équation de Schrodinger

• $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$

$\nabla^2\psi = \frac{1}{r}\frac{d^2(r\psi)}{dr^2}$ (symétrie sphérique)

$V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$

Donc $\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{d^2(r\psi)}{dr^2} = \left(E + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi$

Soit $\boxed{\frac{d^2(r\psi)}{dr^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)(r\psi)}$

• On pose $r = \rho a_0$ avec $a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}$ A.N : $a_0 = 5{,}3\ 10^{-11}$ m

et $E = \beta E_0$ avec $E_0 = +\frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}$ A.N : $E_0 = 2{,}2\ 10^{-18}$ J (13,6 eV)

$\frac{d^2(r\psi)}{dr^2} = \frac{d^2(\psi\rho a_0)}{d\rho^2} \times \left(\frac{d\rho}{dr}\right)^2 = \frac{1}{a_0}\frac{d^2(\rho\psi)}{d\rho^2}$

et $r\psi = a_0\rho\psi$ et $\frac{1}{r} = \frac{1}{\rho a_0}$ et $E = \beta E_0$

D'où $\frac{1}{a_0}\frac{d^2(\rho\psi)}{d\rho^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}\left(\beta E_0 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0\rho}\right)(\rho\psi)a_0$

Soit $\frac{d^2(\rho\psi)}{d\rho^2} = -\left(\frac{2ma_0^2E_0}{\hbar^2}\beta + \frac{1}{\rho}\frac{2me^2a_0}{\hbar^2 4\pi\varepsilon_0}\right)(\rho\psi)$

Or, $\frac{2ma_0^2E_0}{\hbar^2} = \frac{2m}{\hbar^2}\left(\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}\right)^2\frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2} = \frac{\cancel{2m}\cancel{(4\pi\varepsilon_0)^2}\cancel{\hbar^4}\cancel{me^4}}{\cancel{2m^2e^4\hbar^4}\cancel{(4\pi\varepsilon_0)^2}} = 1$

et $\frac{2me^2a_0}{\hbar^2 4\pi\varepsilon_0} = \frac{2me^2}{\hbar^2 4\pi\varepsilon_0}\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} = 2$

On a donc $\boxed{\frac{d^2(\rho\psi)}{d\rho^2} = -\left(\beta + \frac{2}{\rho}\right)(\rho\psi)}$

- On pose $f = \rho \psi$:

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} = -\left(\beta + \frac{2}{\rho}\right) f$$

On pose $f(\rho) = e^{-\alpha\rho} g(\rho)$ avec $\alpha^2 = -\beta$ (α réel, $\beta < 0$)

Alors : $\displaystyle \frac{d^2 f}{d\rho^2} = \frac{d}{d\rho}\left(-\alpha e^{-\alpha\rho} g + e^{-\alpha\rho}\frac{dg}{d\rho}\right) = \frac{d}{d\rho}\left(e^{-\alpha\rho}\left(-\alpha g + \frac{dg}{d\rho}\right)\right)$

$$= -\alpha e^{-\alpha\rho}\left(-\alpha g + \frac{dg}{d\rho}\right) + e^{-\alpha\rho}\left(-\alpha\frac{dg}{d\rho} + \frac{d^2 g}{d\rho^2}\right)$$

$$= e^{-\alpha\rho}\left(\alpha^2 g - 2\alpha\frac{dg}{d\rho} + \frac{d^2 g}{d\rho^2}\right)$$

D'où $\displaystyle e^{-\alpha\rho}\left(\alpha^2 g - 2\alpha\frac{dg}{d\rho} + \frac{d^2 g}{d\rho^2}\right) = -\left(\beta + \frac{2}{\rho}\right) e^{-\alpha\rho} g$

Soit $\displaystyle \frac{d^2 g}{d\rho^2} - 2\alpha\frac{dg}{d\rho} + \left(\alpha^2 + \beta + \frac{2}{\rho}\right) g = 0$

Comme $\alpha^2 = -\beta$, $\alpha^2 + \beta = 0$.

Il reste : $\displaystyle \boxed{\frac{d^2 g}{d\rho^2} - 2\alpha\frac{dg}{d\rho} + \frac{2}{\rho} g = 0}$

- On pose $\displaystyle g(\rho) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \rho^k$

$\displaystyle \frac{dg}{d\rho} = \sum k a_k \rho^{k-1}$ et $\displaystyle \frac{d^2 g}{d\rho^2} = \sum_{k=1}^{\infty} k(k-1) a_k \rho^{k-2}$

(garder les 3 sommes)

D'où $\displaystyle \sum_{k=1}^{\infty}\left(k(k-1) a_k \rho^{k-2} - 2\alpha k a_k \rho^{k-1} + \frac{2}{\rho} a_k \rho^k\right) = 0$

Soit $\displaystyle \sum_{k=1}^{\infty} k(k-1) a_k \rho^{k-2} + \sum_{k=1}^{\infty} 2 a_k \rho^{k-1}(1 - \alpha k) = 0$

Or, $\displaystyle \sum_{k=1}^{\infty} k(k-1) a_k \rho^{k-2} = \sum_{k=2}^{\infty} k(k-1) a_k \rho^{k-2} \xrightarrow[k'=k-1]{} = \sum_{k'=1}^{\infty} (k'+1)k' a_{k'+1} \rho^{k'-1}$

Ainsi, $\sum_{k=1}^{\infty} k(k+1)\, a_{k+1}\, \rho^{k-1} + \sum_{k=1}^{\infty} 2 a_k\, \rho^{k-1}(1-\alpha k) = 0$

soit $\sum_{k=1}^{\infty} \rho^{k-1} \left(k(k+1) a_{k+1} + 2(1-\alpha k) a_k \right) = 0$

On doit donc avoir, $\forall k \geq 1$: $a_{k+1} = \dfrac{2(\alpha k - 1)}{k(k+1)} a_k$

Pour $k \gg 1$, $a_{k+1} \simeq \dfrac{2\alpha}{k} a_k$, donc $a_k \underset{k\to\infty}{\to} \dfrac{(2\alpha)^k}{k!}$

et alors $g(\rho) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \rho^k \to \sum_{k=1}^{\infty} \dfrac{(2\alpha)^k}{k!} \rho^k = e^{2\alpha\rho}$

mais alors $f(\rho) = e^{-\alpha\rho} g(\rho) = e^{-\alpha\rho} e^{2\alpha\rho} = e^{\alpha\rho}$

et donc $\varphi(\rho) = \dfrac{f(\rho)}{\rho} = \dfrac{e^{\alpha\rho}}{\rho}$: φ diverge, ce qui n'est pas physiquement correct (électron lié ...)

Donc il faut que a_k soit nul à partir d'un certain rang.

Comme $a_{k+1} = \dfrac{2(\alpha k - 1)}{k(k+1)} a_k$, il faut $\alpha k - 1 = 0$ et donc $\alpha = \dfrac{1}{k}$

Les différentes solutions possibles correspondent donc à $\alpha = \dfrac{1}{n}$ avec n entier.

Si $n = 1$, seul a_1 est non nul $\left(a_2 = 2\dfrac{(\alpha k - 1)}{k(k+1)} a_1 \right)$

si $n = 2$, a_1 et a_2 sont non nuls : $a_3 = 2\dfrac{\alpha k - 1}{k(k+1)} a_2$

mais alors $a_2 = a_1 \times \dfrac{2(1/2 - 1)}{2} = -\dfrac{a_1}{2}$

Si $n = 3$: a_1, a_2 et a_3 sont non nuls $a_4 = a_3 \times \dfrac{2\left(\frac{1}{3} \times 3 - 1\right)}{4 \times 3}$

$a_2 = a_1 \times 2 \times \left(\dfrac{1/3 - 1}{1 \times 2} \right) = -2/3\, a_1$

$a_3 = a_2 \times 2 \left(\dfrac{2/3 - 1}{2 \times 3} \right) = -\dfrac{1}{9} a_2 = \dfrac{2}{27} a_1$

etc ....

Ainsi, • $\psi_1 = \frac{f_1}{\rho} = \frac{e^{-\alpha\rho}}{\rho} g_1$ avec $\alpha = 1$ et $g_1(\rho) = a_1 \rho$

d'où $\psi_1(\rho) = a_1 e^{-\rho}$

• $\psi_2 = \frac{f_2}{\rho} = \frac{e^{-\alpha\rho}}{\rho} g_2$, $\alpha = \frac{1}{2}$ et $g_2(\rho) = a_1\rho - \frac{1}{2} a_1 \rho^2$

donc $\psi_2(\rho) = a_1 e^{-\rho/2}\left(1 - \frac{1}{2}\rho\right)$

• $\psi_3 = \frac{f_3}{\rho} = \frac{e^{-\alpha\rho}}{\rho} g_3$, $\alpha_3 = \frac{1}{3}$ et $g_3(\rho) = a_1\rho - \frac{2}{3} a_1 \rho^2 + \frac{2}{27} a_1 \rho^3$

et donc $\psi_3(\rho) = a_1 e^{-\rho/3}\left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2\right)$

etc ...

finalement, les diverses solutions sont caractérisées par $\alpha = \frac{1}{n}$ avec $n \in \mathbb{N}^*$, et $\beta = -\alpha^2 = -\frac{1}{n^2}$, et enfin $E = \beta E_0$, d'où $E = -\frac{E_0}{n^2}$ ...

on trouve ainsi les niveaux d'énergie pour l'atome d'hydrogène (pour les états s).