

Chapitre VIII

L'atome d'hydrogène

I Le système électron-proton

L'atome d'hydrogène est composé de deux particules en interaction: un proton et un électron.

Vu la forte masse du proton comparée à celle de l'électron, on peut considérer que le proton est au repos et que l'électron interagit avec le potentiel coulombien créé par le proton.

(On peut aller au delà en travaillant dans le référentiel lié au centre de masse)

Le premier modèle réaliste de l'atome d'hydrogène, rendant compte des niveaux d'énergie, fut celui de Bohr que nous avons examiné au chapitre I.

C'est un modèle planétaire auquel s'ajoute une condition de quantification du moment cinétique $\sigma = n \hbar$ qui induit une condition de quantification de l'énergie.

Selon ce modèle, les niveaux d'énergie sont donnés par:

$$E_n = - \frac{E_I}{n^2}$$

où

$$E_I = \frac{m e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$$

E_I est l'énergie d'ionisation 13.6 eV

Les niveaux d'énergie donnés par cette relation rendent compte avec précision des spectres d'émission de l'atome et en particulier les séries de raies caractéristiques : Balmer, etc...

Le rayon a_0 de la première orbite de Bohr est donné par.

$$a_0 = \frac{4 \pi \epsilon_0 \hbar^2}{m e^2}$$

Il est de 0.53 Å et de façon générale, les rayons des orbites sont compatibles avec la taille des atomes.

Nous attendons de la mécanique quantique une détermination (plus précise?) des niveaux d'énergie et une description des fonctions d'onde associées.

Nous savons en effet de la chimie que ces fonctions d'onde donnent naissance aux orbitales et que leur forme et leur extension est cruciale pour la géométrie des molécules.

Le problème est donc la recherche des valeurs propres et des fonctions propres de l'opérateur énergie (hamiltonien) d'un électron soumis au potentiel $V(\mathbf{r})$ créé par le proton.

Le potentiel s'écrit (Il s'agit de l'énergie potentielle et non du potentiel électrique):

$$V(\mathbf{r}) = \frac{-e^2}{4 \pi \epsilon_0 r}$$

Et l'équation aux valeurs propres s'écrit:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) = E \varphi(\mathbf{r})$$

La résolution de cette équation est à faire une fois au moins dans sa vie... C'est un peu comme pour un amateur d'escalader une montagne prestigieuse. On suit le guide, on prend les sentiers tracés,... sans savoir vraiment pourquoi.....sinon que d'autres sont passés par là et sont parvenus au sommet.

Il y a certes les professionnels, ils imaginent de nouveaux chemins, prennent des raccourcis ou attaquent la face nord.. mais ce sont les professionnels. Si vous en êtes, bon courage.

Pour les autres, suivons les sentiers battus.

Il se trouve que cette équation fut résolue très rapidement, dès que l'équation de Schrödinger fut posée. La raison en est que les physiciens de 1930 étaient très imprégnés de l'équation de Laplace de l'électricité ou de l'équation de la conduction de la chaleur qui contiennent le même laplacien.

II Problème à symétrie sphérique

II-1 La symétrie sphérique

Le potentiel auquel est soumis l'électron présente deux caractéristiques:

- i) Il est à symétrie sphérique (il ne dépend que de r , et ne dépend pas des angles θ et φ)
- ii) Il décroît en $1/r$ (potentiel coulombien), ce qui est considéré comme une décroissance lente.

Le fait que le potentiel présente la symétrie sphérique confère aux solutions un certain nombre de propriétés remarquables, valables pour tout potentiel possédant cette symétrie, indépendamment de sa forme explicite.

La décroissance en $1/r$ est spécifique à ce problème et sera traitée comme telle.

Nous abordons tout d'abord les propriétés liées à la symétrie sphérique du potentiel.

II-2 Un ensemble complet d'observables qui commutent

Le potentiel étant à symétrie sphérique, le système de coordonnées le plus adapté est bien sûr le système de coordonnées sphériques(Voir § I-3 ch VI).

Dans ce système, le laplacien s'écrit:

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

Le fait remarquable du laplacien est que le terme entre parenthèse n'est autre que l'opérateur carré du moment cinétique $\widehat{\mathbf{L}}^2$.

L'opérateur hamiltonien s'écrit donc :

$$\widehat{\mathbf{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\widehat{\mathbf{L}}^2}{2 m_e r^2} + \widehat{\mathbf{V}}(r)$$

où $\widehat{\mathbf{L}}^2$ n'est fonction que de θ et φ .

$$\widehat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

$\widehat{\mathbf{L}}^2$ pouvant lui même s'exprimer en fonction de $\widehat{\mathbf{L}}_z$:

$$\widehat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\widehat{\mathbf{L}}_z^2}{\sin^2 \theta}$$

$\widehat{\mathbf{L}}_z$, n'étant lui même fonction que de φ .

$$\widehat{\mathbf{L}}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Il est alors très facile de vérifier que les trois opérateurs $\widehat{\mathbf{H}}$, $\widehat{\mathbf{L}}^2$ et $\widehat{\mathbf{L}}_z$ commutent 2 à 2. Ceci est dû au fait que $\widehat{\mathbf{L}}^2$, qui ne dépend que des variables θ et φ commute avec $\widehat{\mathbf{V}}$, qui ne dépend que de la variable r . $\widehat{\mathbf{L}}^2$ commute avec les termes qui ne dépendent que de r et avec lui même.

En vertu du théorème III des observables qui commutent (Voir Appendice A), il existe une base de fonctions propres $\varphi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi)$ commune à $\widehat{\mathbf{H}}$, $\widehat{\mathbf{L}}^2$ et $\widehat{\mathbf{L}}_z$ telle que:

$$\begin{aligned} \widehat{\mathbf{H}} \varphi_{n,\ell,m} &= E_n \varphi_{n,\ell,m} \\ \widehat{\mathbf{L}}^2 \varphi_{n,\ell,m} &= \ell(\ell+1) \hbar^2 \varphi_{n,\ell,m} \\ \widehat{\mathbf{L}}_z \varphi_{n,\ell,m} &= m \hbar \varphi_{n,\ell,m} \end{aligned}$$

où les nombres quantiques m et ℓ présentent la structure obtenue lors de l'étude du moment cinétique.

Si nous pouvons écrire a priori ces solutions, deux cas peuvent se présenter:

i) A chaque couple (ℓ, m) ne correspond qu'une seule valeur propre E_n de l'opérateur $\widehat{\mathbf{H}}$. Alors $\widehat{\mathbf{L}}^2$ et $\widehat{\mathbf{L}}_z$ forme un ECOC et l'hamiltonien $\widehat{\mathbf{H}}$ vient simplement se diagonaliser dans la base engendrée par $\widehat{\mathbf{L}}^2$ et $\widehat{\mathbf{L}}_z$.

ii) Il existe au moins un couple (ℓ, m) auquel sont associées plusieurs valeurs propres de $\widehat{\mathbf{H}}$. Dans ce cas, $\widehat{\mathbf{L}}^2$ joue le rôle de l'opérateur $\widehat{\mathbf{A}}$ au §IV-4 Chap. V, $\widehat{\mathbf{L}}_z$ celui de $\widehat{\mathbf{B}}$ et $\widehat{\mathbf{H}}$ celui de $\widehat{\mathbf{C}}$.

Dit autrement: Il existe au moins un couple (ℓ, m) définissant un sous espace propre $\mathcal{F}(\ell, m)$ de $\widehat{\mathbf{L}}^2$ et $\widehat{\mathbf{L}}_z$ de dimension supérieure à 1. Dans ce sous espace il faut diagonaliser $\widehat{\mathbf{H}}$.

Nous verrons par la suite que $\widehat{\mathbf{L}}^2$ et $\widehat{\mathbf{L}}_z$ ne forment pas un ensemble complet mais que $\widehat{\mathbf{H}}$, $\widehat{\mathbf{L}}^2$ et $\widehat{\mathbf{L}}_z$ en forment un.

II-3 Forme générale des solutions

Vu les résultats du chapitre VII, on cherche des solutions en variables séparées de la forme générale:

$$\varphi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$$

L'équation de l'hamiltonien aux valeurs propres devient:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r R(r) g(\theta, \varphi) + \frac{\widehat{\mathbf{L}}^2}{2m_e r^2} R(r) g(\theta, \varphi) + V(r) R(r) g(\theta, \varphi) = E R(r) g(\theta, \varphi)$$

Divisons par le produit $R(r) g(\theta, \varphi)$, multiplions par $2m_e r^2$ et isolons la partie angulaire, il vient:

$$-\frac{2m_e r^2}{R(r)} \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r R(r)) + 2m_e r^2 (V(r) - E) = \frac{\widehat{\mathbf{L}}^2 g(\theta, \varphi)}{g(\theta, \varphi)} = \text{Cste}$$

Nous avons ajouté = Cste, car pour que deux fonctions de variables indépendantes (r d'une part et (θ, φ) d'autre part) soient égales, il faut et il suffit que chacune des fonctions soit égale à la même constante.

Nous connaissons déjà les solutions de l'équation aux valeurs propres:

$$\widehat{\mathbf{L}}^2 g(\theta, \varphi) = \text{Cste} g(\theta, \varphi)$$

Les fonctions propres sont les harmoniques sphériques $Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$.

Les valeurs propres sont égales à $\hbar^2 \ell(\ell+1)$

La partie radiale satisfait à:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m_e r^2} + V(r) \right] R_{n,\ell}(r) = E_n R_{n,\ell}(r)$$

La solution générale est du type:

$$\varphi(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$$

$R_{n,\ell}$ dépend de n, indice de la valeur propre, et de ℓ car, comme on peut le voir ci-dessus, à chaque valeur de ℓ correspond une équation particulière de $R(r)$.

On rappelle que $Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$ a été construit de telle sorte que les parties radiales et angulaires soient normalisées séparément.

II-4-Potentiel effectif

Par commodité, dans la plupart des problèmes à symétrie sphérique faisant intervenir un laplacien (et ils sont nombreux en électricité ou en mécanique des milieux continus) on cherche des solutions de la forme:

$$R_{n,\ell}(r) = \frac{1}{r} u_{n,\ell}(r)$$

Ce qui conduit à l'équation a priori plus sympathique:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m_e r^2} + V(r) \right] u_{n,\ell}(r) = E u_{n,\ell}(r)$$

Soit encore:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) \right] u_{n,\ell}(r) = E u_{n,\ell}(r)$$

Qui est une équation aux valeurs propres à une dimension où le potentiel effectif V_{eff} :

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m_e r^2} + V(r)$$

se compose de:

$V(r)$ négatif, et d'autant plus négatif que r est petit. Ce terme tend à piéger l'électron au voisinage du proton.

$\left(\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m_e r^2} \right)$ toujours positif, et d'autant plus positif que r est petit. Ce terme se comporte comme un potentiel centrifuge qui tend fortement à éloigner l'électron de l'origine.

L'électron va se "localiser" au voisinage de l'endroit où la somme des deux termes est minimale.

Nous sommes arrivés au terme de tout ce qui peut être écrit a priori lorsque le potentiel d'interaction est à symétrie sphérique.

III Comportement à l'origine (potentiel croissant plus lentement que $1/r$)

Avant d'aborder la résolution spécifique des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène, examinons le comportement à l'origine des fonctions d'onde d'une particule soumise à un potentiel à symétrie sphérique croissant à l'origine aussi vite ou plus lentement que $1/r$.

A l'origine le terme $V(r)$ s'efface devant $\left(\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m_e r^2} \right)$. L'équation "à une dimension" aux valeurs propres devient:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m_e r^2} \right] u_{n,\ell}(r) = 0$$

Cherchons une solution de la forme $u = A r^s$. (Cela fait partie des techniques classiques de résolution d'équations différentielles présentant des pôles à l'origine)

Il vient:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} s(s-1) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m} \right] A r^{s-2} = 0$$

qui conduit à:

$$\ell(\ell+1) - s(s-1) = 0$$

qui admet deux solutions:

$$s = \ell + 1 \quad \text{et} \quad s = -\ell$$

Si $s = -\ell$, $u(r)$ se comporte à l'origine comme $\frac{1}{r^\ell}$ et R varie comme $\frac{1}{r^{\ell+1}}$. Cette solution de $R(r)$ est non normalisable pour $\ell > 0$. En effet:

$$\int_{r=0}^{\infty} \left(\frac{1}{r^{\ell+1}} \right)^2 4 \pi r^2 dr$$

diverge au voisinage de l'origine.

De plus, bien qu'il n'y ait pas divergence pour $\ell = 0$, cette solution doit être éliminée car elle est non physique. (c'est un peu compliqué)

Si $s = \ell + 1$, $u(r)$ se comporte à l'origine comme $r^{\ell+1}$ et $R(r)$ se varie comme r^ℓ , ce qui ne pose pas de problème de normalisation.

IV-Recherche des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

IV-1-Equation en coordonnées réduites

Introduisons la forme explicite du potentiel. L'équation aux valeurs propre de $u(r)$ devient:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] u_\ell(r) = E u_\ell(r)$$

Effectuons le changement de variable:

$$\rho = \frac{r}{a_0} \quad \text{où } a_0 \text{ est le rayon de la première orbite de Bohr}$$

et posons :

$$\lambda^2 = -\frac{E}{E_I} \quad \text{où } E_I \text{ est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène}$$

En écrivant $E/E_I = -\lambda^2$ (positif) on ne retient que les valeurs de E négatives, celles qui correspondent à des états liés.

L'équation devient:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1(1+1)}{\rho^2} - \frac{2}{\rho} - \lambda^2 \right] u(\rho) = 0$$

IV-2-Etude du comportement à l'infini:

Si ρ tend vers l'infini, les termes $\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}$ et $\frac{2}{\rho}$ deviennent négligeables devant λ^2 et asymptotiquement, l'équation différentielle prend la forme:

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \lambda^2 \right) u_\infty(\rho) = 0$$

Cette équation présente deux solutions évidentes:

$$u_\infty^+(\rho) \approx e^{\lambda\rho} \quad u_\infty^-(\rho) \approx e^{-\lambda\rho}$$

u^+ diverge à l'infini et n'est pas une solution acceptable, aussi recherche-t-on des solutions de la forme:

$$u(\rho) = e^{-\lambda\rho} y(\rho)$$

Attention: ce choix de forme de $u(\rho)$ n'élimine a priori aucune solution puisque tout est sous-tendu par l'expression de $y(\rho)$. Mais ce choix met en évidence le seul comportement asymptotique acceptable physiquement.

En effectuant le remplacement de $u(\rho)$ on trouve une équation différentielle en $y(\rho)$ qui s'écrit:

$$y'' - 2\lambda y' + \left(\frac{2}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right) y = 0$$

IV-3-Développement en série entière

A l'origine, $y(\rho)$ se comporte comme $u(\rho)$ car le terme $e^{-\lambda\rho}$ est égal à 1. On cherche alors des solutions de la forme:

$$y(\rho) = \rho^{\ell+1} \sum_q c_q \rho^q$$

Le terme de plus bas degré $c_0 \rho^{\ell+1}$ assure le comportement à l'origine.

Remplaçons dans l'équation différentielle $y(\rho)$ et ses dérivées par leur développement:

$$\begin{aligned} y(\rho) &= \sum_q c_q \rho^{q+\ell+1} \\ y' &= \sum_q (q+\ell+1) c_q \rho^{q+\ell} \\ y'' &= \sum_q (q+\ell+1)(q+\ell) c_q \rho^{q+\ell-1} \end{aligned}$$

Pour que l'équation différentielle soit satisfaite quel que soit ρ , il faut qu'elle le soit pour chacune des puissances de ρ .

Aussi, classons les termes de l'équation différentielle selon les puissances de ρ :

puissance de ρ	y''	$-2\lambda y'$	$\frac{2y}{\rho}$	$-\frac{\ell(\ell+1)y}{\rho^2}$
$\approx \rho^{\ell-1}$	$\ell(\ell+1)c_0$			$-\ell(\ell+1)c_0$
$\approx \rho^\ell$	$(\ell+1)(\ell+2)c_1$	$-2\lambda(\ell+1)c_0$	$2c_0$	$-\ell(\ell+1)c_1$
$\approx \rho^{q+\ell-1}$	$(q+\ell+1)(q+\ell)c_q$	$-2\lambda(q+\ell)c_{q-1}$	$2c_{q-1}$	$-\ell(\ell+1)c_q$

Le terme de plus bas degré est en $\approx \rho^{\ell-1}$ et présente deux contributions: l'une provient de y'' , l'autre de $-\frac{\ell(\ell+1)y}{\rho^2}$. La somme des deux contributions est nulle et donc ce terme satisfait à l'équation différentielle.

Cela est rassurant puisque c'est le terme qui domine à l'origine et la puissance $(\ell-1)$ a justement été introduite pour assurer la satisfaction de l'équation différentielle au voisinage de l'origine.

Le terme général apparaît dès la deuxième puissance $\approx \rho^\ell$.

Il s'écrit:

$$c_q[(q+\ell)(q+\ell+1) - \ell(\ell+1)] + c_{q-1} 2[1 - \lambda(q+\ell)] = 0$$

Il introduit une récurrence entre c_q et c_{q-1} :

$$\frac{c_q}{c_{q-1}} = \frac{2(1 - \lambda(q+\ell))}{q(q+2\ell+1)}$$

Cela signifie que se donnant c_0 , toute la série est calculée. Le seul arbitraire c_0 peut être déterminé par la condition de normalisation. Cela bien sûr à condition que la suite converge.

IV-4-Retour sur le comportement à l'infini

Le comportement à l'infini peut être déduit du comportement asymptotique de la relation de récurrence et, si q tend vers l'infini, elle devient:

$$\frac{c_q}{c_{q-1}} \underset{q \rightarrow \infty}{\approx} \frac{2\lambda}{q}$$

Or un tel comportement est celui de $e^{+2\lambda\rho}$

En effet: $e^{2\lambda\rho} = \sum_q \frac{(2\lambda\rho)^q}{q!} = \sum_q c_q \rho^q$ avec $c_q = \frac{(2\lambda)^q}{q!}$

la solution que nous avons choisi de mettre en évidence $u(\rho) = u_{\infty}^-(\rho)$ y (ρ) se comporte à l'infini comme $\approx e^{-\lambda\rho} e^{2\lambda\rho} = e^{\lambda\rho}$ qui n'est autre que $u_{\infty}^+(\rho)$.

On retrouve $u_{\infty}^+(\rho)$, que nous n'avons pas éliminé mais qui n'est toujours pas plus satisfaisante.

IV-5-Condition de quantification

La seule façon d'éviter cet écueil est de tronquer la série et de faire en sorte que à partir d'un certain rang k , tous les c_q soient nuls. Vu la relation de récurrence, cela est réalisé s'il existe un nombre k tel que $c_k = 0$.

ℓ étant donné (rappelez vous, il y a une équation différentielle par valeur de ℓ), $c_k = 0$ si le numérateur de la relation de récurrence est nul soit:

$$(1 - \lambda(k+\ell)) = 0$$

Cela impose une condition sur λ :

$$\lambda_{k,\ell} = \frac{1}{k+\ell}$$

Et puisque l'énergie E est liée à λ par: $\lambda^2 = -\frac{E}{E_I}$, il s'ensuit une condition de quantification de l'énergie:

$$E_{k,\ell} = -\frac{E_I}{(k+\ell)^2}$$

Récapitulons les énergies possibles dans le tableau ci dessous:

	$\ell = 0$	$\ell = 1$	$\ell = 2$		ℓ
$k=1$	$-E_I$	$-\frac{E_I}{4}$	$-\frac{E_I}{9}$		$-\frac{E_I}{(\ell+1)^2}$
$k=2$	$-\frac{E_I}{4}$	$-\frac{E_I}{9}$	$-\frac{E_I}{16}$		
$k=3$	$-\frac{E_I}{9}$	$-\frac{E_I}{16}$			
k	$-\frac{E_I}{k^2}$				$-\frac{E_I}{(k+\ell)^2}$

Ainsi:

Pour chaque valeur de ℓ il y a $2\ell+1$ valeurs de m .

Et pour chaque couple (ℓ, m) il existe un nombre infini de niveaux d'énergie dont le plus bas est $-\frac{E_I}{(k+\ell)^2}$.

Un état quantique est caractérisé par un triplet (ℓ, m, k)

IV-6-Regroupement des états de même énergie

La manière habituelle de présentation consiste à regrouper les états par niveaux d'énergie. Ceux-ci sont repérés par hauteurs de gris dans le tableau du paragraphe précédent.

Niveau $E_1 = -E_I$: $(\ell+k=1)$ $(\ell=0, k=1)$

Niveau $E_2 = -\frac{E_I}{4}$: $(\ell+k=2)$ $(\ell=0, k=2), (\ell=1, k=0)$

Niveau $E_3 = -\frac{E_I}{9}$: $(\ell+k=3)$ $(\ell=0, k=3), (\ell=1, k=1), (\ell=2, k=0)$

(nous n'avons pas fait figurer les m , mais il est clair que chaque couple (ℓ, k) est , par les valeurs de m variant de $-\ell$ à $+\ell$, $2\ell+1$ fois dégénéré)

Aussi pose t-on $n=k+\ell$ et caractérise-t-on chaque niveau par n .

Un niveau d'énergie s'écrit: $E_n = -\frac{E_I}{n^2}$, ce qui est identique au résultat donné par le modèle de Bohr.

n étant donné, ℓ peut prendre des valeurs de 0 à $n-1$

ℓ étant donné, m peut prendre des valeurs de $-\ell$ à $+\ell$.

V-Les fonctions d'onde

V-1-Fonction d'onde totale:

La fonction d'onde totale est le produit de la partie angulaire (Harmoniques sphérique) et de la partie radiale $R(r)$

$$\varphi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$$

V-2-Partie radiale

Récapitulons les différentes étapes:

$$\text{Nous avons posé: } R_{n,\ell}(r) = \frac{1}{r} u_{n,\ell}(r)$$

Effectué le changement de variable $\rho = \frac{r}{a_0}$

puis posé : $u(\rho) = y(\rho) e^{-\lambda\rho}$

Et cherché des solutions du type $y(\rho) = \rho^{\ell+1} \sum_q c_q \rho^q$

Nous avons trouvé la relation de récurrence: $\frac{c_q}{c_{q-1}} = \frac{2(1 - \lambda(q+\ell))}{q(q+2\ell+1)}$

Nous avons alors montré qu'il était nécessaire de tronquer la série de telle sorte que à partir de $q=k$, $c_k=0$, ce qui imposait: $\lambda_{k,\ell} = \frac{1}{k+\ell}$

La partie radiale de la fonction d'onde relative au couple (k,ℓ) s'écrit donc:

$$R_{k,\ell}(r) = \frac{1}{r} \left(\frac{r}{a_0}\right)^{\ell+1} \sum_{q=1}^{q=k-1} c_q \left(\frac{r}{a_0}\right)^q \exp\left(-\frac{r}{(k+\ell)a_0}\right) \quad \text{avec : } \frac{c_q}{c_{q-1}} = \frac{2\left(1 - \frac{(q+\ell)}{(k+\ell)}\right)}{q(q+2\ell+1)}$$

Exemple:

$(k=2, \ell=1)$ soit $(n=3, \ell=1)$, $\lambda = 1/3$ et

$$R_{n=3, \ell=1}(r) = \frac{1}{r} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 \left[c_0 + c_1 \left(\frac{r}{a_0}\right) \right] \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right) \quad \text{avec } c_1 = \frac{c_0}{6}$$

c_0 seul paramètre indéterminé après normalisation:

$$\int_{r=0}^{r=\infty} (R_{n=3, \ell=1}(r))^2 4\pi r^2 dr = 1$$

soit:

$$R_{n=3, \ell=1}(r) = \frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$$

V-3 Probabilité de présence

La probabilité de trouver l'électron entre les sphères de rayon r et $r+dr$ s'écrit:

$$P_{n,\ell}(r) dr = 4\pi r^2 R_{n,\ell}^2(r) dr$$

$P(r)$ donne une bonne indication des distances entre l'électron et le noyau.

La distance moyenne est donnée par:

$$\langle r \rangle_{n,\ell} = \int_{r=0}^{r=\infty} r P_{n,\ell}(r) dr = 4\pi \int_{r=0}^{r=\infty} r^3 R_{n,\ell}^2(r) dr = a_0 \frac{3n^2 - \ell(\ell+1)}{2}$$

L'électron "s'éloigne" d'autant plus du noyau que n est grand et que ℓ est petit.

V-4 Tableau de fonctions radiales:

Les fonctions radiales $R_{n,\ell}$ de plus bas degré s'écrivent.

$$(1s) \quad R_{1,0}(r) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

$$(2s) \quad R_{2,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

$$(2p) \quad R_{2,1}(r) = \frac{2}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{5/2} r \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$$

$$(3s) \quad R_{3,0}(r) = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$$

$$(3p) \quad R_{3,1}(r) = \frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$$

$$(3d) \quad R_{3,2}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$$

V-5-Quelques exemples

Les profils ci dessous sont ceux de $P_{n,\ell}(r)$ où r est exprimé en \AA .

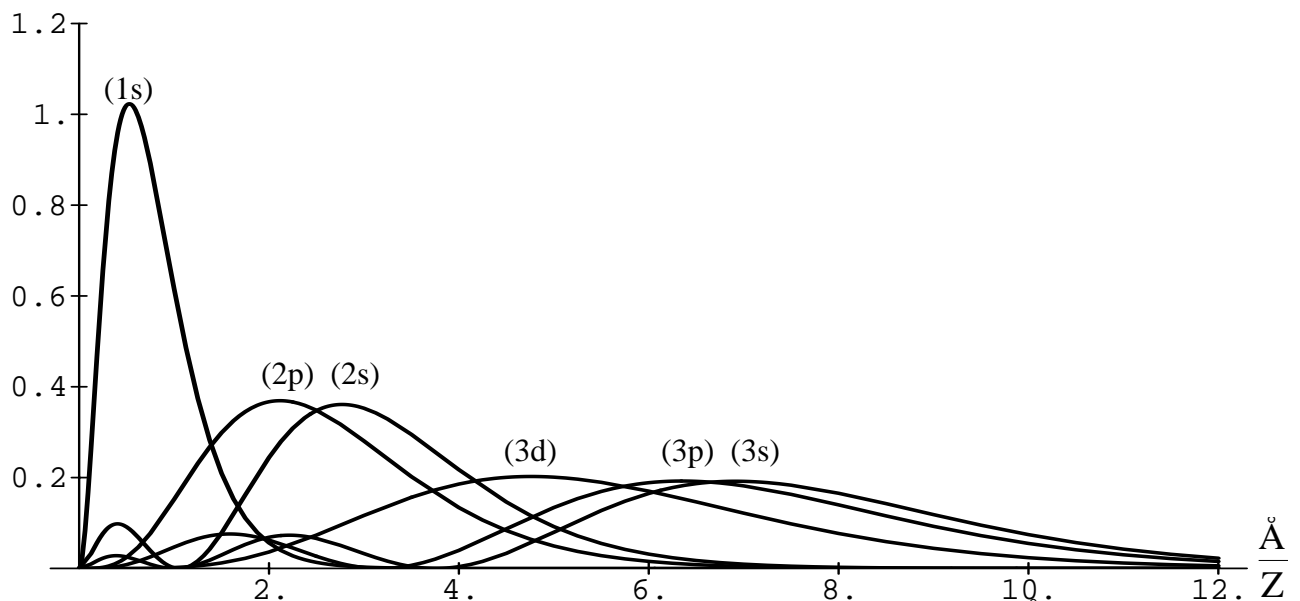


Figure 1: Courbe représentant différents $P(r)$. L'échelle horizontale est en $\text{\AA}/Z$

La distance séparant l'origine du maximum de $P(r)$ est de:

a_0 pour (1s)

$4 a_0$ pour (2p)

$9 a_0$ pour (3d)

$16 a_0$ pour (4f)

V Atomes autres que l'hydrogène.

Les atomes autres que l'hydrogène sont des systèmes complexes du fait principalement de l'interaction entre les électrons.

Le modèle le plus simple consiste à remplir les niveaux d'énergie du système à 1 électron en commençant par les niveaux les plus bas et en plaçant 1 électron par case quantique:

2 sur le niveau 1s, 2 sur le niveau 2s, 6 sur le niveau 2p etc..

Il faut cependant tenir compte du fait que la charge du proton est $Z|e|$ au lieu de $|e|$.

Il faut substituer dans les relations trouvées:

$$\begin{aligned}V(\mathbf{r}) &= \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} &\Rightarrow &\frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\a_0 &= \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} &\Rightarrow &\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e Z e^2} = \frac{a_0}{Z} \\E_1 &= \frac{m_e e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} &\Rightarrow &\frac{m_e Z^2 e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} = Z^2 E_1\end{aligned}$$

Les fonctions radiales sont homothétiques dans un rapport $1/Z$ et les énergies doivent être multipliées par Z^2 .

Ainsi l'énergie des électrons de la couche 1s du plomb de $Z=82$ doit être de 91.5keV et le rayon de cette orbite de $6.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$.

D'une extrémité à l'autre de la classification périodique, le rayon de la "première orbite" décroît d'un facteur 100, alors que l'énergie des électrons occupant ce niveau croît d'un facteur 10 000. (en valeur absolue)

Les effets de contraction des "rayons" des couches électroniques en $1/Z$ et de remplissage des niveaux supérieurs dont les maxima de $P(r)$ grandissent au moins comme n^2 se compensent et font que la taille des atomes ne varie que d'un facteur 2 d'une extrémité à l'autre de la classification périodique.