

## Chapitre III.3

### ETUDE DE L'ATOME D'HYDROGENE ET DES HYDROGENOUIDES

1. Historique
2. Théorie de Bohr
  - Spectre de l'hydrogène
  - Rayonnement dans la théorie de Bohr
  - Entrainement du noyau
- 3. Etude quantique**
4. Moment orbital de l'électron et effet Zeeman
5. Spin de l'électron

### 3. Etude quantique

Le modèle de Bohr est une théorie établie sur le modèle planétaire de Rutherford, cherchant à comprendre la constitution de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes, cette théorie rencontra un succès immédiat car elle expliquait de manière simple les raies spectrales des éléments hydrogénés tout en effectuant un rapprochement entre les premiers modèles de l'atome et la théorie des quanta. Cependant, cette théorie ne peut expliquer bon nombre de caractéristiques spectrales, comme l'intensité ou la largeur des raies ou encore l'éclatement de ces raies lorsque l'atome est soumis à un champ magnétique. Il ne peut plus rendre compte de la position exacte des raies observées d'atome complexes, et sera finalement remplacée par la mécanique quantique en 1925.

#### Modèle quantique de l'atome d'hydrogène

Le modèle développé par Erwin Schrödinger en 1926, puis par Paul Dirac en 1928, permet d'expliquer la stabilité de l'atome. Dans ce modèle, les électrons ne sont plus des points matériels localisés et tournant autour du noyau, mais des "nuages".

#### Equation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène est constitué d'un proton de masse  $1,7 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ , de charge  $q_e = e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  et d'un électron de masse  $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ , de charge  $-q_e$ . La principale interaction entre ces deux particules est de nature électrostatique, l'énergie potentielle correspondante étant  $V(r)$  (en système SI) :

$$V(r) = -k \frac{e^2}{r} ; \quad k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta\psi + V(r)\psi = E\psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta\psi - k \frac{e^2}{r} \psi = E\psi \quad (\text{III. 3.1})$$

$\mu$ , est la masse réduite du système,  $\psi$  est la fonction d'onde associée au mouvement de l'électron correspondant à la valeur propre  $E$ .  $r$  est la distance entre le noyau et l'électron. L'origine des coordonnées est placée au centre de masse du système.

## Résolution de l'équation de Schrödinger

Afin de résoudre cette équation on utilise les coordonnées sphériques  $r, \theta$  et  $\varphi$ , en raison de la symétrie sphérique du potentiel de Coulomb. Le Laplacien devient :

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (III. 3.2)$$

En fin, l'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E + k \frac{e^2}{r} \right) = 0 \quad (III. 3.3)$$

Pour séparer les variables, on pose  $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi)$ , avec  $R(r)$  est la partie radiale et  $Y(\theta, \varphi)$  est la partie angulaire, on trouve alors :

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] + \frac{2r^2\mu}{\hbar^2} \left( E + k \frac{e^2}{r} \right) = 0$$

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2r^2\mu}{\hbar^2} \left( E + k \frac{e^2}{r} \right) = - \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right]$$

Cette égalité ne peut avoir lieu que lorsque chaque membre égale à la même constante,  $\lambda$

$$\begin{cases} \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2r^2\mu}{\hbar^2} \left( E + k \frac{e^2}{r} \right) = \lambda \\ \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] = \lambda \end{cases}$$

D'ou

$$\begin{cases} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \left[ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E + k \frac{e^2}{r} \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R(r) = 0 & (III. 3.4, a) \\ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \lambda Y(\theta, \varphi) = 0 & (III. 3.4, b) \end{cases}$$

## Étude de la partie angulaire $Y(\theta, \varphi)$

On sépare  $Y(\theta, \varphi)$ , en posant  $Y(\theta, \varphi) = T(\theta)F(\varphi)$ , on trouve de l'eq. (III. 3.4, b)

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial [T(\theta)F(\varphi)]}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 [T(\theta)F(\varphi)]}{\partial \varphi^2} + \lambda T(\theta)F(\varphi) = 0$$

$$\frac{F(\varphi)}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial T(\theta)}{\partial\theta} \right) + \frac{T(\theta)}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 F(\varphi)}{\partial\varphi^2} + \lambda T(\theta) F(\varphi) = 0$$

On divise par  $T(\theta)F(\varphi)$  on trouve :

$$\frac{1}{T(\theta)\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial T(\theta)}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{F(\varphi)\sin^2\theta} \frac{\partial^2 F(\varphi)}{\partial\varphi^2} + \lambda = 0$$

On multiplie par  $\sin^2\theta$

$$\frac{\sin\theta}{T(\theta)} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial T(\theta)}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{F(\varphi)} \frac{\partial^2 F(\varphi)}{\partial\varphi^2} + \lambda \sin^2\theta = 0$$

$$\frac{\sin\theta}{T(\theta)} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial T(\theta)}{\partial\theta} \right) + \lambda \sin^2\theta = -\frac{1}{F(\varphi)} \frac{\partial^2 F(\varphi)}{\partial\varphi^2}$$

Cette égalité ne peut avoir lieu que lorsque chaque membre égale à la même constante soit  $m^2$

$$\begin{cases} -\frac{1}{F(\varphi)} \frac{\partial^2 F(\varphi)}{\partial\varphi^2} = m^2 & (III. 3.5, a) \\ \frac{\sin\theta}{T(\theta)} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial T(\theta)}{\partial\theta} \right) + \lambda \sin^2\theta = m^2 & (III. 3.5, b) \end{cases}$$

De l'éq. (III. 3.5, a)

$$-\frac{1}{F(\varphi)} \frac{\partial^2 F(\varphi)}{\partial\varphi^2} = m^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 F(\varphi)}{\partial\varphi^2} + m^2 F(\varphi) = 0$$

C'est une équation différentielle du second ordre sans second membre en  $\varphi$  dont les solutions générales sont de la forme :  $Ae^{im\varphi}$  où  $A$  est une constante. La solution de cette équation différentielle est :

$$F(\varphi) = Ae^{im\varphi}$$

On détermine la constante  $A$  en écrivant la condition de normalisation de  $F(\varphi)$ ,

$$\int_0^{2\pi} [F(\varphi)]^* \cdot F(\varphi) d\varphi = 1 \quad \Rightarrow \quad A^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 1 \quad \Rightarrow \quad A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

La forme définitive de  $F(\varphi)$  est la suivante :

$$F(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (III. 3.6)$$

$F(\varphi)$  doit être périodique c'est-à-dire

$$F(\varphi) = F(\varphi + 2\pi) \quad \Rightarrow \quad e^{im2\pi} = 1$$

Alors  $m$  doit être entier relatif ;  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

De l'ea. (III. 3.5, b)

$$\begin{aligned} \frac{\sin\theta}{T(\theta)} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial T(\theta)}{\partial\theta} \right) + \lambda \sin^2\theta &= m^2 \quad \Rightarrow \\ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial T(\theta)}{\partial\theta} \right) + \left( \lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) T(\theta) &= 0 \end{aligned} \quad (III. 3.7)$$

On pose  $\cos\theta = \omega$

L'équation (III. 3.7) devient

$$\frac{d}{d\omega} \left[ (1 - \omega^2) \frac{dT(\theta)}{d\omega} \right] + \left( \lambda - \frac{m^2}{1 - \omega^2} \right) T(\theta) = 0 \quad (III. 3.8)$$

Cette équation différentielle n'a de solution que si

$$\lambda = l(l + 1)$$

Où  $l$  est un entier positif ou nul de valeur absolue supérieure ou égale à  $m$ . En d'autres termes

$$-l \leq m \leq +l$$

La solution l'équation différentielle (III. 3.8) est le polynôme de Legendre.

$$T(\theta) = P_l^{|m|}(\omega) = (1 - \omega^2)^{\frac{|m|}{2}} \cdot \frac{d^{|m|}}{d\omega^{|m|}} \cdot P_l(\omega) \quad (III. 3.9)$$

Avec

$$P_l(\omega) = \frac{1}{2^l \cdot l!} \frac{d^l}{d\omega^l} (\omega^2 - 1)^l$$

De l'eq. (III. 3.6) et (III. 3.8), la solution de la partie angulaire sera :

$$Y(\theta, \varphi) = T(\theta)F(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot P_l^{|m|}(\cos\theta) \cdot e^{im\varphi}$$

Quelque valeur de  $P_l^{|m|}(\cos\theta)$  :

$l$	$m$	$P_l^{ m }(\cos\theta)$
0	0	1
1	0	$\sin\theta$
	1	$\cos\theta$
2	2	$3\sin^2\theta$
	1	$3\cos\theta\sin$
	0	$(3\cos^2\theta - 1)/2$
3	3	$15\sin^3\theta$
	2	$15\cos\theta.\sin^2\theta$
	1	$3(5\cos^2\theta - 1)\sin\theta/2$
	0	$(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)/2$

## Étude de la partie radiale

De l'éq. (III.3.4, a)

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \left[ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E + k \frac{e^2}{r} \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R(r) = 0$$

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

L'équation radiale a fait l'objet de plusieurs études aussi bien mathématiques que physiques. On cherche des solutions sous la forme d'une série entière en  $r$ . La résolution est complexe et fait intervenir des développements mathématiques lourds, on ne donne donc que les résultats.

$$R_{nl}(r) = \left[ \left( \frac{2}{na} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)!]^3} \right]^{1/2} e^{-r/na} \left( \frac{2r}{na} \right)^l L_{n+1}^{2l+1} \left( \frac{2r}{na} \right) \quad (III.3.10)$$

Avec  $a$ , le rayon de Bohr et  $L_{n+1}^{2l+1}$  est le polynôme de Laguerre défini par :

$$L_s^q(x) = \frac{d^s}{dx^s} \left( e^x \frac{d^q}{dx^q} (x^q e^{-x}) \right), \quad a = \frac{\hbar^2}{\mu k e^2}$$

$n = 1, 2, 3, 4 \dots$  et  $l \leq n - 1$ , l'énergie  $E = E_n$  de l'hydrogène est donnée par l'expression :

$$E_n = -\frac{\mu k^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}$$

Cette relation est identique à la formule de Bohr. Elle ne peut prendre que des valeurs discrètes, elle est donc quantifiée.

## Signification physique des nombres $n$ , $l$ et $m_l$

L'introduction des nombres  $n$ ,  $l$  et  $m_l$ , de valeurs discontinues, dans les solutions de l'équation de Schrödinger est une conséquence des conditions mathématiques imposées à la fonction d'onde  $\psi$ . Ce résultat de la mécanique quantique est très important et constitue un succès par rapport au modèle de Bohr dont l'idée de quantification n'a été que postulée.

- Le nombre  $n = 1, 2, 3, \dots$  qui fixe les valeurs de l'énergie  $E_n$  est appelé : nombre quantique principal. Une valeur de  $n$  caractérise un niveau d'énergie de l'atome ou ce qu'on appelle une couche électronique. Comme il n'apparaît que dans la partie radiale de la fonction propre, on peut dire qu'il est lié au volume effectif de l'espace occupé par l'électron. On désigne habituellement un niveau de  $n$  donné par une lettre comme l'indique le tableau suivant :

$n$	1	2	3	4	5	6
Niveau	K	L	M	N	O	P

- Le nombre  $l$  tel que :  $0 \leq l \leq n - 1$ , quantifie le module du moment cinétique orbital. On l'appelle nombre quantique secondaire ou azimutal. Une valeur de  $l$  caractérise une sous-couche.
- Le nombre  $m_l$  tel que :  $-l \leq m_l \leq +l$ , quantifie la projection du moment cinétique orbital sur une direction arbitraire (choisie en général colinéaire à l'axe des  $z$ ). On l'appelle nombre quantique magnétique ; il permet d'expliquer l'éclatement des raies de l'atome d'hydrogène soumis à l'action d'un champ magnétique. Ainsi, pour chaque valeur de  $l$ , on obtient  $(2l + 1)$  valeurs de  $m_l$ , donc d'états distincts.

## Fonction d'onde - Orbitale atomique

La fonction propre de l'hydrogénoïde peut s'écrire :

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$$

Il faut noter que c'est une fonction purement mathématique et n'a donc pas de signification physique. Elle est définie par les trois nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m_l$ , et on l'appelle habituellement orbitale atomique pour la distinguer du mot orbite ou trajectoire qui n'a pas de sens en mécanique quantique. Le mot orbital représente en fait l'espace occupé par l'électron. On désigne couramment une orbitale par une valeur de  $n$  et par une lettre de l'alphabet correspondant à la valeur de  $l$  selon le tableau suivant :

$l$	0	1	2	3	4	5
Notation	s	p	d	f	g	h

Les quatre premières lettres viennent des noms anglais attribués à des séries de raies de l'hydrogène : **s**harp, **p**rincipal, **d**iffuse et **f**undamental.

Par exemple : pour  $n = 1$ ,  $l = 0$ , l'orbitale atomique est représentée par  $\psi_{100}$  ou  $\psi_{1s}$  ; Pour  $n = 2$ ,  $l = 0$  et  $1$ , on a dans ce cas deux orbitales atomiques  $\psi_{2s}$  et  $\psi_{2p}$ .

Or pour  $l = 1$ , le nombre quantique  $m_l = -1, 0$  et  $1$ , il y a donc trois orbitales atomiques du type p :  $\psi_{21-1}$ ,  $\psi_{210}$  et  $\psi_{211}$ .

Ainsi, à une valeur de  $l$  correspond  $(2l + 1)$  orbitales d'énergie donnée (niveau dégénéré).

Dans le tableau suivant les expressions de quelques fonctions d'état.

$n = 1$	$\Psi(1s) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
$n = 2$	$\Psi(2s) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$ $\Psi(2p_x) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} (x) e^{-Zr/2a_0}$ $\Psi(2p_y) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} (y) e^{-Zr/2a_0}$ $\Psi(2p_z) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} (z) e^{-Zr/2a_0}$
$n = 3$	$\Psi(3s) = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 27 - \frac{18Zr}{a_0} + \frac{2Z^2r^2}{a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$ $\Psi(3p_x) = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} \left( 6 - \frac{Zr}{a_0} \right) (x) e^{-Zr/3a_0}$ $\Psi(3p_y) = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} \left( 6 - \frac{Zr}{a_0} \right) (y) e^{-Zr/3a_0}$ $\Psi(3p_z) = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} \left( 6 - \frac{Zr}{a_0} \right) (z) e^{-Zr/3a_0}$ $\Psi(3d_{z^2}) = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{7/2} (3z^2 - r^2) e^{-Zr/3a_0}$ $\Psi(3d_{xz}) = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{7/2} (xz) e^{-Zr/3a_0}$ $\Psi(3d_{yz}) = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{7/2} (yz) e^{-Zr/3a_0}$ $\Psi(3d_{xy}) = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{7/2} (xy) e^{-Zr/3a_0}$ $\Psi(3d_{x^2-y^2}) = \frac{\sqrt{2}}{162\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{7/2} (x^2 - y^2) e^{-Zr/3a_0}$