Solutions de l'équation différentielle radiale de l'atome d'hydrogène

$$\boxed{u'' - \left(\frac{\ell(\ell+1)}{x^2} + \epsilon^2 - \frac{2}{x}\right) u = 0} \tag{1}$$

Avec $\ell \in \mathbb{N}$ et $\epsilon > 0$ fixés. La distance radiale x est positive. Dans la suite A, B, C ... désignent des constantes d'intégration.

1 Comportement des solutions aux limites

Pour mieux cerner les solutions $u(x)$, considérons d'abord leurs comportements asymptotiques.

- Limite $x \to +\infty$:

$$u'' - \epsilon^2 u = 0$$

$$\Rightarrow u = A\, e^{-\epsilon x},$$

avec A une constante.

- Limite $x \to +0^+$:

$$u'' - \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} u = 0$$

Pas de solution immédiate visible ici. On peut toujours chercher les solutions sous la forme d'une puissance de x.
Ansatz[1] : on essaie

$$u = x^{s+1},$$

où s est réel. On trouve deux possibilités : $s = \ell$ ou $s = -(\ell+1)$, d'où

$$u = Bx^{\ell+1} + \frac{C}{x^\ell}.$$

Si $\ell \geq 1$, le deuxième terme diverge en 0 et n'est pas de carré intégrable, nous pouvons donc le rejeter. Seulement si $\ell = 0$, on retiendra que $u = B\,x + C$ est solution. Pour $l \neq 0$, on a $u \propto x^{\ell+1}$ au voisinage de 0.

[1] Un *Ansatz* désigne une tentative de solution avec une fonction test

2 Solution générale

On a vu que u varie exponentiellement pour $x \to +\infty$ et polynomialement pour $x \to 0$. Il est alors tentant de factoriser ce comportement asymptotique exponentiel ; on effectue le changement de variable $y = e^{\epsilon x}\,u$, ce qui conduit à

$$u'' = e^{-\epsilon x}\left(y'' - 2\epsilon y' + \epsilon^2 y\right)$$

et

$$y'' - 2\epsilon y' + \left(\frac{2}{x} - \frac{\ell(\ell+1)}{x^2}\right) y = 0. \tag{2}$$

Si, on compare (1) et (2), on voit qu'on s'est débarrassé d'un terme en $\epsilon^2 u$, mais qu'on en a introduit un nouveau $\propto y'$.

Cherchons y sous la forme d'une série polynomiale. Vu le comportement asymptotique de u en 0, cette série ne contient que des termes au moins d'ordre $\ell + 1$, on note donc

$$y = x^{\ell+1} \sum_{k=0}^{+\infty} c_k x^k.$$

Ecrivons tous les termes de (2) sous forme de série en x. On a

$$\begin{aligned} y'' &= \sum_{k=0}^{+\infty} c_k (k+\ell+1)(k+\ell) x^{k+\ell+1} \\ &= c_0 \ell(\ell+1) x^{\ell-1} + \sum_{k'=0}^{+\infty} c_{k'+1}(k'+\ell+2)(k'+\ell+1) x^{k'+\ell}, \end{aligned}$$

où on a fait le changement de variable $k' = k - 1$.

Puis

$$-2\epsilon y' = -2\epsilon \sum_{k=0}^{+\infty} c_k (k+\ell+1) x^{k+\ell},$$

ensuite

$$\frac{2}{x} y = -2 \sum_{k=0}^{+\infty} c_k x^{k+\ell}$$

et enfin

$$\begin{aligned} -\frac{\ell(\ell+1)}{x^2} y &= -\sum_{k=0}^{+\infty} c_k \ell(\ell+1) x^{k+\ell-1} \\ &= -c_0 \ell(\ell+1) x^{\ell-1} - \sum_{k'=0}^{+\infty} c_{k'+1} \ell(\ell+1) x^{k'+\ell}, \end{aligned}$$

avec le même changement de variable.

On constate que les termes en $x^{\ell-1}$ s'annulent. Les autres termes doivent s'annuler aussi pour satisfaire (2), d'où

$$c_{k+1}\left((k+\ell+2)(k+\ell+1)-\ell(\ell+1)\right)=-2c_k\left(1-\epsilon(k+\ell+1)\right),$$

c'est à dire

$$c_{k+1}=2\frac{\epsilon(k+\ell+1)-1}{(k+2)(k+\ell+1)+k\ell}\,c_k. \tag{3}$$

Ici se pose un problème : pour $k\to+\infty$ on a $c_{k+1}\approx\frac{2\epsilon}{k}\,c_k$. La série correspondante est

$$\sum\frac{(2\epsilon)^k}{k\,!}x^k=e^{2\epsilon x}.$$

Cette série a une divergence tellement forte pour $x\to+\infty$ que même le fait qu'il faille la multiplier par $e^{-\epsilon x}$ (car $u=e^{-\epsilon x}\,y$) ne sauve pas les meubles.

Donc : de manière générale, les solutions de l'équation (1) divergent en $+\infty$ et ne sont donc pas de carré intégrable et ne peuvent donc pas être des fonctions d'onde électroniques.

Sauf... peut être pour certaines valeurs précises de ϵ ? Regardons (3) de plus près. Si ϵ était tel que le numérateur du terme de droite s'annulait pour un k donné, alors tous les c_k suivants seraient nuls et la série ne divergerait plus.

Donc le problème discuté ci-dessus peut être évité si ϵ est tel que pour un certain $k=k_0$ donné

$$(\ell+k_0+1)\epsilon-1=0,$$

en d'autres mots

$$\epsilon=\frac{1}{\ell+k_0+1},$$

ce qui implique finalement

$$E=-\epsilon^2=-\frac{E_i}{(\ell+k_0+1)^2}.$$

Appelons $n=(\ell+k_0+1)\in\mathbb{N}^*$.

3 Conclusion

On vient de prouver que l'équation différentielle radiale de l'atome d'hydrogène n'admet de solution de carré intégrable que pour certaines valeurs discrètes de ϵ. On en tire l'expression des niveaux d'énergie liés de l'atome d'hydrogène

$$E = -\frac{E_i}{n^2},$$

avec $n \geq \ell + 1$.

Quelle est l'expression de y (et donc de u, et donc de ψ) pour un tel ϵ ? La recette est simple : tous les c_k sont définis par récurrence à partir de c_0 grâce à l'éq. (2), et le bon choix de ϵ implique $c_{k>k_0} = 0$. La fonction y est donc simplement un polynôme en x, et u est égale à ce polynôme fois $e^{-\epsilon x}$. La norme de c_0 est enfin imposée par la normalisation de l'intégrale du carré de la fonction d'onde.

Ci-dessous les solutions des premiers niveaux $R_{n,\ell} = u_{n,\ell}/r$ (avec a_0 le rayon de Bohr et $Z = 1$ pour l'atome d'hydrogène)

$$\begin{aligned}
R_{10} &= 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0} \\
R_{21} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \\
R_{20} &= 2\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(1-\frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \\
R_{32} &= \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}}\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0} \\
R_{31} &= \frac{4\sqrt{2}}{3}\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)\left(1-\frac{Zr}{6a_0}\right) e^{-Zr/3a_0} \\
R_{30} &= 2\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(1-\frac{2Zr}{3a_0}+\frac{2\,(Zr)^2}{27a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}
\end{aligned}$$