

# Etude quantique de l'atome d'hydrogène.

## 1 Principes de la mécanique quantique.

La mécanique quantique régit le comportement de la matière à l'échelle microscopique, atomique ( $\sim 1$  nm) et nucléaire (1 fm).

Elle repose sur un certain nombre de principes dont on ne retiendra ici que ceux utiles à l'étude de l'atome d'hydrogène.

### 1.1 Enoncé.

- L'état d'un point matériel est décrit par une fonction complexe (à valeurs complexes) :  $\Psi(\vec{r}, t)$  d'espace et de temps appelée fonction d'onde telle que  $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$  représente la densité de probabilité de présence du point matériel au point  $\vec{r}$  à l'instant  $t$ .
- A toute grandeur  $A$  de la mécanique classique correspond un opérateur  $\hat{A}$ . Le résultat d'une mesure de  $A$  ne peut fournir qu'une valeur propre de l'opérateur  $\hat{A}$ .
- La fonction d'onde évolue au cours du temps selon l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

dans laquelle l'opérateur  $\hat{H}$  appelé hamiltonien correspond à l'énergie mécanique de la particule.

### 1.2 Commentaires.

#### • Normalisation.

La probabilité de présence dans tout l'espace est 1. Donc  $\Psi \in L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^+)$  et de plus :  $\forall t > 0$  :

$$\iiint_{\mathcal{E}} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV = 1.$$

On dit que la fonction  $\Psi$  est normée.

#### • Quantification.

Lorsque les valeurs propres d'un opérateur  $\hat{A}$  sont discrètes on parle de quantification. Ainsi l'énergie et le moment cinétique de l'atome d'hydrogène sont quantifiés.

#### • Règles de correspondance.

Le passage de la mécanique classique à la mécanique quantique s'opère selon les règles de correspondance :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{r} \longrightarrow \vec{r} \\ \vec{p} \longrightarrow -i\hbar \vec{\nabla} \end{array} \right.$$

En fait quand on parle d'opérateur  $\vec{r}$ , il s'agit de l'opérateur multiplication par  $\vec{r}$ . Illustrons ces règles avec l'atome d'hydrogène :

#### 1.2.1 Rappels de mécanique classique.

L'atome d'hydrogène comprend deux points matériels : noyau  $A_1(m_p)$  et électron  $A_2(m_e)$  en interaction coulombienne. L'atome d'hydrogène étant supposé isolé on sait que son étude peut être ramenée à celle de deux points fictifs  $G$  et  $A$  avec  $G(M = m_p + m_e \sim m_p)$  et  $A(\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} \sim m_e)$  et si  $O$  est un point fixe du référentiel du laboratoire alors  $\vec{OA} = \vec{A_1 A_2}$ . On ne s'intéresse ici qu'au mouvement relatif de  $A$  par rapport à  $G$ , soumis à la force centrale coulombienne  $\vec{f} = \vec{f}_{12} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \vec{u}_r$ . Le moment cinétique  $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$  et l'énergie mécanique  $E_m = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  sont stationnaires.

### 1.2.2 En mécanique quantique.

On définit alors les opérateurs suivants :

- Moment cinétique.

$\widehat{\vec{L}} = -i\hbar \vec{r} \wedge \vec{\nabla}$  soit  $\widehat{L} = i\hbar \left( \frac{\vec{u}_\theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} - \vec{u}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$  en coordonnées sphériques. A partir de cet opérateur on définit deux opérateurs essentiels :

$$\begin{aligned} - \widehat{L}_z &= \vec{u}_z \cdot \widehat{\vec{L}} \text{ soit } \widehat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ - \widehat{L}^2 &= \widehat{L} \cdot \widehat{L} \text{ soit } \widehat{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \end{aligned}$$

- Hamiltonien.

$$\begin{aligned} \widehat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \text{ et, connaissant l'expression du laplacien en coordonnées sphériques on en déduit :} \\ \widehat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\widehat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \end{aligned}$$

### 1.2.3 Fonction d'onde stationnaire.

On s'intéresse par la suite aux fonctions d'ondes dites stationnaires (au sens donné dans le cours sur les ondes). On applique alors la méthode de séparation des variables dans l'équation de Schrödinger :

On remplace alors  $\Psi(\vec{r}, t)$  par  $\psi(\vec{r})T(t)$  dans cette équation :

$$\frac{\widehat{H}\psi}{\psi(\vec{r})} = \frac{i\hbar}{T(t)} \frac{dT}{dt} = cte = E. \text{ On appelle cette constante } E \text{ car elle est homogène à une énergie. On en déduit :}$$

- Expression de  $T$

$T(t) = e^{\frac{-iE}{\hbar}t}$  à une constante multiplicative près qu'on choisit égale à 1.

- Equation de Schrödinger indépendante du temps.

$\widehat{H}\psi = E\psi$ . Cette équation appelée équation de Schrödinger indépendante du temps ou encore équation aux valeurs propres. En effet elle signifie que  $\psi$  est une fonction propre de l'opérateur  $\widehat{H}$  associée à la valeur propre  $E$ . La fonction d'onde cherchée s'écrit alors  $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})e^{\frac{-iE}{\hbar}t}$  d'où :  $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi(\vec{r})|^2$ . La densité de probabilité de l'électron autour du noyau est donc indépendante du temps, ce qui justifie à posteriori l'appellation "fonction d'onde stationnaire".

## 2 Application à l'atome d'hydrogène.

### 2.1 Résolution de l'équation de Schrödinger.

#### 2.1.1 Résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit en coordonnées sphériques :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi) - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \widehat{L}^2 + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \varphi = 0 \quad (1)$$

On applique alors une séparation des variables :  $\psi(\vec{r}) = R(r)Y(\theta, \varphi)$ . On obtient alors :

$$\frac{r}{R(r)} \frac{d^2}{dr^2} (rR) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = \frac{1}{\hbar^2 Y} \widehat{L}^2 Y = C. \text{ Où } C \text{ est une constante.}$$

Ce qui fournit les deux équations :

$$\widehat{L}^2 Y = \hbar^2 C Y \quad (2)$$

$$\frac{d^2}{dr^2} (rR) + \left[ \frac{2\mu r}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{C}{r} \right] R = 0 \quad (3)$$

### 2.1.2 Résolution de (2).

Résoudre (2) revient à rechercher les fonctions propres de l'opérateur  $\widehat{L}^2$ . On sépare encore les variables  $\theta$  et  $\varphi$  en posant :  $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ . On obtient alors après substitution dans l'équation (2) :

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + C \sin^2 \theta = \frac{-1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = C' \text{ Où } C' \text{ est une constante. On en tire les deux équations :}$$

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + C' \Phi(\varphi) = 0 \quad (4)$$

$$\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + (C \sin^2 \theta - C') \Theta(\theta) = 0 \quad (5)$$

### 2.1.3 Résolution de (4).

–  $C' < 0$  On pose  $m = \sqrt{-C'}$  :

$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} - m^2 \Phi(\varphi) = 0$ , qu'on résout immédiatement :  $\Phi(\varphi) = Ae^{m\varphi} + Be^{-m\varphi}$ . Or on doit trouver une fonction  $2\pi$ -périodique puisque l'état de la particule est le même en  $\varphi$  et en  $\varphi + 2k\pi$ . On exclut donc ce cas.

–  $C' > 0$  On pose  $m = \sqrt{C'}$  :

$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi(\varphi) = 0$  D'où :  $\Phi(\varphi) = Ae^{im\varphi} + Be^{-im\varphi}$ .  $\Phi$  étant  $2\pi$ -périodique,  $m$  est nécessairement un entier relatif.

On remarquera, dans le cas particulier  $A = 1, B = 0$  que :  $\widehat{L}_z \Phi_m(\varphi) = -i\hbar \frac{d\Phi_m}{d\varphi}$  soit :  $\widehat{L}_z \Phi_m = \hbar m \Phi_m(\varphi)$ .

La fonction  $\Phi_m = e^{im\varphi}$  est une fonction propre de l'opérateur  $\widehat{L}_z$  associée à la valeur propre  $\hbar m$ . C'est la quantification du moment cinétique selon ( $Oz$ ).

*Remarque* : Pour des raisons données dans le cours sur le dipôle magnétique, le nombre  $m$  sera nommé "nombre quantique magnétique".

### 2.1.4 Résolution de (5).

On reporte  $C' = m^2$  dans (5) et on trouve l'équation :

$$\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + (C \sin^2 \theta - m^2) \Theta = 0 \quad (6)$$

On admettra que les solutions de cette équation différentielle physiquement acceptables (en particulier celles permettant à  $\Psi$  d'être normalisée) sont obtenues uniquement pour  $C = \ell(\ell+1)$ ,  $\ell \in \mathbb{Z} | \ell \geq |m|$ , soit  $\ell \in \llbracket -m, m \rrbracket$ .

En outre en reportant cette expression de  $C$  dans (2) on a :

$\widehat{L}^2 Y_{\ell, m} = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell, m}$ . Les fonctions  $Y_{\ell, m}$  sont donc des fonctions propres associées à la valeur propre  $\hbar^2 \ell(\ell+1)$ . Cela traduit la quantification de la norme du moment cinétique. L'entier  $\ell$  est appelé "nombre quantique azimutal" ou "nombre quantique secondaire". Les fonctions  $Y_{\ell, m}$  sont appelées harmoniques sphériques.

### 2.1.5 Résolution de (3).

En reportant la valeur de  $C = \ell(\ell+1)$  dans (3) on obtient l'E-D :

$$\frac{d^2}{dr^2} (rR) + \left[ \frac{2\mu r}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r} \right] R = 0 \quad (7)$$

Soit, en posant  $f(r) = rR(r)$  :

$$\frac{d^2 f}{dr^2} \left[ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] f = 0 \quad (8)$$

Etudions le comportement asymptotique de cette équation différentielle. Quand  $r$  tend vers l'infini, on a (formellement) :  $\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2} f = 0$

- Si  $E > 0$  on pose  $k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}$  (homogène à une longueur puissance  $-1$ .) Seulement les solutions de cette E-D n'autorisent pas à  $\Psi$  d'être normalisable. On exclut donc ce cas. (il correspond à un état non lié).
- si  $E < 0$ , on pose  $k = \sqrt{-\frac{2\mu E}{\hbar^2}}$ . On trouve alors  $f(r) = Ae^{-kr}$  en imposant à  $\Psi$  d'être normalisable.

Cette étude asymptotique amène à introduire la nouvelle fonction  $P(r)$  telle que  $f(r) = e^{-kr} P(r)$ .

On trouve une équation différentielle sur  $P$  :

$$\frac{d^2 P}{dr^2} - 2k \frac{dP}{dr} + \left[ \frac{2\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] P(r) = 0$$

L'analyse dimensionnelle de cette E-D montre immédiatement que la quantité

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2}$$

est homogène à une longueur appelée rayon de Bohr ( $\sim 0,53$  Angström).

Tout cela nous mène à utiliser la variable réduite  $\rho = r/a$ . Après substitution dans l'E-D :

$$\frac{d^2 P}{d\rho^2} - 2\nu \frac{dP}{d\rho} + \left[ \frac{2}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] P(\rho) = 0 \quad (9)$$

En posant  $\nu = ka = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar}{e^2} \sqrt{\frac{-2E}{\mu}}$ , c'est un nombre sans dimension.

(9) est une équation différentielle linéaire à coefficients non-constants dont on va chercher une solution particulière sous forme de série entière :

$$P(\rho) = \sum_{q=0}^{+\infty} c_q \rho^q \text{ On obtient après calculs la relation de récurrence suivante pour les coefficients } c_q :$$

$$\begin{cases} \forall q \geq 1, & [q(q+1) - \ell(\ell+1)]c_{q+1} = 2(\nu q - 1)c_q \\ \forall q \leq \ell, & c_q = 0 \end{cases}$$

On est alors amené à distinguer deux cas selon que  $\nu$  est ou non l'inverse d'un entier.

- Si  $\nu \neq \frac{1}{n}$  alors  $\frac{c_{q+1}}{c_q} \sim \frac{2\nu}{q}$  est la fonction  $P$  est équivalente à une exponentielle, ce qui empêche  $\Psi$  d'être normalisable.
- Si  $\exists n > \ell$  tel que :  $\nu = \frac{1}{n}$  alors  $c_q = 0$  pour  $q > n$  et  $P(\rho) = \sum_{q=\ell+1}^n c_q \rho^q$  est un polynôme de degré  $n$ .

La condition trouvée sur  $\nu$  s'écrit :

$\frac{4\pi\epsilon_0 \hbar}{e^2} \sqrt{\frac{-2E}{\mu}} = \frac{1}{n}$ , soit  $E_n = E_1/n^2$ . Avec  $E_1 = \frac{-\mu}{2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2 \sim -13,6$  eV. L'énergie d'un atome d'hydrogène est quantifiée et le nombre  $n$  est appelé "nombre quantique principal". C'est une valeur propre de l'opérateur hamiltonien.

## 2.2 Récapitulation.

Les solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger s'écrivent :

$$\Psi_{n,\ell,m}(\vec{r}, t) = \psi_{n,\ell,m}(\vec{r}) e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}}$$

avec  $n$  le nombre quantique principal,  $\ell$  le nombre quantique magnétique et  $m$  le nombre quantique magnétique qui sont tels que :

$$\begin{aligned} n &\in \mathbb{N}^* & \widehat{H} \psi_{n,\ell,m} &= E_n \psi_{n,\ell,m} \\ \ell &\in \llbracket 0, n-1 \rrbracket & \widehat{L}^2 \psi_{n,\ell,m} &= \hbar^2 \ell(\ell+1) \psi_{n,\ell,m} \\ m &\in \llbracket -\ell, \ell \rrbracket & \widehat{L}_z \psi_{n,\ell,m} &= \hbar m \psi_{n,\ell,m} \end{aligned}$$

En particulier, l'énergie de l'atome d'hydrogène est quantifiée :  $E_n = \frac{E_1}{n^2}$ , avec  $E_1 = -13,6$  eV. L'énergie minimale  $E_1$  est celle du fondamental.

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

La partie radiale se décompose sous la forme suivante, faisant intervenir les polynômes de Laguerre :

$$R_{n,\ell}(r) = e^{-\frac{r}{na}} \left(\frac{r}{a}\right)^{\ell} \sum_{p=0}^{n-\ell-1} c_{p+\ell+1} \left(\frac{r}{a}\right)^p$$

$a$  désignant le rayon de Bohr.

La probabilité de présence de l'électron autour du noyau est stationnaire. Dans l'élément de volume  $\delta\tau = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$  des coordonnées sphériques, elle a pour expression :  $|\psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi)|^2 \delta\tau$ . En sommant sur  $\theta$  et  $\varphi$  on obtient la probabilité de présence de l'électron entre  $r$  et  $r + dr$ , soit :

$$|R_{n,\ell}(r)|^2 r^2 \, dr$$

En sommant sur  $r$  on obtient la probabilité de présence pour l'électron dans l'angle solide  $\delta\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$ , soit :

$$|R_{n,\ell}(\theta, \varphi)|^2 \delta\Omega$$

Les premières harmoniques sphériques sont données ci-dessous :

- $\ell = 0, m = 0$   $Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
- $\ell = 1, m = -1$   $Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{-i\varphi}$
- $\ell = 1, m = 0$   $Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
- $\ell = 1, m = 1$   $Y_{1,1} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{i\varphi}$

Représentons les premières harmoniques sphériques, qui fournissent les densités de probabilités par unité d'angle solide.

$$\ell = 0, m = 0 \quad \ell = 1, m = 0$$

