

# Chapitre 12

## Atome d'hydrogène

Dans ce chapitre, nous présentons la théorie quantique (non relativiste) de l'atome d'hydrogène. Parmi les problèmes de la théorie classique, nous avons mentionné la question de la stabilité des atomes ; dès le début du cours nous avons montré, en analysant le problème du puits quantique, comment la mécanique quantique résout ce problème. Cela nous avait conduit à l'idée de quantification du spectre des énergies dans les problèmes d'états liés. Dans le présent chapitre nous allons dépasser cette analyse qualitative et obtiendrons une description quantitative (spectre des énergies, fonctions d'onde). Étudier l'atome d'hydrogène correspond à étudier les états liés d'un système proton-électron (notons que l'étude du problème de diffusion serait également très intéressante). En se plaçant dans le référentiel du centre de masse (qui correspond à peu de chose près au référentiel du proton) le problème se ramène à l'étude d'une particule soumise à un champ de force centrale en  $1/r^2$ . Nous verrons que l'équation de Schrödinger peut encore être résolue exactement dans ce cas. Ces résultats jouent un rôle très important : ils permettent notamment d'introduire des idées et le vocabulaire (notations spectroscopiques) utilisés en physique atomique.

### 12.1 Atome d'hydrogène

#### 12.1.1 Séparation des variables **C'est de la mécanique classique**

L'espace de Hilbert du système est un produit tensoriel  $\mathcal{H}_{\text{proton}} \otimes \mathcal{H}_{\text{electron}}$  (nous oublions le spin qui joue peu de rôle ici). L'hamiltonien du système est donné par :

$$H_{\text{atome}} = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(r_{12}) \quad (12.1)$$

où  $\vec{p}_1, \vec{r}_1$  (resp.  $\vec{p}_2, \vec{r}_2$ ) sont les variables électroniques (resp. du proton).  $r_{12} = \|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|$  et  $V(r) = -\frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \equiv -\frac{e^2}{r}$  est le potentiel coulombien.

La première étape consiste à rendre le problème *séparable*. Pour cela on introduit les variables du centre de masse <sup>1</sup> :

$$\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \quad \text{et} \quad \vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (12.2)$$

et les variables relatives

$$\frac{\vec{p}}{\mu} = \frac{\vec{p}_1}{m_1} - \frac{\vec{p}_2}{m_2} \quad \text{et} \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad (12.3)$$

<sup>1</sup>Cette séparation est probablement plus naturelle dans le langage lagrangien :  $L = \frac{1}{2}m_1\vec{v}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\vec{v}_2^2$ . On introduit  $\vec{v} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$  et la vitesse du centre de masse  $\vec{V} = \frac{1}{m_1+m_2}(m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2)$ . On déduit facilement que  $L = \frac{1}{2}M\vec{V}^2 + \frac{1}{2}\mu\vec{v}^2$  où  $\frac{1}{\mu} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ .

où

$$\frac{1}{\mu} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (12.4)$$

est la masse réduite.

▣ **Exercice 12.1** : Vérifier que les couples de nouvelles variables satisfont des relations de commutation canoniques :  $[R_i, P_j] = [r_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$  et  $[R_i, p_j] = [r_i, P_j] = 0$ .

▣ **Exercice 12.2** : Montrer que l'hamiltonien prend la forme :

$$H_{\text{atome}} = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r) \quad (12.5)$$

c'est-à-dire que les nouvelles variables sont découplées.

### 12.1.2 Les échelles atomiques Important pour comprendre les ordres de grandeur et les approximations (traitement de « perturbations »)

Il est important d'avoir en tête les ordres de grandeur caractérisant l'atome d'hydrogène. Écrivons le potentiel coulombien comme  $V(r) = -\frac{e^2}{r}$ . Avant même de résoudre l'équation de Schrödinger, on peut chercher quelles seront les échelles caractéristiques du problème. On peut utiliser l'analyse dimensionnelle pour cela. L'objet du chapitre est de développer une théorie quantique de l'atome d'hydrogène. Le problème fait donc intervenir trois paramètres :  $\hbar$ , la masse de l'électron  $m_e$  et la constante de couplage coulombienne  $e^2$ . Nous allons “fabriquer” des échelles de longueur, énergie,... À partir de ces trois ingrédients.

**Constante de structure fine.** – La constante de couplage de l'électromagnétisme est :

$$e^2 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} = 14.399\,644\,(1)\,\text{eV}\,\text{Å} \quad (12.6)$$

Il est utile de se souvenir que :

$$\hbar c = 1973.269\,68\,(17)\,\text{eV}\,\text{Å} \quad (12.7)$$

(il est commode de retenir  $\hbar c \simeq 200\,\text{eV}\cdot\text{nm} = 200\,\text{MeV}\cdot\text{fm}$ ). Nous pouvons introduire la quantité adimensionnée :

$$\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137.035\,999\,11\,(46)} \quad (12.8)$$

Cette combinaison des constantes fondamentales joue un rôle important et porte le nom de “**constante de structure fine**” (l'origine de cette dénomination apparaîtra ultérieurement, au § 13.2 page 221). Elle caractérise l'intensité de l'interaction électromagnétique. Sa faible valeur numérique montre que l'interaction électromagnétique est dans un régime de couplage faible.

Notons que la vitesse de la lumière ne devrait pas intervenir dans une théorie non relativiste. C'est un ingrédient hors du cadre que nous nous sommes fixé. Nous l'avons fait apparaître afin de définir une constante de couplage sans dimension.

**Longueur.** – Fabriquons une longueur, que nous noterons  $a_B$ , à partir de  $\hbar$ ,  $m_e$  et  $e^2$ . Cette dernière a la dimension  $[e^2] = EL$ . Écrivons  $a_B = \hbar^a m_e^b e^{2c}$  et cherchons quels exposants réalisent une longueur. Le membre de droite a la dimension  $[\hbar^a m_e^b e^{2c}] = (ET)^a M^b (EL)^c$ , qui coïncide avec une longueur ssi  $a = 2$  et  $b = c = -1$ . Cette échelle est appelée le **rayon de Bohr**

$$a_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529\,177\,2108\,(18)\,\text{Å} \quad (12.9)$$

Nous verrons qu'elle donne l'échelle typique sur laquelle la fonction d'onde s'étale, *i.e.* la distance typique entre le proton et l'électron (dans le modèle atomique de Bohr,  $a_B$  est le rayon de l'orbite circulaire de plus basse énergie).

*Énergie.* – à partir de l'échelle de longueur on peut facilement construire une énergie :  $e^2/a_B$ . Rajoutons un facteur 1/2 par commodité pour la suite. Cette échelle d'énergie interviendra dans le spectre des énergies ; elle est appelée le Rydberg. On peut l'écrire en fonction du rayon de Bohr ou de l'énergie de masse de l'électron ( $m_e c^2 = 511 \text{ keV}$ ) :

$$R \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = \frac{e^2}{2a_B} = \frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 = 13.605\,6923 \text{ (12) eV} \quad (12.10)$$

Nous verrons que cette énergie correspond à l'énergie minimum nécessaire pour ioniser l'atome initialement dans son état fondamental. On parle d'*énergie d'ionisation*  $E_I = E_\infty - E_1 = R$  (ici nous ne faisons plus de distinction entre  $\mu$  et  $m_e$  ; notons que la définition du Rydberg fait bien intervenir  $m_e$  et non  $\mu$ ).

*Vitesse.* – Les valeurs moyennes des énergies cinétique et potentielle sont simplement reliées à l'énergie totale (mécanique) :  $E_n = -\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} \langle E_p \rangle$ . En écrivant  $\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m_e \bar{v}^2$ , nous déduisons que la vitesse quadratique moyenne de l'électron dans l'état d'énergie  $E_n$  est  $v_n = \frac{\alpha}{n} c$ . Dans l'état fondamental, l'électron a donc une vitesse typique  $v_1 \simeq c/137$ . L'électron tourne vite.

*Impulsion.* – Nous pouvons obtenir une impulsion, soit en partant d'une longueur et en utilisant l'équation de Broglie,  $\hbar/a_B$ , soit à partir de la vitesse. Dans les deux cas nous aboutissons à  $p \sim \alpha m_e c$ .

### 12.1.3 Équation de Schrödinger dans un potentiel coulombien

Revenons à la résolution de l'équation de Schrödinger. On a donc un problème séparable. Nous connaissons les états propres de l'énergie du centre de masse  $H_{\text{cm}} = \frac{\vec{P}^2}{2M}$  : il s'agit des ondes planes. Il nous reste à déterminer les états propres de l'hamiltonien relatif :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r) \quad \text{avec} \quad V(r) = -\frac{e^2}{r} \quad (12.11)$$

Par la suite nous nous intéressons à l'atome, *i.e.* à une situation où le proton et l'électron sont liés. Nous nous concentrerons donc sur l'étude des états liés de cet hamiltonien, *i.e.* au cas  $E < 0$ .

La commutation de  $H$  avec l'opérateur de moment cinétique  $\vec{\ell} = \vec{r} \times \vec{p}$  (l'invariance par rotation)  $[\vec{\ell}, H] = 0$  nous permet de chercher des états propres communs aux trois opérateurs  $H$ ,  $\vec{\ell}^2$  et  $\ell_z$  (qui forment un ECOC dans l'espace de Hilbert des coordonnées relatives). Nous cherchons donc des fonctions d'onde de la forme :

$$\psi(\vec{r}) = R(r) Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad (12.12)$$

En utilisant l'expression (8.64) du Laplacien, nous voyons que la fonction  $R(r)$  est solution de l'équation

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} \right) r R(r) = E r R(r) \quad (12.13)$$

Grâce à l'invariance par rotation, nous avons pu nous ramener à un problème effectivement unidimensionnel, pour un potentiel  $V_\ell(r) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r}$  avec une partie répulsive à  $r \rightarrow 0$  (pour  $\ell \neq 0$ ) et une partie attractive à  $r \rightarrow \infty$ . Nous suivons la démarche introduite pour résoudre l'équation de Schrödinger pour l'oscillateur harmonique.

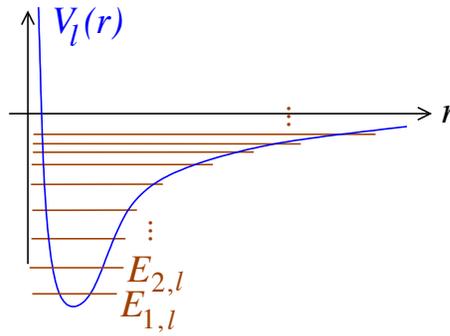


FIGURE 12.1 – Potentiel effectif  $V_\ell(r)$ . À chaque valeur de  $\ell$  correspond un spectre de valeurs propres  $E_{p,\ell}$  avec  $p \in \mathbb{N}^*$ .

• Discussion qualitative : Avant de rentrer dans le vif (des calculs) tâchons déjà de voir à quoi nous pouvons nous attendre qualitativement. Pour chaque valeur de  $\ell$ , nous nous sommes ramenés à une équation de Schrödinger unidimensionnelle pour le potentiel effectif  $V_\ell(r)$ , représenté sur la figure 12.1. Pour chaque valeur de  $\ell$ , celle-ci admet un spectre (non dégénéré) de valeurs propres que nous notons  $E_{p,\ell}$  où  $p \in \mathbb{N}^*$  est un nombre quantique repérant les différents niveaux (représentés sur la figure 12.1).

▣ **Exercice 12.3** : Trouver le minimum  $r_*$  du potentiel  $V_\ell(r)$  et développer le potentiel au voisinage de ce minimum. Utiliser une approximation harmonique pour trouver les premiers niveaux d'énergie (i.e. remplacer le potentiel par son développement limité au voisinage du minimum  $V_\ell(r) \simeq V_\ell(r_*) + \frac{1}{2}V_\ell''(r_*)(r - r_*)^2$ ). Justifier que cette approximation n'est valable que pour  $\ell \gg 1$ . Montrer que les niveaux pour les petits  $p$  sont donnés par<sup>2</sup>

$$E_{p,\ell} \simeq \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \left[ -\frac{1}{\ell^2} + \frac{2p}{\ell^3} + \dots \right] \quad \text{avec } p \in \mathbb{N}^* \quad (12.14)$$

Comparer avec le résultat exact obtenu plus bas. Jusqu'à quelles valeurs de  $p$  ce résultat est-il correct ?

Si nous revenons au problème initial dans l'espace tridimensionnel, nous avons obtenu un spectre d'états propres  $\psi_{p,\ell,m}(\vec{r}) = R_{p,\ell}(r)Y_\ell^m(\theta, \varphi)$  pour des énergies  $E_{p,\ell}$  (la dégénérescence des énergies dans le nombre quantique  $m$  vient de l'invariance par rotation).

• Étape 1 : Nous revenons à la résolution de l'équation de Schrödinger. Nous introduisons des variables adimensionnées. La longueur caractéristique est<sup>3</sup>

$$a_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \quad (12.15)$$

Nous introduisons donc  $\rho \stackrel{\text{def}}{=} r/a_0$  et  $\kappa^2 \stackrel{\text{def}}{=} -2\hbar^2 E/\mu e^4$ . Dans la nouvelle variable, nous notons la fonction d'onde :  $\chi(\rho) = r R(r)$ . Elle obéit à l'équation :

$$\left( \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right) \chi(\rho) = \kappa^2 \chi(\rho) \quad (12.16)$$

<sup>2</sup>On prendra garde à ce que l'approximation harmonique conduit naturellement à présenter le spectre sous la forme  $V_\ell(r_*) + \hbar\omega_*(\tilde{n} + \frac{1}{2})$  avec  $\tilde{n} \in \mathbb{N}$ , où  $\mu\omega_*^2 = V_\ell''(r_*)$ , alors que nous avons introduit, par commodité pour la suite,  $p \in \mathbb{N}^*$ .

<sup>3</sup>On rappelle que le rayon de Bohr la longueur fait intervenir la masse de l'électron  $a_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ . Comme la masse du proton est beaucoup plus grande que celle de l'électron,  $m_p \simeq 1800m_e$ , la masse réduite est très proche de  $m_e$ .

**C'est le  
résultat à  
la fin qui  
compte le  
plus**

- **Étape 2** : Nous étudions les comportements asymptotiques de la solution.

D'abord le comportement à l'origine. Dans ce cas c'est le terme répulsif qui domine et l'on peut écrire que

$$\left( \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right) \chi(\rho) \simeq 0 \quad \text{pour } \rho \rightarrow 0 \quad (12.17)$$

Nous déduisons que  $\chi(\rho) \propto \rho^{\ell+1}$ . La fonction radiale se comporte donc comme<sup>4</sup>  $R(r) \propto r^\ell$ .

Si l'on considère le comportement à l'infini, on peut négliger les termes potentiels. Il est clair que  $\chi(\rho) \propto e^{-\kappa\rho}$ .

- **Étape 3** : Ces deux remarques nous conduisent à poser  $\chi(\rho) = \rho^{\ell+1} y(\rho) e^{-\kappa\rho}$ . La normalisabilité impose que la fonction  $y(\rho)$  croisse à l'infini moins vite que  $e^{\kappa\rho}$ . Nous aboutissons à l'équation :

$$\rho y''(\rho) + 2(\ell+1 - \kappa\rho) y'(\rho) + 2(1 - \kappa(\ell+1)) y(\rho) = 0 \quad (12.18)$$

Cette équation porte de nom d'équation de Laguerre. Elle n'admet de solutions normalisables au sens  $\int_0^\infty d\rho \rho^{2\ell+2} y(\rho)^2 e^{-2\kappa\rho} < \infty$  que si  $\exists p \in \mathbb{N}^*$  t.q.  $\kappa(p+\ell) - 1 = 0$ . La solution est un polynôme de Laguerre (Cf. annexe A) :  $y_{p,\ell}(\rho) = L_{p-1}^{2\ell+1}(2\rho/(p+\ell))$ .

Trouver l'équation de quantification sans rien connaître aux polynômes orthogonaux : La structure de l'équation différentielle linéaire, une combinaison linéaire de polynômes (de degré 1) que multiplient des dérivées de  $y$ , suggère de chercher la solution de (12.18) sous la forme d'une série entière  $y(\rho) = \sum_{s=0}^\infty a_s \rho^s$  ; ayant extrait le comportement  $\rho^\ell$  à l'origine, la fonction doit tendre vers une constante à l'origine,  $a_0 \neq 0$  ; d'autre part nous avons extrait de  $\chi(\rho)$  le comportement exponentiel  $e^{-\kappa\rho}$  ce qui impose à  $y(\rho)$  de croître moins vite qu'une exponentielle à l'infini. En injectant la série  $y(\rho) = \sum_{s=0}^\infty a_s \rho^s$  dans l'équation différentielle (12.18), nous obtenons une relation de récurrence sur les  $a_s$  que nous résolvons aisément :  $a_s = 2 \frac{\kappa(s+\ell)-1}{s(s+2\ell+1)} a_{s-1}$ . L'analyse du comportement à  $s \rightarrow \infty$  donne  $a_s \simeq \frac{2\kappa}{s} a_{s-1} \Rightarrow a_s \sim \frac{(2\kappa)^s}{s!} \Rightarrow y(\rho) \sim e^{+2\kappa\rho}$ . Ceci nous montre que la solution n'est normalisable que si la série s'arrête :  $a_s = 0$  pour  $s \geq p$  où  $p \in \mathbb{N}^*$ . L'équation de quantification donc ici  $a_p = 0$ , i.e.  $\kappa(p+\ell) = 1$ . Le paramètre  $\kappa_{p,\ell} = 1/(p+\ell)$  est quantifié, et donc l'énergie est quantifiée puisque  $E_{p,\ell} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{(p+\ell)^2}$  pour  $p \in \mathbb{N}^*$  et  $\ell \in \mathbb{N}$ . Nous remarquons toutefois que les énergies ne dépendent pas des deux nombres quantiques  $p$  et  $\ell$  indépendamment, mais uniquement de leur somme  $n = p + \ell$ .

Si nous introduisons  $n = \ell + p$ , appelé **nombre quantique principal**, nous écrivons :

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad \text{pour } n \in \mathbb{N}^* \text{ et } \ell = 0, \dots, n-1 \quad (12.19)$$

Le spectre des énergies est représenté sur la figure 12.2.

**Dégénérescences.** – Nous avons vu que l'invariance par rotation a conduit à la dégénérescence des niveaux selon le nombre quantique  $m$ . La dégénérescence selon le nombre quantique  $\ell$  trouve quant à elle son origine dans une symétrie moins évidente, associée à la conservation du vecteur de Runge-Lenz<sup>5</sup>. Cette symétrie est propre au potentiel en  $1/r$  (et à l'oscillateur harmonique

<sup>4</sup>La solution de (12.17) conduit à deux solutions  $\chi(\rho) \propto \rho^{\ell+1}$  et  $\chi(\rho) \propto \rho^{-\ell}$ . Pour  $\ell > 0$  la deuxième solution correspond à une fonction non normalisable (il faut que  $\int_0^\infty d\rho \chi^2(\rho) < \infty$ ). Dans le cas  $\ell = 0$ , à première vue la solution  $\chi(\rho) \rightarrow \text{cte}$  pour  $\rho \rightarrow 0$  semble normalisable. Un examen plus attentif montre que cette solution n'est pas acceptable. En effet,  $\chi(\rho) \rightarrow \text{cte}$  correspond à  $R(r) \propto 1/r$ . Or l'action du Laplacien sur  $1/r$  génère un  $\delta$  de Dirac absent dans l'équation de Schrödinger  $[\Delta_{\vec{r}} \frac{1}{r} = -4\pi \delta(\vec{r})]$ .

<sup>5</sup>Le vecteur de Runge-Lenz est défini comme  $\vec{K} = \frac{1}{\mu} \vec{p} \times \vec{\ell} - e^2 \frac{\vec{r}}{r}$ . On peut montrer que  $\vec{\ell}$  et  $\vec{K}$  satisfont l'algèbre des six générateurs du groupe de symétrie  $SO(4)$  (le groupe des rotations dans  $\mathbb{R}^4$ ). Le vecteur  $\vec{K}$  mélangeant les deux moments conjugués, on parle de *symétrie dynamique*.

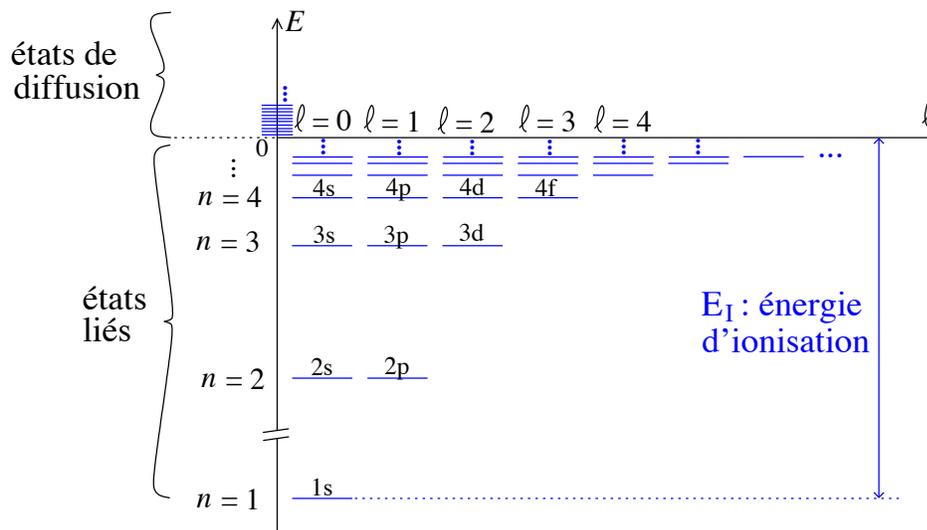


FIGURE 12.2 – Représentation du spectre des états liés de l'atome d'hydrogène. Chaque barre représente les  $2\ell + 1$  états quantiques  $\psi_{n,\ell,-\ell}, \dots, \psi_{n,\ell,+\ell}$ . La partie  $E > 0$  correspond aux états de diffusion (spectre continu), que nous n'étudions pas ici (état ionisé de l'atome). Je renvoie à l'ouvrage [28].

en dimension 3, qui est un autre exemple pour lequel les énergies ne dépendent que d'un seul nombre quantique principal). Finalement, la dégénérescence du niveau  $E_n$  est donnée par

### Résultat Important

$$d_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2 \quad (12.20)$$

(en prenant en compte la dégénérescence de spin de l'électron on aboutit plutôt à  $d_n = 2n^2$ ).

Fonctions d'onde. – La partie radiale de la fonction d'onde est finalement :

$$R_{n,\ell}(r) = \frac{2^{\ell+1}}{n^{\ell+2}} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{(n+\ell)!}} r^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2r/na_0) e^{-r/na_0} \quad (12.21)$$

où la fonction est normalisée comme  $\int_0^\infty dr r^2 R_{n,\ell}^2(r) = 1$ .

☞ **Exercice 12.7 (\*)** : Vérifier que les premières fonctions radiales sont données par  $R_{1,0}(r) = 2e^{-r}$ ,  $R_{2,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1-r/2)e^{-r/2}$ ,  $R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$  (on a fait  $a_0 = 1$ ). Vérifier la normalisation des trois fonctions.

☞ **Exercice 12.8** : Justifier physiquement que l'élément de matrice de l'opérateur "module du vecteur position",  $\langle n, \ell, m | r | n, \ell, m \rangle$ , est indépendant de  $m$ .

Calculer :  $\langle 100 | r | 100 \rangle$ ,  $\langle 200 | r | 200 \rangle$ ,  $\langle 21m | r | 21m \rangle$ .

Puis  $\langle 100 | r^2 | 100 \rangle$ ,  $\langle 200 | r^2 | 200 \rangle$ ,  $\langle 21m | r^2 | 21m \rangle$ .

Indication : Ne pas se priver des formules utiles de l'annexe A.

☞ **Exercice 12.4 (\*\*)** : Montrer que  $[\vec{K}, H] = 0$ .

☞ **Exercice 12.5 (\*\*\*)** : Calculer les commutateurs  $[K_i, K_j]$  puis les commutateurs  $[\ell_i, K_j]$ .

☞ **Exercice 12.6 (\*\*\*\*)** : Dédire de l'exercice précédent que les six opérateurs  $\vec{\ell}$  et  $\vec{K}$  satisfont à l'algèbre de Lie des 6 générateurs du groupe  $SO(4)$ .

Les fonctions d'onde complètes sont indicées par trois nombres quantiques :

$$\psi_{n,\ell,m}(\vec{r}) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \tag{12.22}$$

*Notations spectroscopiques.* – Pour désigner les différents niveaux  $(n, \ell)$ , on utilise couramment les notations spectroscopiques rappelées dans le tableau 12.1.

moment $\ell$		notation	nb max d' $e^-$ : $2(2\ell + 1)$
0	→	s	2
1	→	p	6
2	→	d	10
3	→	f	14
⋮	⋮	⋮	

TABLE 12.1 –

*Fonctions d'onde de l'atome (électron ET proton).* – Si nous revenons aux états propres de l'hamiltonien complet  $H_{\text{atome}}$ , ceux-ci sont repérés à l'aide de six nombres quantiques (correspondant aux six degrés de liberté du proton et de l'électron) :

$$\Psi_{\vec{P},n,\ell,m}(\vec{R}, \vec{r}) = \frac{e^{i\vec{P}\cdot\vec{R}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} R_{n,\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \tag{12.23}$$

En principe on devrait encore préciser l'état de spin (pour l'électron et pour le proton).

**Ions hydrogénoïdes.** – Si on considère un atome de numéro atomique  $Z$ , que l'on ionise  $Z - 1$  fois, nous retrouvons le même problème que précédemment, pour un hamiltonien relatif :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r} \tag{12.24}$$

Nous déduisons que tous les résultats précédents doivent être modifiés selon  $e^2 \rightarrow Ze^2$ . Le rayon de Bohr devient :  $a_0^Z = a_0/Z$  et les énergies  $E_n^Z = -\frac{Z^2}{n^2}R$ .

▣ **Exercice 12.9 (\*\*)** : À partir de quelle valeur de  $Z$  les effets relativistes ne pourront-ils plus être négligés ?

Indication : i.e. lorsque l'énergie de l'électron devient de l'ordre de son énergie de masse  $m_e c^2$ .

Pour la culture

## 12.2 Atomes et classification de Mendeleïev

Incontournable pour la physique atomique et la chimie

Dans un atome à  $Z > 1$  électrons, la résolution de l'équation de Schrödinger nécessite des méthodes d'approximation dont la discussion dépasse le cadre de ce cours (on pourra consulter les ouvrages [28, 33]). Chaque électron est sensible non seulement au potentiel  $-Ze^2/r$  du noyau, mais aussi au potentiel des autres électrons (cf. l'hamiltonien donné dans la note de bas de page, page 128). Le problème devient extrêmement compliqué ; une première approximation, dite de *champ moyen*, consiste à supposer que chaque électron est soumis à un potentiel effectif moyen  $V_{\text{eff}}(r)$  qui prend en compte les deux contributions.

Par exemple, aux très courtes distances un électron est sensible au potentiel du noyau  $V_{\text{eff}}(r) \approx -Ze^2/r$ , mais aux grandes distances à un potentiel écranté par les  $Z - 1$  autres électrons  $V_{\text{eff}}(r) \approx -e^2/r$ . Ce potentiel, qui décrit la distribution moyenne des charges électriques dans



sur la base de l'observation de similarités entre les propriétés chimiques des atomes<sup>6,7</sup>. Lorsque l'on considère les différents atomes, les électrons remplissent les niveaux par ordre croissant d'énergie. La structure du tableau de Mendeleïev fait clairement apparaître les dégénérescences  $2(2\ell + 1)$  des niveaux  $E_{n,\ell}$  : les nombres "magiques" 2, 6, 10, 14 correspondant au remplissage complet des "couches" et à des configurations particulièrement stables (la figure 12.5 tirée de [28], qui représente l'énergie d'ionisation en fonction du numéro atomique, illustre ce point : l'énergie d'ionisation est maximale pour des couches pleines). On peut donc lire la configuration électronique sur le tableau de Mendeleïev. Par exemple, l'atome de carbone contient  $Z = 6$  électrons qui occupent les orbitales  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Il est standard d'abrégé la description de la structure électronique en utilisant le gaz rare<sup>8</sup> précédent l'élément. La structure du carbone sera notée  $[C]=[He]2s^2 2p^2$ .

*Exceptions.* – Notons toutefois que le remplissage des couches électroniques en augmentant  $Z$  peut réserver des surprises, conséquences subtiles de l'interaction entre électrons<sup>9</sup>. Suivons par exemple la première ligne des métaux de transition (le bloc central) sur le tableau 12.2. le chrome et le cuivre présentent deux anomalies par rapport à la règle simple<sup>10</sup>. On trouvera des discussions détaillées dans les ouvrages [28, 16] où d'autres effets très intéressants sont discutés (par exemple la dépendance de l'énergie d'ionisation des atomes avec  $Z$ ).

Z	nom	symbole	structure
21	scandium	Sc	$[Ar]3d^1 4s^2$
22	titane	Ti	$[Ar]3d^2 4s^2$
23	vanadium	V	$[Ar]3d^3 4s^2$
24	chrome	Cr	$[Ar]3d^5 4s^1$ *
25	manganèse	Mn	$[Ar]3d^5 4s^2$
26	fer	Fe	$[Ar]3d^6 4s^2$
27	cobalt	Co	$[Ar]3d^7 4s^2$
28	nickel	Ni	$[Ar]3d^8 4s^2$
29	cuivre	Cu	$[Ar]3d^{10} 4s^1$ *
30	zinc	Zn	$[Ar]3d^{10} 4s^2$

TABLE 12.2 – Structures électroniques des éléments de la première ligne des métaux de transition (remplissage de la couche 3d).

<sup>6</sup>On pourrait arguer que je n'ai pas rendu assez hommage à la chimie dans ces notes ; c'est bien sûr dû à mon ignorance du domaine. On peut dire que la découverte des éléments, la classification périodique, la formulation atomistique des réactions chimiques et l'existence de coefficients stoechiométriques entiers constituent des éléments qui ont fortement milité en faveur de la description atomiste de la matière et tout autant de symptômes annonciateurs de la refondation quantique. Comme je me sens totalement incompetent sur le sujet je ne m'avancerais pas plus loin dans cette direction et prie les chimistes de m'en excuser.

<sup>7</sup>On trouvera le tableau à l'adresse : <http://www.webelements.com/webelements/index.html>

<sup>8</sup>Les premiers gaz rares sont : hélium  $[He]=1s^2$ , néon  $[Ne]=[He]2s^2 2p^6$ , argon  $[Ar]=[Ne]3s^2 3p^6$ , krypton  $[Kr]=[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^6$ , etc.

<sup>9</sup>On peut tâcher d'en percevoir l'origine de la manière suivante. Pour décrire simplement les interactions entre les électrons nous avons évoqué la substitution du vrai potentiel par un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(r)$  vu par un électron, *i.e.* le remplacement du problème à  $Z+1$  corps par un problème approché à 2 corps. Le potentiel effectif détermine les niveaux d'énergie  $E_{n,\ell}$ . Cependant, il dépend de la distribution des électrons dans l'atome, *i.e.* du remplissage des états qui est lui-même dicté par la hiérarchie des  $E_{n,\ell}$ . Un tel problème qui se mord la queue est ce qu'on appelle un problème *auto-cohérent*. Lorsque des niveaux sont très proches, comme 4s et 3d, il se peut que de petits effets conduisent à l'inversion de leur hiérarchie dans le spectre, au fur et à mesure du remplissage des orbitales. De plus, au delà de cette approche de champ moyen, peuvent encore subsister d'autres effets des interactions entre électrons.

<sup>10</sup>Tout comme le cuivre, l'argent et l'or présentent un remplissage partiel des deux dernières couches,  $[Ag]=[Kr]4d^{10} 5s^1$  pour l'argent, plus favorable énergétiquement que le remplissage  $4d^9 5s^2$  auquel nous pourrions penser à la lecture du tableau de Mendeleïev.

Pour clore ces remarques notons que l'uranium ( $Z = 92$ ) est le dernier élément à l'état naturel sur terre. Les éléments suivants (zone grisée de la figure 12.4), appelés *transuraniens*, produits lors des transmutations (lors d'une réaction nucléaire) possèdent un noyau ayant une durée de vie finie. Un des plus célèbres est le plutonium ( $Z = 94$ ), qui existe sous la forme de plusieurs isotopes, dont le plus stable est  $^{244}\text{Pu}$ , avec une demie-vie de 80 millions d'années (c'est l'isotope  $^{239}\text{Pu}$  (demie-vie de 24000 ans) qui est produit dans les centrales nucléaires).

*Chimie.*— Les propriétés chimiques sont essentiellement déterminées par le remplissage de la dernière couche électronique. Par exemple les métaux alcalins de la première colonne (lithium, sodium, potassium, rubidium, césium,...) réagissent facilement avec les halogènes de l'avant dernière colonne (fluor, chlore,...) et forment des sels ioniques comme par exemple NaCl (le sel de table). Les atomes de la dernière colonne (hélium, néon, argon, krypton, xénon...) sont appelés *gaz rares* ou *gaz nobles* ; le remplissage complet de toutes les couches électroniques les rend très peu réactifs chimiquement (voire pas du tout dans les cas de l'hélium, du néon et de l'argon).

▣ **Exercice 12.10** (\*) : Comment définir la taille d'un atome ? Dépend-t-elle fortement de  $Z$  ?

Il est tout à fait remarquable que ce cours élémentaire sur l'atome d'Hydrogène nous ait permis de comprendre l'origine de quelque chose de si riche que la classification périodique (notamment l'apparition des nombres "magiques" 2, 6, 10,..., cf. figure 12.5). Rappelons que cette classification résulte de 100 ans (?) d'études des propriétés chimiques des éléments.

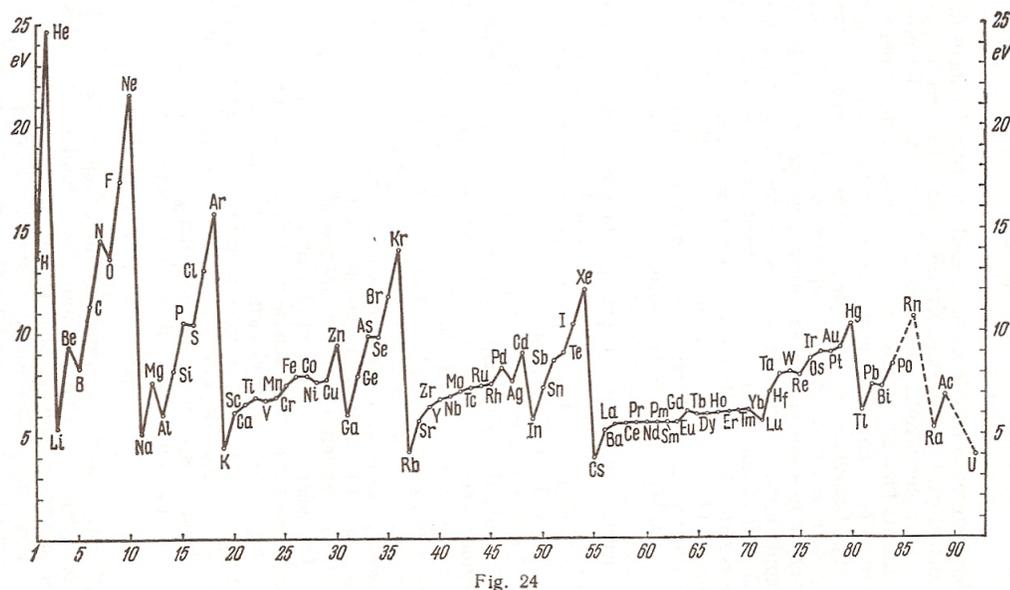


FIGURE 12.5 – Énergies d'ionisation des atomes. Les pics correspondent aux atomes dont les couches sont pleines, donc plus stables. Figure tirée de la référence [28].

**Une idée sur l'origine de la liaison chimique.**— Lorsque divers atomes s'approchent, il peut être plus favorable énergétiquement qu'ils mettent certains de leurs électrons en commun. Nous entendons par là que les électrons se délocalisent et "tournent autour" de plusieurs atomes. Les atomes forment une molécule grâce à une *liaison covalente* ou *liaison chimique*.

Par exemple, considérons l'ion moléculaire  $\text{H}_2^+$ . Très grossièrement, dans la situation où l'électron est localisé autour du proton de gauche, l'électron possède une énergie  $E \sim -R$ . En se

délocalisant sur les deux protons, on peut supposer que son énergie potentielle est peu modifiée puisqu'il explore des régions où le potentiel est du même ordre de grandeur ; cependant, en se délocalisant, il abaisse son énergie cinétique. La configuration de droite est donc plus favorable énergétiquement. Bien que très incomplète, cette discussion simplissime nous donne une idée de l'origine de la liaison chimique. Notons toutefois qu'une discussion plus satisfaisante devrait au moins prendre en compte le fait que la distance entre les protons est un paramètre du problème. Si les protons sont trop éloignés, l'état non lié sera plus favorable énergétiquement (sinon l'électron devrait se délocaliser dans une région de potentiel "élevé"  $V \simeq 0$ ). Si les protons sont trop proches, la répulsion coulombienne élève l'énergie.



FIGURE 12.6 – Gauche : état non lié. Droite : état lié (ion  $H_2^+$ ). La zone grise représente la région explorée par l'électron (l'extension de la fonction d'onde).

☺ Les idées importantes :

- Utilisation des harmoniques sphériques pour résoudre un problème à symétrie sphérique.
- Le spectre de l'atome d'hydrogène : énergies  $E_n = -\frac{E_I}{n^2}$  avec  $n \in \mathbb{N}^*$  et dégénérescences en  $\ell = 0, \dots, n-1$  (propre au potentiel en  $1/r$ ) et  $m$  (invariance par rotation) :  $d_n = n^2$  (ou  $2n^2$  avec la dégénérescence de spin).
- Avoir en tête la structure des fonctions d'onde :  $\psi_{n,\ell,m} = r^\ell \times \text{polynôme} \times e^{-r/na_0} Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ .
- Échelles typiques.