \leq 2\pi$  d'après les conditions aux limites. Ainsi, tenant compte de la condition  $u(2\pi) = 1$ , exprimée dans  $(\mathcal{P})$ , il vient :

$$G_{t > \tau}(t, \tau) = a_2 t + b_2 \Rightarrow G_{t > \tau}(t = 2\pi, \tau) = 2a_2\pi + b_2 = 1 \Rightarrow b_2 = 1 - 2a_2\pi \quad (222)$$

$$\Rightarrow G_{t > \tau}(t, \tau) = a_2(t - 2\pi) - 1 \quad (223)$$

Nous obtenons la fonction de Green suivante :

$$G(t, \tau) = \begin{cases} a_1 t + 1 & 0 \leq t < \tau \\ a_2(t - 2\pi) + 1 & \tau < t \leq 2\pi \end{cases} \quad (224)$$

Étudions désormais le cas où  $t = \tau$ , nous savons que dans ce cas de figure la fonction  $G(t, \tau)$  est continue, soit :

$$\lim_{\tau > t} G(t, \tau) = \lim_{\tau < t} G(t, \tau) \quad (225)$$

Alors,

$$t = \tau \Rightarrow G_{t < \tau}(t, \tau) = G_{t > \tau}(t, \tau) \Leftrightarrow a_1\tau + 1 = a_2(\tau - 2\pi) + 1 \quad (226)$$

Pour déterminer les constantes  $a_1$  et  $a_2$ , exploitons la discontinuité de  $G(t, \tau)$  par rapport à sa dérivée d'ordre un, soit :

$$\int_{\tau-\epsilon}^{\tau+\epsilon} \frac{\partial^2 G(t, \tau)}{\partial t^2} dt = \int_{\tau-\epsilon}^{\tau+\epsilon} \delta(t - \tau) dt = \lim_{t \rightarrow \tau^+} \frac{\partial G_{t > \tau}(t, \tau)}{\partial t} - \lim_{t \rightarrow \tau^-} \frac{\partial G_{t < \tau}(t, \tau)}{\partial t} = a_2 - a_1 = 1 \quad (227)$$

$$\Rightarrow a_1 = a_2 - 1 \quad (228)$$

D'après (226) et (228), il en ressort :

$$(a_2 - 1)\tau = a_2(\tau - 2\pi) \Rightarrow a_2 = \frac{\tau}{2\pi} \text{ et donc } a_1 = \frac{\tau - 2\pi}{2\pi} \quad (229)$$

Finalement, la fonction de *Green* associée à  $\mathcal{P}$ , s'écrit sous la forme :

$$G(t, \tau) = \begin{cases} \frac{\tau - 2\pi}{2\pi} t & \text{pour } t < \tau \\ \frac{\tau}{2\pi} (t - 2\pi) & \text{pour } t > \tau \end{cases} \quad (230)$$

Les deux formules apparaissant dans (230) sont les expressions d'une seule et même fonction à savoir  $G(t, \tau)$ . Chaque expression est valide dans une région donnée,  $t < \tau$  ou  $t > \tau$ . Toutefois, la fonction de *Green*  $G(t, \tau) = \frac{\tau}{2\pi} (t - 2\pi)$  est celle qui répond le plus aux considérations de la physique, sachant que la réponse du système  $u(t)$  intervient après une impulsion appliquée à un instant antérieur. Quelque soit la forme mathématique de la fonction source  $\phi(t)$  (qui est connue), la solution finale de notre équation différentielle sera obtenue par (217) :

$$u(t) = u_h + \frac{(t - 2\pi)}{2\pi} \int_0^{2\pi} \underbrace{\phi(\tau)}_{\text{fonction donnée}} \tau d\tau \quad (231)$$

Cherchons la solution  $u_h$  de l'équation homogène  $u'' = 0$ . L'équation caractéristique s'écrit :

$$\lambda_0^2 = 0 \Rightarrow \lambda_0 = 0 \quad (232)$$

Le discriminant de l'équation caractéristique  $\Delta = b^2 - 4ac = 0$ , c'est une racine double et la solution de l'équation homogène est donnée par :

$$u_h(t) = (c_1 + c_2 t) e^{\lambda_0 t} \quad \forall c_1, c_2 \in \mathbb{R} \quad (233)$$

Il en ressort la solution globale suivante :

$$u(t) = (c_1 + c_2 t) + \frac{(t - 2\pi)}{2\pi} \int_0^{2\pi} \underbrace{\phi(\tau)}_{\text{fonction donnée}} \tau d\tau, \quad \forall c_1, c_2 \in \mathbb{R} \quad (234)$$

Par exemple, si la source  $\phi(t) = \sin(w_0 t)$ , alors :

$$u(t) = (c_1 + c_2 t) + \frac{(t - 2\pi)}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin(w_0 \tau) \tau d\tau, \quad \forall c_1, c_2 \in \mathbb{R} \quad (235)$$

Un intégration par partie nous donne :

$$\int u dv = uv - \int v du \quad (236)$$

Posons,

$$u = \tau \Rightarrow du = d\tau$$

$$dv = \sin(w_0 \tau) d\tau \Rightarrow v = \frac{-\cos(w_0 \tau)}{w_0}$$

$$\int_0^{2\pi} \sin(w_0 \tau) \tau d\tau = \frac{\sin(2\pi w_0) - 2\pi w_0 \cos(w_0 2\pi)}{w_0^2} \quad (237)$$

La solution finale est :

$$u(t) = (c_1 + c_2 t) + \frac{(t - 2\pi)}{2\pi} \left[ \frac{\sin(2\pi w_0) - 2\pi w_0 \cos(w_0 2\pi)}{w_0^2} \right], \quad \forall c_1, c_2 \in \mathbb{R} \quad (238)$$

### A. Fonction de Green de l'équation de Schrödinger

En mécanique quantique, les particules élémentaires, apparaissent pour un observateur donné, se comporter comme des ondes appelées ondes *de Broglie*. La mécanique de ces objets devient celle du mouvement des ondes et les fonctions d'onde sont utilisées pour décrire le comportement des ces systèmes quantiques. Le module au carré de la fonction d'onde traduit la probabilité qu'une particule existe en un point donné de l'espace. C'est pourquoi, les fonctions d'ondes sont parfois appelées *ondes de probabilité* pouvant être dispersées par un potentiel atomique ou nucléaire  $V(r)$ . Nous cherchons une solution de l'équation de Schrödinger stationnaire, par exemple, pour le mouvement d'électrons d'énergie  $E$  dans un champ d'énergie potentielle  $V(r)$ <sup>12</sup>. Si le potentiel est un diffuseur élastique et les ondes de *de Broglie* décrivent des particules non relativistes, l'équation aux dérivées partielles (indépendante du temps) qui décrit le mieux cet effet (de diffusion) est donnée par :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r) + V(r) \psi(r) = E \psi(r) \quad (239)$$

Où  $k$  est le nombre d'onde et  $V(r)$  est une inhomogénéité qui est responsable de la diffusion de l'onde  $\psi(r)$  qui est donc parfois appelé diffuseur. Cette équation est connue sous le nom d'équation de *Schrödinger* d'après le physicien théoricien autrichien *Erwin Schrodinger* qui l'a postulée dans les années 1920. Après réarrangement, nous obtenons :

$$\nabla^2 \psi(r) + \underbrace{\frac{2mE}{\hbar^2}}_{k^2} \psi(r) = \underbrace{\frac{2m}{\hbar^2} V(r)}_{Q(r)} \psi(r) \quad (240)$$

$$\Rightarrow \left[ \nabla^2 + k^2 \right] \psi(r) = Q(r) \quad (241)$$

La relation (241) a la forme de l'équation de *Helmholtz*. Notons, cependant, que le terme inhomogène  $Q(r)$  dépend explicitement de la solution  $\psi(r)$ . Nous commencerons par étudier la solution de la fonction de *Green* vérifiant l'équation de *Helmholtz* inhomogène. Comme pour l'exemple d'application précédent, la fonction de *Green* associée à (241) doit être solution de l'équation suivante :

$$\Rightarrow \left[ \nabla^2 + k^2 \right] G(r) = \delta(r) \quad (242)$$

Ainsi, la solution particulière de (241) est :

$$\psi_p(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} Q(r_0) G(r - r_0) dr_0 \quad (243)$$

Nous pouvons vérifier facilement que  $\psi_p(r)$  soit solution de (242), autrement dit :

$$\left[ \nabla^2 + k^2 \right] \psi_p(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \nabla^2 + k^2 \right] G(r - r_0) Q(r_0) dr_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(r - r_0) Q(r_0) dr_0 = Q(r) \quad (244)$$

Toute la problématique consiste donc à déterminer la fonction  $G(r)$ . D'après ce que nous avons déjà vu, la fonction  $G(r)$  pour une équation différentielle donnée représente la réponse à une impulsion  $\delta(r)$ . Nous allons d'abord résoudre l'équation (242). Pour se faire, nous recourrons à la *Transformée de Fourier* afin de transformer l'équation différentielle (242) en une équation algébrique plus simple à résoudre. Multiplions (242) par le facteur  $e^{jsr}$ , il vient :

12. En théorie quantique, il est d'usage d'appeler potentiel tout court, l'énergie potentielle  $V(r)$  qui est effectivement le produit d'un potentiel par une charge.

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{+\infty} [\nabla^2 + k^2] G(r) e^{jsr} dr &= \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(r) e^{jsr} = 1 \Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} \nabla^2 G(r) e^{jsr} dr + k^2 \int_{-\infty}^{+\infty} G(r) e^{jsr} dr = 1 \\
\Rightarrow (js)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} G(r) e^{jsr} dr + k^2 \int_{-\infty}^{+\infty} G(r) e^{jsr} dr &= 1 \Rightarrow -s^2 \int_{-\infty}^{+\infty} G(r) e^{jsr} dr + k^2 \int_{-\infty}^{+\infty} G(r) e^{jsr} dr = 1 \\
&\Rightarrow [k^2 - s^2] \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} G(r) e^{jsr} dr}_{g(s)} = 1
\end{aligned}$$

Finalement, nous obtenons la *Transformée de Fourier* de la fonction de *Green* dans l'espace réciproque  $s \equiv \frac{1}{r}$ , soit :

$$\Rightarrow g(s) = \frac{1}{k^2 - s^2} \quad (245)$$

Pour revenir à l'espace réel, nous devons effectuer une *Transformée de Fourier inverse*. Par définition nous avons :

$$G(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} g(s) e^{-jsr} ds \Rightarrow G(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-jsr}}{k^2 - s^2} ds \quad (246)$$

La particule évolue dans un espace en trois dimension, pour représenter cette réalité physique nous devons adopter le système de coordonnées sphériques pour résoudre l'intégrale ci-dessus. L'élément de volume en coordonnées sphériques s'écrit :

$$ds = s^2 ds \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (247)$$

Et d'un autre côté, nous avons aussi

$$e^{-jsr} = e^{-j|s||r| \cos(\theta)} \quad \text{C'est un produit scalaire entre deux vecteurs} \quad (248)$$

Afin de ne pas alourdir les écritures mathématiques, nous gardons  $e^{-jsr \cos(\theta)}$ . Par conséquent l'intégrale précédente devient :

$$\Rightarrow G(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{+\infty} \frac{s^2}{k^2 - s^2} ds \int_0^\pi \sin(\theta) e^{-jsr \cos(\theta)} d\theta \quad (249)$$

$$\Rightarrow G(r) = -\frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{+\infty} \frac{s^2}{k^2 - s^2} ds \int_0^\pi \sin(\theta) e^{-jsr \cos(\theta)} d\theta \quad (250)$$

Afin de résoudre l'intégrale relative à la variable  $\theta$ , nous devons procéder au changement de variable suivant :

$$z = \cos(\theta) \Rightarrow dz = -\sin(\theta) d\theta$$

Évidemment, les bornes d'intégration changent aussi avec la nouvelle variable d'intégration  $z$ , selon :

$$\theta = 0 \Rightarrow z = +1$$

$$\theta = \pi \Rightarrow z = -1$$

$$\Rightarrow G(r) = +\frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{+\infty} \frac{s^2}{k^2 - s^2} ds \int_{-1}^1 e^{-jsr z} dz \quad (251)$$

$$\Rightarrow G(r) = +\frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{+\infty} \frac{s^2}{k^2 - s^2} ds \left[ \frac{e^{-jsr z}}{jsr} \right]_{z=-1}^{z=1} \quad (252)$$

$$\Rightarrow G(r) = \frac{1}{j r (2 \pi)^2} \int_0^{+\infty} \frac{s \left[ e^{j s r} - e^{-j s r} \right]}{k^2 - s^2} ds \quad (253)$$

Par ailleurs, rappelons que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 2 \int_0^{+\infty} f(x) dx \quad (254)$$

L'intégrale (253) devient :

$$\Rightarrow G(r) = \frac{j}{8 r \pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{s \left[ e^{j s r} - e^{-j s r} \right]}{s^2 - k^2} ds \quad (255)$$

Avec,

$$\frac{1}{(s^2 - k^2)} = \frac{1}{(s - k)(s + k)} \quad (256)$$

$$\Rightarrow G(r) = \frac{j}{8 r \pi^2} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{s e^{j s r}}{(s - k)(s + k)} ds - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{s e^{-j s r}}{(s - k)(s + k)} ds \right] \quad (257)$$

Les deux intégrales du second membre sont le contour du demi-cercle à  $k = \pm s$ . Nous aurons une rotation dans le sens des aiguilles d'une montre à  $-k$  et le chemin inverse à  $+k$ . Ces deux intégrales sont résolues en utilisant *la formule de Cauchy* suivante :

$$\oint \frac{f(u)}{u - u_0} = 2\pi j f(u_0) \quad (258)$$

En appliquant cette formule, nous obtenons :

$$\Rightarrow G(r) = \frac{j}{8 r \pi^2} \left[ 2\pi j \left[ \frac{s e^{j s r}}{s + k} \right]_{s=k} - (-2\pi j) \left[ \frac{s e^{-j s r}}{s - k} \right]_{s=-k} \right] \quad (259)$$

Nous obtenons finalement la fonction de *Green* pour le problème (242) :

$$\Rightarrow G(r) = -\frac{1}{4\pi r} e^{j k r} \quad (260)$$

Ainsi la solution particulière (243), prend la forme<sup>13</sup> :

$$\psi_p(r) = -\frac{1}{4\pi r} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{j k |r-r_0|}}{|r - r_0|} Q(r_0) dr_0 \quad (261)$$

Rappelons que nous avons déjà posé :

$$Q(r) = \frac{2m}{\hbar^2} V(r) \psi(r)$$

D'où,

$$\psi_p(r) = -\frac{m}{2\pi \hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{j k |r-r_0|}}{|r - r_0|} V(r_0) \psi(r_0) dr_0 \quad (262)$$

La solution globale (solution homogène  $\psi_h(r)$  + solution particulière  $\psi_p(r)$ ) de l'équation de Schrödinger est :

$$\psi(r) = \psi_h(r) - \frac{m}{2\pi \hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{j k |r-r_0|}}{|r - r_0|} V(r_0) \psi(r_0) dr_0 \quad (263)$$

13. Afin de ne pas alourdir les écritures mathématiques, le signe vecteur est délibérément omis. Ainsi, le vecteur  $r_0$  décrit tout les points où règne le potentiel, d'un autre côté, le vecteur  $r$  décrit les points à partir desquels nous observons la fonction d'onde.

La solution de l'équation homogène :

$$\left[\nabla^2 + k^2\right] \psi_h(r) = 0 \quad (264)$$

vaut  $\psi_h(r) = e^{jk_r}$ , onde plane d'amplitude unitaire. Ainsi, la solution globale (263) devient :

$$\psi(r) = e^{jk_r} - \frac{m}{2\pi \hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{jk|r-r_0|}}{|r-r_0|} V(r_0) \psi(r_0) dr_0 \quad (265)$$

L'équation (265) est la forme intégrale de l'équation de Schrödinger. Elle est totalement équivalente à la forme différentielle, plus familière. Le "paradoxe" de cette équation intégrale réside dans le fait que nous devons d'abord connaître la solution  $\psi(r)$  afin de résoudre cette intégrale, or c'est ce que nous cherchons!. Avant de répondre à cette question, supposons que  $r_0 \approx 0$  cela implique que  $V(r_0) \approx 0$  pour des régions loin du centre de diffusion du potentiel. Autrement dit, pour de longues distances du centre de diffusion nous avons  $|r| > |r_0|$ , ce qui conduit à l'approximation suivante :

$$\frac{e^{jk|r-r_0|}}{|r-r_0|} \approx \frac{e^{jk_r}}{r} e^{-jk_r_0} \quad (266)$$

Par voie de conséquence, l'équation (265) devient :

$$\psi(r) = e^{jk_r} - \frac{m}{2\pi \hbar^2} \frac{e^{jk_r}}{r} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-jk_r_0} V(r_0) \psi(r_0) dr_0 \quad (267)$$

Il faut bien rappeler que le phénomène physique rattaché à cette équation, est celui d'une onde plane incidente,  $\psi(z) = e^{jk_i r}$  voyageant dans la direction  $\vec{u}_i$ , qui rencontre un potentiel de diffusion  $V(r_0)$ , produisant une onde sphérique sortante  $e^{jk_s r_0}$  dans la direction  $\vec{u}_s$ . Comme une image, nous pouvons imaginer la situation d'une vague d'eau (donc une onde) rencontrant une roche qui va la dévier selon une direction donnée. Le nombre d'onde  $k$  est liée à l'énergie de la particule à travers la relation :

$$k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Tenant compte des directions d'incidence et d'émergence, la solution (267) devient :

$$\psi(r) = e^{jk_i r} - \frac{m}{2\pi \hbar^2} \frac{e^{jk_i r}}{r} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-jk_s r_0} V(r_0) \psi(r_0) dr_0 \quad (268)$$

Afin de résoudre cette équation intégrale, nous devons passer par l'approximation de Born<sup>14</sup>. Cela consiste à écrire :

$$\psi(r_0) = e^{jk_i r_0} - \frac{m}{2\pi \hbar^2} \frac{e^{jk_i r}}{r'} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-jk_s r'_0} V(r'_0) \psi(r'_0) dr'_0 \quad (269)$$

Substituons ensuite l'équation (269) dans (268), il vient :

$$\psi(r) = \underbrace{e^{jk_i r} - \frac{m}{2\pi \hbar^2} \frac{e^{jk_i r}}{r} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-jk_s r_0} V(r_0) e^{jk_i r_0} dr_0}_{\text{premier approx. de Born}} - \frac{m}{2\pi \hbar^2} \frac{e^{jk_i r}}{r'} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-jk_s r'_0} V(r'_0) \psi(r'_0) dr'_0 + \dots$$

Si l'on tronque cette série à la première approximation de Born, la solution approximative prend la forme suivante :

$$\psi(r) = e^{jk_i r} - \frac{m}{2\pi \hbar^2} \frac{e^{jk_i r}}{r} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-jk_s r_0} V(r_0) e^{jk_i r_0} dr_0 \quad (270)$$

14. Approximation ayant été introduit dans les années 1920 par Max Born, physicien théoricien Allemand.

Ou encore :

$$\psi(r) = e^{jk_i r} - \frac{e^{jk_i r}}{r} \underbrace{\frac{m}{2\pi \hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{j(k_i - k_s) r_0} V(r_0) dr_0}_{f(\theta, \phi)} \quad (271)$$

Avec,

$$f(\theta, \phi) = -\frac{m}{2\pi \hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{j\kappa r_0} V(r_0) dr_0, \quad \kappa \equiv k_i - k_s \quad \text{et} \quad r > r_0 \quad (272)$$

Désormais la connaissance de  $V(r)$  permet la détermination de la solution  $\psi(r)$  par le biais de l'équation intégrale (271). La dépendance angulaire de l'amplitude de l'onde émergente  $f$  est portée par le nombre d'onde  $\kappa$ . Tout la problématique consiste donc à déterminer l'amplitude de l'onde émergente  $f(\theta, \phi)$ , ce facteur indique la probabilité de l'émergence dans une direction donnée  $\theta$ .

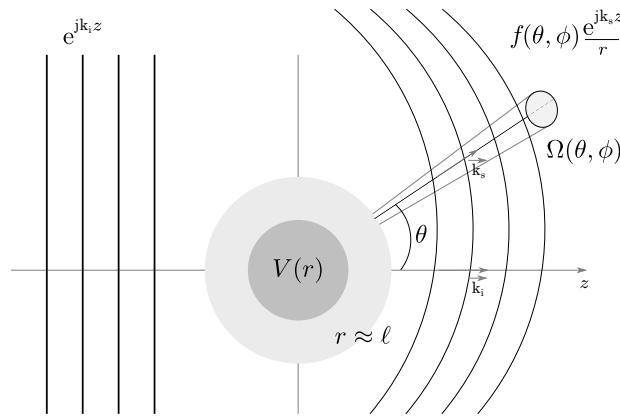


FIGURE 9: Onde plane incidente ( $\vec{k}_i$ ), diffusée par le centre de diffusion  $V(r)$  ayant une portée de l'ordre de  $l$ . Le résultat est une onde sphérique sortante ( $\vec{k}_s$ ) ayant une amplitude  $f(\theta, \phi)$  dans l'angle solide  $\Omega$ .

D'après le schéma, nous pouvons écrire :

$$\sin(\theta/2) = \frac{\kappa}{k} \quad \Rightarrow \quad \kappa = k_s - k_i = 2k \sin(\theta/2) \quad (273)$$

Où  $k_i$  et  $k_s$  ont strictement la même amplitude que le nombre d'onde  $k$ , mais le premier pointe dans la direction du faisceau incident, tandis que le second pointe vers le détecteur. Cette égalité des amplitudes découle du caractère élastique de l'interaction entre l'onde incidente et le centre de diffusion  $V(r)$ . Autrement dit, cette interaction ne change pas l'énergie de l'onde incidente, d'où  $|k_i| = |k_s| = |k|$ . L'amplitude de l'onde émergente  $f(\theta, \phi)$ , se réécrit selon :

$$f(\theta, \phi) = -\frac{m}{2\pi \hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-j2k \sin(\theta/2) r_0} V(r_0) dr_0, \quad r > r_0 \quad (274)$$

Pour une diffusion de *faible énergie*, autrement dit, si l'onde incidente  $k_i$  n'est pas trop altérée par le potentiel  $V(r_0)$ , nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} E &= \underbrace{\frac{2\pi}{\lambda}}_k \hbar c \\ E \rightarrow 0 &\Rightarrow \lambda \rightarrow \infty \Rightarrow k \rightarrow 0 \Rightarrow e^{-j2k \sin(\theta/2) r_0} \rightarrow 1 \\ &\Rightarrow f(\theta) \approx -\frac{m}{2\pi \hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} V(r_0) dr_0, \quad r > r_0 \end{aligned} \quad (275)$$

En considérant un *potentiel sphérique* et quelque soit l'énergie mobilisée (donc pas forcément dans le cas des faibles énergies), nous exprimons  $r_0$  en coordonnées sphériques. A partir de (272), dans l'argument de l'exponentielle nous avons un produit scalaire entre deux vecteurs :

$$\kappa r_0 = \|\kappa\| \|r_0\| \cos(\theta_0)$$

Afin de ne pas alourdir les écritures, nous conserverons la notation  $\kappa r_0$  pour les deux modules. Alors :

$$f(\theta, \phi) = -\frac{m}{2\pi \hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{j \kappa r_0 \cos(\theta_0)} V(r_0) r_0^2 dr_0 \sin(\theta_0) d\theta_0 d\phi_0 \quad (276)$$

$$\Rightarrow f(\theta, \phi) = -\frac{m}{2\pi \hbar^2} \left[ \int_0^{2\pi} d\phi_0 \int_0^\infty V(r_0) r_0^2 dr_0 \int_0^\pi e^{j \kappa r_0 \cos(\theta_0)} \sin(\theta_0) d\theta_0 \right] \quad (277)$$

$$\Rightarrow f(\theta, \phi) = -\frac{m}{2\pi \hbar^2} \left[ 2\pi \int_0^\infty V(r_0) r_0^2 dr_0 \left[ -\frac{e^{j \kappa r_0 \cos(\theta_0)}}{j k r_0} \right]_0^\pi \right] \quad (278)$$

$$\Rightarrow f(\theta, \phi) = -\frac{m}{\hbar^2} \left[ \int_0^\infty V(r_0) r_0^2 dr_0 \left[ \frac{2 \sin(\kappa r_0)}{\kappa r_0} \right] \right] \quad (279)$$

$$\Rightarrow f(\theta) = -\frac{2m}{\kappa \hbar^2} \int_0^\infty r_0 V(r_0) \sin(\kappa r_0) dr_0 \quad (280)$$

Il suffit maintenant de calculer l'intégrale restante sur la variable radiale  $r_0$ . Si nous utilisons un potentiel de Coulomb simple où  $V(r) \propto 1/r$ , alors nous nous heurtons à un problème car l'intégrale ne converge pas comme  $r \rightarrow \infty$ . Pour cette raison, un autre potentiel radialement symétrique est introduit, qui est donné par :

$$V(r) = \frac{e^{-r/l}}{r} \quad (281)$$

Où  $l > 0$  est une constante décrivant la portée de l'interaction. Ce type de potentiel est connu sous le nom de *potentiel de Coulomb écranté*<sup>15</sup>. Le paramètre  $l$  détermine la gamme sur laquelle le potentiel est influent. Il nous permet d'évaluer analytiquement l'amplitude de diffusion. Ce potentiel est susceptible de décrire l'interaction électromagnétique entre deux particules chargées s'il y a un écrantage de la force lorsque la distance entre les particules est plus grande que l'ordre de la distance caractéristique  $\propto l$ . Il est possible alors d'observer le comportement de  $f(\theta, \phi)^2$  pour un potentiel de Coulomb en laissant  $l$  tendre vers zéro. L'amplitude de diffusion devient :

$$\Rightarrow f(\theta) = -\frac{2m}{\kappa \hbar^2} \int_0^\infty e^{-r_0/l} \sin(\kappa r_0) dr_0, \quad \kappa = 2k \sin(\theta/2) \quad (282)$$

$$\Rightarrow f(\theta) = -\frac{2m}{\kappa \hbar^2} \left[ \frac{\kappa}{l^2 + \kappa^2} \right], \quad \kappa = 2k \sin(\theta/2) \quad (283)$$

$$\Rightarrow f(\theta) = -\frac{2m}{(2k \sin(\theta/2)) \hbar^2} \left[ \frac{2k \sin(\theta/2)}{l^2 + (2k \sin(\theta/2))^2} \right] \quad (284)$$

$$\Rightarrow f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2} \left[ \frac{1}{l^2 + (2k \sin(\theta/2))^2} \right] \quad (285)$$

Ainsi, lorsque le paramètre  $l$  se rapproche de zéro, on obtient :

$$\Rightarrow f(\theta) \approx -\frac{2m}{\hbar^2} \left[ \frac{1}{(2k \sin(\theta/2))^2} \right] \quad (286)$$

15. Ce potentiel s'obtient en superposant une charge ponctuelle positive à l'origine et une charge négative délocalisée au voisinage de l'origine sur une distance de l'ordre de  $l$ .



Par conséquent, l'intensité de l'onde émergente (ou dispersée) est :

$$I = |f(\theta)|^2 \propto \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \quad (287)$$

Dans cette analyse, nous avons considéré le cas d'un potentiel d'interaction central  $V(r)$  qui dépend seulement de la distance radiale par rapport au centre du potentiel. Il est intéressant de noter que l'intensité d'interaction  $|f(\theta)|^2$  est indépendante des variables caractérisant l'onde incidente (intensité, densité, ... etc.) et le potentiel en question, elle dépend uniquement de l'angle de déviation.

#### IV. Annexe : Compléments sur les orbitales des atomes réels

Nous entendons par l'adjectif *réels* les atomes ayant plus d'un électrons, ou simplement les atomes polyelectroniques. En effet, bien que les orbitales atomiques des ions hydrogénoïdes soient des solutions exactes de l'équation Schrödinger donc répondant de manière rigoureuse au formalisme de la mécanique quantique, elle sont néanmoins peu efficace pour d'écrire les propriétés des atomes réels et par extension celles des molécules.

##### A. Orbitales de type Slater

A cet égard, *John Clarke Slater* a proposé de garder la même forme générale que celle des orbitales atomiques hydrogénoïdes mais toutefois avec un terme radial dépendant uniquement cette fois-ci du nombre quantique principal. Dans cette démarche, *John C. Slater* propose également une *constante d'écran* afin de prendre en compte l'effet de la distribution de charge des électrons du cœur. L'expression mathématique des *orbitales atomiques de Slater* (ces orbitales sont regroupées sous l'acronyme STO, pour **S**later **T**ype **O**rbital) est donnée par :

$$\chi_{n,l,m}^{STO}(r, \theta, \phi) = R_n(r) \times Y_l^m(\theta, \phi) \quad (288)$$

Où la partie radiale est :

$$R_n(r) = \frac{(2\zeta)^{\frac{2n+1}{2}}}{(2n!)^{(1/2)}} r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (289)$$

Les mêmes harmoniques sphériques  $Y_l^m(\theta, \phi)$  des atomes hydrogénoïdes sont utilisées pour décrire la partie angulaire. L'exposant  $\zeta$  (qui se lit zêta en alphabet latin) est un *paramètre ajustables*, lié à la *charge effective* du noyau. La charge nucléaire étant partiellement "écrantée" par les électrons des couches internes. Cette charge effective est estimée par *les règles de Slater* que détaillerons ci-dessous. En outre, le paramètre  $\zeta$  contrôle la largeur de l'orbitale, une valeur élevée de  $\zeta$  produit une orbitale plus fine et petite valeur produira au contraire une orbitale plus large. A titre d'exemple pour représenter l'orbitale atomique  $|1s\rangle$ , nous utiliserons l'expression :

$$\chi_{1,0,0}^{STO}(r, \theta, \phi) = \left[ \frac{\zeta^3}{\pi} \right]^{1/2} e^{-\zeta r} \times Y_0^0(\theta, \phi) \quad (290)$$

Par ailleurs, il est possible d'utiliser plus d'une STO pour représenter une orbite atomique, comme le montre l'équation :

$$\chi_{2,0,0}^{STO}(r, \theta, \phi) = [c_1 r e^{-\zeta_1 r} + c_2 r e^{-\zeta_2 r}] \times Y_l^m(\theta, \phi) \quad (291)$$

Dans cette équation, les paramètres  $\zeta_1$  et  $\zeta_2$  sont ajustés par une procédure de *fitting* (les moindres carrés par exemple). Les coefficients  $c_1$  et  $c_2$  sont déterminés par un calcul variationnel linéaire qui minimise l'énergie du système quantique étudié. Dans cette configuration, la fonction ayant la plus grande valeur de  $\zeta$  tient compte de la charge près du noyau. Tandis que la fonction ayant la petite valeur de  $\zeta$  tient compte de la distribution de la charge à des valeurs plus importantes de la distance du noyau. Cette base de fonctions d'onde est appelée ensemble, *base*<sup>16</sup> à *double zêta*. Nous exigeons que ces fonctions de base couvrent tout l'espace de distribution des électrons<sup>17</sup>, ce qui signifie qu'elle doivent former un ensemble complet et doivent décrire la même chose. Par exemple, les harmoniques sphériques ne peuvent pas être utilisées pour décrire une fonction radiale d'un

16. Une base de fonctions d'onde (basis set en anglais) en mécanique quantique est un ensemble de fonctions (appelées fonctions de base) qui sont linéairement combinées pour créer des orbitales moléculaires :  $\psi_i = \sum_j c_{ij} \varphi_j$ . Par commodité, ces fonctions sont généralement des orbitales atomiques centrées sur les atomes.

17. Cette propriété des fonctions dans l'espace est tout comme la propriété correspondante des vecteurs. Les vecteurs unitaires ( $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ ) décrivent des points dans l'espace et forment un ensemble complet puisque toute position dans l'espace peut être spécifiée par une combinaison linéaire de ces trois vecteurs unitaires. Ces vecteurs unitaires sont également appelés vecteurs de base.

atome d'hydrogène car elles n'impliquent pas la variable radiale, mais elles peuvent être utilisées pour décrire les propriétés angulaires de n'importe quel système dans l'espace tridimensionnel.

Par ailleurs, nous pouvons démontrer que l'énergie d'un électron occupant une orbitale de Slater à exactement la même forme que celle obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger. En utilisant le Laplacien en coordonnées sphériques, l'équation de Schrödinger devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]}_{\nabla^2} \chi^{STO} + V(r) \chi^{STO} = E \chi^{STO} \quad (292)$$

En adoptant le système des unités atomiques nous avons :  $m = \hbar = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$  et afin de simplifier encore cette expression, posons aussi :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} = \Lambda \quad (293)$$

Nous obtenons alors :

$$-\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\Lambda}{r^2} \right] \chi^{STO} + \underbrace{V(r)}_{\frac{Z^*}{r}} \chi^{STO} = E \chi^{STO} \quad (294)$$

Les orbitales de Slater sont données par :

$$\chi_{n,l,m}^{STO}(r, \theta, \phi) = R_n(r) \times Y_l^m(\theta, \phi) \quad (295)$$

Où la partie radiale dépendant uniquement du nombre quantique  $n$  est :

$$R_n(r) = \frac{(2\zeta)^{\frac{2n+1}{2}}}{(2n!)^{(1/2)}} r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad \text{avec} \quad \xi = \frac{Z^*}{n} \quad (296)$$

Il est bien connu que les harmoniques sphériques  $Y_l^m(\theta, \phi)$  sont des fonctions propres de l'opérateur  $\Lambda$  :

$$\Lambda Y_l^m(\theta, \phi) = -l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (297)$$

En substituant (295) dans (294) il vient :

$$-\frac{1}{2} \left[ \frac{Y_l^m(\theta, \phi)}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R_n(r)}{\partial r} \right) + \frac{R_n(r) \overbrace{\Lambda \times Y_l^m(\theta, \phi)}^{-l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi)}}{r^2} \right] - \frac{Z^*}{r} R_n(r) \times Y_l^m(\theta, \phi) = E R_n(r) \times Y_l^m(\theta, \phi) \quad (298)$$

Calculons d'abord la dérivée :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R_n(r)}{\partial r} \right) = \frac{(2\zeta)^{\frac{2n+1}{2}}}{(2n!)^{(1/2)}} e^{-\xi r} \left[ (n-1)^2 r^n - 2n\xi r^n + \xi^2 r^{n+1} \right] \quad (299)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R_n(r)}{\partial r} \right) = \underbrace{\frac{(2\zeta)^{\frac{2n+1}{2}}}{(2n!)^{(1/2)}} r^{n-1} e^{-\xi r}}_{R_n(r)} \left[ (n-1)^2 r - 2n\xi r + \xi^2 r^2 \right] \quad (300)$$

En substituant (300) dans (298) il vient :

$$-\frac{1}{2} \left[ \frac{\chi^{STO}}{r^2} \left[ (n-1)^2 r - 2n\xi r + \xi^2 r^2 \right] - \frac{l(l+1)}{r^2} \chi^{STO} \right] - \frac{Z^*}{r} \chi^{STO} = E \chi^{STO} \quad (301)$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{2} \left[ \frac{-l(l+1)}{r^2} + \frac{(n-1)^2 - 2n\xi - 2Z^*}{r} + \xi^2 \right] \chi^{STO} = E \chi^{STO} \quad (302)$$

$$\Rightarrow E_n = -\frac{1}{2} \left[ \frac{-l(l+1)}{r^2} + \frac{(n-1)^2 - 2n\xi - 2Z^*}{r} + \xi^2 \right] \quad (303)$$

$$\Rightarrow E_n = -\frac{1}{2} \left[ \frac{-l(l+1)}{r^2} + \frac{(n-1)^2 - 2n\xi - 2n\xi}{r} + \xi^2 \right] \quad (304)$$

Pour une distance suffisamment loin du noyau, c'est-à-dire  $r$  grand, nous pouvons considérer les approximations :

$$\frac{-l(l+1)}{r^2} \rightarrow 0 \quad \text{et} \quad \frac{(n-1)^2 - 4n\xi}{r} \rightarrow 0 \quad (305)$$

$$\Rightarrow E_n \simeq -\frac{1}{2} \xi^2 = -\frac{1}{2} \left[ \frac{Z^*}{n} \right]^2 \quad (306)$$

Le traitement que nous venons d'effectuer nous informe que les orbitales de Slater décrivent "bien" le comportement de l'électron tant que celui-ci "se tient" loin du noyau. Pour les atomes hydrogénéoïdes le paramètre  $Z$  exprime la charge du noyau. Pour des atomes non-hydrogénéoïdes, ce paramètre est la charge effective  $Z^*$  ressentie par l'électron. Selon le modèle de Slater, la charge effective ressentie par l'électron  $i$  est déterminée selon :

$$Z_i^* = Z - \sum_{j \leq i} N_j \sigma_j \quad \text{avec} \quad 1 < j \leq i \quad (307)$$

Le paramètre  $N_j$  représente le nombre d'électrons des couches  $n_j \leq n_i$ . Dans ce modèle de Slater, l'interaction Coloumbienne entre un électron ( $i$ ) et son noyau est supposée être perturbée ou "écranée" par les électrons ( $j$ ) des couches intermédiaires. Cet effet "d'écranage" de l'interaction Coloumbienne électron-noyau est interprétée en terme d'une constante dite *constante d'écran* portant le symbole  $\sigma_j$ . Cette constante dépend de l'emplacement des électrons  $j$  ( $N-1$  électrons restant) situés entre l'électron  $i$  et le noyau. Par conséquent l'électron  $i$  ressentira une charge réduite  $+Z^* |e|$  au lieu de la charge réelle du noyau  $+Z |e|$ .

## B. Orbitales Gaussienne

Lorsque des calculs quantiques sur des moléculaires sont menés, il est courant d'utiliser une base composée d'un nombre fini d'orbitales atomiques, centrées sur chaque noyau atomique de la molécule. Ces orbitales atomiques sont bien décrites avec les orbitales de type Slater, car les STO décroissent exponentiellement avec la distance par rapport au noyau, décrivant ainsi précisément le chevauchement à longue distance entre les atomes. Néanmoins, il a été démontré<sup>18</sup> que les intégrales impliquant des fonctions gaussiennes sont plus rapides à calculer que celles impliquant des exponentielles de type STO, ce qui se traduit par un gain en terme de temps de calcul. D'une façon générale, les orbitales gaussiennes s'écriront sous la forme :

$$\chi_{n,l,m}^{GTO}(r, \theta, \phi) = N_{n,l}(\zeta) r^l r^{2(n-l-1)} e^{-\zeta r^2} \times Y_l^m(\theta, \phi) \quad (308)$$

Où  $N_{n,l}(\zeta)$  est une constante de normalisation. A titre d'exemple pour représenter l'orbitale atomique  $|1s\rangle$ , nous utiliserons l'expression :

$$\chi_{1,0,0}^{GTO}(r, \theta, \phi) = \left[ \frac{2\zeta}{\pi} \right]^{3/2} e^{-\zeta r^2} \times Y_0^0(\theta, \phi) \quad (309)$$

18. Dans les années 1950, par Frank Boys de l'université de Cambridge au Royaume-Uni.

Notons que pour toutes les fonctions de base, seule la partie radiale de l'orbitale change. Les fonctions harmoniques sphériques sont utilisées décrire la partie angulaire de l'orbitale. Malheureusement, les fonctions gaussiennes ne reflètent pas précisément la forme d'une orbitale atomique. En particulier, elles sont plutôt plates que raides près du noyau atomique  $r \rightarrow 0$ . En outre, ces orbitales gaussiennes diminuent plus rapidement pour les valeurs élevées  $r \rightarrow \infty$ . Afin de remédier à ces limitations, chaque orbitale STO est remplacée par un certain nombre de fonctions gaussiennes avec des valeurs différentes pour le paramètre  $\zeta$ . Ces fonctions gaussiennes forment un ensemble de bases gaussiennes primitives. Des combinaisons linéaires des Gaussiennes sont formées pour se rapprocher de la partie radiale d'une orbitale STO. Ces nouvelles fonctions sont définies alors comme des *fonctions gaussiennes contractées (CGTO)* :

$$\chi^{CGTO}(r, \theta, \phi) = \sum_j^N c_{\zeta_j} r^l r^{2(n-l-1)} e^{-\zeta_j r^2} \times Y_l^m(\theta, \phi) \quad (310)$$

Où  $N$  est la taille de la contraction et  $c_{\zeta_j}$  sont les coefficients de la contraction. Les fonctions gaussiennes contractées les plus simples sont les bases STO-nG. Cette base tente d'approcher ou de mimer les orbitales STO par la somme de  $N$  Gaussiennes.