

# Physique Quantique

## Chapitre 3. Atome d'hydrogène

Mohammed EL Falaki

Master PM Rabat

13 octobre 2024

# Atome d'hydrogène

## Introduction

L'un des problèmes les plus importants en mécanique quantique est l'étude de l'atome d'hydrogène. C'est un système à deux corps décrit par l'équation de Schrödinger qui admet une solution analytique exacte (des petites corrections qu'on néglige). Une telle étude nous permet d'appréhender les concepts de base pour comprendre des systèmes à plusieurs corps comme les atomes à plusieurs électrons et molécules.

Le problème de l'atome d'hydrogène est un excellent exemple didactique pour étudier les systèmes de dimensions supérieures et il présente un exemple concret de l'étude du moment cinétique que nous avons discuté dans le chapitre

# Potentiel Central

La dynamique de la particule est gouvernée par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle \quad (1)$$

où  $H$  est l'hamiltonien de la particule

$$H = \frac{P^2}{2m} + V(\vec{R}) \quad (2)$$

L'opérateur impulsion  $\vec{P} = -i\hbar \nabla_r = (-i\hbar \partial_x, -i\hbar \partial_y, -i\hbar \partial_z)$ ,  
L'hamiltonien peut s'écrire sous la forme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(\vec{R}) \quad (3)$$

où  $\nabla_r^2 = -\hbar^2(\partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2)$ ,

en utilisant les coordonnées sphérique, on peut réécrire 3 :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2mr^2} \left( \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + V \quad (4)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{L^2}{2mr^2} + V(R),$$
$$|\vec{L}|^2 = -\hbar^2 \left\{ -\frac{1}{\sin^2 \theta} \left( \frac{\partial}{\partial \phi} \right)^2 - \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right\}.$$

$$H\psi(\vec{r}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{L^2}{2mr^2} + V(R) \right) \psi(\vec{r}) \quad (5)$$

# Potentiel Central

$\{H, L^2, L_z\}$  est un E.C.O.C, par conséquent les états propres de  $H$  sont aussi états propres de  $L_z$  et  $L^2$  et seront indexés par  $m$  et  $\ell$ ,

$$\Psi(\vec{r}) = R_{n,\ell}(r)Y_{\ell,m}(\theta, \phi). \quad (6)$$

où les fonctions  $Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$  normalisées sont les harmoniques sphériques et vérifiant l'équation :

$$L^2 Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \quad (7)$$

En substituant (6) dans l'équation (5), on obtient :

$$\begin{aligned} H(R_{\ell}(r)Y_{\ell,m}(\theta, \phi)) &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{L^2}{2mr^2} + V(R) \right) R_{\ell}(r) \\ E(R_{\ell}(r)Y_{\ell,m}(\theta, \phi)) &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2mr^2} + V(r) \right) ( \end{aligned}$$

**question :** l'énergie  $E$  et la fonction radiale  $R(r)$  dépendent-elles d'autres nombres quantique ?

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, la fonction radiale  $R_\ell(r)$  dépend du nombre quantique  $\ell$  et ne dépend pas de  $m$ .  $R_\ell(r)$  est une fonction de carré sommable et dépend aussi du nombre quantique principal  $n$ , il en est de même pour les énergies  $E$  qu'on les notera  $E_{n,\ell}$ .

on obtient donc une équation différentielle de second ordre :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R_{n,\ell}(r) + V(r) R_{n,\ell}(r) = E R_{n,\ell}(r) \quad (8)$$

Pour une valeur fixée de  $\ell$ , l'énergie  $E$  est dégénérée  $2\ell + 1$  fois.

Il est souvent utile d'introduire une fonction

$$u_{n,\ell}(r) = rR_{n,\ell}(r) \quad (9)$$

$u_{n,\ell}(r)$  satisfait l'équation différentielle suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_{n,\ell}(r)}{dr^2} + \left[ \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r) \right] u_{n,\ell}(r) = E_{n,\ell} u_{n,\ell}(r) \quad (10)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_{n,\ell}(r)}{dr^2} + V_{eff} u_{n,\ell}(r) = E_{n,\ell} u_{n,\ell}(r) \quad (11)$$

avec  $V_{eff} = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r)$  est un potentiel effectif dont le premier terme est appelé **barrière de potentiel centrifuge** ▶

# Potentiel Central

## Sphère de potentiel infini

Considérons une sphère de rayon  $a$  :

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{pour } 0 \leq r \leq a \\ \infty & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (12)$$

En utilisant l'équation (8) on peut montrer que la fonction d'onde radiale satisfait :

$$\frac{d^2 R_{n,\ell}(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_{n,\ell}(r)}{dr} + \left( k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) R_{n,\ell}(r) = 0 \quad (13)$$

avec  $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$  dans la région  $0 \leq r \leq a$ .

Si on fait le changement d'échelle  $z = kr$ , l'équation différentielle (13) peut s'écrire :

$$\frac{d^2 R_{n,\ell}(z)}{dz^2} + \frac{2}{z} \frac{dR_{n,\ell}(z)}{dz} + \left[ 1 - \frac{\ell(\ell+1)}{z^2} \right] R_{n,\ell}(z) = 0. \quad (14)$$



# Potentiel Central

## Sphère de potentiel infini

solutions indépendantes de cette équation sont appelées les fonction de Bessel sphériques et sont données par :

$$j_\ell(z) = z^\ell \left( -\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^\ell \left( \frac{\sin z}{z} \right), \quad (15)$$

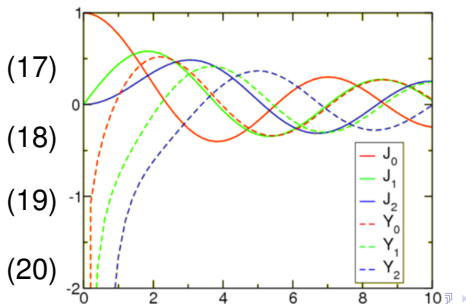
$$y_\ell(z) = -z^\ell \left( -\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^\ell \left( \frac{\cos z}{z} \right). \quad (16)$$

$$j_0(z) = \frac{\sin z}{z} \quad (17)$$

$$j_1(z) = \frac{\sin z}{z^2} - \frac{\cos z}{z} \quad (18)$$

$$y_0(z) = -\frac{\cos z}{z} \quad (19)$$

$$y_1(z) = -\frac{\cos z}{z^2} - \frac{\sin z}{z} \quad (20)$$



# Potentiel Central

## Sphère de potentiel infini : Énergie

- Les fonctions  $y_\ell$  ne sont pas physiques au point  $z = 0$  car elles ne sont pas de carré sommable.
- Les fonctions d'ondes radiales  $R_{n,\ell}$  sont proportionnelles aux fonctions de Bessel  $j_\ell$ .
- Pour satisfaire les conditions aux bords  
 $R_{n,\ell}(z = a) = R_{n,\ell}(z = 0) = 0$ , les fonctions de Bessel s'annulent aux points  $z_{n,\ell} = ka$ .
- Les énergies permises sont obtenues à partir des points

d'annulation des fonctions de Bessel :  $E_{n,\ell} = z_{n,\ell}^2 \frac{\hbar^2}{2ma^2}$

$$\ell = 0, z_{n,0} = n\pi, E_{n,0} = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

$$\ell \geq 1, z_{n,\ell}, E_{n,\ell} = z_{n,\ell}^2 \frac{\hbar^2}{2ma^2}$$

| $\begin{smallmatrix} n \\ \ell \end{smallmatrix}$ | 1    | 2    | 3     | 4     |
|---|------|------|-------|-------|
| 0   | 3.14 | 6.28 | 9.42  | 12.56 |
| 1   | 4.49 | 7.72 | 10.90 | 14.06 |
| 2   | 5.76 | 9.09 | 12.32 | 15.51 |

# Potentiel Central

## Sphère de potentiel infini : Fonctions d'ondes

Les fonctions propres sont données par

$$R_{n,\ell}(r) = A_{n,\ell} j_\ell(kr)$$

avec  $A_{n,\ell}$  sont des constantes de normalisation qui sont déterminées en utilisant :

$$\int_0^\infty dr r^2 |R_{n,\ell}(r)|^2 = 1$$

- $\ell = 0, \quad j_0(z) = \frac{\sin(z)}{z} \Rightarrow A_{n,0} = \frac{\sqrt{2}z_{n,0}}{a^{3/2}\sqrt{1-\sin(2z_{n,0})/2z_{n,0}}}$
- $n = 1,$ 
  - $z_{1,0} = \pi \Rightarrow A_{1,0} = \frac{\sqrt{2}\pi}{a^{3/2}}$
  - $n = 2, z_{2,0} = 6.28 \quad z_{2,1} = 7.72 :$ 
    - $A_{2,1} = \frac{2z_{2,1}^2}{a^{3/2}\sqrt{z_{2,1}\sin(2z_{2,1})+2\cos(2z_{2,1})+2z_{2,1}^2-2}}$
    - $A_{2,0} = \frac{\sqrt{2}z_{2,0}}{a^{3/2}\sqrt{1-\sin(2z_{2,0})/2z_{2,0}}}$

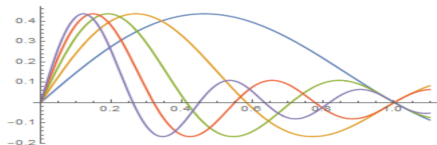
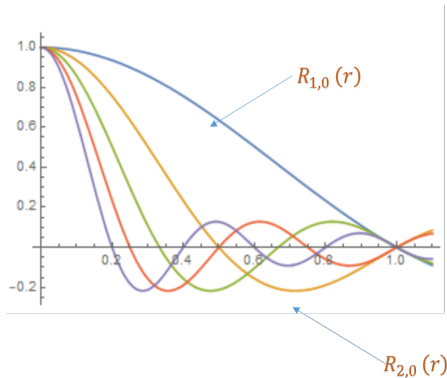
# Potentiel Central

Sphère de potentiel infini : Fonctions d'ondes

$$\begin{aligned}R_{n,\ell}(r) &= A_{n,\ell} j_\ell(kr) \\ R_{1,0}(r) &= A_{1,0} j_0\left(\frac{z_{1,0}r}{a}\right) \\ &= \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \frac{\sin\left(\frac{\pi r}{a}\right)}{r} \\ R_{2,0}(r) &= A_{2,0} j_0\left(\frac{z_{2,0}r}{a}\right) \\ &= \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \frac{\sin\left(\frac{2\pi r}{a}\right)}{r}\end{aligned}$$

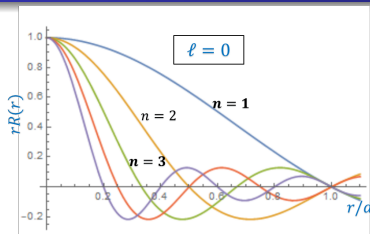
$$\ell = 1$$

$$R_{n,\ell}(r) = A_{n,\ell} j_\ell(kr)$$

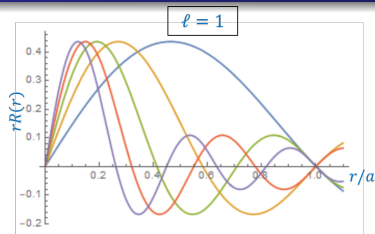


# Potentiel Central

Sphère de potentiel infini : Fonctions d'ondes



$$R_{n,0}(r) = A_{n,0} j_\ell(kr)$$



$$R_{n,1}(r) = A_{n,1} j_\ell(kr)$$

le nombre quantique radial **n** détermine le nombre de nœuds dans la fonction d'onde lorsque la variable radiale  $r$  varie entre 0 et  $a$  (sans compter les nœuds à  $r = 0$  ou  $r = a$ ). Ainsi, **n=1** correspond à aucun nœud, **n=2** à un seul nœud, **n=3** à deux nœuds, etc

La probabilité de trouver la particule entre  $r$  et  $r + dr$  est proportionnelle à  $r^2 |R_{n,\ell}(r)|$

# Atome d'hydrogène

Comme nous l'avons mentionné au début du chapitre, l'équation de Schrödinger décrivant l'atome d'hydrogène peut être résolue de manière exacte, elle admet une solution analytique C'est une étude essentielle pour comprendre le comportement physique des systèmes atomiques à plusieurs électrons

# Atome d'hydrogène

## Potentiel Coulombien

Dans cette section, nous considérons un problème réel à deux corps soumis à un potentiel central électrostatique, c'est le cas par exemple de l'atome de l'hydrogène. On note respectivement  $m_p$  et  $m_e$  la masse du proton et celle de l'électron, on a :  $m_p = 1836,1527 m_e$ . l'électron et le proton, interagissent via un potentiel Coulombien.

$$V(r) = -\kappa \frac{e^2}{r}, \quad \text{avec } \kappa = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad (21)$$

Le problème du mouvement de deux particules en interaction peut se ramener à celui d'une particule fictive, de masse réduite  $\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e}$ , autour du centre de masse. Comme la masse du proton est supérieure à celle de l'électron :

$$\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} = \frac{m_p m_e}{m_p(1 + \frac{m_e}{m_p})} \approx m_e \quad (22)$$



# Atome d'hydrogène

## Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger qui décrit le mouvement relatif du système réduit est donnée par (??) :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 \psi_r(\vec{r}) - \kappa \frac{e^2}{r} \psi_r(\vec{r}) = E_r \psi_r(\vec{r}) \quad (23)$$

On note  $\nabla_r^2 := \nabla^2$  et  $E_r := E$ ).

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \phi} \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \phi} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \quad (24)$$

La méthode des séparations des variables permet d'écrire  $\psi(\vec{r})$  comme produit d'une harmonique sphérique  $Y(\theta, \phi)$  et une partie radiale  $R(r)$  :

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{\ell, m}(\theta, \phi). \quad (25)$$

# Atome d'hydrogène

## Équation de Schrödinger

Les états propres communs aux observables  $H$ ,  $L^2$  et  $L_z$  sont de la forme :

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

pour  $\ell = 0, 1, \dots$  et  $m = 0, \pm 1, \dots, \pm \ell$ . La partie radiale de l'équation de Schrödinger peut être écrite

$$R'' + \frac{2}{r}R' - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}R + \frac{2\lambda}{r}R = \kappa^2 R, \quad (26)$$

avec

$$\lambda = \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}, \quad E = \frac{-\hbar^2 \kappa^2}{2m_e}.$$

# Atome d'hydrogène

Comportement Asymptotique :  $r \rightarrow \infty$

L'objectif de ce chapitre est de comprendre *toutes* les solutions (normalisables) de cette équation (26). Comme dans le cas de l'oscillateur harmonique, l'astuce pour résoudre cela est de voir ce qui se passe pour de grandes valeurs de  $r$ , et de "deviner" un facteur commun des solutions.

$$R'' \sim \kappa^2 R.$$

Cela implique que  $R \sim e^{-\kappa r}$  pour de grandes valeurs de  $R$ .

# Atome d'hydrogène

Comportement pour de petites valeurs de  $r \rightarrow$

Pour de petites valeurs de  $r$ , nous savons par hypothèse que  $R$  est fini, tandis que  $R'$  et  $R''$  divergent, multiplions donc par  $r^2$  et négligeons les termes  $rR$  et  $r^2R$  pour obtenir

$$r^2 R'' + 2r R' - \ell(\ell + 1)R \sim 0.$$

Cela donne la solution  $R \sim r^\ell$ .

# Atome d'hydrogène

## Solution proposée

En conséquence, on est amené à chercher une solution exacte de l'équation radiale (??) sous la forme :

$$R(r) = Cr^\ell e^{-\kappa r}.$$

Après substitution dans l'équation (26 on trouve l'expression suivante :

$$2(\ell r^{\ell-1})(-\kappa e^{-\kappa r}) + 2(r^{\ell-1})(-\kappa e^{-\kappa r}) + 2\lambda r^{\ell-1} e^{-\kappa r} = 0. \quad (27)$$

Après simplification on trouve :

$$(\ell + 1)\kappa = \lambda. \quad (28)$$

Ainsi, pour tout entier  $n = \ell + 1 = 1, 2, 3, \dots$ , il existe des états liés avec des énergies :

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\lambda^2}{n^2} = -\frac{1}{2} m_e \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2} = \frac{E_I}{n}$$

avec  $E_I = -\frac{k^2 m_e^4}{2\hbar^2}$  est l'énergie de la première ionisation de l'atome d'hydrogène

# Atome d'hydrogène

## Solution générale

La solution précédente est une solution particulière de l'équation de Schrödinger décrivant l'atome de l'hydrogène qui nous a permise de calculer l'expression de l'énergie. Par la suite on donnera une solution générale qui permettra aussi de déterminer les fonctions d'onde décrivant le comportement quantique de l'atome d'hydrogène. Pour ce faire, considérons une solution générale donnée par :

$$R(r) = e^{-\kappa r} f(r). \quad (29)$$

En utilisant la relation (26), on trouve une équation différentielle :

$$f'' + \frac{2}{r} f' - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} f = 2 \left( \kappa f' + (\kappa - \lambda) \frac{f}{r} \right). \quad (30)$$

# Atome d'hydrogène

## Séries en puissance

Pour résoudre cette équation différentielle nous utilisons l'approche de Frobenius qui consiste à rechercher des solutions sous forme de séries. Pour cela, on considère :

$$f(r) = \sum_{p=0}^{\infty} a_p r^{p+\sigma}, \quad a_0 \neq 0. \quad (31)$$

le paramètre  $\sigma$  est introduit pour permet d'ajouter une "correction" à la puissance de  $r$ , afin de mieux capturer le comportement de la solution près du point de singularité  $r = 0$ .

Après substitution dans (30) on trouve :

$$\sum_{p \geq 0} ((p+\sigma)(p+\sigma-1) - \ell(\ell+1)) a_p r^{p+\sigma-2} = \sum_{p \geq 0} 2(\kappa(p+\sigma+1) - \lambda) a_p r^{p+\sigma-1}. \quad (32)$$

# Atome d'hydrogène

## Équation indiciale

Le terme de plus bas puissance en  $r$  donne une équation dite indiciale :

$$\sigma(\sigma + 1) - \ell(\ell + 1) = (\sigma - \ell)(\sigma + \ell + 1) = 0.$$

Ainsi, soit  $\sigma = \ell$  soit  $\sigma = -(\ell + 1)$ . Nous rejetons la solution  $\sigma = -(\ell + 1)$  car cela rendrait  $f$  et donc  $R$  singuliers en  $r = 0$ . On garde  $\sigma = \ell$ .

En tenant compte des ordres supérieures en  $r^p$ ,  $p \geq 1$ , on trouve une relation récurrente entre les coefficients  $a_p$  :

$$a_p = \frac{2(\kappa(p + \ell) - \lambda)}{p(p + 2\ell + 1)} a_{p-1}, \quad p \geq 1. \quad (33)$$

pour les valeurs de  $p$  assez larges, on a

$$\frac{a_p}{a_{p-1}} \sim \frac{2\kappa}{p}$$



# Atome d'hydrogène

## Équation indicelle

ou encore

$$\frac{a_p}{a_0} \sim \frac{(2k)^p}{p!}$$

lorsque  $p \rightarrow \infty$ , ce qui correspond au comportement de

$$R(r) \sim r^\ell e^{\kappa r}$$

cela signifie que la fonction  $R(r)$  diverge quand  $r \rightarrow \infty$  ce qui n'est pas acceptable physiquement, donc il est nécessaire de tronquer la série (31) et donc il doit exister une valeur maximale  $p_{max} \geq 0$ , telle que  $a_{p_{max}} \neq 0$  et  $a_{p_{max}+1} = 0$  c'est à dire :

$$a_{p_{max}+1} = \frac{2(\kappa(p_{max} + 1 + \ell) - \lambda)}{(p_{max} + 1)(p_{max} + 2\ell + 2)} a_{p_{max}} = 0. \quad (34)$$

ou encore

$$\kappa(p_{max} + 1 + \ell) - \lambda = 0$$

# Atome d'hydrogène

## Niveaux d'énergie

Par conséquent, les valeurs possibles de  $\lambda$  sont

$$\kappa n = \lambda \text{ et } n \geq \ell + 1$$

Les niveaux d'énergie résultants sont exactement ceux que nous avons trouvés auparavant :

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \kappa^2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\lambda^2}{n^2}.$$

C'est à dire pour chaque  $n$  on a plusieurs valeurs de  $\ell$  et pour chacune de ces valeurs correspondent  $2\ell + 1$  valeurs possibles de  $m$  ( $-\ell \leq m \leq \ell$ ). La dégénérescence totale  $g_n$  d'un niveau  $E_n$  se calcule en faisant la somme de toutes les valeurs possible de  $\ell$  :

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2 \quad (35)$$

# Atome d'hydrogène

## Nombres Quantiques

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2 \quad (36)$$

- Le nombre  $n = 1, 2, \dots$  est appelé nombre quantique principal et caractérise couche électronique.
- Le nombre  $\ell = 0, 1, \dots, n-1$  est appelé nombre quantique orbital et caractérise une sous-couche électronique.
- Chaque sous-couche comporte  $2\ell + 1$  états distincts caractérisés par le nombre quantique  $m$ .

# Atome d'hydrogène

## Fonctions d'ondes

La fonctions radiales, solution de l'équation radiales (26), sont les fonctions propres correspondant aux énergies  $E_n$  et sont données par :

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

avec

$$R_{n\ell}(r) = r^\ell F_{n\ell}(r)e^{-\lambda r/n}, \quad (37)$$

où les fonctions  $F_{n\ell}(r)$  sont reliées aux polynômes de Laguerre associés. D'après ce qui précède

$$F_{n\ell}(r) = \sum_{i=0}^{n-\ell-1} c_i r^i$$

ainsi on peut écrire

$$F_{n\ell}(r) = N_{n\ell} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right),$$

avec  $L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)$  un polynôme de Laguerre associé, et  $x = \frac{2r}{na_0}$ , où  $a_0$  est le rayon de Bohr.

Les polynômes de Laguerre associés sont définis par :

$$L_n^k(x) = \frac{d^k}{dx^k} \left( e^x \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x}) \right),$$

ou, en termes des polynômes de Laguerre ordinaires  $L_n(x)$  :

$$L_n^k(x) = (-1)^k \frac{d^k}{dx^k} L_{n+k}(x).$$

Ainsi,  $g_{n\ell}(r)$  s'exprime en termes de ces polynômes comme :

$$F_{n\ell}(r) = N_{n\ell} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right).$$

# Atome d'hydrogène

## Fonctions d'ondes

La constante de normalisation  $N_{n\ell}$  pour la fonction radiale  $R_{n\ell}(r)$  est déterminée en imposant que la fonction d'onde totale soit normalisée :

$$\int_0^\infty |R_{n\ell}(r)|^2 r^2 dr = 1.$$

La fonction radiale est donnée par :

$$R_{n\ell}(r) = N_{n\ell} r^\ell e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right).$$

ou encore

$$\int_0^\infty \left| N_{n\ell} r^\ell e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right) \right|^2 r^2 dr = 1.$$

# Atome d'hydrogène

## Fonctions d'ondes

On sait que :

$$\int_0^\infty x^k e^{-x} \left[ L_n^k(x) \right]^2 dx = \frac{(n+k)!}{n!},$$

où  $x = \frac{2r}{na_0}$ .

on obtient finalement la constante de normalisation  $N_{n\ell}$  :

$$N_{n\ell} = \sqrt{\left( \frac{2}{na_0} \right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]}}.$$

Ainsi, la constante de normalisation  $N_{n\ell}$  pour la fonction radiale est :

$$N_{n\ell} = \sqrt{\left( \frac{2}{na_0} \right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]}}.$$

# Atome d'hydrogène

## Fonctions d'ondes

Les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène sont le produit des fonctions radiales  $R_{n,\ell}(r)$  par les harmoniques sphériques  $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$  :

$$\psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r)Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \quad (38)$$

où

$$Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}(-1)^m \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \cdot \frac{(\ell-|m|!)}{(\ell+|m|)!}} P_{\ell}^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (39)$$

et

$$R_{n,\ell}(r) = \left(\frac{2}{na_0}\right)^{\ell+3/2} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{2n(\ell+n)!}} r^{\ell} e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2r/na_0) \quad (40)$$



# Atome d'hydrogène

## Fonctions d'ondes

L'état de l'atome d'hydrogène est défini par les nombres quantiques  $n$ ,  $\ell$  et  $m$  :

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

$$m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$$

Les fonctions d'ondes (38) des atomes sont également appelées des orbitales atomiques. Souvent on adopte la notation spectroscopique pour écrire les orbitales :

$\psi_{n,\ell,m} \equiv nO_m$  où  $O$  est la lettre associée à l'orbitale selon la valeur de  $\ell$ .

| $\ell$                    | 0 | 1 | 2 | 3 | ... |
|---------------------------|---|---|---|---|-----|
| Nom de l'orbitale ( $O$ ) | s | p | d | f | ... |

Par exemple l'état  $\psi_{1,0,0}$  est appelé orbitale  $1s_0$ , l'état  $\psi_{2,1,1}$  est appelé orbitale  $2p_1$ ,...