

Sur le calcul des énergies résonnantes d'un potentiel présentant une singularité

R. LEFEBVRE et M. GARCIA-SUCRE*

Laboratoire de Photophysique Moléculaire**, Orsay

RESUME. Un potentiel introduit récemment par Ginocchio présente l'intérêt de conduire à des expressions analytiques pour les énergies des états liés et des états résonnants. La méthode de rotation complexe ne lui est pas directement applicable, en raison d'une singularité qui interdit l'utilisation d'angles de rotation permettant de localiser les fonctions d'onde des états résonnants. On montre que l'utilisation de la méthode du facteur d'échelle extérieur (exterior scaling) de Simon permet d'éviter cette difficulté et conduit à des résultats numériques de très grande précision.

1. Introduction

Le nombre des potentiels permettant l'obtention de formules analytiques pour les états liés ou résonnants décrits par l'équation de Schrodinger est extrêmement limité (voir [1] pour des références). Ils sont utiles pour tester les méthodes numériques en principe applicables à des potentiels quelconques. Ils sont utiles également dans le contexte des approches algébriques récemment développées [2,3] pour l'étude des états liés et résonnants sur le modèle de la méthode élaborée dès les débuts de la mécanique quantique pour l'oscillateur harmonique. Ginocchio [1] a récemment proposé un tel potentiel constituant un cas soluble de l'équation d'onde. Alhassid, Iachello et

*Adresse permanente : Instituto Venezolano de Investigaciones Cientificas (IVIC) et Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas, Venezuela

**Laboratoire du CNRS associé à l'Université Paris-Sud.

Levine [3] ont identifié une algèbre de Lie dont les représentations unitaires ou non unitaires définissent ses états liés ou ses états résonnants. Colbert, Mayroher et Certain [4] ont attiré l'attention sur le fait que la méthode de rotation complexe dans sa forme habituelle n'est pas applicable en raison d'une singularité dans le potentiel qui ne permet pas de "découvrir" les résonances en provoquant la rotation de la coupure associée au spectre continu. Ils ont donné une solution numérique en traitant l'équation sans rotation mais avec les conditions asymptotiques appropriées. Nous voulons montrer ici que l'on peut en fait utiliser la méthode de rotation complexe, grâce à la variante dite du "facteur d'échelle extérieur" (exterior scaling) de Simon [5]. La section 2 rappelle quelques propriétés de ce potentiel. Le chemin d'intégration utilisé est décrit en section 3. L'intégration dans la "partie libre" qui crée la condition d'initialisation de Siegert fait l'objet d'un examen particulier (section 4). Les résultats numériques obtenus sont donnés en section 5 et comparés aux résultats analytiques.

2. Le potentiel

Les propriétés du potentiel de Ginocchio [1] sont longuement décrites dans les références 1, 3 et 4 et un bref rappel suffira. L'équation de Schrodinger est écrite en unités réduites pour une particule sur l'axe $-\infty \leq r \leq +\infty$ soit :

$$[-d^2/dr^2 + V(r)] \psi(r) = E \psi(r). \quad (1)$$

Le potentiel $V(r)$ est exprimé en fonction d'une variable auxiliaire y grâce à :

$$V(r) = \lambda^2 \nu(\nu + 1)(1 - y^2) + (1 - y^2)(1 - \lambda^2)[5(1 - \lambda^2)y^2 - (7 - \lambda^2)y^2 + 2]/4 \quad (2)$$

On a entre r et y la relation [4] :

$$r = \frac{1}{2\lambda^2} \left[\text{Log} \left(\frac{1+y}{1-y} \right) + ic \text{Log} \left(\frac{i+cy}{i-cy} \right) \right] \quad (3)$$

avec $c = (\lambda^2 - 1)^{1/2}$. Les deux paramètres λ et ν commandent la forme du potentiel et le nombre d'états liés qu'il peut admettre. Les énergies des états liés sont donnés par [1] :

$$E_n = -\mu^2 \lambda^4 \quad (4)$$

$$\mu \lambda^2 = [\lambda^2(\nu + 1/2)^2 + (1 - \lambda^2)(n + 1/2)^2]^{1/2} - (n + 1/2)$$

avec $n = 0, 1, \dots, n_\nu$, n_ν étant le plus grand entier précédant ν . Les énergies des résonances écrites sous la forme $E_n - i\Gamma_n/2$ s'obtiennent à l'aide des expressions [1] :

$$E_n = (\lambda^2 - 2)(n + 1/2)^2 - \lambda^2(\nu + 1/2)^2 \quad (5a)$$

$$\Gamma_n = 2(2n + 1)[(\lambda^2 - 1)(n + 1/2)^2 - \lambda^2(\nu + 1/2)^2]^{1/2} \quad (5b)$$

avec $n = n_\nu + 1, n_\nu + 2, \dots$

La difficulté signalée par Certain et ses collaborateurs [4] dans le contexte de la méthode de rotation complexe (on pourra consulter les références [6] et [7] pour une présentation de différents aspects de la méthode) provient de l'existence dans le plan complexe d'une singularité en $r = \pi c / 2\lambda^2 + i \pi / 2\lambda^2$, valeur qui rend y infini. L'angle que fait avec l'axe réel un axe passant par ce point est donné par $\text{tg}(\theta_s) = c^{-1}$. Afin de localiser les fonctions d'onde des résonances il faut utiliser un axe faisant un angle supérieur à celui donné par $\text{tg}(2\theta_c) = \Gamma/2E$. Le cas examiné par Certain [4] correspond à $\lambda = 26$ et $\nu = 5,5$. C'est un potentiel admettant 6 états liés et une série de résonances dont les valeurs de θ_c décroissent lentement à partir de $\theta_c = 0,100$ rad. pour la première. Dans ce cas $\theta_s = 0,3810^{-1}$ rad. L'utilisation d'un angle supérieur à θ_s amène à une solution de (3) distincte de celle obtenue pour un angle inférieur. On ne peut donc appliquer le programme préconisé par la méthode de rotation complexe dans sa forme standard.

3. Le choix d'un chemin d'intégration

Nous nous proposons d'appliquer une méthode numérique de détermination des valeurs propres réelles ou complexes basée sur l'intégration pas à pas de l'équation de Schrodinger le long d'un chemin évitant la difficulté signalée ci-dessus. La technique du facteur d'échelle extérieur de Simon [5] augmente la flexibilité de la méthode de rotation complexe. Elle consiste à n'altérer l'équation d'onde qu'à l'extérieur d'une région interne définie par $-r_0 \leq r \leq r_0$ en utilisant la transformation.

$$r = \pm r_0 \pm (\rho \pm r_0) e^{\pm i\theta} \quad (6)$$

avec ρ réel et $|\rho| \geq |r_0|$. La condition sur θ permettant la localisation des fonctions d'onde associées aux états résonants est inchangée. En raison du caractère pair du potentiel on peut se limiter à une discussion du chemin d'intégration pour $r \geq 0$, mais la condition de quantification n'est pas la même pour les états pairs et les états impairs.

Le calcul du potentiel implique l'inversion de la relation (3) avec r réel ou complexe. La recherche de y est faite à l'aide de la méthode de Newton-Raphson. Les singularités en y dans l'équation (3) ne permettent pas sur le plan pratique de calculer le potentiel pour r quelconque. Si $\theta = 0$, par exemple, on constate que pour r un peu supérieur à 0,073 y est si proche de l'unité que l'équation ne peut plus être inversée (introduction d'un "overflow" dans le programme). Toutefois la comparaison de la valeur atteinte par le potentiel en ce point ($V \approx 0,9761 \cdot 10^{-2}$) avec d'autres caractéristiques permet de conclure que le potentiel peut être considéré comme pratiquement nul au-delà. Le potentiel considéré est un puits avec margelles (voir la figure 2 de [3] pour un schéma en notant que l'échelle des r est erronée par un facteur 100). La valeur prise par le potentiel au centre est $-24504,50$ alors qu'au sommet de la margelle la valeur atteinte est $\approx 53080,067$ pour $r \approx 0,060517$. Avec $\theta \neq 0$, on constate aussi que des "overflow", limitent la progression le long du chemin d'intégration. Pour éviter ces difficultés deux régions distinctes sont introduites :

a) Celle avec prise en compte du potentiel, avec

$$r_0 = 0,0584; (\bar{\rho} - r_0) = 0,0146; \theta = 0,15$$

$\bar{\rho}$ étant la valeur maximale donnée à ρ dans la région interne. Avec cette valeur de r_0 , le chemin quitte l'axe réel un peu avant la margelle.

b) Celle avec potentiel nul, sur un segment de l'axe complexe au delà de $\bar{\rho}$, avec par $\bar{\rho} \leq \rho < \rho_{\max}$.

La technique d'intégration est dérivée de la méthode de Numerov [8]. Elle consiste à propager vers l'intérieur le rapport :

$$P(r) = \psi(r+h)/\psi(r) \quad (7)$$

grâce à l'itération de la relation :

$$P(r-h) = [2\beta(r) - \alpha(r+h)P(r)]^{-1} \alpha(r-h) \quad (8)$$

avec

$$\alpha(r) = h [1 + h^2/12 (E - V(r))] \quad (9a)$$

$$\beta(r) = h [1 - 5h^2/12 (E - V(r))] \quad (9b)$$

Dans ces relations h est le pas, complexe ou réel suivant le cas. Le passage de l'axe complexe à l'axe réel se fait en utilisant une variante à pas variables (voir aussi [9]). La condition initiale est $P(r_{\max} - h) = 0$, avec $r_{\max} = r_0 + (\rho_{\max} - r_0) e^{i\theta}$. La condition de quantification pour un niveau impair est simplement $P^{-1}(0) = 0$. La condition de quantification pour un niveau pair s'écrit :

$$2\alpha(h)P(0) - 2\beta(0) = 0 \quad (10)$$

L'intégration dans la partie libre (c'est-à-dire sans potentiel) a pour fonction de créer, en partant de la valeur zéro une valeur de $P(r)$ en $r_0 + (\rho - r_0) e^{i\theta}$ compatible avec la condition aux limites de type Siegert (10) c'est-à-dire $\exp(ikh)$ avec $k^2 = E$. k et h sont ici complexes. C'est cet aspect de la méthode qui est développée dans la section suivante.

4. Propagation libre et condition de Siegert

Nous avons déjà indiqué dans la référence [9] que la propagation libre à l'aide de l'équation (8) permet de construire progressivement la condition aux limites de Siegert (onde sortante seulement) quelle que soit la valeur donnée initialement à $P(r)$ pourvu que la longueur du chemin d'intégration soit suffisante. Une précision très grande peut ainsi être obtenue. C'est cette indifférence du résultat vis à vis de la valeur initiale qui permet de partir de zéro et non pas le fait que la fonction soit localisée, car la condition de localisation n'entraîne pas $P(r)$ nul asymptotiquement. Afin de comprendre comment fonctionne la propagation libre, nous pouvons remarquer que l'équation (8) peut aussi s'écrire quand le potentiel est nul :

$$P(r-h) = \frac{1}{\frac{2\bar{\beta}}{\bar{\alpha}} - P(r)} \quad (11)$$

avec

$$\bar{\alpha} = h + \frac{h^3 k^2}{12} \quad \text{et} \quad \bar{\beta} = h - \frac{5h^3 k^2}{12} \quad (12)$$

L'itération de cette équation équivaut à la construction d'une fraction

continue. Le résultat converge vers une solution de l'équation $P^2 - PA + 1 = 0$ avec $A = 2\bar{\beta}/\bar{\alpha}$. Ecrire que P est une approximation de $\exp(ikh)$ équivaut à vérifier que $A/4$ est une approximation de $\cos kh$. On constate que $A/4$ et $\cos kh$ diffèrent par des termes en h^6 seulement.

Les expériences numériques montrent que la condition de Siegert est d'autant plus rapidement construite que la résonance est étroite, c'est-à-dire plus facile à localiser. Voici à titre d'exemple le résultat obtenu après une propagation faite avec un pas $h = 0,7310 - 4 \exp[i, 0,15]$ le long d'un segment de longueur 2,19 pour la première résonance de ce potentiel, qui est celle de plus grand θ_c :

Par itération de (11) :

$$0,99975243 + i 0,47379707 10^{-2}$$

Par calcul direct de $\exp[ikh]$:

$$0,99975244 + i 0,47379713 10^{-2}$$

On pourrait bien sûr se dispenser de la propagation libre et introduire directement la condition aux limites de Siegert écrite à l'aide d'une valeur d'essai de l'énergie. Il est intéressant toutefois de voir ce que produit une application systématique de la méthode du facteur d'échelle extérieur.

5. Résultats numériques et analytiques

Les calculs effectués dans les conditions décrites ci-dessus se font de façon itérative à partir de valeurs d'essai des énergies jusqu'à ce que les conditions de quantification soient satisfaites à l'approximation souhaitée. Les états liés (L_i) et les résonances (R_i) sont traitées de même façon. Dans tous les cas la propagation commence dans la région libre à partir d'une valeur nulle de $P(r)$. On rejoint ainsi le point $r_0 + (\bar{p} - r_0) e^{i\theta}$ où commence l'évaluation du potentiel et son introduction dans les relations (9a, b). La jonction avec l'axe réel se fait en r_0 et entre r_0 et l'origine le potentiel est évalué avec r réel. Les énergies ainsi obtenues pour les états liés et les états résonnants sont comparés aux résultats analytiques dans le Tableau. Les conditions d'intégration sont les mêmes pour tous les états sauf pour R_1 où le segment de propagation libre est trois fois plus long que pour les autres états.

Il y a dans l'ensemble un remarquable accord entre résultats analytiques et numériques, allant de pratiquement 12 chiffres significatifs pour le premier

état lié à 7 ou 8 chiffres significatifs pour l'ensemble des résonances. L'application de la méthode numérique est évidemment indépendante du caractère soluble ou non de l'équation examinée. On peut conclure à la grande fiabilité de la technique numérique mise en oeuvre.

	Analytique	Numérique
L_1	- 24012,0418063	- 24012,0418061 + i 0,22 10 ⁻⁶
L_2	- 22366,3386049	- 22366,3386045 + i 0,11 10 ⁻⁵
L_3	- 19414,3235410	- 19414,3235405 + i 0,33 10 ⁻⁵
L_4	- 15192,2034036	- 15192,2034043 + i 0,95 10 ⁻⁵
L_5	- 9757,95858080	- 9757,95859139 + i 0,22 10 ⁻⁴
L_6	- 3259,03268051	- 3259,03281672 + i 0,90 10 ⁻⁴
R_1	4140,5 1681,5288	4140,4993 1681,5262
R_2	13576,5 3502,7810	13576,499 3502,7800
R_3	24360,5 5314,5328	24360,500 5314,5340
R_4	36492,5 7268,1147	36492,500 7268,1154
R_5	49972,5 9399,2537	49972,500 9399,2538

Energies des états liés (L_i) et des états résonnants (R_i) calculées analytiquement (colonne de gauche) ou numériquement par la méthode du facteur d'échelle extérieur (colonne de droite). Les contributions imaginaires aux énergies des états liés sont dues à l'utilisation d'un programme manipulant des nombres complexes pour produire des nombres en principe réels. Ces parties imaginaires sont du même ordre de grandeur que les différences entre les énergies analytiques et numériques. On peut voir aussi que le nombre exact de chiffres donné par le calcul numérique passe de pratiquement 12 pour

L_1 à 9 pour L_6 . Pour chaque résonance le nombre supérieur représente la partie réelle de l'énergie et le nombre inférieur le double de la partie imaginaire changée de signe, en conformité avec une convention très répandue.

Remerciements.

Nous remercions les professeurs R.D. Levine et P.R. Certain pour la communication avant publication des articles des références [2] et [4].

Références.

- [1] J.N. Ginocchio, *Ann. of Physics*, **152**, 203, (1984).
- [2] I. Benjamin et R.D. Levine, *Phys. Rev.* **A33**, 2833 (1986).
- [3] Y. Alhassid, F. Iacchello et R.D. Levine, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1746 (1985).
- [4] D.T. Colbert, R. Mayrhofer et P.R. Certain, *Phys. Rev.* **A33**, 3560 (1986).
- [5] B. Simon, *Phys. Lett.*, **71A**, 211 (1979). Pour la méthode du facteur d'échelle extérieur voir aussi C.A. Nicolaides et D.R. Beck, *Phys. Letts.* **65A**, 11, (1978) ; J. Turner et C.W. McCurdy, *Chem. Phys.*, **71**, 127 (1982) ; R. Lefebvre, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4839 (1984).
- [6] W.P. Reinhardt, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **33**, 223 (1982).
- [7] B.R. Junker, *Adv. At. Mol. Phys.*, **18**, 207 (1982).
- [8] D.W. Norcross et M.J. Seaton, *J. Phys.* **B6**, 614 (1973).
- [9] R. Lefebvre, dans *Resonances in electron-molecule scattering, van der Waals complexes and reactive chemical dynamics*, édité par D.G. Truhlar, ACS Meeting n 263.
- [10] A.F.J. Siegert, *Phys. Rev.*, **56**, 750 (1939).