Équation de Schrödinger en 3D

Mécanique Quantique

Hossein Rahimzadeh

8/31/2008

Équation de Schrödinger en 3D

Équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\left|\Psi\right\rangle = \hat{E}\left|\Psi\right\rangle$$

Où,

- $\left|\Psi\right\rangle \mapsto \psi(\mathbf{r},t)$: La fonction d'onde du système en 3D
- $\hat{H} = \dfrac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(r)$: L'opérateur Hamiltonien du système

  μ : La masse réduite

  $V(r)$: Le potentiel central (ne dépend pas des variables θ et ϕ)
- $\hat{E} = i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}$: L'opérateur d'énergie

En trois dimensions :

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r},t) = \hat{E}\psi(\mathbf{r},t)$$

En coordonnées sphérique :

$$\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(r)\right)\psi(r,\theta,\phi,t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(r,\theta,\phi,t)$$

Soit $\psi'(r,\theta,\phi,t)$ une solution particulière de cette équation, par la méthode de séparation des variables on pose :

$$\psi'(r,\theta,\phi,t) = u(r,\theta,\phi)T(t)$$

On substitut dans l'équation de Schrödinger :

$$\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(r)\right)u(r,\theta,\phi)T(t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}u(r,\theta,\phi)T(t)$$

$$T(t)\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu}+V(r)\right)u(r,\theta,\phi)=i\hbar u(r,\theta,\phi)\frac{d}{dt}T(t)$$

On divise par $\psi'(r,\theta,\phi,t)=u(r,\theta,\phi)T(t)$:

$$\frac{1}{u(r,\theta,\phi)}\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu}+V(r)\right)u(r,\theta,\phi)=\frac{i\hbar}{T(t)}\frac{d}{dt}T(t)$$

Les termes de chaque côté de cette équation doivent être constante.

$$\underbrace{\frac{1}{u(r,\theta,\phi)}\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu}+V(r)\right)u(r,\theta,\phi)}_{cte=E}=\underbrace{\frac{i\hbar}{T(t)}\frac{d}{dt}T(t)}_{cte=E}$$

Le terme à droite :

$$\frac{i\hbar}{T(t)}\frac{d}{dt}T(t)=E\Rightarrow\frac{dT(t)}{T(t)}=-\frac{iE}{\hbar}dt\Rightarrow\boxed{T(t)=e^{-\frac{iEt}{\hbar}}}$$

Le terme à gauche :

$$\frac{1}{u(r,\theta,\phi)}\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu}+V(r)\right)u(r,\theta,\phi)=E$$

$$\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu}+V(r)\right)u(r,\theta,\phi)=Eu(r,\theta,\phi)$$

C'est l'équation de Schrödinger indépendante du temps en trois dimensions.

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu}u(r,\theta,\phi)+V(r)u(r,\theta,\phi)=Eu(r,\theta,\phi)$$

Mais,

$$\hat{\mathbf{p}}^2=\frac{1}{r^2}\hat{\mathbf{L}}^2-\hbar^2\frac{1}{r^2}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right)^2-\hbar^2\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}$$

Donc,

$$\frac{1}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\hat{\mathbf{L}}^2-\hbar^2\frac{1}{r^2}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right)^2-\hbar^2\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right]u(r,\theta,\phi)+V(r)u(r,\theta,\phi)=Eu(r,\theta,\phi)$$

On multiplie par $\frac{2\mu}{\hbar^2}$:

$$\left[\frac{1}{\hbar^2 r^2}\hat{\mathbf{L}}^2-\frac{1}{r^2}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right)^2-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right]u(r,\theta,\phi)+\frac{2\mu}{\hbar^2}V(r)u(r,\theta,\phi)=\frac{2\mu E}{\hbar^2}u(r,\theta,\phi)$$

Par la méthode de séparation des variables on pose :

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

On substitut dans l'équation :

$$\left[\frac{1}{\hbar^2 r^2}\hat{\mathbf{L}}^2-\frac{1}{r^2}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right)^2-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right]R(r)Y(\theta,\phi)+\frac{2\mu}{\hbar^2}V(r)R(r)Y(\theta,\phi)=\frac{2\mu E}{\hbar^2}R(r)Y(\theta,\phi)$$

$$\frac{1}{\hbar^2 r^2}\hat{\mathbf{L}}^2R(r)Y(\theta,\phi)-\frac{1}{r^2}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right)^2R(r)Y(\theta,\phi)-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}R(r)Y(\theta,\phi)+\frac{2\mu}{\hbar^2}V(r)R(r)Y(\theta,\phi)=\frac{2\mu E}{\hbar^2}R(r)Y(\theta,\phi)$$

$$\frac{R(r)}{\hbar^2 r^2}\hat{\mathbf{L}}^2Y(\theta,\phi)-\frac{Y(\theta,\phi)}{r^2}\left(r\frac{d}{dr}\right)^2R(r)-\frac{Y(\theta,\phi)}{r}\frac{d}{dr}R(r)+\frac{2\mu}{\hbar^2}V(r)R(r)Y(\theta,\phi)=\frac{2\mu E}{\hbar^2}R(r)Y(\theta,\phi)$$

On multiplie par r^2 :

$$\frac{R(r)}{\hbar^2}\hat{\mathbf{L}}^2Y(\theta,\phi)-Y(\theta,\phi)\left(r\frac{d}{dr}\right)^2R(r)-rY(\theta,\phi)\frac{d}{dr}R(r)+\frac{2\mu V(r)r^2}{\hbar^2}R(r)Y(\theta,\phi)=\frac{2\mu E r^2}{\hbar^2}R(r)Y(\theta,\phi)$$ Mais,

$$\left(r\frac{d}{dr}\right)^2R(r)=r\frac{dR(r)}{dr}+r^2\frac{d^2R(r)}{dr^2}$$

Donc :

$$\frac{R(r)}{\hbar^2}\hat{\mathbf{L}}^2Y(\theta,\phi)-Y(\theta,\phi)\left[r\frac{dR(r)}{dr}+r^2\frac{d^2R(r)}{dr^2}\right]-rY(\theta,\phi)\frac{dR(r)}{dr}+\frac{2\mu V(r)r^2}{\hbar^2}R(r)Y(\theta,\phi)=\frac{2\mu E r^2}{\hbar^2}R(r)Y(\theta,\phi)$$

On divise par $u(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi)$:

$$\frac{1}{\hbar^2 Y(\theta,\phi)}\hat{\mathbf{L}}^2 Y(\theta,\phi)-\frac{1}{R(r)}\left[r\frac{dR(r)}{dr}+r^2\frac{d^2R(r)}{dr^2}\right]-\frac{r}{R(r)}\frac{dR(r)}{dr}+\frac{2\mu V(r)r^2}{\hbar^2}=\frac{2\mu Er^2}{\hbar^2}$$

$$\frac{1}{\hbar^2 Y(\theta,\phi)}\hat{\mathbf{L}}^2 Y(\theta,\phi)-\frac{r^2}{R(r)}\frac{d^2R(r)}{dr^2}-\frac{2r}{R(r)}\frac{dR(r)}{dr}+\frac{2\mu V(r)r^2}{\hbar^2}-\frac{2\mu Er^2}{\hbar^2}=0$$

On pose :

$$\underbrace{\frac{1}{\hbar^2 Y(\theta,\phi)}\hat{\mathbf{L}}^2 Y(\theta,\phi)}_{\equiv l(l+1)}\underbrace{-\frac{r^2}{R(r)}\frac{d^2R(r)}{dr^2}-\frac{2r}{R(r)}\frac{dR(r)}{dr}+\frac{2\mu V(r)r^2}{\hbar^2}-\frac{2\mu Er^2}{\hbar^2}}_{\equiv -l(l+1)}=0$$

Équation angulaire

$$\frac{1}{\hbar^2 Y(\theta,\phi)}\hat{\mathbf{L}}^2 Y(\theta,\phi)=l(l+1)$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y(\theta,\phi)=\hbar^2 l(l+1)Y(\theta,\phi)$$

Alors, $Y(\theta,\phi)$ son les fonctions propres de l'opérateur $\hat{\mathbf{L}}^2$ (les harmoniques sphérique):

$$\boxed{Y(\theta,\phi)=Y_{l,m}(\theta,\phi)}$$

Équation radiale

$$-\frac{r^2}{R(r)}\frac{d^2R(r)}{dr^2}-\frac{2r}{R(r)}\frac{dR(r)}{dr}+\frac{2\mu V(r)r^2}{\hbar^2}-\frac{2\mu Er^2}{\hbar^2}+l(l+1)=0$$

On multiplie par $-\frac{R(r)}{r}$:

$$r\frac{d^2R(r)}{dr^2}+2\frac{dR(r)}{dr}-\frac{2\mu V(r)rR(r)}{\hbar^2}+\frac{2\mu ErR(r)}{\hbar^2}-\frac{l(l+1)R(r)}{r}=0$$

$$r\frac{d^2R(r)}{dr^2}+2\frac{dR(r)}{dr}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E-V(r)-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]rR(r)=0$$

On pose $u(r) \equiv rR(r)$:

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E - V(r) - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]u(r) = 0$$

Où $V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$ est l'énergie potentielle effective.

Quand $r \to \infty$, équation radiale tend vers :

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2}u(r) \cong 0$$

Et $u(r) \to 0$ car :

$$\int d^3\mathbf{r}\left|\psi(\mathbf{r})\right|^2 = 1$$

$$\int_0^\infty \int r^2 dr d\Omega \left|R(r)Y_{l,m}(\theta,\phi)\right|^2 = 1$$

$$\int_0^\infty r^2 dr \left|R(r)\right|^2 \underbrace{\int d\Omega\left|Y_{l,m}(\theta,\phi)\right|^2}_{1} = 1$$

$$\int_0^\infty dr \left|u(r)\right|^2 = 1$$

Selon le signe de E on a deux cas possibles :

Pour $E > 0$:

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2} + k^2u(r) \cong 0 \ \text{ avec } \ k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$$

La solution est une superposition linéaire de e^{+ikr} et e^{-ikr} .

Pour $E < 0$:

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2} - \kappa^2 u(r) \cong 0 \text{ avec } \kappa^2 = \frac{2\mu|E|}{\hbar^2}$$

La solution est de la forme $e^{+\kappa x}$ ou $e^{-\kappa x}$.

Quand $r \to 0$, équation radiale tend vers :

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u(r) \cong 0$$

La solution est de la forme :

$$u(r) \cong r^s$$

On substitut dans l'équation :

$$s(s-1)r^{s-2} - \frac{l(l+1)}{r^2} r^s \cong 0$$

Donc, il faut que :

$$s(s-1) - l(l+1) = 0$$

Ce qui implique que :

$$\begin{cases} s = l+1 \Rightarrow u(r) = r^{l+1} \Rightarrow R(r) = \dfrac{u(r)}{r} = r^l \\ s = -l \Rightarrow u(r) = \dfrac{1}{r^l} \Rightarrow R(r) = \dfrac{u(r)}{r} = \dfrac{1}{r^{l+1}} \end{cases}$$

Mais avec la condition,

$$u(0) = 0$$

La solution sera de la forme $R(r) = \dfrac{u(r)}{r} = r^l$