

Physique atomique cours suite

Doc. 2 cours Résolution de l'équation radiale issue de l'équation de Schrödinger

Effectuons le changement de variables suivant

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}$$

L'équation radiale précédente se transforme en une équation à une seule dimension qui s'écrit:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) = E u(r) \quad (*)$$

Cette équation est l'équation de Schrödinger du mouvement à une dimension d'une particule de masse μ qui se meut dans le potentiel d'énergie potentielle $V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{l(l+1)}{r^2}$ c'est un potentiel effectif dépendant du nombre quantique l

Les fonctions d'onde d'une particule dans un champ central sont de la forme $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sont des fonctions harmoniques sphériques qui sont normées, c-à-d, $\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \langle Y_{lm} | Y_{lm} \rangle \sin\theta d\theta d\varphi = 1$

Etant donné que les observables H , L^2 et L_z forment un ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC) pour le mouvement dans un potentiel central à

symétrie sphérique, la fonction d'onde $\Psi(r, \theta, \phi)$ est entièrement définie par les valeurs de E_{kl} , l et m auxquels correspond une seule fonction d'onde $\Psi_{klm}(r, \theta, \phi)$. l est appelé nombre quantique azimutal et m est appelé nombre quantique magnétique. k est juste un paramètre (continu ou discret) déterminé lors de la résolution de l'équation radiale. k est appelé nombre quantique radial. La partie radiale de la fonction d'onde conduit au nombre k alors que la partie angulaire $Y_{lm}(\theta, \phi)$ ne dépend que de l, m et non de k . $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sera la même quelque soit l'énergie potentielle $V(r)$. Les états propres de l'atome d' H_2 sont notés $|n, l, m\rangle$.

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

Résolution de l'équation radiale (notée (*) dans la page précédente)

Pour une présentation simple de cette équation différentielle du second ordre, opérons un changement de variables :

Pour commencer, l'énergie potentielle électrostatique entre l'e- et le proton de l'atome d' H_2 s'écrit : $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ où r est la distance entre les 2 particules en question.

Pour ne pas traîner le facteur $4\pi\epsilon_0$, notons simplement

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}$$

page 2

Lorsqu'on effectue le changement de variables suivant:

$$\text{posons } x = \frac{2\mu e^2}{\beta \hbar^2} r \quad \text{avec } \beta = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 E} \quad \text{et } \tilde{e} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

L'équation radiale (*) devient (avec $x: 0 \rightarrow \infty$)

$$\frac{d^2 R}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dR}{dx} + \left[-\frac{l(l+1)}{x^2} - \frac{1}{4} + \frac{\beta}{x} \right] R = 0, \text{ soit:}$$

$$\ddot{R} + \frac{2}{x} \dot{R} + \left[-\frac{l(l+1)}{x^2} - \frac{1}{4} + \frac{\beta}{x} \right] R = 0 \quad (**)$$

équation différentielle du second ordre à coefficients variables

Après étude du comportement de la fonction $R(x)$ au voisinage des limites du domaine de variation de la variable x à savoir $x \rightarrow 0$ et $x \rightarrow \infty$, on est amené à chercher une solution de l'équation (**) sous la forme:

$$R(x) = x^l e^{-\frac{x}{2}} F(x) \text{ où } F(x) \text{ est une fonction inconnue}$$

Lorsqu'on substitue $R(x)$ dans (**), on obtient l'équation:

$$\underbrace{x \ddot{F}(x)}_{\text{variable}} + \underbrace{(2l+2-x) \dot{F}(x)}_{\text{variable}} + \underbrace{(\beta-l-1) F(x)}_{\text{constant}} = 0 \quad (***)$$

C'est aussi une équation différentielle du second ordre à coefficients variables bien connue en mathématique ayant pour solution la fonction hypergéométrique dégénérée. Nous l'étudierons dans le cas particulier qui nous intéresse consistant à trouver une solution finie en $x=0$ acceptable physiquement.

Les solutions cherchées sont généralement sous forme de séries entières du type: $F(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k$

Lorsqu'on substitue ces solutions dans l'équation (* * *) on obtient une relation de récurrence :

$$(k+1)(k+2l+2)a_{k+1} = (k+l+1-\beta)a_k$$

Cette relation de récurrence ainsi obtenue permet de déduire les coefficients a_k à partir du premier d'entre eux à savoir a_0 . La solution $F(x)$ n'est acceptable que si l'un de ses coefficients soit nul. Ceci a pour conséquence, que tous les coefficients de rang plus élevé soient également nuls. La condition pour que la série s'arrête au terme k et devienne un polynôme s'écrit: $k+l+1-\beta=0$

Les polynômes ainsi obtenus sont appelés les polynômes de Laguerre généralisés qui sont notés $L_{n+l}^{2l+1}(x)$. Ces polynômes sont de degré $k = n-l-1$ (nombre quantique radial). Pour une valeur de n donnée, on doit avoir $k \geq 0$ soit $l \leq n-1$, le nombre quantique l ne peut prendre que des valeurs entières inférieures d'une unité du nombre quantique n .

Donc, pour $n=1$ $l=0$

$n=2$ $l=0$ et $l=1$

$n=3$ $l=0$, $l=1$, $l=2$