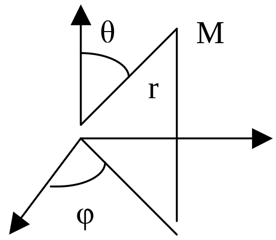
# <u>Equations de Laplace, Helmholtz, et Schrödinger pour les hydrogénoïdes</u>

Le but de ce cours est d'aborder des équations en coordonnées sphériques dont les méthodes de résolution sont voisines.

## I – Laplacien en coordonnées sphériques r, θ, φ d'une fonction Ψ(r, θ, φ)




$0 \leq \theta \leq \pi$ et $0 \leq \varphi \leq 2\pi$

$\Delta \Psi = (1/r)\, \partial^2(r\Psi)/\partial r^2$
$+ (1/r^2)\, [(1/\sin\theta)\, \partial(\sin\theta\, \partial\Psi/\partial\theta)/\partial\theta + (1/\sin^2\theta)\, \partial^2\Psi/\partial\varphi^2]$

## II – Equation de Laplace Δ Ψ = 0

L'équation $\Delta \Psi = 0$ se rencontre par exemple en électrostatique pour décrire le potentiel dans un milieu de densité de charge électrique nulle.
La méthode classique consiste à procéder par séparation des variables :
**$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\, \Theta(\theta)\, \Phi(\varphi)$**
En divisant l'équation $\Delta \Psi = 0$ par $\Psi = R\, \Theta\, \Phi$, on obtient :

$$(1/rR)\, \partial^2(rR)/\partial r^2 + (1/r^2)\, [(1/\Theta\sin\theta)\, \partial(\sin\theta\, \partial\Theta/\partial\theta)/\partial\theta + (1/\Phi\sin^2\theta)\, \partial^2\Phi/\partial\varphi^2] = 0$$

Ecrivons que $(1/\Theta\sin\theta)\, \partial(\sin\theta\, \partial\Theta/\partial\theta)/\partial\theta + (1/\Phi\sin^2\theta)\, \partial^2\Phi/\partial\varphi^2 = -K$ (constante)

Alors on obtient pour la partie radiale :
$(1/rR)\, \partial^2(rR)/\partial r^2 - K/r^2 = 0$

On recherche des solutions <u>périodiques en φ</u> de sorte que l'on peut poser :
$(1/\Phi)\, \partial^2\Phi/\partial\varphi^2 = -m^2$, pour m entier
ce qui aboutit à l'équation $\partial^2\Phi/\partial\varphi^2 + m^2\, \Phi = 0$
dont les solutions sont de la forme **$\Phi(\varphi) = A\, e^{im\varphi} + B\, e^{-im\varphi}$** et de période $2\pi$ en φ

Avec cette solution en φ, l'équation en θ devient :
$(1/\Theta\sin\theta)\, \partial(\sin\theta\, \partial\Theta/\partial\theta)/\partial\theta - m^2/\sin^2\theta + K = 0$

Pour aborder cette équation, posons $x = \cos\theta$.
Avec ce changement de variable, on obtient :

$\partial[(1-x^2)\, \partial\Theta/\partial x]/\partial x + [K - m^2/(1-x^2)]\, \Theta = 0$
soit encore
$(1-x^2)\, \partial^2\Theta/\partial x^2 - 2x\, \partial\Theta/\partial x + [K - m^2/(1-x^2)]\, \Theta = 0$

si nous posons maintenant **$K = l(l+1)$, l entier** positif ou nul, on ramène cette équation à une forme connue :

$$(1-x^2)\, \partial^2 P_l^m/\partial x^2 - 2x\, \partial P_l^m/\partial x + [K - m^2/(1-x^2)]\, P_l^m = 0$$

dans laquelle $P_l^m(x)$ est la **fonction de Legendre associée**
$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2}\, d^m P_l(x) / dx^m$

avec $P_l(x)$ polynôme de Legendre $P_l(x) = [\, 1 / (2^l\, l!)\, ]\, d^l(x^2-1)^l / dx^l$

$P_l^m(x) = [(1-x^2)^{m/2} / (2^l\, l!)]\ d^{m+l}(x^2-1)^l / dx^{m+l}$ fonction de Legendre associée

L'équation en θ a donc pour solution **$\Theta(\theta) = P_l^m(\cos\theta)$** fonction de Legendre associée pour **l entier** et pour **m entier** tel que **$-l \le m \le l$**

Remarque 1: $P_l^{-m}(\cos\theta) = (-1)^m\ [(l-m)! / (l+m)!]\ P_l^m(\cos\theta)$ pour m > 0
Remarque 2 : $P_l^0(\cos\theta) = P_l(\cos\theta)$ polynôme de Legendre

Le produit $\Phi(\varphi)\,\Theta(\theta) = A\, e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta)$ est appelé **harmonique sphérique $Y_l^m(\theta, \varphi)$** , avec un facteur de normalisation A tel que

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_l^m(\theta, \varphi)\, Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) \sin\theta\, d\theta\, d\varphi = \delta_{ll'}\,\delta_{mm'}$$

$\delta_{ll'}\,\delta_{mm'}$ sont les symboles de Kronecker. On a $0 \le \theta \le \pi$ et $0 \le \varphi \le 2\pi$ .

$$\boxed{Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^m [(2l+1) / (4\pi)]^{1/2} [(l-|m|)! / (l+|m|)!]^{1/2} e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta)}$$

Remarque 1 : $Y_l^{-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_l^m(\theta, \varphi)^*$ ou * désigne la quantité conjuguée.
Remarque 2 : $Y_l^0(\theta, \varphi) = [(2l+1) / (4\pi)]^{1/2} P_l(\cos\theta)$

*Forme des premiers polynômes de Legendre* :
$P_0(x) = 1$
$P_1(x) = x$
$P_2(x) = 3/2\, x^2 - ½$

*Forme des premières fonctions associées de Legendre* :
l=0, m=0 : $P_0^0(x) = 1$
l=1, m=0,±1 : $P_1^0(x) = x$
$P_1^1(x) = (1-x^2)^{1/2}$
$P_1^{-1}(x) = -1/2\,(1-x^2)^{1/2}$
l=2, m=0 : $P_2^0(x) = 3/2\,(x^2-1)$

*Forme des premières harmoniques sphériques* :
l=0, m=0 : $Y_0^0(\theta, \varphi) = 1/(4\pi)^{1/2}$
l=1, m=0,±1 : $Y_1^0(\theta, \varphi) = (3/4\pi)^{1/2}\cos\theta$
$Y_1^1(\theta, \varphi) = -\,(3/8\pi)^{1/2}\cos\theta\, e^{i\varphi}$
$Y_1^{-1}(\theta, \varphi) = (3/8\pi)^{1/2}\cos\theta\, e^{-i\varphi}$
l=2, m=0 : $Y_2^0(\theta, \varphi) = -(5/4\pi)^{1/2}\, 3/2 \sin^2\theta$

L'équation radiale $(1/rR)\, \partial^2(rR)/\partial r^2 - l(l+1)/r^2 = 0$

se résoud aisément en posant $R(r) = r^p$,
et l'on trouve comme valeurs possibles p=l et p=-l(l+1) :

**$R(r) = A\, r^l + B / r^{l+1}$**

En conclusion, la solution périodique en (θ, φ) de l'équation de Laplace est de la forme :

$$\boxed{\Psi(r, \theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} (A\, r^l + B / r^{l+1})\, Y_l^m(\theta, \varphi)}$$

## III – Equation d'Helmholtz $\Delta \Psi + k^2 \Psi = 0$

L'équation générale des ondes de vitesse C s'écrit $\Delta \xi = (1/C^2)\, \partial^2\xi/\partial t^2$,

pour laquelle on recherche une solution de la forme $\xi(r, \theta, \varphi, t) = \Psi(r, \theta, \varphi)\, e^{\pm i\omega t}$
L'équation des ondes devient alors $\Delta \Psi + k^2 \Psi = 0$ avec $k = \omega / C$, qui est l'équation d' Helmholtz.

On recherche une solution par séparation des variables : $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\, \Theta(\theta)\, \Phi(\varphi)$
En divisant l'équation par $\Psi$, on obtient : $(\Delta \Psi) / \Psi + k^2 = 0$, soit :

$$(1/rR)\, \partial^2(rR)/\partial r^2 + (1/r^2)\, [(1/\Theta\sin\theta)\, \partial(\sin\theta\, \partial\Theta/\partial\theta)/\partial\theta + (1/\Phi\sin^2\theta)\, \partial^2\Phi/\partial\varphi^2] + k^2 = 0$$

On isole la partie angulaire comme pour l'équation de Laplace en écrivant que :

$$(1/\Theta\sin\theta)\, \partial(\sin\theta\, \partial\Theta/\partial\theta)/\partial\theta + (1/\Phi\sin^2\theta)\, \partial^2\Phi/\partial\varphi^2 = - K \text{ (constante)}$$

dont la solution périodique en $(\theta, \varphi)$ est $\Theta(\theta)\, \Phi(\varphi) = Y_l^m(\theta, \varphi)$ lorsque $K = l(l+1)$, $l$ entier positif ou nul.

Dans cette hypothèse, la partie radiale se transforme de la façon suivante :

$$(1/rR)\, \partial^2(rR)/\partial r^2 - l(l+1)/r^2 + k^2 = 0$$

Faisons le changement de variable $x = kr$. Il vient :

$$\partial^2R/\partial x^2 + (2/x)\, \partial R/\partial x + [1 - l(l+1)/x^2]\, R = 0$$

Il s'agit d'une équation de **Bessel** demi entière qui a pour solution
$R(x) = x^{-1/2}\, J_{l+1/2}(x)$ avec :

$$J_{l+1/2}(x) = (-1)^l\, (2/\pi)^{1/2}\, x^{l+1/2}\, (1/x\, d/dx)^l\, [\sin(x)/x]$$

*Forme des premières fonctions de Bessel* demi entières :

$J_{1/2}(x) = (2/\pi)^{1/2} \sin(x)$
$J_{3/2}(x) = [2/(\pi x)]^{1/2}\, [\sin(x)/x - \cos(x)]$

On a donc pour la partie radiale $R(r) = (kr)^{-1/2}\, J_{l+1/2}(kr)$

Ainsi, l'équation d'Helmholtz périodique en en $(\theta, \varphi)$ a pour solution :

$$\boxed{\Psi(r, \theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A\, (kr)^{-1/2}\, J_{l+1/2}(kr)\, Y_l^m(\theta, \varphi)}$$

## IV – Equation de Schrödinger pour les hydrogénoïdes

L'Hamiltonien de l'électron de charge – e dans le potentiel coulombien du noyau de charge électrique +Ze est donné par :

**$H = p^2/2m - (1/4\pi\varepsilon_0) Ze^2/r$**

**P** est l'impulsion de l'électron, m sa masse, $p^2/2m$ son énergie cinétique
La position de l'électron est décrite de façon probabiliste par une fonction d'onde $\xi$ (r, $\theta$, $\varphi$, t), donnant la densité de probabilité de présence $| \xi |^2$ de l'électron dans un volume $dv = dr\ r\ d\theta\ r \sin\theta\ d\varphi$.
Cette fonction d'onde obéit à l'équation de Schrödinger :

$$\boxed{i \hbar\, \partial\xi/\partial t = H \xi}$$

ou H est l'opérateur Hamiltonien composé de la somme de l'opérateur d'énergie cinétique et de l'opérateur (simplement multiplicatif) d'énergie potentielle.

En mécanique quantique, **p** est un opérateur égal à – i ħ **grad**, où $\hbar = h/2\pi$ est la constante de Planck réduite. L'opérateur **p**² est égal à $- \hbar^2 \Delta$ (Laplacien). Ainsi, l' équation de Schrödinger s'écrit de la manière suivante :

$$\boxed{i \hbar\, \partial\xi/\partial t = - (\hbar^2/2m) \Delta\xi + V \xi}$$

V étant ici l'opérateur énergie potentielle $- (1/4\pi\varepsilon_0) Ze^2/r$

On va maintenant rechercher des solutions stationnaires, c'est à dire telles que $| \xi |^2$ soit indépendant du temps, en posant $\xi (r, \theta, \varphi, t) = \Psi(r, \theta, \varphi)\, e^{-i\omega t}$
Dans cette hypothèse, on obtient $i \hbar\, \partial\xi/\partial t = H \xi = \hbar \omega \xi = E \xi$, c'est à dire que l'équation de Schrödinger se réduit à une équation aux valeurs propres (énergie totale E) et aux vecteurs propres $\xi$. Nous cherchons donc à résoudre pour la partie radiale et angulaire de la fonction d'onde l'équation aux valeurs propres :

**$H \Psi = E \Psi$**, soit encore

$$\boxed{- (\hbar^2/2m) \Delta\Psi + V \Psi = E \Psi} \qquad \text{avec } V = - (1/4\pi\varepsilon_0) Ze^2/r$$

On obtient en définitive l'équation $\Delta\Psi + (2m/\hbar^2) (E - V) \Psi = 0$, ou encore

$$\boxed{\Delta\Psi + (2m/\hbar^2) ( E + (1/4\pi\varepsilon_0) Ze^2/r ) \Psi = 0}$$

On recherche une solution par séparation des variables : $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\, \Theta(\theta)\, \Phi(\varphi)$
En divisant l'équation par $\Psi$, on obtient :
$(\Delta \Psi) / \Psi + (2m/\hbar^2) ( E + (1/4\pi\varepsilon_0) Ze^2/r ) = 0$, soit :

$$(1/rR)\, \partial^2(rR)/\partial r^2 + (1/r^2)\, [(1/\Theta\sin\theta)\, \partial(\sin\theta\, \partial\Theta/\partial\theta)/\partial\theta + (1/\Phi\sin^2\theta)\, \partial^2\Phi/\partial\varphi^2]$$
$$+ [ 2m E /\hbar^2 + 2 Ze^2 m / (4\pi\varepsilon_0 \hbar^2 r) ] = 0$$

On isole la partie angulaire comme pour l'équation de Laplace en écrivant que :

$$(1/\Theta\sin\theta)\, \partial(\sin\theta\, \partial\Theta/\partial\theta)/\partial\theta + (1/\Phi\sin^2\theta)\, \partial^2\Phi/\partial\varphi^2 = - K \text{ (constante)}$$

dont la solution <u>périodique</u> en $(\theta, \varphi)$ est **$\Theta(\theta)\, \Phi(\varphi) = Y_l^m (\theta, \varphi)$** lorsque $K = l(l+1)$, l entier positif ou nul.

Dans cette hypothèse, la partie radiale se transforme de la façon suivante :

$(1/rR)\ \partial^2(rR)/\partial r^2\ - l(l+1)/r^2 + 2m\,E/\hbar^2 + 2\,Ze^2\,m\,/\,(4\pi\varepsilon_0\,\hbar^2\,r) = 0$

$\mathbf{\partial^2 R/\partial r^2 + (2/r)\,\partial R/\partial r\ + [- l(l+1)/r^2 + 2m\,E/\hbar^2 + 2\,Ze^2\,m\,/\,(4\pi\varepsilon_0\,\hbar^2\,r)]\,R = 0}$

Pour résoudre cette équation, on pose $R(r) = r^l f(r)$ ; on en déduit pour $f(r)$ :

$\partial^2 f/\partial r^2 + [\,(2l+2)\,/r\,]\,\partial f/\partial r\ + [2m\,E/\hbar^2 + 2\,Ze^2\,m\,/\,(4\pi\varepsilon_0\,\hbar^2\,r)]\,f = 0$

Posons maintenant $\mathbf{2m\,E/\hbar^2 = -1\,/\,(a^2\,n^2)}$, avec n nombre entier positif, et
$\mathbf{a = 4\pi\varepsilon_0\,\hbar^2\,/\,(Z\,e^2\,m) = a_0\,/\,Z}$ avec $\mathbf{a_0}$ **rayon de Bohr** de l'atome d'hydrogène (0.53 Å)

On quantifie donc les valeurs propres de l'équation de Schrödinger :
$\mathbf{E = -\,\hbar^2\,/\,(2\,m\,a^2\,n^2) = -\,\hbar^2\,Z^2\,/\,(2\,m\,a_0^2\,n^2)}$

$\partial^2 f/\partial r^2 + [\,(2l+2)\,/r\,]\,\partial f/\partial r\ + [-1\,/\,(a^2\,n^2) + 2\,/\,(a\,r)\,]\,f = 0$

Posons encore $f(r) = e^{-r/(a\,n)}\,g(r)$, n entier ; on obtient pour $g(r)$ l'équation :

$\partial^2 g/\partial r^2 + [\,(2l+2)\,/r\ - 2\,/\,(a\,n)\,]\,\partial g/\partial r\ + 2\,[1 - (l+1)/n\,]\,g\,/\,(a\,r) = 0$

et terminons avec le changement de variable $x = 2\,r\,/\,(a\,n)$:

$x\,\partial^2 g/\partial x^2 + [\,2\,l + 2 - x\,]\,\partial g/\partial x\ +\ [n - l - 1\,]\,g\ = 0$

La solution de cette équation est donnée par les **polynômes de Laguerre** généralisées :

$L_{n-l-1}^{2l+1}(x) = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\,r\,/\,(a\,n))$ avec $n-l-1 \geq 0$

Ces fonctions sont définies par la relation:

$L_n^{\alpha}(x) = x^{-\alpha}\,e^{x}\,d^n(x^{n+\alpha}\,e^{-x})/dx^n$ (en outre $L_0^{\alpha}(x) = 1$)

Ce sont des fonctions orthogonales telles que :

$$\int_0^{\infty} x^{\alpha}\,e^{-x}\,L_n^{\alpha}(x)\,L_m^{\alpha}(x) = \delta_{mn}\,n!\,(\alpha+n)!$$

La solution radiale est donc de la forme générale suivante :

$\mathbf{R(r) = r^l\,e^{-r/(a\,n)}\,L_{n-l-1}^{2l+1}(2r/(a\,n))}$ **pour n, l entiers, n > 0 et 0 ≤ l ≤ n-1**

Premières parties radiales :

$n=1$ ; $l=0$ : $L_0^1(x) = 1 \rightarrow R(r) = e^{-r/a}$

$n=2$ ; $l=0$ : $L_1^1(x) = 2 - x \rightarrow R(r) = (2 - r/a)\,e^{-r/2a}$
$n=2$ ; $l=1$ : $L_0^3(x) = 1 \rightarrow R(r) = (2 - r/a)\,e^{-r/2a}$

$n=3$ ; $l=0$ : $L_2^1(x) = 6 - 6\,x + x^2 \rightarrow R(r) = (6 - 4r/a + 4r^2/9a^2)\,e^{-r/3a}$
$n=3$ ; $l=1$ : $L_1^3(x) = 4 - x \rightarrow R(r) = r\,(4 - 2r/3a)\,e^{-r/3a}$
$n=3$ ; $l=2$ : $L_0^5(x) = 1 \rightarrow R(r) = r^2\,e^{-r/3a}$

**Le niveau n=1 de l'atome hydrogénoïde** :

Les fonctions d'onde sont normalisées par :

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} |\Psi|^2 \, r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, dr = 1$$

La première orbitale (n=1, l=0, m=0) est donnée par : $\mathbf{\Psi(r, \theta, \varphi) = e^{-r/a} / (a^{3/2} \pi^{1/2})}$

La probabilité de présence entre les rayons r et r+dr vaut :
$dP = |\Psi|^2 \, 4 \pi r^2 \, dr = (4 r^2/a^3) \, e^{-2r/a} \, dr = f(r) \, dr$

$f(r) = (4 r^2/a^3) \, e^{-2r/a}$ est la densité de probabilité de présence, avec $\int f(r) \, dr = 1$

Cette densité de probabilité est maximale pour $\mathbf{r = a = a_0/Z}$, $a_0$ rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène.

A partir de là, on peut définir la position moyenne :

$\langle r\rangle = \int r f(r) \, dr / \int f(r) \, dr$
ce qui donne $\mathbf{\langle r\rangle = 3/2 \, a}$

et la position quadratique moyenne : $\langle r^2\rangle = \int r^2 f(r) \, dr / \int f(r) \, dr$
ce qui donne $\mathbf{\langle r^2\rangle = 3 a^2}$
d'où l'écart type σ sur r : $\sigma = \mathbf{(\langle r^2\rangle - \langle r\rangle^2)^{1/2} = a \sqrt{3} / 2}$

On remarque aussi que $\langle 1/r\rangle = \int (1/r) f(r) \, dr / \int f(r) \, dr$
ce qui donne $\mathbf{\langle 1/r\rangle = 1/a}$ d'ou la valeur moyenne de l'énergie potentielle :
$-(1/4\pi\varepsilon_0) Ze^2/a$ soit $-(1/4\pi\varepsilon_0) \, Z^2e^2/a_0$ ($a_0$ rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène).

**Impulsion au niveau n=1 :**

La fonction d'onde Ψ(p) de l'impulsion p est égale à la transformée de Fourier de la fonction d'onde Ψ(r) de la position, qui s'exprime pour le niveau n=1 où la fonction d'onde est purement radiale, par une transformée de Fourier sphérique (le nombre d'onde k est remplacé par p/h):

$$\Psi(p) = (2 h / p) \int_0^{\infty} \Psi(r) \, r \sin(2\pi \, p \, r/h) \, dr$$

avec $\Psi(r, \theta, \varphi) = e^{-r/a} / (a^{3/2} \pi^{1/2})$ , on obtient tous calculs faits :

$$\mathbf{\Psi(p) = (8\pi/a) / (1/a^2 + 4\pi^2p^2/h^2)^2}$$

La probabilité de présence entre les impulsions p et p+dp vaut :
$dP = |\Psi|^2 \, 4 \pi p^2 \, dp = 4\pi \, (8\pi/a)^2 \, p^2/ \, (1/a^2 + 4\pi^2p^2/h^2)^4 \, dp = f(p) \, dp$

$f(p) = 4\pi \, (8\pi/a)^2 \, p^2/ \, (1/a^2 + p^2/\hbar^2)^4$ est la densité de probabilité de l'impulsion, avec $\int f(p) \, dp = 1$

Cette densité de probabilité est maximale pour $\mathbf{p = \hbar / (a\sqrt{3}) = Z \hbar / (a_0\sqrt{3})}$, $a_0$ rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène.

A partir de là, on peut définir l'impulsion moyenne :

$\langle p\rangle = \int p\, f(p)\, dp \,/ \int f(p)\, dp$
ce qui donne $\boldsymbol{\langle p\rangle = [8/(3\pi)]\,(\hbar/a)}$

et <u>l'énergie cinétique moyenne</u> : $\langle p^2\rangle/2m = \int p^2/2m\, f(p)\, dp \,/ \int f(p)\, dp$

ce qui donne $\boldsymbol{\langle p^2\rangle/2m = (\hbar/a)^2 \,/\, 2m = Z^2\, \hbar^2 \,/\, (2\, m\, a_0^2)}$

L'énergie totale E vaut donc $E = Z^2\, \hbar^2 / (2ma_0^2) - (1/4\pi\varepsilon_0)\, Z^2 e^2/a_0$

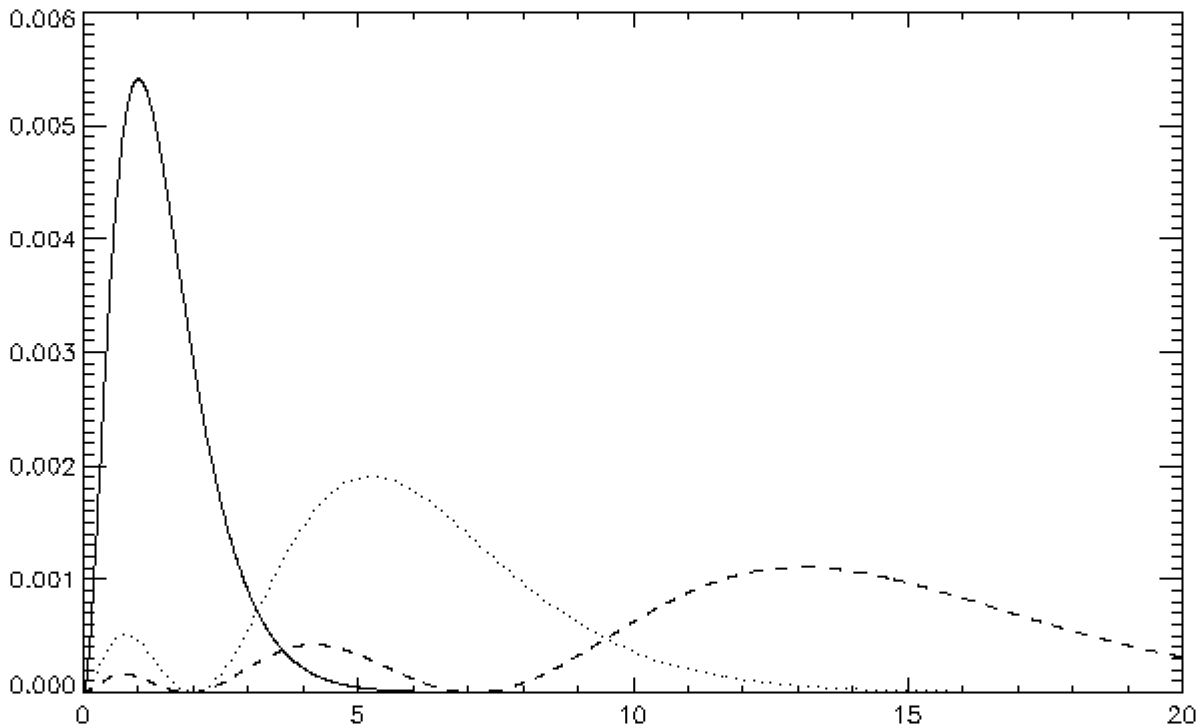
Avec $a_0 = 4\pi\varepsilon_0\, \hbar^2 \,/\, (e^2\, m)$, on retrouve bien $\boldsymbol{E = -\, Z^2\, \hbar^2 \,/\, (2\, m\, a_0^2)}$

*Rappel : la transformée de Fourier en 3D*

$$F(\mathbf{u}) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{r})\, e^{-2i\pi\, \mathbf{u.r}}\, d^3\mathbf{r}$$

devient en symétrie sphérique :

$$F(\mathbf{u}) = \mathbf{2/u} \int_0^{+\infty} \mathbf{f(r)\, r\, \sin(2\pi\, u\, r)\; dr}$$




*Densité de probabilité de présence à la distance normalisée (r/a) du noyau*
*$f(r) = |\Psi(r)|^2\, 4\, \pi\, r^2$ pour n=1,2,3, et l=m=0*
avec $\Psi(r) = r^l\, e^{-r/(a\, n)}\, L_{n-l-1}^{2l+1}\, (2r/(a\, n))$