Résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel coulombien

Il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un potentiel central en 1/r (avec $r = \left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|$) :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\vec{r})\right)\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}) \quad \text{avec} \quad U(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r} \qquad (1)$$

En raison de la forme du potentiel, nous pouvons traiter ce problème en symétrie sphérique pour laquelle l'opérateur Δ s'écrit (fastidieux, quelques éléments sont donnés à la fin de ce complément) :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{tg\theta}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right) \qquad (2)$$

Il est alors intéressant de calculer le moment cinétique, d'abord en coordonnées cartésiennes, puis converti en coordonnées sphériques :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} \qquad \text{et} \qquad p_u = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial u} \qquad \text{avec u=x,y, ou z}$$

$$\text{D'où :} \quad \vec{L} = \frac{\hbar}{i}\begin{pmatrix} -\dfrac{\cos\varphi}{tg\theta}\dfrac{\partial}{\partial\varphi} - \sin\varphi\dfrac{\partial}{\partial\theta} \\ -\dfrac{\sin\varphi}{tg\theta}\dfrac{\partial}{\partial\varphi} + \cos\varphi\dfrac{\partial}{\partial\theta} \\ \dfrac{\partial}{\partial\varphi} \end{pmatrix}$$

Et on remarque alors que :

$$L^2 = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - \frac{1}{tg\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$$

On est donc amené à résoudre l'équation suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{L^2}{2mr^2} + U(r) - E\right]\psi(r,\varphi,\theta) = 0$$

On remarque que les opérateurs comportent soit la coordonnée r, soient les coordonnées φ et θ, mais elles ne sont pas mélangées. A partir de ce constat, on peut écrire une solution du type :

$$\phi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi)$$

Dans ce cas, l'équation devient, en divisant par RY et en multipliant par r² :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{R}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)(R)+U(r)-E\right]r^2=-\frac{L^2Y}{2mY}=\text{constante}$$

En effet, la partie de gauche ne dépend que de r, et la partie droite que de φ et θ, donc le tout est constant, puisque cette équation doit être valable quelques soient r, φ et θ. On obtient ainsi 2 équations, une radiale et une azimutale. En fait l'équation azimutale représente une équation aux valeurs propres. En mathématiques, les solutions de cette équation sont connues. Elles sont appelées harmoniques sphériques, et sont fonctions propres de L² avec la valeur propre $l(l+1)\hbar^2$, c'est-à-dire :

$$L^2Y_l=\hbar^2 l(l+1)Y_l$$

En utilisant l'astuce suivante : $\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)(R)=\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rR)$,

il reste alors à déterminer la partie radiale qui satisfait l'équation :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial^2(rR)}{\partial r^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}R\right]+(U(r)-E)R=0$$

Pour l'instant nous n'avons fait aucune hypothèse sur la forme du potentiel, si ce n'est qu'il ne dépend que de r (et pas des angles). Or nous savons que pour l=0, on doit retomber sur les niveaux simples de Bohr, qui sont des niveaux discrets qui s'écrivent en fonction de la constante de Rydberg E_o. Il doit donc exister plusieurs solutions discrètes dépendant du nombre quantique n, mais également de l. Nous écrirons dès lors ces solutions comme $R_{nl}(r)$. Pour simplifier l'écriture de cette équation, nous allons utiliser la constante de structure fine, le rayon de Bohr, ainsi que E_o :

$$\alpha=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o\hbar c} \quad \text{d'où} \quad a_B=\frac{\hbar}{\alpha mc},\ E_o=\tfrac{1}{2}\alpha^2mc^2,\ U(r)=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r}=-\frac{\alpha\hbar c}{r}$$

Ainsi en posant $r=\rho.a_B$, $u_{nl}(r)=r.R_{nl}(r)$ et $\varepsilon_{nl}=-E_{nl}/E_o$, on obtient :

$$u''_{nl}(\rho)+\left(\frac{2}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}-\varepsilon_{nl}\right)u_{nl}(\rho)=0$$

Les solutions de cette équation se trouvent en examinant les cas où $\rho\to 0$ (dans ce cas le terme en $1/\rho$ est prépondérant) et où $\rho\to\infty$ (dans ce cas seul reste le terme ε_{nl}) :

$\rho\to 0 \quad v''(\rho)-\frac{l(l+1)}{\rho^2}v(\rho)=0$ qui a pour solution $v=\lambda\rho^{l+1}+\frac{\mu}{\rho^l}$

$\rho\to\infty \quad w''(\rho)-\varepsilon_{nl}w(\rho)=0$ qui a pour solution $w=\lambda'\exp-\sqrt{\varepsilon_{nl}}\rho+\mu'\exp\sqrt{\varepsilon_{nl}}\rho$

En raison du fait que la fonction d'onde ne peut être infinie en $\rho=0$ ou $\rho=\infty$, la solution générale s'écrit alors comme :

$$u_{nl}(\rho)=\left(a_{l+1}\rho^{l+1}+a_{l+2}\rho^{l+2}+\cdots+a_k\rho^k+\cdots\right)\exp-\sqrt{\varepsilon_{nl}}\rho$$

où le polynôme doit être fini pour que la fonction d'onde soit finie. En injectant cette solution dans l'équation initiale, on trouve la relation :

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2\left(k\sqrt{\varepsilon_{nl}} - 1\right)}{k(k+1) - l(l+1)} \quad \text{avec} \quad k \geq l+1$$

Si on considère que le polynôme s'arrête à l'ordre p, on doit donc avoir $a_{p+1} = 0$ ce qui conduit à $\sqrt{\varepsilon_{nl}} = 1/p$, et on remarque ainsi que le degré maximum du polynôme n'est autre que n. L'énergie des niveaux ne dépend donc pas de l et s'écrit bien comme le proposait Bohr :

$$\varepsilon_n = \frac{1}{n^2} \text{ soit } \quad E = -\frac{E_o}{n^2}$$

L'indice l doit donc vérifier $l+1 \leq n$, et on constate qu'il existe plusieurs sous-niveaux d'indice l différents pour une même valeur de n et donc de l'énergie. A partir de ces dernières expressions, on retrouve les fonctions radiales $R_{nl}(r) = u_{nl}(r)/r$ données dans le tableau au paragraphe III-3.