

PHYS-H-200 Physique quantique et statistique
Chapitre 6: équation de Schrödinger à trois
dimensions

Jean-Marc Sparenberg
Université Libre de Bruxelles

2011-2012

1 Potentiel central

2 Potentiel coulombien attractif

Équation de Schrödinger en coordonnées sphériques

- Équation de Schrödinger **stationnaire** (une particule, **trois dimensions**)

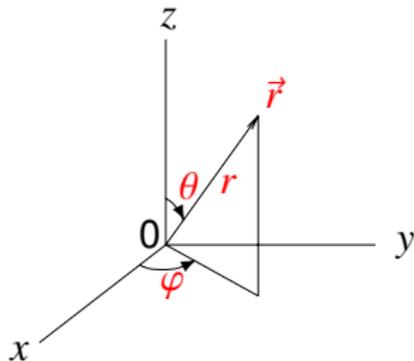
$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad \Longleftrightarrow \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

où $V(\vec{r}) = V(\|\vec{r}\|) = V(r) =$ potentiel **central** (à **symétrie sphérique**)

- Coordonnées **sphériques**

- ▶ coordonnée radiale : $r > 0$
- ▶ colatitude : $0 \leq \theta \leq \pi$
- ▶ angle azimutal : $0 \leq \varphi < 2\pi$

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \\ z = r \cos \theta$$



- Fonction d'onde **bornée** et **normée**

$$\int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int_0^\infty dr r^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 = 1$$

Laplacien et moment cinétique orbital

- Laplacien en sphériques suggère **séparation variable radiale**

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

- Moment cinétique orbital (classique et quantique) $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$

- ▶ dimensions = **action**

- ▶ composantes quantiques = **opérateurs différentiels hermitiques**

(règle de correspondance : $\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla} \Rightarrow \vec{L} = -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla}$)

$$L_x = yp_z - zp_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = -i\hbar \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

$$L_y = zp_x - xp_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

$$L_z = xp_y - yp_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

- ▶ carré $\vec{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$

- Énergie cinétique = énergie **radiale** + énergie **centrifuge** (cf classique)

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\vec{L}^2}{\hbar^2 r^2}$$

\Rightarrow étude préalable de \vec{L}^2 et des **variables angulaires** θ, φ

(Non-)commutation et fonctions propres de \vec{L}

- $[L_x, L_y] = L_x L_y - L_y L_x = i\hbar L_z \neq 0$
 - ▶ idem pour xz et yz : $[L_j, L_k] = \epsilon_{jkl} i\hbar L_l$ ($j, k, l = x, y, z$) $\iff \vec{L} \times \vec{L} = i\hbar \vec{L}$
 - ▶ relations d'**incertitude** (généralisées) pour composantes de \vec{L}
 \Rightarrow moment cinétique orbital **pas connu complètement** (\neq classique)
- $[\vec{L}^2, L_z] = [L_x^2, L_z] + [L_y^2, L_z] = L_x[L_x, L_z] + [L_x, L_z]L_x + L_y i\hbar L_x + i\hbar L_x L_y = 0$
 - ▶ idem pour x et y $\Rightarrow [\vec{L}^2, L_i] = 0$ ($i = x, y, z$)
 - ▶ on peut connaître simultanément le **module** et **une** composante de \vec{L}
- Observables qui commutent \Rightarrow **fonctions propres communes** $Y(\theta, \varphi)$

$$\vec{L}^2 Y(\theta, \varphi) = \hbar^2 \lambda Y(\theta, \varphi), \quad L_z Y(\theta, \varphi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y(\theta, \varphi) = \hbar \mu Y(\theta, \varphi)$$

Résolution par **séparation des variables** : $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$

- Équation en φ (L_z) : $\frac{d\Phi}{d\varphi} = i\mu \Phi \Rightarrow \Phi(\varphi) = C e^{i\mu\varphi}$
 - ▶ continues en $\varphi = 0$: $\Phi(2\pi) = \Phi(0) \Rightarrow$ **quantification** $\mu \equiv m \in \mathbb{Z}$
 - ▶ orthonormées : $\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$, $\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varphi) \Phi_{m'}(\varphi) d\varphi = \delta_{mm'}$
- Équation en θ (\vec{L}^2 , annexe 6C) : solution par **série**
 - ▶ converge \iff **tronquée** \Rightarrow **quantification** $\lambda = l(l+1)$, $l \in \mathbb{N}$
 - ▶ fonctions propres **associées** aux **polynômes de Legendre**

Harmoniques sphériques

- Fonctions propres communes $\left\{ \begin{array}{l} \vec{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi) \\ L_z Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \varphi) \end{array} \right.$
- Expression explicite

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^{\frac{1}{2}(m+|m|)} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \times \underbrace{P_l^{|m|}(\cos \theta)}_{\sin^{|m|}\theta \frac{d^{|m|}}{d \cos^{|m|}\theta} P_l(\cos \theta)} \times e^{im\varphi}$$

- ▶ seule partie **complexe** : $e^{im\varphi}$
- ▶ fonction de Legendre associée $P_l^{|m|}$: réelle, $l - |m|$ **zéros** en $\theta \neq 0, \pi$
- ▶ **polynôme de Legendre** P_l : degré $l \Rightarrow$ **degré total** l en $\cos \theta \sin \theta$
- ▶ paires ou impaires : $Y_l^m(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \varphi)$
- Orthonormées : $\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$
 - ▶ base de l'espace des fonctions de θ, φ (**sphère unité**)
 - ▶ applications : distribution de masse (moments d'inertie), de charge (moments multipolaires), rayonnement de fond cosmique...
- Nombre quantique **orbital** ou « moment cinétique »
(notation spectroscopique) : $l = 0(s), 1(p), 2(d), 3(f), 4(g), 5(h) \dots$
- Nombre quantique **magnétique** ou « projection » : $-l \leq m \leq l$

Exemples : harmoniques sphériques $l = 0, 1, 2$

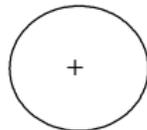
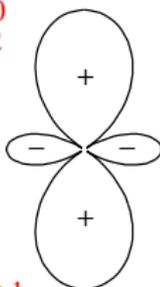
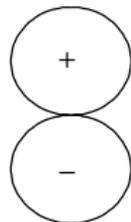
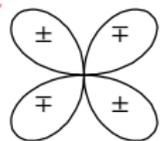
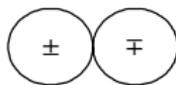
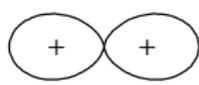
- $Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ isotrope

- $$\begin{cases} Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} p_z \equiv Y_1^0 \propto \frac{z}{r} \\ p_x \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_1^{-1} - Y_1^1) \propto \frac{x}{r} \\ p_y \equiv \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_1^{-1} + Y_1^1) \propto \frac{y}{r} \end{cases}$$

- $$\begin{cases} Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi} \\ Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \end{cases}$$

- Parité $(-1)^l$

 Y_0^0  Y_2^0  Y_1^0  $Y_2^{\pm 1}$  $Y_1^{\pm 1}$  $Y_2^{\pm 2}$ 

Équations de Schrödinger radiales

- Réécriture équation de Schrödinger à **trois dimensions**

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\vec{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right) + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

- Solutions **séparables** $\psi(\vec{r}) = R_l(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \equiv \frac{u_l(r)}{r} Y_l^m(\theta, \varphi)$

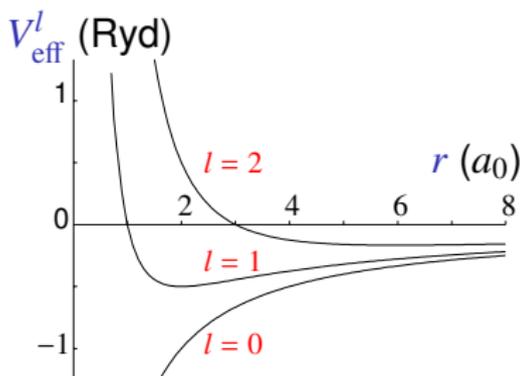
$$\Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V(r) \right] R_l(r) Y_l^m(\theta, \varphi) = E R_l(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

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

- Équations de Schrödinger à **une dimension** : $0 \leq r < \infty$
- Potentiels **effectifs** dépendant de l

$$V_{\text{eff}}^l(r) = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}}_{\text{centrifuge}} + \underbrace{V(r)}_{\text{central}}$$

- Exemple : potentiel **coulombien** (non confinant) $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$



Propriétés des fonctions d'onde radiales liées ($E < 0$)

- Comportement **asymptotique** (potentiel non confinant) :

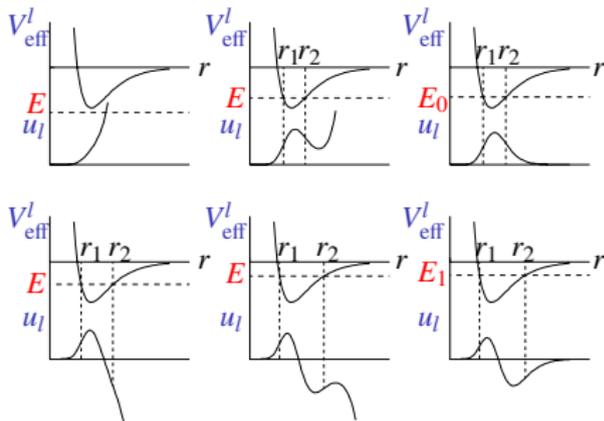
$$u_l(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \exp\left(-\sqrt{-2mE/\hbar^2} r\right) \rightarrow_{r \rightarrow \infty} 0$$

- Comportement **à l'origine** (point singulier régulier) : $u_l(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} r^s$
 - développement de **Frobenius**, exposant caractéristique/**indice** s
 - équation indiciale : $s(s-1) - l(l+1) = 0 \Rightarrow s = l+1$ ou $-l$
 - $R(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} r^{s-1}$ **bornée** \Rightarrow seul $s = l+1$ acceptable physiquement

$$R_l(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} r^l \Rightarrow u_l(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} r^{l+1} \rightarrow_{r \rightarrow 0} 0$$

- Double condition aux limites \Rightarrow **quantification** énergie : E_{n_r}
- Nombre de nœuds radiaux : n_r
- Points d'**inflexion** r_1, r_2 :

$$\frac{u_l''(r_i)}{u_l(r_i)} = \frac{2m}{\hbar^2} (V_{\text{eff}}^l(r_i) - E) = 0$$



Orthonormalisation des fonctions d'onde liées ($E < 0$)

- Fonctions d'onde radiales (l fixe)

$$\int_0^\infty u_{n_r l}(r) u_{n'_r l}(r) dr = \delta_{n_r n'_r} \iff \int_0^\infty R_{n_r l}(r) R_{n'_r l}(r) r^2 dr = \delta_{n_r n'_r}$$

- Fonctions d'onde tridimensionnelles

$$\psi_{n_r l m}(\vec{r}) = \psi_{n_r l m}(r, \theta, \varphi) = Y_l^m(\theta, \varphi) R_{n_r l}(r) = Y_l^m(\theta, \varphi) \frac{u_{n_r l}(r)}{r}$$

- ▶ fonctions propres communes à $\{H, \vec{L}^2, L_z\}$:

$$H\psi_{n_r l m} = E_{n_r l} \psi_{n_r l m}, \quad \vec{L}^2 \psi_{n_r l m} = \hbar^2 l(l+1) \psi_{n_r l m}, \quad L_z \psi_{n_r l m} = \hbar m \psi_{n_r l m}$$

- ▶ orthonormées

$$\begin{aligned} \int \psi_{n_r l m}^*(\vec{r}) \psi_{n'_r l' m'}(\vec{r}) d\vec{r} &= \iint_{S_1} Y_l^{m*}(\Omega) Y_{l'}^{m'}(\Omega) d\Omega \int_0^\infty u_{n_r l}(r) u_{n'_r l'}(r) dr \\ &= \delta_{n_r n'_r} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \end{aligned}$$

- 1 Potentiel central
- 2 Potentiel coulombien attractif

Équation de Schrödinger en variables réduites

- Particule de masse m_e et de charge $-e$ attirée par charge fixe $+Ze$ (si $Z = 1$: **atome d'hydrogène**) \Rightarrow Schrödinger 3D stationnaire

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (\text{unités vérifiables}) \quad (1)$$

- Système **unités** \Rightarrow variables **adimensionnées** : $\vec{r} \rightarrow \vec{r} a_0$, $E \rightarrow E \text{ Ryd}$

▶ longueur : **rayon de Bohr** $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.053 \text{ nm} = 0.53 \text{ \AA}$

▶ énergie : **Rydberg** $\text{Ryd} = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \approx 13.6 \text{ eV}$

$$\Rightarrow \left(-\Delta - \frac{2Z}{r}\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (\text{unités non vérifiables}) \quad (2)$$

- Équation **radiale** $\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2Z}{r}\right)u_l(r) = Eu_l(r) \equiv -\epsilon^2 u_l(r)$

- Solution **asymptotique** $u_l(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{-\epsilon r} \Rightarrow$ changement de fonction

$$u_l \equiv e^{-\epsilon r} F_l \Rightarrow u_l' = (F_l' - \epsilon F_l)e^{-\epsilon r} \Rightarrow u_l'' = (F_l'' - 2\epsilon F_l' + \epsilon^2 F_l)e^{-\epsilon r}$$

\Rightarrow équation radiale $\times e^{\epsilon r} \Rightarrow$ équation différentielle (liée à **Laguerre**)

$$F_l'' - 2\epsilon F_l' - \frac{l(l+1)}{r^2} F_l + \frac{2Z}{r} F_l = 0 \quad (3)$$

Résolution par série de Frobenius autour de $r = 0$

- Indice $s = l + 1 \Rightarrow F_l(r) \equiv r^{l+1} \sum_{j=0}^{\infty} c_j r^j = \sum_{j=0}^{\infty} c_j r^{j+l+1} = \sum_{j=1}^{\infty} c_{j-1} r^{j+l}$

$$(3) \Rightarrow \sum_{j=0}^{\infty} (j+l+1)(j+l)c_j r^{j+l-1} - 2\epsilon \sum_{j=1}^{\infty} (j+l)c_{j-1} r^{j+l-1} - l(l+1) \sum_{j=0}^{\infty} c_j r^{j+l-1} + 2Z \sum_{j=1}^{\infty} c_{j-1} r^{j+l-1} = 0$$

$$\sum_{j=1}^{\infty} \left\{ [(j+l+1)(j+l) - l(l+1)]c_j - 2[\epsilon(j+l) - Z]c_{j-1} \right\} r^{j+l-1} = 0, \quad \forall r$$

$$\Rightarrow \text{équations de récurrence} \quad j(j+2l+1)c_j = 2[\epsilon(j+l) - Z]c_{j-1}$$

- Forme asymptotique ($r \rightarrow \infty$): $j c_j \underset{j \rightarrow \infty}{\sim} 2\epsilon c_{j-1} \Rightarrow c_j \underset{j \rightarrow \infty}{\sim} \frac{(2\epsilon)^j}{j!} \tilde{c}_0$

$$\Rightarrow F_l(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \tilde{c}_0 r^{l+1} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(2\epsilon r)^j}{j!} = \tilde{c}_0 r^{l+1} e^{2\epsilon r} \Rightarrow u_l(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \tilde{c}_0 r^{l+1} e^{\epsilon r}$$

\Rightarrow série converge vers fonction **divergente, non physique**

\Rightarrow série **tronquée (polynôme Laguerre généralisé)**: $c_{j > n_r} = 0, c_{n_r} \neq 0$

$$\iff \epsilon(n_r + l + 1) - Z = 0$$

Quantification de l'énergie

- Spectre **discret**, avec **point d'accumulation**

$$\epsilon_n = \frac{Z}{n_r + l + 1} \equiv \frac{Z}{n} \Rightarrow E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \text{ Ryd}$$

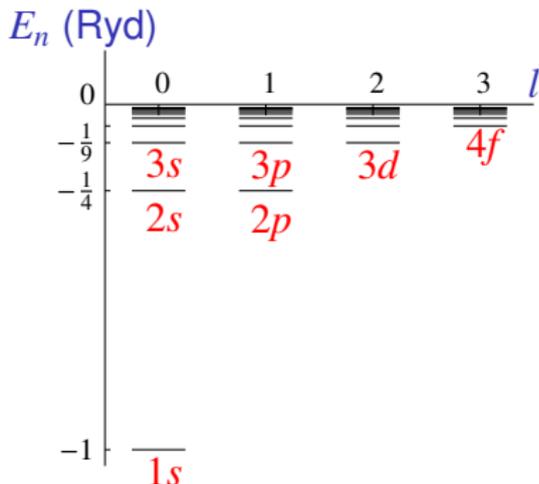
- ▶ nombre quantique « **principal** » (donne E) : $n = n_r + l + 1 \in \mathbb{N}_0$
- ▶ « moment cinétique » $l < n$ car $n_r \geq 0$
- ▶ nombre quantique magnétique $-l \leq m \leq l$ ($2l + 1$ valeurs)

- Dégénérescence niveau E_n :

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$$

- Transitions : $E_{\text{photon}} = E_n - E_{n'}$

$$\frac{1}{\lambda_{nn'}} = \frac{E_{\text{photon}}}{hc} = \underbrace{\frac{\text{Ryd}}{hc}}_{\equiv R} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$



Fonctions d'onde radiales des états liés

$$\epsilon_n = \frac{Z}{n}$$

$$\Rightarrow j(j+2l+1)c_j = \frac{2Z}{n}[(j-1) - n_r]c_{j-1}$$

$$\Rightarrow R_{nl}(r) \propto r^l L_{n_r}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right) e^{-\frac{Zr}{n}}$$

- $L_{n_r}^{2l+1}$ = polynômes de Laguerre généralisés, degré n_r , n_r zéros réels

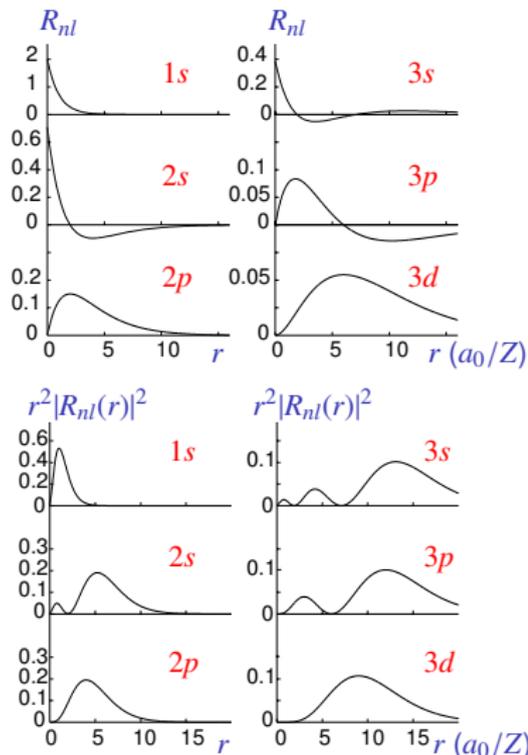
$$L_0^{2l+1}(z) = 1,$$

$$L_1^{2l+1}(z) = (2l+2)\left(1 - \frac{z}{(2l+2)}\right),$$

$$L_2^{2l+1}(z) = (2l+3)\left(1 - \frac{z}{(l+1)} + \frac{z^2}{(2l+2)(2l+3)}\right)$$

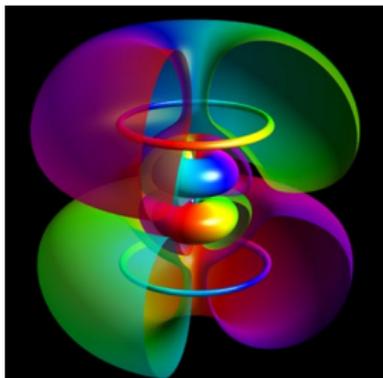
- Fonctions dimensionnées (unité : a_0 ou a_0/Z)

$$R_{nl}(r) = \frac{2Z^{3/2}}{n^2 a_0^{3/2}} \sqrt{\frac{n_r!}{(n+l)!}} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l L_{n_r}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right) e^{-\frac{Zr}{na_0}}$$

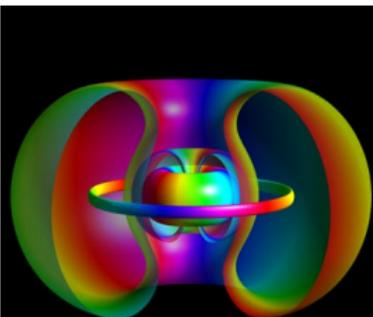


Fonctions d'onde tridimensionnelles $\psi_{nlm}(\vec{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi)R_{nl}(r)$

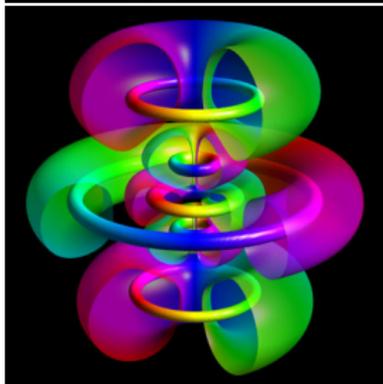
4 2 1



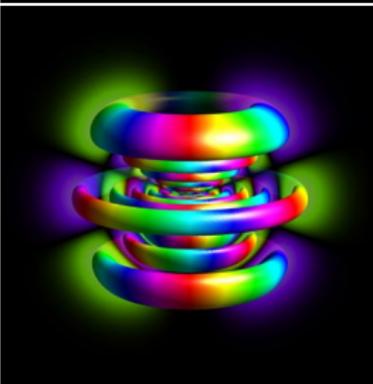
4 2 2



5 3 1



11 5 3



[Visual Quantum Mechanics, B. Thaller]

Les spectres de l'atome d'hydrogène

- Énergie liaison **électron**

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \text{ Ryd}$$

- ▶ Ryd $\approx 13.6 \text{ eV}$
- ▶ $n \in \mathbb{N}_0$

- Longueur d'onde **photons**

$$\frac{1}{\lambda_{n'n}} = R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

- ▶ $R = \frac{\text{Ryd}}{hc} \approx 0.01097 \text{ nm}^{-1}$
- ▶ $n, n' \in \mathbb{N}_0, \quad l' = l \pm 1$
- ▶ $n' = 1$, Lyman (UV)
- ▶ $n' = 2$, Balmer (visible)
- ▶ $n' = 3$, Paschen (IR)

E_n (Ryd)

