Atome d'hydrogène

L'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène s'écrit en coordonnées sphériques sous la forme :

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial\Psi}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\theta^2}+\frac{1}{r^2\,\mathrm{tg}\theta}\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2}+\frac{2m_0}{\hbar^2}\left[E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]=0 \qquad (1)$$

La fonction d'onde ne doit jamais être infinie et à grande distance du noyau elle doit être nulle.
Pour résoudre cette équation, on utilise la méthode de séparation des variables. On pose :

$$\Psi(r,\theta,\varphi)=R(r).\Theta(\theta).\Phi(\varphi) \quad (2)$$

En effectuant ce changement de variables et après division par $R.\Theta.\Phi$, il vient :

$$\frac{R''}{R}+\frac{2}{r}\frac{R'}{R}+\frac{1}{r^2}\frac{\Theta''}{\Theta}+\frac{1}{r^2\mathrm{tg}\theta}\frac{\Theta'}{\Theta}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\Phi''}{\Phi}+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]=0 \qquad (3)$$

L'étude de cette équation montre que pour obtenir un second membre nul il faut que :

$$\frac{\Phi''}{\Phi}=-m^2 \quad \text{et} \quad \frac{\Theta''}{\Theta}+\frac{1}{\mathrm{tg}\theta}\frac{\Theta'}{\Theta}-\frac{m^2}{\sin^2\theta}=-\ell(\ell+1)$$

Comme la valeur de la fonction d'onde doit être la même si φ augmente de 2π <u>il faut que m soit un nombre entier</u> ce qui conduit à :

$$\Phi = A\cos m\varphi + B\sin m\varphi$$

L'équation (3) devient :

$$\frac{R''}{R}+\frac{2}{r}\frac{R'}{R}+-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]=0 \qquad (4)$$

C'est la **partie radiale** dont l'intégration conduit aux polynômes de Laguerre $L_n^{\ell}(r)$.

Il est aussi possible de calculer numériquement cette fonction. Au lieu d'étudier R(r), on étudie le produit r.R(r) dont le carré est proportionnel à la probabilité de présence radiale.
La forme sans dimensions de l'équation devient :

$$\frac{d^2(r.R)}{dr^2}-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}(r.R)+\frac{2}{r}(r.R)-E.(r.R)=0$$

Cette équation contenant des termes en 1 / r ne peut être intégrée numériquement pour r voisin de zéro.
Comme les polynômes de Laguerre contiennent un terme en r^{ℓ}, on fait un ultime changement de variable en posant R = $r^{\ell}.\rho$
Pour calculer numériquement le produit r.R, il faut intégrer numériquement l'équation :

$$\frac{d^2\rho}{dr^2}=-E\rho-2\frac{\rho+(\ell+1)\frac{d\rho}{dr}}{r}$$

La **partie angulaire** (en Θ) correspond à l'équation :

$$\frac{\Theta''}{\Theta}+\frac{1}{\mathrm{tg}\theta}\frac{\Theta'}{\Theta}-\frac{m^2}{\sin^2\theta}=-\ell(\ell+1)$$

On effectue les changements de variables cos θ = x et $\Theta=(1-x^2)^{\alpha}.y(x)$ avec $\alpha = |m| / 2$
Ce qui conduit après de longs calculs à l'équation :

$$(1-x^2)\frac{d^2y}{dx^2}-2(|m|+1)x\frac{dy}{dx}+\left[\ell(\ell+1)-|m|(|m|+1)\right]y=0$$

On cherche une solution sous forme de série.

La convergence de la solution pour toute valeur de x impose que la série soit limitée c'est à dire que ℓ est entier et que la solution est un polynôme de degré $\ell - |m|$ avec $|m| \leq \ell$.

Ces polynômes sont les polynômes de Legendre $P_\ell^m(\cos\theta)$ et la solution de la partie angulaire s'écrit sous la forme $\Theta = \sin^{|m|}\theta . P_\ell^m(\cos\theta)$.

On a par exemple pour ℓ = 2 et m = ± 1 $\Theta = a_1.\sin\theta.\cos\theta$ et pour ℓ = 2 et m = 0 $\Theta = a_0.(1 - 5\cos^2\theta)$.

Au final, les valeurs autorisées pour l'énergie sont :

$$E = -\frac{m_0 Z^2 e^4}{32\pi^2\hbar^2\varepsilon_0^2}\frac{1}{n^2}$$

La fonction d'onde est : $\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r).\Theta(\theta).\Phi(\varphi)$

Elle fait intervenir trois nombres entiers n, ℓ et m qui sont les nombres quantiques.