Atome d'Hydrogène

Mécanique Quantique

Hossein Rahimzadeh

8/19/2008

Atome d'Hydrogène

Équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\left|\Psi\right\rangle = \hat{E}\left|\Psi\right\rangle$$

Où,

- $\left|\Psi\right\rangle \mapsto \psi(\mathbf{r},t)$: La fonction d'onde du système en 3D
- $\hat{H} = \dfrac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(r)$: L'opérateur Hamiltonien du système

  $\mu = \dfrac{m_e m_p}{m_e + m_p}$: La masse réduite

  $V(r) = -\dfrac{ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$: Le potentiel central (ne dépend pas des variables θ et ϕ)
- $\hat{E} = i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}$: L'opérateur d'énergie

En trois dimensions :

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r},t) = \hat{E}\psi(\mathbf{r},t)$$

En coordonnées sphérique :

$$\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} - \frac{ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi(r,\theta,\phi,t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(r,\theta,\phi,t)$$

Soit $\psi'(r,\theta,\phi,t)$ une solution particulière de cette équation, par la méthode de séparation des variables on pose :

$$\psi'(r,\theta,\phi,t) = u(r,\theta,\phi)T(t)$$

On substitut dans l'équation de Schrödinger :

$$\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} - \frac{ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)u(r,\theta,\phi)T(t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}u(r,\theta,\phi)T(t)$$

Comme on a déjà vu :

$$T(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

Équation angulaire

$$\frac{1}{\hbar^2 Y(\theta,\phi)} \hat{\mathbf{L}}^2 Y(\theta,\phi) = l(l+1)$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y(\theta,\phi) = \hbar^2 l(l+1) Y(\theta,\phi)$$

Alors, $Y(\theta,\phi)$ son les fonctions propres de l'opérateur $\hat{\mathbf{L}}^2$ (les harmoniques sphérique):

$$Y(\theta,\phi) = Y_{l,m}(\theta,\phi)$$

Équation radiale

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E - V(r) - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]u(r) = 0$$

$$V(r) = -\frac{ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Donc,

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E + \frac{ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]u(r) = 0$$

On s'intéresse seulement au cas $E < 0$:

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[-|E| + \frac{ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]u(r) = 0 \ , \ u(r) \equiv rR(r)$$

Pour les valeurs $r \to 0$, équation radiale devient :

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}u(r) \cong 0$$

Dont la solution est de la forme :

$$u_0(r) \cong r^s$$

On substitue dans l'équation :

$$s(s-1)r^{s-2} - \frac{l(l+1)}{r^2}r^s \cong 0$$

Donc, il faut que :

$$s(s-1) - l(l+1) = 0$$

Ce qui implique que :

$$\begin{cases} s = l+1 \;\Rightarrow\; u(r) \cong r^{l+1} \;\Rightarrow\; R(r) = \dfrac{u(r)}{r} \cong r^l \\ s = -l \quad\Rightarrow\; u(r) \cong \dfrac{1}{r^l} \;\Rightarrow\; R(r) = \dfrac{u(r)}{r} \cong \dfrac{1}{r^{l+1}} \end{cases}$$

Mais avec la condition,

$$u_0(0) = 0$$

La solution sera de la forme :

$$u_0(r) \cong r^{l+1}$$

Pour les valeurs de r suffisamment grands, équation radiale devient :

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2} - \frac{2\mu|E|}{\hbar^2}u(r) \cong 0$$

Dont la solution tend vers zéro : $u(r) \to 0$

On peut donc écrire :

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2} - \kappa^2 u(r) \cong 0 \text{ avec } \kappa^2 = \frac{2\mu|E|}{\hbar^2}$$

La solution est de la forme :

$$u(r) \cong e^{-\kappa r}$$

On pose :

$$u(r) = H(r)e^{-\kappa r}$$

$$\frac{d^2}{dr^2}H(r)e^{-\kappa r} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[-|E| + \frac{ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]H(r)e^{-\kappa r} = 0$$

Mais,

$$\frac{d^2}{dr^2}H(r)e^{-\kappa r} = e^{-\kappa r}\frac{d^2H(r)}{dr^2} - 2\kappa e^{-\kappa r}\frac{dH(r)}{dr} + \kappa^2 e^{-\kappa r}H(r)$$

On substitue dans l'équation :

$$e^{-\kappa r}\frac{d^2H(r)}{dr^2} - 2\kappa e^{-\kappa r}\frac{dH(r)}{dr} + \kappa^2 e^{-\kappa r}H(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[-|E| + \frac{ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]H(r)e^{-\kappa r} = 0$$

En divisent par $e^{-\kappa r}$ on réduit :

$$\frac{d^2H(r)}{dr^2} - 2\kappa\frac{dH(r)}{dr} + \left[\kappa^2 - \underbrace{\frac{2\mu|E|}{\hbar^2}}_{\kappa^2} + \frac{2\mu ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]H(r) = 0$$

On pose le rayon de Bohr : $a_0 = \dfrac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$

$$\frac{d^2H(r)}{dr^2} - 2\kappa\frac{dH(r)}{dr} + \left[\frac{2z}{a_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]H(r) = 0$$

Si on pose $\kappa = \dfrac{z}{na_0}$, $n = 0,1,2,\ldots$ on arrive à l'équation Laguerre associée :

$$\frac{d^2H(r)}{dr^2} - \frac{2z}{na_0}\frac{dH(r)}{dr} + \left[\frac{2z}{a_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]H(r) = 0$$

Avec la solution :

$$H(r) = r^{l+1}L_{n-l-1,2l+1}\left(\frac{2zr}{na_0}\right)$$

Alors,

$$u(r) = H(r)e^{-\kappa r} = r^{l+1}L_{n-l-1,2l+1}\left(\frac{2zr}{na_0}\right)e^{-\frac{zr}{na_0}}$$

Et donc,

$$R(r) = \frac{u(r)}{r} = r^{l}L_{n-l-1,2l+1}\left(\frac{2zr}{na_0}\right)e^{-\frac{zr}{na_0}}$$

Ou bien :

$$R_{n,l}(r) = r^{l}L_{n-l-1,2l+1}\left(\frac{2zr}{na_0}\right)e^{-\frac{zr}{na_0}}$$

Donc,

$$u(r,\theta,\phi) = C_{n,l,m}R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta,\phi) = C_{n,l,m}r^{l}L_{n-l-1,2l+1}\left(\frac{2zr}{na_0}\right)e^{-\frac{zr}{na_0}}Y_{l,m}(\theta,\phi)$$

On trouve $C_{n,l,m}$:

$$\int u^*(\mathbf{r})u(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 1$$

$$\int_0^\infty \int \left[C_{n,l,m} r^l L_{n-l-1,2l+1}\left(\frac{2zr}{na_0}\right) e^{-\frac{zr}{na_0}} \right]^2 Y_{l,m}^*(\theta,\phi) Y_{l,m}(\theta,\phi) r^2 d\Omega dr = 1$$

$$\int_0^\infty \left[C_{n,l,m} r^l L_{n-l-1,2l+1}\left(\frac{2zr}{na_0}\right) e^{-\frac{zr}{na_0}} \right]^2 r^2 dr \underbrace{\int Y_{l,m}^*(\theta,\phi) Y_{l,m}(\theta,\phi) d\Omega}_{1} = 1$$

$$C_{n,l,m}^2 \int_0^\infty \left[L_{n-l-1,2l+1}\left(\frac{2zr}{na_0}\right) \right]^2 r^{2l+2} e^{-\frac{2zr}{na_0}} dr = 1$$

Changement de variable :

$$y = \frac{2zr}{na_0} \Rightarrow r = \frac{na_0}{2z} y \Rightarrow dr = \frac{na_0}{2z} dy$$

Donc,

$$C_{n,l,m}^2 \int_0^\infty \left[L_{n-l-1,2l+1}(y) \right]^2 \left(\frac{na_0}{2z} y \right)^{2l+2} e^{-y} \frac{na_0}{2z} dy = 1$$

$$C_{n,l,m}^2 \left(\frac{na_0}{2z} \right)^{2l+3} \int_0^\infty \left[L_{n-l-1,2l+1}(y) \right]^2 y^{2l+2} e^{-y} dy = 1$$

Mais,

$$\int_0^\infty \left[L_{n-l-1,2l+1}(y) \right]^2 y^{2l+2} e^{-y} dy = 2n \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}$$

Donc,

$$C_{n,l,m}^2 \left(\frac{na_0}{2z} \right)^{2l+3} 2n \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} = 1$$

Alors,

$$C_{n,l,m} = \sqrt{\left(\frac{2z}{na_0}\right)^3 \frac{1}{2n} \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}} \left(\frac{2z}{na_0}\right)^l$$

La solution est :

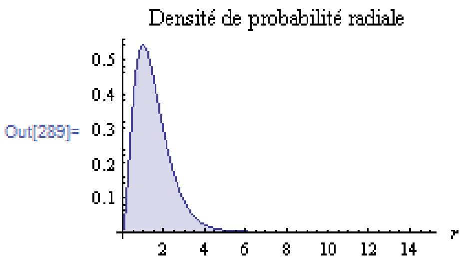
$$u(r,\theta,\phi) = \sqrt{\left(\frac{2z}{na_0}\right)^3 \frac{1}{2n} \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}} \left(\frac{2z}{na_0}\right)^l r^l L_{n-l-1,2l+1}\left(\frac{2zr}{na_0}\right) e^{-\frac{zr}{na_0}} Y_{l,m}(\theta,\phi)$$

Donc,

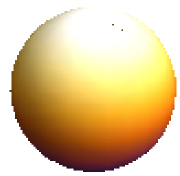
$$\boxed{u(r,\theta,\phi) = \sqrt{\left(\frac{2z}{na_0}\right)^3 \frac{1}{2n} \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}} \left(\frac{2zr}{na_0}\right)^l L_{n-l-1,2l+1}\left(\frac{2zr}{na_0}\right) e^{-\frac{zr}{na_0}} Y_{l,m}(\theta,\phi)}$$

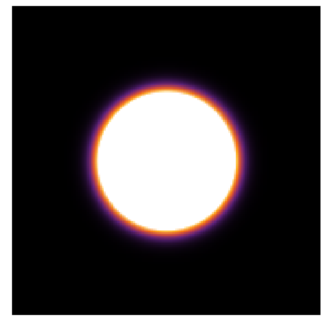
Exemple 1 :

$(n=1 \;,\; l=0) \;\equiv\; 1s$



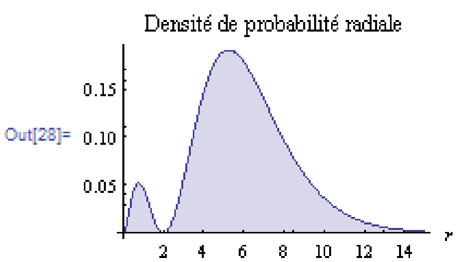
$|\psi_{1,0,0}(r_0, \theta, \phi)|$



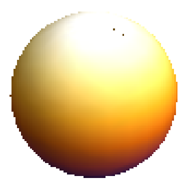


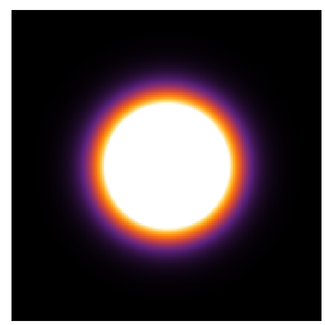
Exemple 2 :

$(n=2 \;,\; l=0) \;\equiv\; 2s$



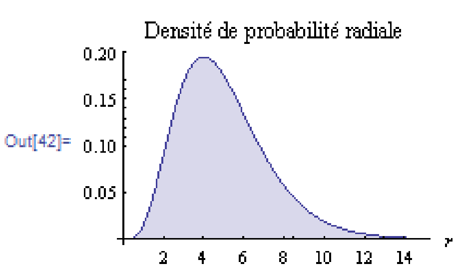
$|\psi_{2,0,0}(r_0, \theta, \phi)|$



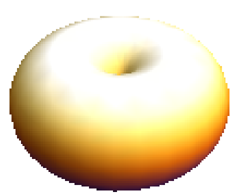


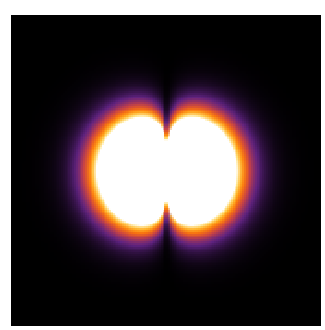
Exemple 3 :

$(n=2 \;,\; l=1 \;,\; m=-1) \;\equiv\; 2p_y$



$|\psi_{2,1,-1}(r_0, \theta, \phi)|$

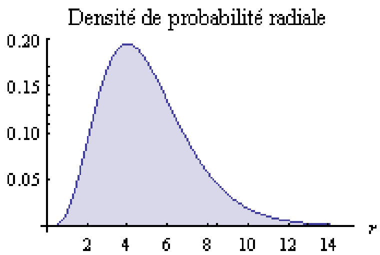




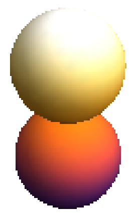
Exemple 4 :

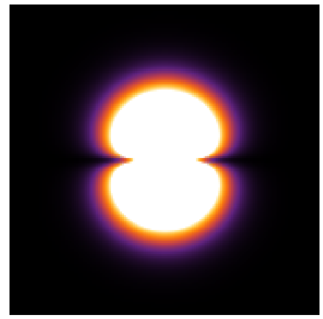
$(n=2 \;,\; l=1 \;,\; m=0) \;\equiv\; 2p_z$

Out[56]=



$|\psi_{2,1,0}(r_0, \theta, \phi)|$

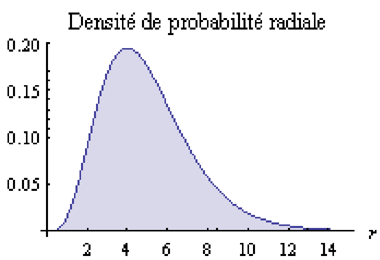




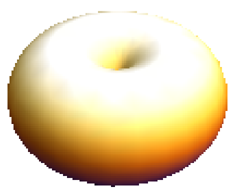
Exemple 5 :

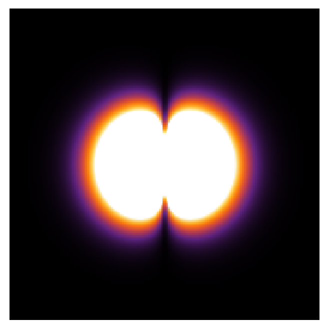
$(n=2 \;,\; l=1 \;,\; m=1) \;\equiv\; 2p_x$

Out[70]=



$|\psi_{2,1,1}(r_0, \theta, \phi)|$

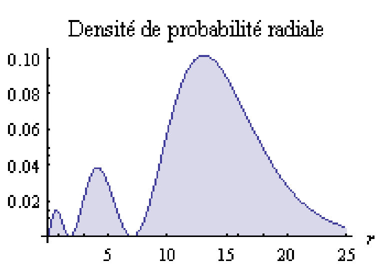




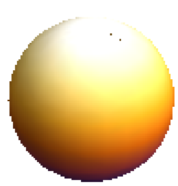
Exemple 6 :

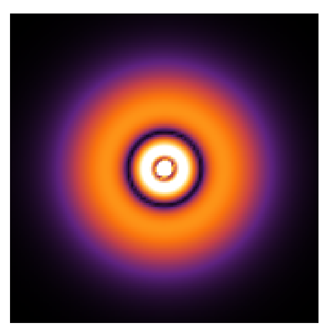
$(n=3 \;,\; l=0) \;\equiv\; 3s$

Out[112]=



$|\psi_{3,0,0}(r_0, \theta, \phi)|$





Les valeurs propres E_n :

Les énergies possibles d'électron de l'atome Hydrogène son quantifiés car :

On a posé :

$$\kappa = \frac{z}{na_0} \quad , \quad n = 1, 2, \ldots$$

Alors,

$$\left(\frac{z}{na_0}\right)^2 = \frac{2\mu|E|}{\hbar^2} \quad , \quad n = 1, 2, \ldots$$

$$E_n = -\left(\frac{z}{na_0}\right)^2 \frac{\hbar^2}{2\mu} \quad , \quad n = 1, 2, \ldots$$

Mais :

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$$

Alors,

$$E_n = -\left(\frac{z\mu e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2 n}\right)\left(\frac{z}{na_0}\right)\frac{\hbar^2}{2\mu} \quad , \quad n = 1, 2, \ldots$$

$$E_n = -\left(\frac{ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\left(\frac{z}{2a_0}\right)\left(\frac{1}{n^2}\right) \quad , \quad n = 1, 2, \ldots$$

Pour $z = 1$:

$$\boxed{E_n = -\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\left(\frac{1}{2a_0}\right)\left(\frac{1}{n^2}\right) \quad , \quad n = 1, 2, \ldots}$$

Constante de Rydberg R_y

$$E_n = -\left(\frac{m_e e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2 n}\right)^2 \frac{\hbar^2}{2m_e} = -\underbrace{\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 \left(4\pi\varepsilon_0\right)^2}}_{R_y} \frac{1}{n^2}$$

$$\boxed{E_n = -R_y \frac{1}{n^2} \ \text{avec}\ R_y = 13.6 eV}$$

Changement de niveau

L'électron peut changer de niveau d'énergie et la différence entre les niveaux est émise par un photon d'énergie :

$$\boxed{E_{\text{photon}} = h\nu_{\text{photon}} = \hbar\omega_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{photon}}} = E_2 - E_1 = -R_y \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right)}$$