

CHAPITRE V

DETERMINATION DE LA PARTIE RADIALE $R(r)$ DE LA FONCTION D'ONDE

Christian Ducauze et Hervé This

1 - L'ELECTRON DANS UN CHAMP A SYMETRIE SPHERIQUE

L'énergie potentielle d'un électron dans un champ à symétrie sphérique s'exprime sous la forme : $V(x,y,z) = V(r)$.

De ce fait, l'hamiltonien est:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta + V(r),$$

avec un laplacien $\Delta = \partial_r^2 + \frac{2}{r}\partial_r - \frac{1}{r^2}\hat{M}^2$.

L'équation de Schrödinger d'un tel système s'écrit alors : $-\frac{1}{2}\Delta\psi_{\ell,m} + V(r).\psi_{\ell,m} = E.\psi_{\ell,m}$

avec $\psi_{\ell,m} = R(r)\sin^{|m|}\theta d_{\cos\theta}^{\ell+|m|}(1-\cos^2\theta)^\ell e^{im\varphi}$

Les fonctions $f(r)$ ainsi que ∂_r commutent avec \hat{P} et les opérateurs de moments cinétiques, en particulier les opérateurs de quantité de mouvement et de spin.

Le laplacien Δ commute avec \hat{P} , avec les opérateurs de moment d'impulsion et de moment de spin, mais pas avec $f(r)$ et ∂_r .

Donc \hat{H} commute avec les opérateurs de parité, de moment cinétique et de moment de spin.

En conséquence, il existe un ensemble de fonctions propres communes à $\hat{H}, \hat{P}, \hat{M}^2, \hat{M}_z, \hat{S}^2$ et \hat{S}_z sur lesquelles on peut construire un ensemble orthonormé de vecteurs de base pour l'espace de Hilbert. La base complète est constituée de vecteurs $|V\rangle = |E, \ell, m, m_s\rangle$, m_s étant le nombre quantique de spin, ce qui équivaut, dans la représentation de Schrödinger, à un ensemble de fonctions de la forme $\psi_{\ell,m}\alpha$ et $\psi_{\ell,m}\beta$.

Remarque : Tout ceci reste vrai tant que l'on ne fait pas intervenir l'énergie d'interaction spin-orbite, c'est-à-dire si \hat{H} est bien, comme on l'a exprimé précédemment : $\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta + V(r)$

Cette approximation est valable puisque, pour la raie D du sodium à $\bar{\nu} = 20000\text{cm}^{-1}$, $\Delta\bar{\nu} = 17\text{cm}^{-1}$ on a, ce qui veut dire que l'énergie d'interaction spin-orbite est plus de mille (17/20000) fois plus faible que l'énergie de transition entre deux orbitales.

Pour déterminer la partie radiale de la fonction d'onde, on va chercher à résoudre l'équation de Schrödinger, comme dans le tableau XII.

DETERMINATION DE LA PARTIE RADIALE DE ψ

$$\psi_{\ell,m} = R(r) \sin^{|m|} \theta d_{\cos \theta}^{\ell+|m|} (1 - \cos^2 \theta)^\ell e^{im\varphi}$$

- Dans un champ à symétrie sphérique : $V(x, y, z) = V(r)$

- Et, en unités atomiques : $\hat{H}\psi = -\frac{1}{2}\Delta\psi + V(r).\psi = E.\psi$

avec $\Delta = \partial_r^2 + \frac{2}{r}\partial_r - \frac{1}{r^2}\hat{M}^2$

- On a donc à résoudre l'équation :

$$-\frac{1}{2}\partial_r^2\psi_{\ell,m} - \frac{1}{r}\partial_r\psi_{\ell,m} + \frac{1}{2r^2}\ell(\ell+1)\psi_{\ell,m} + V(r)\psi_{\ell,m} = E.\psi_{\ell,m}$$

La partie angulaire s'élimine et l'on obtient donc :

$$-\frac{1}{2}R'' - \frac{1}{r}R' + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}R + V(r).R = E.R \quad \text{puis, en multipliant}$$

par $(-2r^2) : r^2R'' + 2rR' + [2Er^2 - 2r^2V(r) - \ell(\ell+1)]R = 0 \quad (1)$

Pour intégrer l'équation (1), on va rechercher tout d'abord une solution particulière : si $r \rightarrow \infty (\Rightarrow V(r) \rightarrow 0)$, (1) devient ainsi :

$$r^2R'' + 2Er^2R = 0 \quad \square \quad R'' + 2ER = 0 \Rightarrow R = C e^{\pm r\sqrt{-2E}} \quad \text{et}$$

forcément : $E \leq 0$. Or si $r \rightarrow \infty, R \rightarrow 0$ car $\int_0^\infty R^* R r^2 dr = \frac{1}{4\pi}$.

Il s'ensuit que : $R = C e^{-r\sqrt{-2E}}$. En posant $E = -\frac{1}{n^2} \quad (n \in \mathbb{N}^+)$, on

a donc : $R = C e^{-\frac{r}{n}}$ et c'est par cette valeur qu'on remplace R dans l'équation(1), C étant une fonction de r . On emploie pour finir la méthode de variation de la constante $C(r)$ et il vient :

$$r^2C'' - 2\left(\frac{r^2}{n} - r\right)C' - \left[\frac{2r}{n} + 2r^2V(r) + \ell(\ell+1)\right]C = 0 \quad (2)$$

2 - CAS DE L'ATOME D'HYDROGENE

Dans ce cas particulier d'une fonction d'onde mono-électronique, puisqu'on se propose de décrire le mouvement de l'électron unique de l'atome d'hydrogène dans un champ de symétrie sphérique, l'énergie potentielle s'écrit : $V(r) = -\frac{1}{r}$, on remplace alors $V(r)$ par sa valeur dans l'équation (2) du tableau XII pour obtenir l'équation (3)

[*TABLEAU XIII*]

$$\text{CAS DE L'ATOME D'HYDROGENE : } V(r) = -\frac{1}{r}$$

Dans ce cas, l'équation (2) précédente s'écrit :

$$r^2 C'' - 2\left(\frac{r^2}{n} - r\right) C' - \left[\frac{2r}{n} - 2r + \ell(\ell + 1)\right] C = 0 \quad (3)$$

$r \rightarrow 0 \Rightarrow C \rightarrow 0$ et, si α est l'ordre de ce zéro, $C = r^\alpha L(r)$ où $L(r) = a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + \dots$

Dans l'équation (3), on annule alors le terme de degré le plus bas (en r^α).
Il en résulte : $\alpha(\alpha + 1) - \ell(\ell + 1) = 0 \Rightarrow \alpha = \ell \Rightarrow C = r^\ell L(r)$.

En remplaçant C par cette valeur dans l'équation (3), on obtient :

$$r L'' + 2\left(\ell + 1 - \frac{r}{n}\right) L' + \frac{2}{n}(n - \ell - 1) L = 0 \quad (4)$$

Puis ayant remplacé dans (4) L par $L = \sum_{p=0}^{\infty} a_p r^p$, il faut que chaque terme de l'équation soit nul, ce qui donne, en identifiant à zéro le terme de degré p :

$$a_{p+1} = \frac{2(p - n + \ell + 1)}{n(p + 1)(p + 2\ell + 2)} a_p$$

$R \in \square \Rightarrow$ à partir d'un rang $(p + 1)$, tous les coefficients de la série doivent être nuls et l'on doit donc avoir alors :

$$p - n + \ell + 1 = 0 \Rightarrow n \text{ entier} / n \geq \ell + 1 \text{ et, en définitive :}$$

$$R(r) = r^\ell L_{n,\ell}(r) e^{-\frac{r}{n}}$$

Comme le montre le tableau XIII, on aboutit à une expression de $R(r)$ qui est de la forme :

$R(r) = r^\ell L_{n,\ell}(r) e^{-\frac{r}{n}}$, où n est un entier / $n \geq \ell + 1$. $L(r) = \sum_{p=0}^{\infty} a_p r^p$ et les équations de récurrence $a_{p+1} = f(a_p)$ permettent de calculer tous les coefficients à une constante multiplicative près, lorsque n et ℓ sont fixés. On trouve: $a_{p+1} = \frac{2(p-n+\ell+1)}{n(p+1)(p+2\ell+2)} a_p$ et la constante multiplicative sera fixée en normalisant $R(r)$, comme vu précédemment, soit : $\int_{\mathbb{R}^3} R^* R r^2 dr = 4\pi$.

En conclusion, la théorie de Schrödinger conduit aux mêmes résultats que ceux trouvés par Bohr-Sommerfeld : le mouvement de l'électron soumis à un champ de forces centrales peut être décrit au moyen d'une fonction d'onde $\psi_{n,\ell,m} = r^\ell L_{n,\ell}(r) e^{-\frac{r}{n}} \sin^{|m|} \theta f_{\ell,m}(\cos \theta) e^{im\varphi}$ ou $\psi_{n,\ell,m,m_s} = \psi_{n,\ell,m} \cdot \alpha$ ou $\psi_{n,\ell,m} \cdot \beta$ et la forme de la fonction $\psi_{n,\ell,m}$ dépend de trois nombres quantiques alors que l'énergie ne dépend que de n . Ce résultat dû à la forme particulière de $V(r) = -\frac{1}{r}$.

Même si le sens profond des quantifications nous échappe – les quantifications ne sont introduites que pour rendre compte des faits expérimentaux, des spectres observés –, le modèle de la mécanique quantique permet d'introduire ces quantifications en les rattachant à quelques grands principes de la physique, comme la conservation de l'énergie et la conservation des moments cinétiques (pour un mouvement dans un champ de forces centrales).