

Solution exacte de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène

SAMIR KENOUCHE

samir.kenouche@univ-biskra.dz

équipe : Modélisation multiéchelle des systèmes chimiques, LCA, Université de Biskra.

Ce document est donné en complément du chapitre portant sur la *Théorie des orbitales moléculaires*. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger en coordonnées cartésiennes est inextricable pour l'atome d'hydrogène ou les ions hydrogénoïdes à cause de la non séparabilité des variables. Cette difficulté est levée si l'on considère le 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 par extension aux ions hydrogénoïdes.

1. Introduction

L'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène est donnée par l'équation aux valeurs propres suivante :

$$\hat{H}(r, \theta, \phi)\psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi) \quad (1)$$

Les fonctions d'ondes de l'atome d'hydrogène, $\psi(r, \theta, \phi)$, sont appelées *orbitales atomiques*. Cette orbitale est une fonction au sens mathématique du terme décrivant le comportement ondulatoire de l'électron dans un atome. En trois dimensions, l'équation de Schrödinger se généralise à :

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

Où ∇^2 est l'opérateur Laplacien. La solution exacte de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène est obtenue sous la forme :

$$\psi(r, \theta, \phi) = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{taille de l'orbitale}} \times \underbrace{Y_l^m(\theta, \phi)}_{\text{forme de l'orbitale}} \quad (3)$$

La solution exacte (valeurs et fonctions propres) de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène s'obtient en multipliant les solutions des parties radiale $R_{n,l}(r)$ et angulaire $Y_l^m(\theta, \phi)$:

$$\begin{aligned} \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = & \underbrace{\left[\left(\frac{2}{n a_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n [(n+1)!]^3} \right]^{1/2} \left(\frac{2r}{a_0 n} \right)^l e^{-\left(\frac{r}{a_0 n} \right)} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{a_0 n} \right)}_{R_{n,l}(r)} \\ & \times \underbrace{(-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)!(l-m)!}{4\pi(l+m)!}}}_{Y_l^m(\theta, \phi)} \times P_{l,m}(\cos \theta) \times e^{jm\phi} \end{aligned} \quad (4)$$

Où L_{n-l-1}^{2l+1} et $P_{l,m}$ sont respectivement les polynômes associés de Laguerre et de Legendre. L'équation ci-dessous est réécrite simplement en occultant la partie angulaire :

$$\begin{aligned} \Rightarrow \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = & \left[\left(\frac{2}{n a_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n [(n+1)!]^3} \right]^{1/2} \left(\frac{2r}{a_0 n} \right)^l e^{-\left(\frac{r}{a_0 n} \right)} L_{n-l-1}^{2l+1} \\ & \times \left(\frac{2r}{a_0 n} \right) \times Y_l^m(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (5)$$

Les fonctions $Y_l^m(\theta, \phi)$ sont appelées *harmoniques sphériques*, 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. Les valeurs propres sont obtenues selon :

$$\Rightarrow E_n = -\frac{m}{2\hbar^2} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right]^2 \times \frac{1}{n^2} \quad (6)$$

Par ailleurs, les étapes de la résolution de l'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène sont détaillées dans la prochaine section (2). Une orbitale atomique est une fonction, au sens mathématique du terme, qui décrit le

comportement ondulatoire de l'électron dans un atome. La fonction d'onde avec par exemple $n = 1$, $l = 0$ et $m = 0$ (ou $\psi_{1,0,0}$) est appelée orbitale **1s**. Un électron qui est décrit par cette fonction est dit dans un état orbital **1s**. Les contraintes sur n , l et m qui sont imposées lors de la résolution de l'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène expliquent pourquoi il y a une seule orbitale **1s**, trois orbitales **2p**, cinq orbitales **3d**, ... etc.

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.

2. Solution exacte de l'équation de Schrödinger

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]}_{\nabla^2} \psi + V(r)\psi = E \psi \quad (7)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \times \left(E + \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad (8)$$

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 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \times Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (9)$$

Ce qui donne :

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{Y}{r^2} \frac{\partial R}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{R}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{R}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \\ \times \left(E + \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right) R Y = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

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

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{Y \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + \frac{2m r^2}{\hbar^2} \\ \times \left(E + \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right) = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right)}_{\text{Partie radiale}} +$$

$$\underbrace{\frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{Y \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2}}_{\text{Partie angulaire}} = 0 \quad (12)$$

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 :

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right) R - K R}_{\text{Partie radiale}} = 0 \quad (13)$$

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + K Y}_{\text{Partie angulaire}} = 0 \quad (14)$$

2.1. Résolution de la partie angulaire

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

$$Y(\theta, \phi) = f(\theta) \times g(\phi) \quad (15)$$

$$\Rightarrow \frac{g}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{df}{d\theta} \right) + \frac{f}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 g}{d\phi^2} + K f g = 0 \quad (16)$$

En isolant les deux variables :

$$\Rightarrow \frac{\sin \theta}{f} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{df}{d\theta} \right) + K \sin^2 \theta + \frac{1}{g} \frac{d^2 g}{d\phi^2} = 0 \quad (17)$$

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

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{\sin \theta}{f} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{df}{d\theta} \right) + K \sin^2 \theta - B}_{\text{Partie polaire}} = 0 \quad (18)$$

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{1}{g} \frac{d^2 g}{d\phi^2}}_{\text{Partie azimutale}} + B = 0 \quad (19)$$

La solution générale de la partie azimutale est donnée par :

$$g(\phi) = c_1 e^{\lambda_1 \phi} + c_2 e^{\lambda_2 \phi} \quad (20)$$

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

$$\lambda^2 + B = 0 \Leftrightarrow \lambda_{1,2}^2 = -B \Rightarrow \lambda_{1,2} = \pm j \sqrt{B} \quad (21)$$

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

$$g(\phi) = c_1 e^{j m \phi} + c_2 e^{-j m \phi} \quad (22)$$

L'angle ϕ 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 quantique¹ car il limite les valeurs possibles de la fonction d'onde (et donc des observables) à des multiples entiers.

$$g_m(\phi) = c_1 e^{j m \phi} \quad (23)$$

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 ϕ impose :

$$g_m(\phi) = c_1 e^{j m \phi} = c_1 e^{j m (\phi + 2\pi)} = c_1 e^{j m \phi} e^{j m 2\pi} \Rightarrow e^{j m 2\pi} = 1 \quad (24)$$

$$\Rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (25)$$

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

$$\frac{\sin \theta}{f} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{df}{d\theta} \right) + K \sin^2 \theta - m^2 = 0 \quad (26)$$

Qui se réarrange :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{df}{d\theta} \right) + \left(K - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) f = 0 \quad (27)$$

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 :

$$\frac{1}{\sin \theta} (-\sin \theta) \frac{d}{dx} \left(\sin \theta (-\sin \theta) \frac{df}{dx} \right) + \left(K - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) f = 0 \quad (28)$$

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 :

$$\frac{d}{dx} \left((1 - x^2) \frac{df}{dx} \right) + \left(K - \frac{m^2}{1 - x^2} \right) f = 0 \quad (29)$$

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

$$(1 - x^2) \frac{d^2 f}{dx^2} - 2x \frac{df}{dx} + \left(K - \frac{m^2}{1 - x^2} \right) f = 0 \quad (30)$$

1. C'est le nombre quantique azimutal

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 :

$$f_{l,m}(\theta) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)!(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} \times P_{l,m}(\cos \theta) \quad \text{pour } m \geq 0 \quad \text{et } n \geq l+1 \quad (31)$$

Avec,

$$P_{l,m}(\cos \theta) = (-1)^m \sqrt{(1 - \cos^2 \theta)^m} \frac{d^m}{d \cos^m \theta} P_l(\cos \theta) \quad (32)$$

Où,

$$P_l(\cos \theta) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \frac{d^l}{d \cos^l \theta} (1 - \cos^2 \theta)^l \quad (33)$$

Les polynômes associés de Legendre $P_{l,m}(\cos \theta)$ sont construits à partir des polynômes de Legendre $P_l(\cos \theta)$. La solution finale² de la partie angulaire s'écrit comme le produit des solutions des parties polaire et azimutale soit :

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = f_{l,m}(\theta) \times e^{j m \phi} \quad (34)$$

Dans la littérature mathématique les solutions $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ sont appelées *harmoniques sphériques*³. 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 ϕ) et polaire (dépendant de θ). 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. Pour $m < 0$ nous avons $Y_{l,-m}(\theta, \phi) = Y_{l,m}^*(\theta, \phi)$

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

2.2. 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 Schrodinger 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 :

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2m r^2}{\hbar^2} (V(r) - E) R = l(l+1) R \quad (35)$$

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.

❶ \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.

$$\begin{aligned} \text{Posons } u(r) = r R(r) \Rightarrow R(r) = \frac{u(r)}{r} \Rightarrow \frac{dR(r)}{dr} &= \left(r \frac{du(r)}{dr} - u \right) \times \frac{1}{r^2} \\ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[-\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u &= E u \end{aligned} \quad (36)$$

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

$$\frac{1}{\gamma^2} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} = \left[1 - \frac{m e^2}{2\pi \epsilon_0 \hbar^2 \gamma} \times \frac{1}{\gamma r} + \frac{l(l+1)}{\gamma^2 r^2} \right] u \quad (37)$$

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

$$\frac{d^2 u(r)}{d\rho^2} = \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u \quad (38)$$

❷ \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 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 :

$$\Rightarrow \frac{d^2 u(r)}{d\rho^2} = u \quad (39)$$

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^{ρ} 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 :

$$\Rightarrow u(\rho) \simeq e^{-\rho} \quad (40)$$

- 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 :

$$\Rightarrow \frac{d^2 u(r)}{d\rho^2} = \frac{l(l+1)}{\rho^2} u \quad (41)$$

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

$$\Rightarrow u(\rho) \simeq \rho^{l+1} \quad (42)$$


En combinant les solutions obtenues pour les deux points singuliers (40) et (42), la solution complète de l'équation (38) prend la forme :

$$\Rightarrow u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} y(\rho) \quad (43)$$

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

$$y(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j \quad (44)$$

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

③  : 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 (43) :

$$\frac{du(\rho)}{d\rho} = \rho^l e^{-\rho} \left[(\rho + 1 - 1) y + \rho \frac{dy(\rho)}{d\rho} \right] \quad (45)$$

et,

$$\frac{d^2u(\rho)}{d\rho^2} = \rho^l e^{-\rho} \left[(-2\rho - 2 + l + \frac{l(l+1)}{l}) y + 2(l+1-\rho) \frac{dy(\rho)}{d\rho} + \rho \frac{d^2y(\rho)}{d\rho^2} \right] \quad (46)$$

En substituant (45) et (46) dans (38) nous obtenons :

$$\rho \frac{d^2y(\rho)}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dy(\rho)}{d\rho} + [\rho_0 - 2(l+1)] y = 0 \quad (47)$$

En utilisant les séries entières⁴, nous chercherons des solutions de $y(\rho)$ de la forme :

$$y(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j \quad (48)$$

Où les inconnus sont les coefficients c_j . Les dérivées de (48) se calculent selon :

$$\frac{dy(\rho)}{d\rho} = \sum_{j=0}^{\infty} j c_j \rho^{j-1} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) c_{j+1} \rho^j \quad (49)$$

et,

$$\frac{d^2y(\rho)}{d\rho^2} = \sum_{j=0}^{\infty} j(j+1) c_{j+1} \rho^{j-1} \quad (50)$$

Substituons (49) et (50) dans l'équation (47) :

$$\rho \sum_{j=0}^{\infty} j(j+1) c_{j+1} \rho^{j-1} + 2(l+1) \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) c_{j+1} \rho^j - 2\rho \sum_{j=0}^{\infty} j c_j \rho^{j-1}, +$$

4. 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.

$$[\rho_0 - 2(l+1)] \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j = 0 \quad (51)$$

Qui se simplifie :

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^{\infty} j(j+1) c_{j+1} \rho^j + 2(l+1) \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) c_{j+1} \rho^j - 2 \sum_{j=0}^{\infty} j c_j \rho^j + [\rho_0 - 2(l+1)] \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j = 0 \end{aligned} \quad (52)$$


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 (52) vaut zéro si et seulement si $c_j = 0$, soit :

$$j(j+1) c_{j+1} + 2(l+1)(j+1) c_{j+1} - 2j c_j + [\rho_0 - 2(l+1)] c_j = 0 \quad (53)$$

Nous obtenons la formule de récurrence suivante :

$$c_{j+1} = \frac{2(j+l+1) - \rho_0}{j(j+1) + 2(l+1)(j+1)} c_j = \frac{2(j+l+1) - \rho_0}{(j+1)[j+2(l+1)]} c_j \quad (54)$$

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 les énergies d'état lié de l'atome. En théorie, la formule (54) peut se développer à l'infinie, étudions son comportement quand $j \rightarrow \infty$ (c'est-à-dire pour $j \gg 1$) :

$$j \gg 1 \Rightarrow c_{j+1} \simeq \frac{2j}{j(j+1)} c_j \Rightarrow c_{j+1} \simeq \frac{2}{(j+1)} c_j \quad (55)$$

$$\Rightarrow c_{j+2} \simeq \frac{2^2}{(j+1)(j+2)} c_j, \quad \dots, \quad c_j \simeq \frac{2^j}{j!} c_0 \quad (56)$$

En substituant (56) dans (48) nous obtenons :

$$y(\rho) = c_0 \underbrace{\sum_{j=0}^{\infty} \frac{2^j}{j!} \rho^j}_{\text{Devlop. Taylor de } e^{2\rho}} \quad (57)$$

En substituant (57) dans (43) nous obtenons :

$$\Rightarrow u(\rho) = c_0 \rho^{l+1} e^{-\rho} e^{2\rho} \Rightarrow \lim_{\rho \rightarrow \infty} u(\rho) \rightarrow \infty \quad (58)$$

La solution (58) 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 (54), nous avons :

$$c_{j_{max}+1} = 0 \Rightarrow 2 \underbrace{(j_{max} + l + 1)}_n - \rho_0 = 0 \Rightarrow \rho_0 = 2n \quad (59)$$

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

$$c_{j+1} = \frac{2(j+l+1) - 2n}{(j+1)[j+2(l+1)]} c_j \quad (60)$$

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

$$\Rightarrow y_n^l(\rho) = y_3^1(\rho) = c_0 - \frac{1}{2} c_0 \rho = c_0 \left(1 - \frac{1}{2} \rho\right) \quad (61)$$

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 :

$$w(\rho) = \rho^{l+1} \times e^{-\rho} \quad (62)$$

$$w' = -\rho^{l+1} e^{-\rho} + (l+1) \rho^l e^{-\rho} \quad (63)$$

$$w'' = e^{-\rho} \rho^{l+1} - (l+1) \rho^l e^{-\rho} + l(l+1) \rho^{l-1} - (l+1) \rho^l e^{-\rho} \quad (64)$$

Pour $l = 1$, nous obtenons :

$$w'' = e^{-\rho} \rho^2 - 2\rho e^{-\rho} + 2 - 2\rho e^{-\rho} \quad (65)$$

$$w'' = e^{-\rho} [\rho^2 - 2\rho + 2 - 2\rho] \quad (66)$$

$$w'' = e^{-\rho} [\rho^2 - 2\rho + 2 - 2\rho] \quad (67)$$

$$e^\rho w'' = [\rho^2 - 4\rho + 2] \quad (68)$$

En dérivant la dernière équation nous obtenons :

$$\frac{d[e^\rho w'']}{d\rho} = 2\rho - 4 = \frac{1}{2}\rho - 1 \quad (69)$$

En comparant (61) à (69) nous déduisons :

$$y_3^1(\rho) = (-1)^3 \frac{d[e^\rho w''(\rho)]}{d\rho} \quad (70)$$

Cette dernière relation s'écrit également sous la forme :

$$y_3^1(\rho) = (-1)^3 \left[\frac{d}{d\rho} \right]^3 \left[e^\rho \left[\frac{d}{d\rho} \right]^2 e^{-\rho} \rho^{l+1} \right] \quad (71)$$

Le deuxième terme de l'équation (71) n'est autre que le *polynômes associés de Laguerre* d'ordre $n = 3$, notée $L_3^2(2\rho)$. En définitif, la généralisation de ce résultat est immédiate et nous obtenons :

$$y(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho) \quad \forall n \geq l+1 \quad (72)$$

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

$$L_p^q = (-1)^p \frac{d^p}{d\rho^p} e^\rho \left[\frac{d}{d\rho} \right]^q [e^{-\rho} \rho^q] \quad (73)$$

En combinant (43) et (72) nous obtenons la solution finale⁵ :

$$u(\rho) = (2\rho)^{l+1} e^{-\rho} L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho) \quad \forall n \geq l+1 \quad (74)$$

5. 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 $l+1$.

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

$$\Rightarrow E = \frac{\hbar^2\gamma^2}{2m} = -\frac{me^4}{8\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2\gamma^2} = -\frac{me^4}{8\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2(2n)^2} \quad (75)$$

$$\Rightarrow E_n = -\frac{m}{2\hbar^2} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right]^2 \times \frac{1}{n^2} \quad (76)$$

D'un autre côté :

$$\Rightarrow \gamma^2 = \frac{-mE}{\hbar^2} = \frac{2m^2e^4}{8\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2(2n)^2} \Rightarrow \gamma = \underbrace{\frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}}_{a_0} \times \frac{1}{n} \Rightarrow \gamma = \frac{1}{a_0n}$$

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 :

$$u(r) = rR(r) \Rightarrow R(r) = \frac{u(r)}{r} \quad \text{Où } \rho = \gamma r = \frac{r}{a_0n} \quad (77)$$

$$R_{n,l}(r) = \frac{1}{r} \left(\frac{2r}{a_0n} \right)^{l+1} e^{-\left(\frac{r}{a_0n}\right)} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{a_0n} \right) \quad (78)$$

$$R_{n,l}(r) = \left(\frac{1}{r} \right) \left(\frac{2r}{na_0} \right) \left(\frac{2r}{a_0n} \right)^l e^{-\left(\frac{r}{a_0n}\right)} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{a_0n} \right) \quad (79)$$

$$\Rightarrow R_{n,l}(r) = \left(\frac{2}{na_0} \right) \left(\frac{2r}{a_0n} \right)^l e^{-\left(\frac{r}{a_0n}\right)} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{a_0n} \right) \quad (80)$$

L'équation (80) est la solution finale non normalisée de l'équation radiale. Pour tenir compte de la normalisation :

$$\Rightarrow R_{n,l}(r) = N_{n,l} \left(\frac{2r}{a_0n} \right)^l e^{-\left(\frac{r}{a_0n}\right)} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{a_0n} \right) \quad (81)$$

Où le facteur $\left(\frac{2}{n a_0}\right)$ est adossé à la constante de normalisation $N_{n,l}$ qui s'obtient en calculant l'intégrale :

$$N_{n,l}^2 \int_0^\infty R_{n,l}(r)^* R_{n,l}(r) r^2 dr = 1 \quad (82)$$

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 :

$$N_{n,l} = \left[\left(\frac{2}{n a_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n [(n+1)!]^3} \right]^{1/2} \quad (83)$$

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

$$\Rightarrow R_{n,l}(r) = \left[\left(\frac{2}{n a_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n [(n+1)!]^3} \right]^{1/2} \left(\frac{2r}{a_0 n}\right)^l e^{-\left(\frac{r}{a_0 n}\right)} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{a_0 n}\right) \quad (84)$$

La solution exacte (valeurs et fonctions propres) de l'équation de schrodinger pour l'atome d'hydrogène (et les ions hydrogénoïdes He^+ , Li^{2+} , ... etc) s'obtient en multipliant les solutions des parties angulaires (34) et radiale (84) :

$$\begin{aligned} \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = & \left[\left(\frac{2}{n a_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n [(n+1)!]^3} \right]^{1/2} \left(\frac{2r}{a_0 n}\right)^l e^{-\left(\frac{r}{a_0 n}\right)} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{a_0 n}\right) \\ & \times \underbrace{(-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)!(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} \times P_{l,m}(\cos \theta) \times e^{jm\phi}}_{Y_l^m(\theta, \phi)} \quad (85) \end{aligned}$$

Ou simplement en occultant la partie angulaire :

$$\Rightarrow \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = \left[\left(\frac{2}{n a_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n [(n+1)!]^3} \right]^{1/2} \left(\frac{2r}{a_0 n} \right)^l e^{-\left(\frac{r}{a_0 n} \right)} \times L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{a_0 n} \right) \times Y_l^m(\theta, \phi) \quad (86)$$

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 (76) :

$$\Rightarrow E_n = -\frac{m}{2\hbar^2} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right]^2 \times \frac{1}{n^2} \quad (87)$$

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.

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 (θ et ϕ) 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 !