

# ATOME D'HYDROGENE

1) Hypothèses :

Pb à 2 corps  $\rightarrow$  2 pbs à 1 corps indépendants : mvt CDM + mvt «particule» de masse  $\mu$  par rapport au CDM :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_e} \quad \text{Or } m_p \sim 1836 m_e \text{ donc avec } m_p \gg m_e \rightarrow \mu = m_e$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r) = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V(r)$$

$$V(r) : \text{potentiel central } V(r) = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Mais  $\vec{r}(r, \theta, \varphi)$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi(r\theta\varphi) - \frac{e^2}{4\pi r \epsilon_0} \psi(r\theta\varphi) = E \psi(r\theta\varphi)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi(r\theta\varphi)}{\partial r} \right) \right] + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} \psi(r\theta\varphi) - \frac{e^2}{4\pi r \epsilon_0} \psi(r\theta\varphi) = E \psi(r\theta\varphi) \quad [1]$$

Notre système a 3 d° de liberté donc 3 observables qui commutent sont nécessaires pour décrire :

$$\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$$

$$[\widehat{L}^2, \widehat{L}_z]=0 \quad (\text{voir cours précédent})$$

$$L^2 \text{ est fonction de } \theta \text{ et } \varphi \text{ et } L_z \text{ de } \varphi \quad \widehat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Les 3 composantes de L commutent avec  $L^2$ . Elles commutent avec tte fonction de r  
Elles commutent donc avec  $H=f(r)+L^2$

$$\rightarrow [\widehat{H}, \widehat{L}_z]=0 = [\widehat{H}, \widehat{L}^2]$$

## 2) Fonctions propres radiales + valeurs propres

Val. P. communes à  $\widehat{H}$ ,  $\widehat{L}^2$ ,  $\widehat{L}_z$

$$|l, m\rangle \quad \langle \theta \varphi | lm \rangle = Y_l^m(\theta, \phi)$$

$$\psi(r\theta\varphi) = R_{kl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R_{nl}(r)}{\partial r} \right) Y_l^m(\theta, \phi) \right] + \left( \frac{\widehat{L}^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi r \epsilon_0} \right) Y_l^m(\theta, \phi) R(r) = E Y_l^m(\theta, \phi) R_{nl}(r)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[ \underbrace{\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R_{nl}(r)}{\partial r} \right)}_{\frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}} \right] + \left( \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi r \epsilon_0} \right) R_{nl}(r) = E R_{nl}(r) \quad [2]$$

Calcul long ...  $\rightarrow R_{nl}(r)$  et  $E_n = \frac{-13,6}{n}$

Même que celle donné par l'approx. de l'atome de Bohr ...

A noter, cette énergie  $E_n$  est  $2n^2$  fois dégénérée (pas donné par le calcul de Bohr)

$n$  donné  $\rightarrow l : 0 \dots n-1 \rightarrow (2l+1)$  val. de  $m$

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1 + 3 + 5 + \dots + 2(n-1) + 1 : \textit{progression arithmétique de raison 2}$$

$$\text{Somme} = n/2(1+2(n-1)+1) = n^2 \quad *2 \text{ (spin)}$$

$$\psi_{nlm}(r\theta\phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

Etat fondamental :

$$E_n = \frac{-13,6}{n}$$

$$n=1, l=0, m=0$$

$$\psi_{100}(r\theta\phi) = R_{10}(r)Y_0^0(\theta, \phi) = R_{10}(r)Y_0^0(\theta, \phi) = \psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}a_0^3} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Obtenu par  
normalisation

$$\text{Avec } a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}$$

### 3) Partie angulaire de la fonction d'onde

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = F_l^m(\theta)e^{im\varphi} \quad m, l \text{ entiers et } -l \leq m \leq l$$

Pour l'atome d'H

$$L_+ Y_l^l(\theta, \varphi) = 0 \quad \text{car} \quad \left\{ \begin{array}{l} \widehat{L}_+ = \widehat{L}_x + i\widehat{L}_y \\ \widehat{L}_+ |l, m\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} |l, m+1\rangle \end{array} \right.$$

$$\text{Or } L_+ = \hbar \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad \Rightarrow \quad Y_l^l(\theta, \varphi) = C (\sin \theta)^l e^{il\varphi}$$

$$\iint_{\theta, \varphi} |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1$$

$$\Rightarrow \iint_{\theta, \varphi} \sin \theta d\theta Y_0^0(\theta, \varphi)^2 d\varphi = |Y_0^0|^2 4\pi$$

$$|Y_0^0| = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_1^1 = C \sin\theta e^{i\varphi} \rightarrow Y_1^1(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (\sin\theta) e^{\pm i\varphi}$$

$$L_- Y_1^0 = Y_1^{-1} \quad \text{car} \quad L_- |l, m\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} |l, m-1\rangle$$

$$\text{Or } L_- = \hbar e^{-i\varphi} \left( -\frac{\partial}{\partial\theta} + i \cot\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} (\cos\theta)$$

$$Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$$

#### 4) Partie radiale de la fonction d'onde $R_{n1}(r)$ :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[ \left( \frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \left( e^{-\frac{r}{a_0}} \right) \right] + \left( \frac{0(0+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi r \epsilon_0} \right) e^{-\frac{r}{a_0}} = E_1 e^{-\frac{r}{a_0}} \quad [2]$$

$$\frac{\partial}{\partial r^2} \left( e^{-\frac{r}{a_0}} \right) = \left( \frac{-1}{a_0} \right) \left( \frac{-1}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{a_0}} = \frac{1}{a_0^2} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} e^{-\frac{r}{a_0}} = \frac{2}{r} \left( \frac{-1}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{a_0^2} e^{-\frac{r}{a_0}} - \frac{2}{r} \left( \frac{1}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{a_0}} \right] + \left( -\frac{e^2}{4\pi r \epsilon_0} \right) e^{-\frac{r}{a_0}} = E_1 e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$\frac{-\hbar^2}{2ma_0^2} + \frac{\hbar^2}{mra_0} + \left( -\frac{e^2}{4\pi r \epsilon_0} \right) = E_1$$

$$\frac{-\hbar^2}{2ma_0^2} + \frac{1}{r} \left( \frac{\hbar^2}{ma_0} + \left( -\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \right) \right) = E_1$$

$$\frac{\hbar^2}{ma_0} = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \quad \text{avec} \quad a_0 = \frac{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \quad E_1 = \frac{-\hbar^2}{2ma_0^2}$$

Normalisation de :  $\psi(r\theta\varphi) = Ce^{-\frac{r}{a_0}}$

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = \int_0^\infty 4\pi r^2 |\psi|^2 dr$$

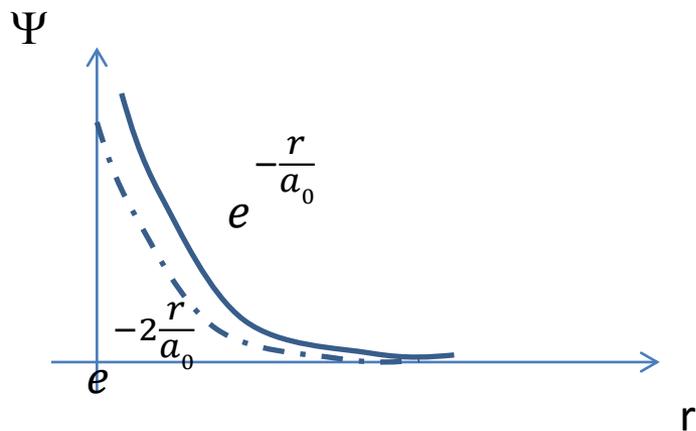
$$\text{Car : } \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin\theta d\theta d\varphi = 2\pi \int_0^\pi \sin\theta d\theta = 2\pi * 2$$

$$\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 \int Y_l^m(\theta, \phi)^2 \sin\theta d\theta d\varphi = 1$$

$$J_n(\alpha) = \int r^n e^{-\alpha r} dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

$$|C|^2 \int_0^\infty 4\pi e^{-\frac{r}{a_0}} r^2 dr = 4\pi |C|^2 \underbrace{\int_0^\infty e^{-\frac{r}{a_0}} r^2 dr}_{\frac{2!}{(2/a_0)^3}} = 1$$

$$\rightarrow |C|^2 = \frac{1}{(\pi a_0)^3}$$



$dP = |\psi|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$  : probabilité de présence dans volume  $dV$

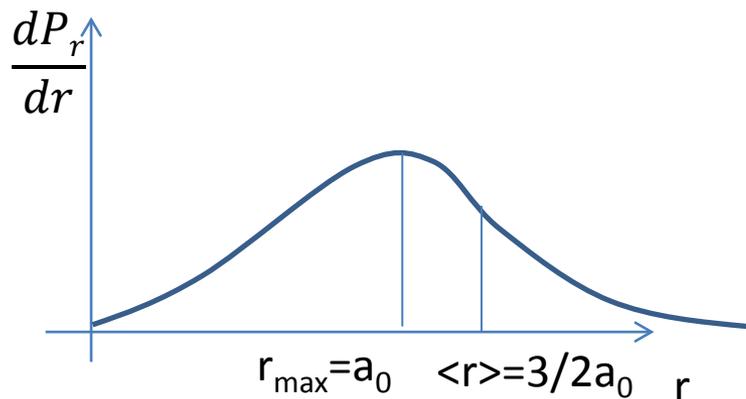
$dP_r = \iint_{00}^{\pi 2\pi} |\psi|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = 4\pi r^2 |\psi|^2 dr$  : probabilité de présence radiale de trouver la particule entre  $r$  et  $r+dr$  à  $\theta$  et  $\varphi$  fixé

$$\frac{dP_r}{dr} = 4\pi r^2 |\psi|^2$$

$$\frac{\partial}{\partial r} e^{-2\frac{r}{a_0}} r^2 = 0 ?$$

$$2re^{-2\frac{r}{a_0}} + r^2 \left(-\frac{2}{a_0}\right) e^{-2\frac{r}{a_0}} = 0$$

$$2re^{-2\frac{r}{a_0}} \left(1 - \frac{r}{a_0}\right) = 0 \rightarrow r = a_0$$



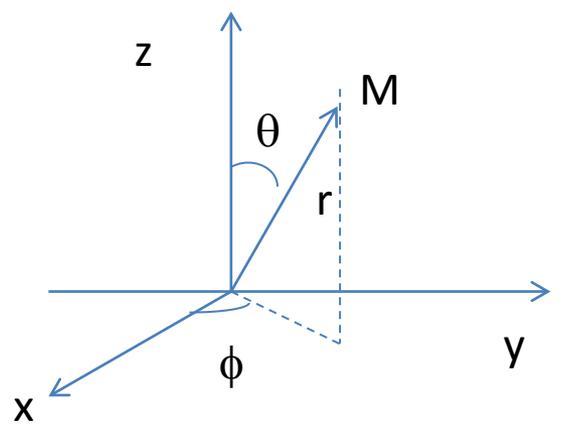
$$\langle r \rangle = \int_0^\infty r dP_r = 4\pi|C|^2 \int r^2 e^{-2\frac{r}{a_0}} r dr = 4\pi|C|^2 \int r^3 e^{-2\frac{r}{a_0}} dr = \frac{4}{a_0^3} 3! \frac{1}{\left(\frac{2}{a_0}\right)^4} = \frac{4*1*2*3*a_0^4}{2^4 a_0^3} = 3/2 a_0$$

3) Comment représenter  $\psi_{nlm}(\theta, \varphi)$  complexes ?

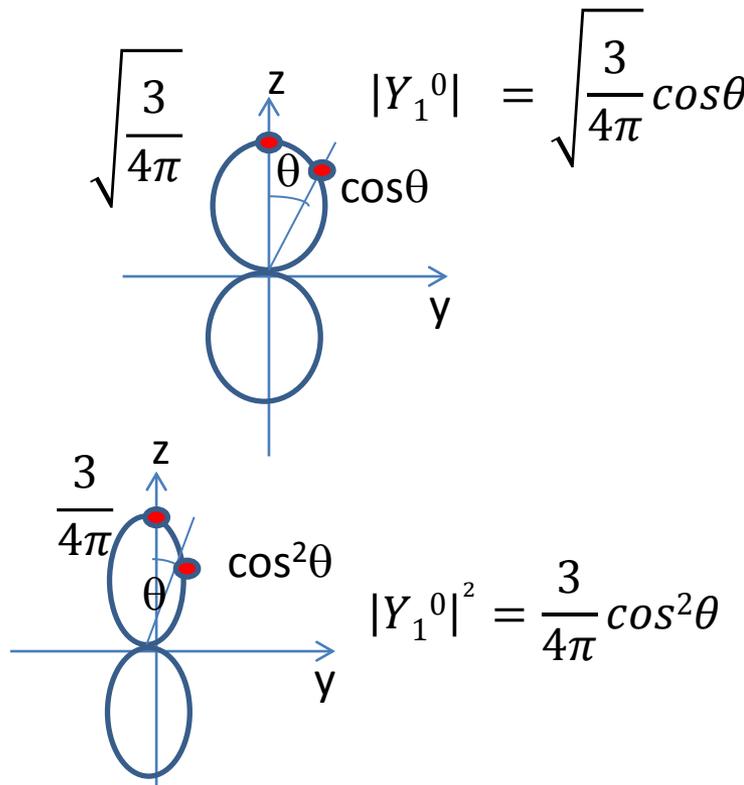
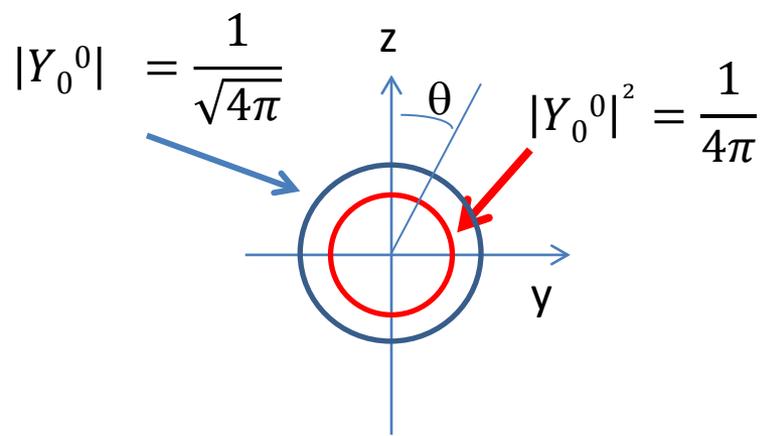
a) Représentation de  $|\psi_{nlm}(\theta, \varphi)|^2$  à r fixé

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = F_l^m(\theta)e^{im\varphi}$$

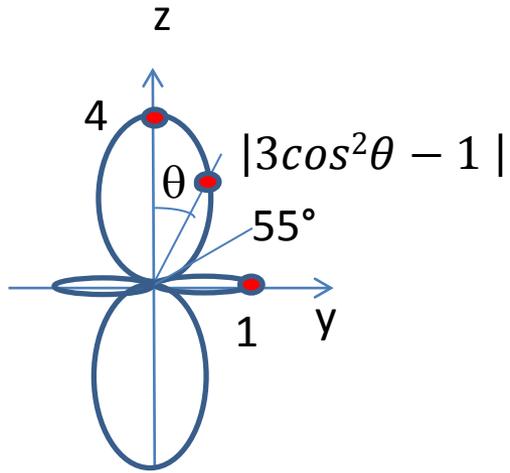
$$|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 = |F_l^m(\theta)|^2 \quad \text{Fonction de } \theta \text{ seulement.}$$



Dépendance angulaire  $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$  pour r donné indpt de  $\varphi \rightarrow$  figure de révolution autour de  $\varphi$



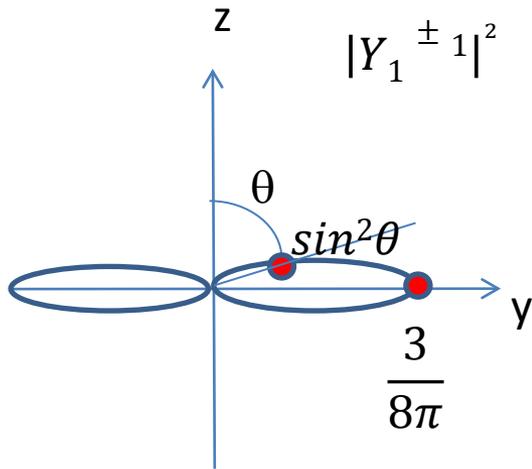
$$|Y_2^0| = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$$



En  $\theta=0$   $|3\cos^2\theta - 1| = 4$

$Y=0$  en  $\cos^2\theta = 1/3$  ie en  $\theta=55^\circ$

$$|Y_1^{\pm 1}| = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi}$$



En  $\theta=0$   $|3\cos^2\theta - 1| = 4$

$Y=0$  en  $\cos^2\theta = 1/3$  ie en  $\theta=55^\circ$

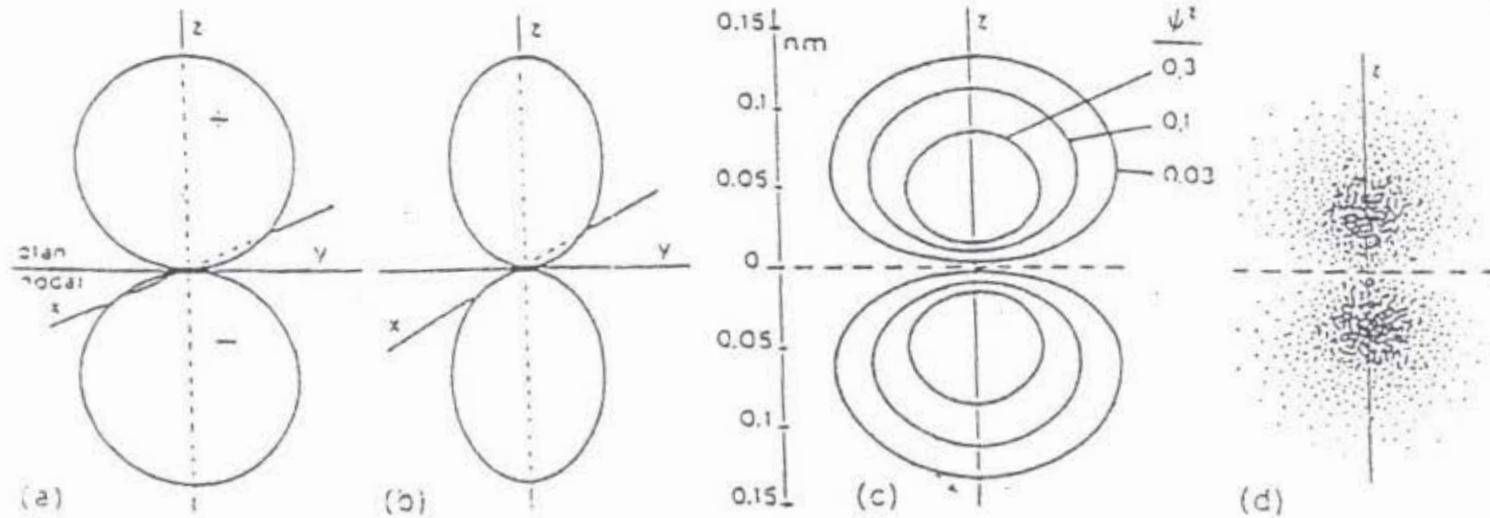


Figure 13.8 - Quatre modes de représentation de l'orbitale 2p.

(a) Variation de  $Y$  en fonction de  $\theta$ .

(b) Variation du carré de la composante angulaire, en fonction de  $\theta$ .

(c) Surfaces d'isodensité électronique (même valeur de  $\psi^2$ ).

Ces trois figures correspondent à l'intersection d'un plan passant par l'axe  $z$  (ici, le plan du papier) avec des surfaces fermées admettant cet axe  $z$  comme axe de symétrie de révolution.

(d) Représentation symbolique de la variation de la densité électronique selon les régions.

c) Dépendance complexe :

Elle vient de  $\varphi$ . En superposant  $\psi_{nlm}$  et  $\psi_{nl-m}$  on peut construire des orbitales réelles

$$\psi_{n11} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{ln}(r) \sin\theta e^{i\varphi}$$

$$\psi_{n1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{ln}(r) \sin\theta e^{-i\varphi}$$

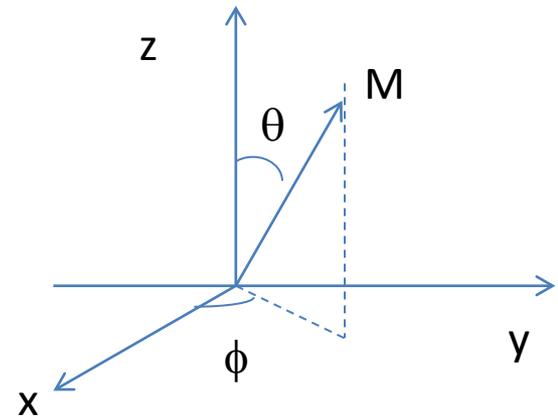
$$\psi_{n10} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{ln}(r) \cos\theta$$

$$z = r \cos\theta$$

$$x = r \sin\theta \cos\varphi$$

$$x/r = \sin\theta \cos\varphi$$

$$y = r \sin\theta \sin\varphi$$



$$\psi_{n11} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{1n}(r) \sin\theta e^{i\varphi}$$

$$z = r \cos\theta$$

$$x = r \sin\theta \cos\varphi$$

$$x/r = \sin\theta \cos\varphi$$

$$y = r \sin\theta \sin\varphi$$

$$\psi_{n1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{1n}(r) \sin\theta e^{-i\varphi}$$

$$\psi_{n10} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{1n}(r) \cos\theta$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n1-1} - \psi_{n11}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{1n}(r) \sin\theta \cos\varphi$$

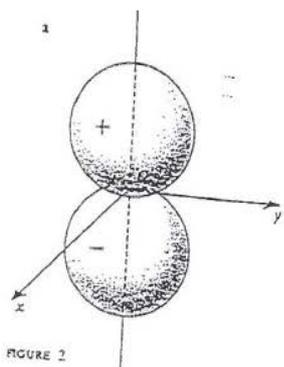
$$\rightarrow p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{1n}(r) \frac{x}{r}$$

$$\frac{i}{\sqrt{2}} (\psi_{n1-1} + \psi_{n11}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{1n}(r) \sin\theta \sin\varphi$$

$$\rightarrow p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{1n}(r) \frac{y}{r}$$

$$(\psi_{n10}) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{1n}(r) \cos\theta$$

$$\rightarrow p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{1n}(r) \frac{z}{r}$$



$p_z$

FIGURE 2

Deux représentations possibles d'une orbitale  $p_z$

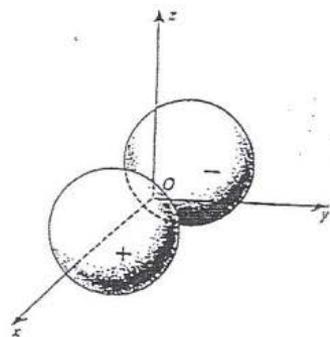


FIGURE 3

Dépendance angulaire d'une orbitale  $p_x$  (la représentation adoptée est celle de la figure 3)

$p_x$

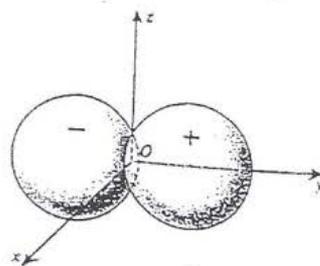


FIGURE 4

Dépendance angulaire d'une orbitale  $p_y$

$p_y$

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}a_0^3} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] e^{-\frac{r}{a_0}} + \left( -\frac{e^2}{4\pi r \epsilon_0} \right) e^{-\frac{r}{a_0}} = E_1 e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial r^2} \right] e^{-\frac{r}{a_0}} = \left( -\frac{1}{a_0} \right) \left( -\frac{1}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{a_0}} = \frac{1}{a_0^2} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$\left[ \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] e^{-\frac{r}{a_0}} = \left( \frac{2}{r} \right) \left( -\frac{1}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{a_0}} = \frac{-2}{ra_0} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{a_0^2} e^{-\frac{r}{a_0}} + \frac{-2}{ra_0} e^{-\frac{r}{a_0}} \right] + \left( -\frac{e^2}{4\pi r \epsilon_0} \right) e^{-\frac{r}{a_0}} = E_1 e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$\frac{-\hbar^2}{2ma_0^2} + \frac{\hbar^2}{mra_0} - \frac{e^2}{4\pi r \epsilon_0} = E_1$$

$$\frac{-\hbar^2}{2ma_0^2} + \frac{1}{r} \left( \frac{\hbar^2}{ma_0} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) = E_1$$

$$\frac{\hbar^2}{ma_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$$

$$E_1 = \frac{-\hbar^2}{2ma_0^2}$$