

CHAPITRE 2 :

Atomes hydrogénéoïdes

Dans ce chapitre, nous commençons notre étude de la structure atomique en considérant l'atome le plus simple, à savoir l'atome d'Hydrogène composé d'un proton et d'un électron.

L'atome d'hydrogène peut être considéré comme un système non relativiste de deux particules qui interagissent au moyen d'un potentiel Coulombien.

2-1- Equation de Schrödinger pour les atomes à un électron:

Considérons un atome hydrogénéoïde composé d'un noyau de charge Ze et d'un électron de charge $(-e)$, interagissant au moyen du potentiel Coulombien:

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

Où r : distance entre électron et noyau. Et nous utiliserons le système d'unité SI

Soit \vec{P} l'impulsion total, associé au mouvement du centre de masse et \vec{p} l'impulsion relative des deux particules de masse M et m (M : masse du noyau et m : masse de l'électron).

L'énergie totale de l'atome peut être décomposée en deux parties:

i) Energie cinétique du centre de masse:

$$\frac{\mathbf{P}^2}{2(\mathbf{M} + \mathbf{m})}$$

ii) Energie interne du mouvement relatif dont l'hamiltonien étant

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} - \frac{\mathbf{Ze}^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Où μ : masse réduite des deux particules

Dans le système de centre de masse (où $P=0$) et dans la représentation de position, nous devons donc résoudre l'équation de Schrödinger:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} - \frac{\mathbf{Ze}^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(\vec{r}) = \mathbf{E}\psi(\vec{r})$$

Le potentiel $V(r)$ étant central, cette équation peut être séparée en coordonnées polaire sphérique:

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_{E,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{E,l} Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

Où, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$: harmonique sphérique, correspondant au nombre quantique orbital l et au nombre magnétique m .

Nous devons résoudre l'équation de Schrödinger radiale, en coordonnées sphériques:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

On sait que:

$$L^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) = l(l+1) \hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

D'où, on obtient :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{L^2}{r^2 \hbar^2} \right] + V(r)$$

Et $R_{E,l}(r)$ satisfait l'équation radiale de Schrödinger:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} R_{E,l}(r) = E R_{E,l}(r)$$

Afin de simplifier cette équation, introduisons la nouvelle fonction inconnue: $u_{E,l}(r) = r R_{E,l}(r)$; qui satisfait l'équation:

$$\frac{d^2 u_{E,l}(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V_{eff}(r)] u_{E,l}(r) = 0$$

Où, V_{eff} le potentiel effectif = potentiel Coulombien + barrière centrifuge, donné par:

$$V_{eff}(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

Le problème de résolution de l'équation de Schrödinger radiale, est ramener à la résolution de l'équation en $u_{E,l}(r)$ correspondant au mouvement d'une particule de masse μ dans un potentiel V_{eff} .

Comme V_{eff} tend vers 0 quand r tend vers l'infini, la solution $u_{E,l}(r)$ est donnée pour:

i) Pour $E > 0$: Spectre continu

ii) Pour $E < 0$: Les états liés

Nous nous limiterons à la suite à l'étude des états liés, c'est-à-dire $E < 0$.

La résolution de l'équation radiale va nous ramener à introduire le nombre quantique principale, d'où introduire les niveaux d'énergie

2-2- Niveaux d'énergie:

Nous obtenons les niveaux d'énergie discret:

$$E_n = - \frac{e^2 \mu Z^2}{a_0 m 2n^2}$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{1}{m\alpha}$$

Avec α est la constante de structure fine

Ayant obtenu les niveaux d'énergie d'atomes à un électron dans le cadre de la théorie non-relativiste de Schrödinger, nous pouvons examiner les raies spectrales correspondant à des transitions entre niveaux.

Nous prouverons dans le chapitre 3, que ces transitions obéissent aux règles de sélection:

$$\Delta l = l - l' = \pm 1$$

$$\Delta m = m - m' = 0, \pm 1$$

Δn est arbitraire

Comme les énergies E_n des états liés ne dépendent que de n , la règle de Bohr:

$$\nu_{n'/n} = \frac{E_n - E_{n'}}{h}; E_n > E_{n'}$$

Peut être appliquée pour obtenir les fréquences des raies spectrales. Nous avons ainsi:

$$\nu_{n'/n} = Z^2 R(M) \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right); n > n'$$

$$R(M) = \frac{\mu}{m} R(\infty); R(\infty) = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3}$$

Où $R(\infty)$ est la constante de Rydberg correspondant à un noyau de masse infinie.

Notons que comme n peut prendre toutes les valeurs entières de 1 à $+\infty$, le spectre d'énergie correspondant au potentiel coulombien contient un nombre infini de niveaux d'énergies discrets s'étendant de:

$$\left(-\frac{Z^2 \mu}{2n^2 m} \right) \text{ à (zéro)}$$

Ceci est dû à la lente décroissance du potentiel
Coulombien aux grandes valeurs de r .

Pour chaque n : $l = 0, 1, 2, 3, \dots$

Pour chaque l : $m = -l, -l+1, \dots, l$

Suivant la notation habituelle utilisée en spectroscopie, les valeurs du nombre quantique principale, $n=1, 2, 3, \dots$ correspondent à des couches dénotées: K, L, M, N; O, P,

On utilise aussi les lettres: s, p, d, f, g, h, pour caractériser les états ayant respectivement le nombre quantique orbitale $l = 0, 1, 2, 3, \dots$

Les différents états propres sont souvent désignés par le nombre entier positif n suivi de la lettre correspondant à la valeur de l ; le nombre m est placé en indice ou simplement omis.

Ainsi, l'état fondamental est un état 1s, le premier état excité est 4 fois dégénérés et comprend un état 2s et trois états 2p ($2p_0, 2p_1, 2p_{-1}$)

2-3- Fonctions d'ondes radiales du spectre discret:

Afin d'obtenir explicitement les fonctions d'ondes radiales, nous retournons à l'équation différentielle de l'équation de Schrödinger, nous obtenons:

$$R_{nl}(r)$$

$$= \frac{1}{(2l+1)!} \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_\mu}\right)^3 \frac{(n+1)!}{2n(n-l-1)!}} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l {}_1F_1(l+1-n, 2l+2, \rho)$$

Avec:

$$\rho = \frac{2Z}{na_\mu} r ; a_\mu = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} = a_0 \frac{m}{\mu}$$

Afin d'illustrer ces expressions, nous écrivons les premières fonctions propres radiales dans le cas d'un noyau "infinitement lourd" de sorte que $a_\mu \sim a_0$ (rayon de Bohr). On alors

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{-Zr}{a_0} \right)$$

$$R_{20}(r) = 2 \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) \exp \left(\frac{-Zr}{2a_0} \right)$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) \exp \left(\frac{-Zr}{2a_0} \right)$$

$$R_{30}(r) = 2 \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2Z^2 r^2}{27a_0^2} \right) \exp \left(\frac{-Zr}{3a_0} \right)$$

.....

Remarque:

*/ Pour exprimer ces fonctions en unités atomiques, il suffit de poser $a_0=1$.

*/Pour tenir compte de l'effet de masse réduite, on remplacera a_0 par a_μ .

2-4- Fonctions d'ondes hydrogénoïdes complètes du spectre discret:

La fonction d'onde hydrogénoïde complète (normée) de l'état quantique (n/l/m) s'écrit:

$$\Psi_{n/l/m}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Où, $R_{nl}(r)$ est la fonction radiale et $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ est une harmonique sphérique.

Les premières fonctions hydrogéoides pour un noyau infiniment lourd, en u.a. , on utilisant la notation spectroscopique:

$$\Psi_{1s}(r, \theta, \varphi) = \frac{2}{\sqrt{4\pi}} Z^{3/2} \exp(-Zr)$$

$$\Psi_{2s}(r, \theta, \varphi) = \frac{2}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{Z}{2}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2}\right) \exp(-Zr/2)$$

$$\Psi_{2p_0}(r, \theta, \varphi) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{4\pi}} Zr \exp(-Zr/2) \cos \theta$$

$$\begin{aligned} \Psi_{2p_{\pm 1}}(r, \theta, \varphi) \\ = \mp \frac{Z^{3/2}}{8\sqrt{\pi}} Zr \exp(-Zr/2) \sin \theta \exp(\pm i\varphi) \end{aligned}$$

2-5- Principe d'incertitude et stabilité des atomes:

Il est intéressant d'estimer l'énergie de liaison et le rayon de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental à l'aide des relations d'incertitude de Heisenberg:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar; \quad \Delta y \Delta p_y \geq \hbar; \quad \Delta z \Delta p_z \geq \hbar$$

Afin d'effectuer cette estimation, écrivons l'expression classique de l'énergie totale de l'électron dans le champs électrostatique du proton, à savoir:

$$E = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

D'autre part, l'énergie de l'état fondamental est l'énergie la plus basse du système, et elle doit être négative car sinon l'électron ne serait pas lié.

Un raisonnement utilisant le principe d'incertitude, nous ramène à:

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

Il en résulte que l'énergie E a un minimum pour une valeur $r = r_0$ telle que : $dE/dr = 0$; à savoir:

$$r_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} = a_\mu$$

De plus, la valeur de E_0 , le minimum d'énergie, est donnée par:

$$E_0 = - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0) 2a_\mu}$$

Le point important de l'utilisation du principe d'incertitude des atomes est que nous avons obtenu de cette manière l'ordre de grandeur de E_0 et de r_0 , et que nous pouvons comprendre pourquoi les atomes sont stables.

En effet, l'état fondamentale d'un atome résulte d'un compromis dans lequel l'énergie total a la valeur la plus basse compatible avec le principe d'incertitude

2-6- Fonctions d'ondes hydrogénéoïdes dans l'espace des impulsions: (spectre discret)

La fonction d'onde dans l'espace des impulsions, est définie comme étant la transformée de Fourier de la fonction ordinaire exprimée en coordonnées de position, à savoir:

$$\phi(\vec{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{-i\vec{P}\cdot\vec{r}/\hbar} \psi(\vec{r}) d\vec{r}$$

La fonction d'onde ordinaire s'obtient à partir de la fonction d'onde dans l'espace des impulsions, par la transformée de Fourier inverse:

$$\psi(\vec{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{i\vec{P}\cdot\vec{r}/\hbar} \phi(\vec{p}) d\vec{p}$$