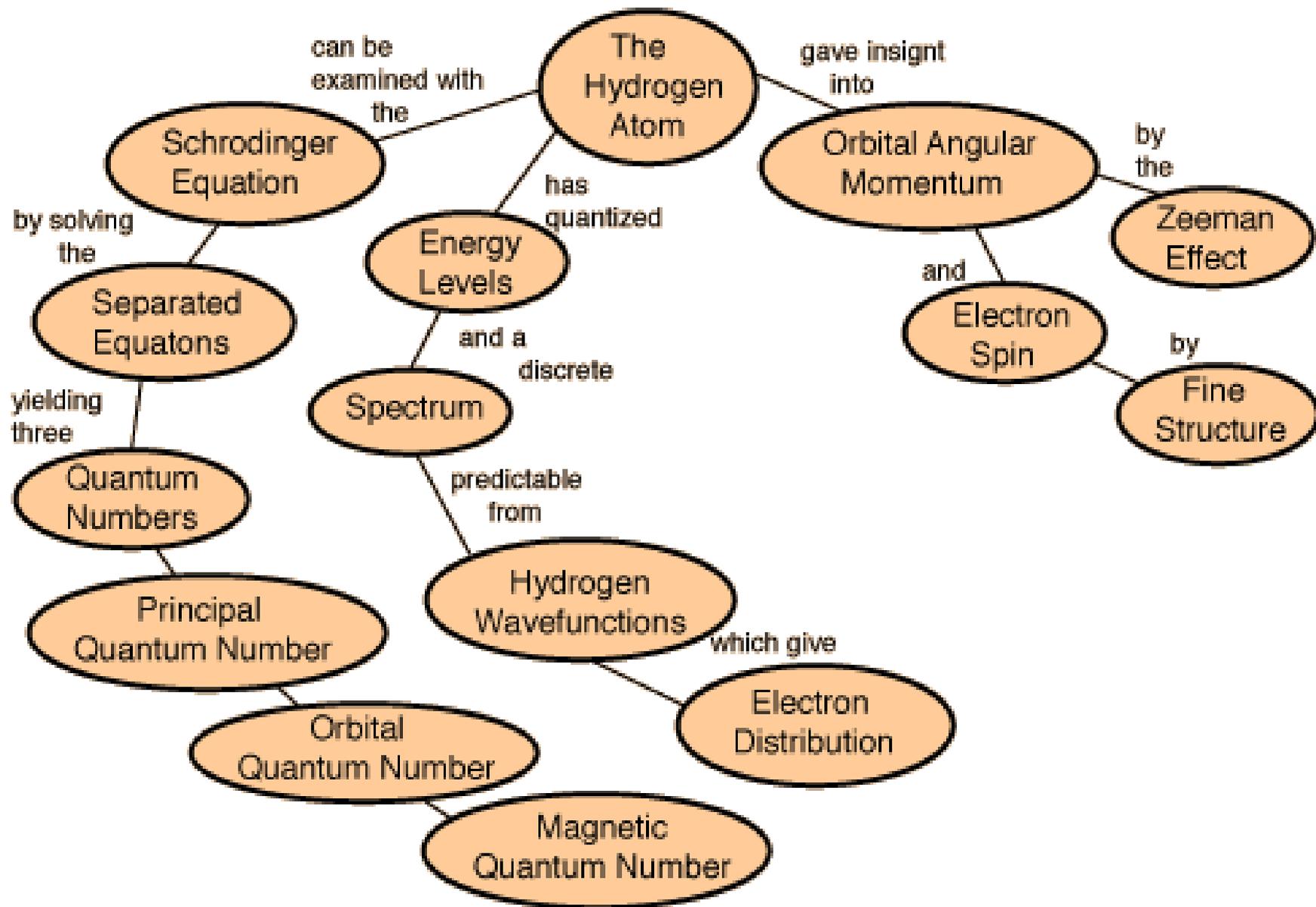


*L'atome d'hydrogène*



## PARTICULE DANS UN POTENTIEL CENTRAL

Considérons une particule dénuée de spin, de masse  $m$ , dans un potentiel central  $V(r)$ . L'énergie potentielle de cette particule ne dépend que de sa distance à l'origine.

• Pour une particule classique dans un potentiel central, la force  $\vec{F} = -\nabla V(r)$  est toujours dirigée vers l'origine et de moment  $\vec{\tau} = \vec{r} \wedge \vec{F}$ , nul. Le moment angulaire  $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$  est une constante du mouvement.

**La trajectoire de la particule est située dans un plan passant par l'origine et perpendiculaire à  $\vec{L}$ .**

Sa vitesse  $\vec{v}$  peut être décomposée en une composante  $\vec{v}_r$  suivant le rayon vecteur  $\vec{r}$  (vitesse radiale) et une composante  $\vec{v}_\perp$  perpendiculaire au rayon vecteur  $\vec{r}$  (vitesse orthoradiale). L'énergie de la particule est :

$$E = \frac{1}{2} m v_r^2 + \frac{1}{2} m v_\perp^2 + V(r)$$

Sachant que  $\vec{p} = m\vec{v}$  et  $L = mrv_\perp$ , on peut encore écrire :

$$E = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r) = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

avec :  $p^2 = p_r^2 + \frac{L^2}{r^2}$

- Pour effectuer la transposition en mécanique quantique, il nous faut écrire le Hamiltonien de la particule en remplaçant dans l'expression de l'énergie  $E$  les grandeurs physiques classiques exprimées en termes de  $\vec{r}$  et  $\vec{p}$ , par leurs opérateurs correspondant en mécanique quantique et symétriser l'expression, si nécessaire. Nous connaissons déjà, en représentation  $\{|r\rangle\}$ , les opérateurs  $p_x, p_y, p_z, p^2$  et  $L^2$ . Il nous faut maintenant trouver l'expression de l'opérateur  $p_r^2$ .

En représentation  $\{|r\rangle\}$  :

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

$$\nabla^2 = \Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left( \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}}_{\frac{L^2}{\hbar^2}} \right)$$

$$\Rightarrow H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r)$$

D'où l'expression en représentation  $\{|r\rangle\}$  de l'opérateur  $p_r^2$  :

## L'atome d'hydrogène

$$p_r^2 \equiv -\frac{\hbar^2}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r$$

Pour trouver les fonctions d'onde  $\Psi(r, \theta, \varphi)$  des états propres de  $H$ , il nous faut maintenant résoudre l'équation aux valeurs propres  $H\Psi(r) = E\Psi(r)$ . En effet, pour une particule dans un potentiel central, la dépendance angulaire de  $H$  est entièrement contenue dans le terme  $L^2$ .  $L^2$  commute avec toutes les composantes  $L_i$  de  $\vec{L}$ . Tous les autres termes de  $H$  ne dépendent que de  $r$  et non de  $\theta$  et  $\varphi$ . De plus, ils commutent avec les  $L_i$ . Nous avons donc :

$$[H, L_i] = [H, L^2] = 0$$

Le moment angulaire  $\vec{L}$  de la particule est par conséquent une constante du mouvement.

Notons  $|k, l, m\rangle$  le ket correspondant à la fonction propre  $\Psi_{klm}(r, \theta, \varphi)$ . On a :

$$H|k, l, m\rangle = E_{kl}|k, l, m\rangle, \quad L^2|k, l, m\rangle = l(l+1)\hbar^2|k, l, m\rangle$$

$$L_z|k, l, m\rangle = m\hbar|k, l, m\rangle$$

Nous connaissons donc la forme générale de  $\Psi_{klm}(r, \theta, \varphi)$  :  $\Psi_{klm}(r, \theta, \varphi) = R_{kl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$ , produit d'une fonction radiale  $R_{kl}(r)$  et de l'harmonique sphérique  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ .

*D. Marchand*

En substituant cette forme générale dans l'équation aux valeurs propres, on obtient pour  $R_{kl}(r)$  l'équation différentielle :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right\} R_{kl}(r) = E_{kl} R_{kl}(r)$$

**Note :**

*Puisque  $H$  commute avec  $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$ ,  $E$  ne peut pas dépendre de  $m$ .  $E$  est par conséquent au moins dégénérée  $(2l+1)$  fois. Des dégénérescences accidentelles peuvent s'ajouter à cette dégénérescence **essentielle**.*

Effectuons le changement de variable  $R_{kl}(r) = \frac{u_{kl}(r)}{r}$  dans l'équation précédente. L'équation en  $u_{kl}(r)$  prend une forme plus simple :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right\} u_{kl}(r) = E_{kl} u_{kl}(r)$$

Cette équation différentielle a la même forme que l'équation de Schrödinger (à une dimension) d'une particule se déplaçant dans un potentiel effectif

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \text{ avec ici } r \geq 0$$

Pour que  $\Psi_{klm}(r, \theta, \varphi)$  soit une fonction d'onde « acceptable »,  $R(r)$  doit restée finie en  $r=0$ . Par conséquent on doit avoir :

$$\lim_{r \rightarrow 0} u(r) = 0$$

## L'atome d'hydrogène

Choisissons  $V_{\text{eff}}(r) = \infty$  pour  $r < 0$ . L'équation radiale peut maintenant être traitée comme une équation unidimensionnelle ordinaire garantissant un comportement approprié à l'origine moyennant les conditions précédentes.

### Comportement asymptotique de $R_{kl}(r)$

Supposons  $R_{kl}(r)$  suffisamment régulière pour pouvoir être développée en série de puissances de  $r$  au voisinage de l'origine :

$$R_{kl}(r) = Cr^s(1 + a_1r + a_2r^2 + \dots)$$

où  $s$  est la plus basse puissance de  $r$  avec un coefficient non nul.

Par conséquent :

$$u_{kl}(r) = Cr^{s+1}(1 + a_1r + a_2r^2 + \dots)$$

La substitution de cette expression de  $u_{kl}(r)$  dans l'équation

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right\} u_{kl}(r) = E_{kl} u_{kl}(r)$$

donne :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} s(s+1)Cr^{s-1} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m} Cr^{s-1} + \{V(r) - E_{kl}\}Cr^{s+1} + (\text{des$$

termes contenant des puissances

de  $r$  supérieures à  $s-1) = 0$  si  $|V(r)| < r^2$  lorsque  $r \rightarrow 0$ .

Les coefficients des puissances successives de  $r$  doivent s'annuler indépendamment les uns des

autres puisque cette équation est valable pour tout  $r$ . En écrivant cette condition pour le coefficient de  $r^{s-1}$ , on obtient  $-s(s+1) + l(l+1) = 0$ . Equation du second degré qui admet les deux racines

$$\begin{cases} s = l \\ s = -(l+1) \end{cases} \text{ avec}$$

toujours la condition  $|V(r)| < r^2$  lorsque  $r \rightarrow 0$ .

Au voisinage de 0 ( $r \rightarrow 0$ ) la puissance la plus basse de  $r$  est prépondérante et par conséquent  $u_{kl}(r) \rightarrow Cr^{l+1}$ , solution qui tend bien vers 0 quand  $r \rightarrow 0$ . La seconde racine conduirait à  $u_{kl}(r) \rightarrow Cr^{-l}$ , solution à rejeter à cause de son comportement à l'origine.

**On retiendra que pour une particule soumise à un potentiel central, la partie radiale  $R(r) = \frac{u(r)}{r}$  d'une fonction d'onde acceptable, est proportionnelle, au voisinage de l'origine, à  $r^l$ . (Si  $|V(r)| < r^2$ )**

### Deux particules en interaction

Considérons un système isolé constitué de deux particules sans spin, de masses  $m_1$  et  $m_2$  repérées par les rayons vecteurs  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$  respectivement. L'énergie potentielle de ces deux particules ne dépend que de leur position relative  $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$ . En mécanique classique, le Lagrangien du système des deux particules s'écrit :

## L'atome d'hydrogène

$$L = T - V = \frac{1}{2}m_1r_1^2 + \frac{1}{2}m_2r_2^2 - V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \frac{1}{2}MR^2 + \frac{1}{2}\mu r^2 - V(\vec{r})$$

où  $M = m_1 + m_2$  est la masse totale du système,

$\mu = \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2}$  est la masse **réduite** du système,

$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2}$  est le rayon vecteur du centre de masse

et  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$  les coordonnées relatives des deux particules. En utilisant la relation classique (cf. Document sur « les symétries des mécaniques classique et quantique ») :

$p_i = \frac{\partial L}{\partial q_i}$ , on définit les

moments :  $\begin{cases} \vec{P} = M\vec{R} \\ \vec{p} = \mu\vec{r} \end{cases}$ . Les équations classiques du

mouvement s'obtiennent à partir de :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \text{ (équations de Lagrange)}$$

Ce sont :  $\vec{P} = \vec{0}$  et  $\vec{p} = -\nabla V(\vec{r})$ .

Si nous prenons  $\vec{P}, \vec{R}$  et  $\vec{p}, \vec{r}$  comme nouvelles variables canoniques du système, son hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} + V(\vec{r}) = H_{CM} + H_r$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique associée au mouvement du centre de masse, mouvement rectiligne uniforme ( $\vec{P} = \vec{0}$ ). Les autres termes représentent l'énergie associée au mouvement relatif. Si nous choisissons un référentiel

inertiel lié au centre de masse, le Hamiltonien se réduit à  $H = H_r = \frac{p^2}{2\mu} + V(\vec{r})$ . C'est le Hamiltonien d'une particule fictive de masse  $\mu$ , se déplaçant dans un potentiel extérieur  $V(\vec{r})$  et dont la position est donnée par le rayon vecteur  $\vec{r}$ .

**On retiendra que le mouvement relatif de deux particules, sans spin, en interaction, se réduit au mouvement d'une particule fictive unique dans un potentiel extérieur.**

**Pour assurer la transition avec la mécanique quantique**, il nous faut maintenant remplacer dans le Hamiltonien classique, les grandeurs physiques exprimées en termes de variables canoniques par les opérateurs correspondant, convenablement symétrisés si nécessaire.

$$H = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} + V(r)$$

où  $H, P, p$  et  $r$  sont maintenant des opérateurs (**attention** : la notation vectorielle habituelle est abandonnée car il s'agit maintenant d'opérateurs mais ceux-ci possèdent naturellement trois composantes - Exemple :  $P \equiv (P_x, P_y, P_z)$  etc...). En exprimant ces opérateurs en termes de  $p_1, p_2, r_1$  et  $r_2$  et en utilisant les relations de commutation classiques

$$[r_{1i}, p_{1j}] = [r_{2i}, p_{2j}] = i\hbar\delta_{ij}$$

nous pouvons montrer que :

## L'atome d'hydrogène

$$[R_i, P_j] = [r_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij}$$

et que :

$$[R_i, p_j] = [r_i, P_j] = 0 \quad \forall i, j$$

Nous avons par conséquent :

$$[H_{CM}, H_r] = 0, \quad [H_{CM}, H] = 0, \quad [H_r, H] = 0$$

Il existe donc une base propre commune à  $H, H_{CM}$  et  $H_r$ . Plaçons nous dans l'espace des états  $E$ , produit tensoriel de  $E_{CM}$  et  $E_r$ ,  $E = E_{CM} \otimes E_r$ .  $P$  et  $R$  opèrent seulement dans  $E_{CM}$  et  $p$  et  $r$  seulement dans  $E_r$ . Le mouvement du centre de masse et le mouvement relatif sont complètement indépendant l'un de l'autre.

Soit  $|\chi\rangle$  une base propre de  $H_{CM}$  et  $|\omega\rangle$  une base propre de  $H_r$ . Alors,  $\{|\Phi\rangle = |\chi\rangle \otimes |\omega\rangle\}$  est une base propre de  $H$  dans  $E$ .

$$H_{CM}|\chi\rangle = E_{CM}|\chi\rangle, \quad H_r|\omega\rangle = E_r|\omega\rangle$$

$$H|\Phi\rangle = (H_{CM} + H_r)|\Phi\rangle = H_{CM}(|\chi\rangle \otimes |\omega\rangle) + H_r(|\chi\rangle \otimes |\omega\rangle)$$

$$= (E_{CM} + E_r)(|\chi\rangle \otimes |\omega\rangle)$$

En représentation  $\{|r\rangle\}$  nous écrivons :

$$\Phi(R, r) = \chi(R)\omega(r)$$

$$H_{CM}\chi(R) = E_{CM}\chi(R), \quad H_r\omega(r) = E_r\omega(r)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\chi(R) = E_{CM}\chi(R), \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2\omega(r) + V(r)\omega(r) = E_r\omega(r)$$

De la première équation on tire :

$$\chi(R) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} e^{iP.R} \quad \text{avec } E_{CM} = \frac{P^2}{2M} \geq 0$$

La particule fictive associée au mouvement du centre de masse se comporte comme une particule libre et est représentée par une onde plane.

Intéressons nous maintenant au mouvement relatif, i.e. le comportement de deux particules en interaction dans le référentiel inertiel lié à leur centre de masse. Si leur interaction mutuelle ne dépend que de la distance qui les sépare, alors  $V(r) = V(\|r\|)$  que nous noterons simplement maintenant, sans ambiguïté,  $V(r)$  où  $r$  est la distance entre les deux particules.

La seconde équation aux valeurs propres s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2\omega(r) + V(r)\omega(r) = E_r\omega(r)$$

(attention encore une fois à la nouvelle signification de  $r$ )

d'où par intégration

$$\omega(r) = R_{kl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{u_{kl}}{r}Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] u_{kl}(r) = E_{kl}u_{kl}(r)$$

$R_{kl}(r) = \frac{u_{kl}(r)}{r}$  est la fonction radiale d'une particule de masse  $m$  se mouvant dans un potentiel central.

## L'ATOME D'HYDROGENE

L'atome d'hydrogène est constitué d'un proton de masse  $m_p = 1,710^{-27}$  kg, de charge  $q_e = 1,610^{-19}$  C et d'un électron de masse  $m_e = 9,110^{-31}$  kg, de charge  $-q_e$ . La principale interaction entre ces deux particules est de nature électrostatique, l'énergie potentielle correspondante étant (en système SI) :

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_e^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

**Si l'on fait abstraction du spin de chacune des particules et de toutes forces externes au système constitué par l'atome, l'e Hamiltonien du mouvement relatif s'écrit :**

$$H(r, p) = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = m_e \left[ \frac{1}{\left(1 + \frac{m_e}{m_p}\right)} \right] \approx m_e$$

$$\left( \frac{m_e}{m_p} \approx \frac{1}{1836} \right)$$

La masse réduite  $\mu$  du système est sensiblement la même que celle de l'électron ( $\mu \approx m_e$ ) et le centre de masse occupe à peu près la même position que le proton. C'est pourquoi, par abus de langage on

appelle souvent la particule relative « électron » et le centre de masse « proton ».

### Valeurs propres et fonctions propres de

$$H(r, p)$$

$$H(r, p)\Phi(r) = \left[ \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r} \right] \Phi(r) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \right] \Phi(r) = E\Phi(r)$$

$H$  est l'Hamiltonien d'une particule fictive se mouvant dans un potentiel central. Nous savons déjà que les fonctions propres de  $H$  sont de la forme

$$\Phi_{klm}(r) = \frac{u_{kl}(r)}{r} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

où  $u_{kl}(r)$  satisfait l'équation radiale

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} \right] u_{kl}(r) = E_{kl} u_{kl}(r)$$

avec la condition  $u_{kl}(0) = 0$ .

Définissons le potentiel effectif :  $V_{eff}(r) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r}$ ,

l'équation radiale s'écrit :

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2\mu E_{kl}}{\hbar^2} - \frac{2\mu V_{eff}(r)}{\hbar^2} \right] u_{kl}(r) = 0, \quad (\lim_{r \rightarrow \infty} V_{eff}(r) = 0)$$

$\forall E_{kl} > 0, \exists$  des solutions  $u_{kl}(r)$  avec un comportement oscillant à l'infini. Ces solutions représentent des états non liés.

## L'atome d'hydrogène

Pour  $E_{kl} < 0$ ,  $u_{kl}(r) \sim \exp\left(-\sqrt{\frac{2\mu|E_{kl}|}{\hbar^2}}r\right)$  pour  $r \rightarrow \infty$ . La

solution avec une exponentielle d'argument  $>0$  étant à rejeter puisque physiquement inacceptable.

On a vu précédemment que  $u_{kl}(r) \sim r^{l+1}$  pour  $r \rightarrow 0$ .

**Il n'est possible de raccorder correctement ces deux solutions asymptotiques que pour certaines valeurs discrètes de  $E_{kl}$ .**

Pour simplifier l'expression de l'équation radiale, introduisons la quantité sans dimension  $\rho = \frac{r}{a_0}$  où

$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = 0,52 \text{ \AA}$  (rayon de Bohr). L'équation radiale

devient :

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} + \frac{2E_{kl}a_0}{e^2} \right] u_{kl}(\rho) = 0$$

qu'il nous faut résoudre pour  $E_{kl} < 0$  de façon à déterminer les énergies des états liés de l'atome d'hydrogène.

Définissons :

$$\lambda_{kl}^2 = -\frac{2E_{kl}a_0}{e^2} = -\frac{E_{kl}}{E_I} \text{ avec } E_I = \frac{e^2}{2a_0} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = 13,6 \text{ eV}.$$

L'équation radiale prend la forme :

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda_{kl}^2 \right] u_{kl}(\rho) = 0, \quad \begin{cases} u_{kl}(\rho) \sim \rho^{l+1} \text{ pour } \rho \rightarrow 0 \\ u_{kl}(\rho) \sim e^{-\lambda_{kl}\rho} \text{ pour } \rho \rightarrow \infty \end{cases}$$

Recherchons une solution sous forme de série entière :

$$u_{kl}(\rho) = \chi_{kl}(\rho) e^{-\lambda_{kl}\rho} \text{ avec } \chi_{kl}(\rho) = \rho^{l+1} \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^q, \quad C_0 \neq 0$$

$\chi_{kl}(\rho)$  satisfait l'équation :

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - 2\lambda_{kl} \frac{d}{d\rho} + \left( \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \right] \chi_{kl}(\rho) = 0$$

$$\text{Or : } \begin{cases} \frac{d}{d\rho} \chi_{kl} = \sum_{q=0}^{\infty} (q+l+1) C_q \rho^{q+l} \\ \frac{d^2}{d\rho^2} \chi_{kl} = \sum_{q=0}^{\infty} (q+l+1)(q+l) C_q \rho^{q+l-1} \end{cases}$$

Et par conséquent :

$$\sum_{q=0}^{\infty} (q+l+1)(q+l) C_q \rho^{q+l-1} - 2\lambda_{kl} \sum_{q=0}^{\infty} (q+l+1) C_q \rho^{q+l} + \left[ \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^{q+l+1} = 0$$

Les coefficients de chaque puissance  $q$  de  $\rho$  doivent être nuls  $\forall \rho$

$$\Rightarrow (q+l+1)(q+l) C_q - 2\lambda_{kl} (q+l) C_{q-1} + 2C_{q-1} - l(l+1) C_q = 0$$

$$\text{soit : } q(q+2l+1) C_q - 2[\lambda_{kl}(q+l) - 1] C_{q-1} = 0$$

## L'atome d'hydrogène

Nous avons une **relation de récurrence** qui nous permet de calculer  $C_q$  en fonction de  $C_0$ .

On a immédiatement :

$$\frac{C_q}{C_{q-1}} = \frac{2[\lambda_{kl}(q+l)-1]}{q(q+2l+1)}$$

et lorsque  $q \rightarrow \infty$  :

$$\frac{C_q}{C_{q-1}} \rightarrow \frac{2\lambda_{kl}(q+l)}{q(q+2l)} \rightarrow \frac{2\lambda_{kl}}{q}$$

Ceci implique que lorsque  $\rho \rightarrow \infty$ ,  $\chi_{kl}(\rho)$  devient proportionnelle à  $\rho^l e^{2\lambda_{kl}\rho}$

puisque  $e^{2\lambda_{kl}\rho} = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(2\lambda_{kl})^q}{q!} \rho^q = \sum_{q=0}^{\infty} d_q \rho^q$  avec  $\frac{d_q}{d_{q-1}} = \frac{2\lambda_{kl}}{q}$

Le comportement asymptotique de  $u_{kl}(\rho)$  est dominé par  $e^{\lambda_{kl}\rho}$ , ce qui est physiquement inacceptable puisque la fonction d'onde doit restée finie à l'infini. Par conséquent la série définissant  $\chi_{kl}(\rho)$  doit comporter un nombre fini de termes (polynôme). Pour un entier  $q=k$ , nous devons nécessairement avoir  $C_k=0$  et  $C_q(q>k)=0$ .

Pour  $C_k=0$ , nous avons donc :  $2[\lambda_{kl}(k+l)-1]=0$ , soit

$\lambda_{kl} = \frac{1}{k+l}$ , et puisque  $C_0$  ne s'annule jamais, les valeurs possibles de  $k$  sont  $k=1,2,3,\dots$ . Pour un  $l$

donné, les valeurs possibles de

$$E_{kl} \text{ sont } E_{kl} = -\frac{E_I}{(k+l)^2} \quad k=1,2,3,\dots$$

$\chi_{kl}(\rho)$  est un polynôme dont le terme de degré le plus bas est en  $\rho^{l+1}$  et dont le terme de degré le plus haut est en  $\rho^{k+l}$ .

En fonction de  $C_0$ , les différents coefficients  $C_q$  sont calculés en utilisant les relations de récurrence :

$$\frac{C_q}{C_{q-1}} \rightarrow \frac{2\left(\frac{q+l}{k+l}-1\right)}{q(q+2l+1)}, \quad C_q = \frac{2(q-k)}{q(q+2l+1)(k+l)} C_{q-1}$$

$$C_q = (-1)^q \left(\frac{2}{k+l}\right)^q \frac{(k-1)!}{(k-q-1)!} \frac{(2l+1)!}{q!(q+2l+1)!} C_0$$

$$\text{d'où : } \chi_{kl}(\rho) = C_0 \rho^{l+1} \sum_{q=0}^{k-1} (-1)^q \frac{(k-1)!}{(k-q-1)!} \frac{(2l+1)!}{q!(q+2l+1)!} \left(\frac{2\rho}{k+l}\right)^q$$

**Les polynômes associés de Laguerre** sont définis par :

$$L_n^k(x) = \sum_{q=0}^n (-1)^q \frac{(n+k)!}{(n-q)!(k+q)!q!} x^q$$

Nous avons par conséquent :

$$\chi_{kl}(\rho) = L_{k-1}^{2l+1}\left(\frac{2\rho}{k+l}\right) = \sum_{q=0}^{k-1} (-1)^q \frac{(k+2l)!}{(k-q-1)!q!(q+2l+1)!} \left(\frac{2\rho}{k+l}\right)^q$$

## L'atome d'hydrogène

$\chi_{kl}(\rho)$  est proportionnel à un polynôme de degré  $k-1$  et possède par conséquent  $k-1$  nœuds radiaux.

Pour  $u_{kl}(\rho)$  nous avons :

$$u_{kl}(\rho) = C_0 e^{-\frac{\rho}{k+l}} \rho^{l+1} \sum_{q=0}^{k-1} (-1)^q \frac{(k+2l)!}{(k-q-1)! q! (q+2l+1)!} \left(\frac{2\rho}{k+l}\right)^q$$

où le coefficient  $C_0$  est déterminé par la condition de normalisation de la fonction radiale :

$$\int_0^{\infty} |R_{kl}(r)|^2 r^2 dr \Rightarrow \int_0^{\infty} |u_{kl}(r)|^2 dr = 1$$

Soit, puisque  $u_{10}(\rho) = e^{-\rho} \rho C_0$

$$a_0^3 C_0^2 \int_0^{\infty} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} d\left(\frac{r}{a_0}\right) = a_0^3 C_0^2 \frac{1}{4} = 1 \Rightarrow C_0 = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}}$$

D'où :

$$u_{10}(\rho) = e^{-\rho} \rho \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} \Rightarrow u_{10}(r) = e^{-\frac{r}{a_0}} r \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} \text{ et donc } R_{10}(r) = e^{-\frac{r}{a_0}} \frac{2}{\sqrt{a_0^3}}$$

Et en définitive :

$$\Phi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

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

D. Marchand

## Niveaux d'énergie

Pour chaque  $l$  il existe un nombre infini d'énergies possibles, correspondant aux valeurs possibles de  $k$  ( $k=1,2,3,\dots$ ), chacune étant dégénérée au moins  $(2l+1)$  fois. Il s'agit d'une dégénérescence essentielle puisque  $E_{kl}$  ne dépend pas de  $m$ . Il existe aussi des dégénérescences accidentelles. Pour l'atome d'hydrogène nous trouvons que  $E_{kl}$  n'est fonction que de  $k+l \equiv n$ .

Les énergies propres possibles sont donc :

$$E_n = -\frac{E_1}{n^2} \quad n=1,2,3,\dots \quad n \text{ est appelé nombre quantique}$$

principal.  $n$  détermine l'énergie d'un état propre. Pour  $n$  donné,  $l$  peut prendre  $n$  valeurs possibles

$l=0,1,2,\dots,(n-1)$ .  $n$  caractérise une couche atomique

qui comporte  $n$  sous-couches caractérisées par  $l$ .

Chaque sous-couche contient  $(2l+1)$  états distincts.

La dégénérescence du niveau d'énergie

$$E_n \text{ est } \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \sum_{l=0}^{n-1} l + \sum_{l=0}^{n-1} 1 = 2 \frac{n-1}{2} n + n = n^2 \text{ pour un atome}$$

d'hydrogène dont on fait abstraction du spin des particules constituantes.

## L'atome d'hydrogène

### Définitions et notations

L'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène est  $-E_1$

$$E_1 = \frac{e^2}{a_0} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = \frac{\mu}{2} \alpha^2 c^2$$

où :  $\alpha^2 = \frac{e^4}{\hbar^2 c^2}$  ,  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$ .  $\alpha$  est la constante de structure fine.

$$E_n = -\frac{E_1}{n^2} = -\frac{\mu}{2n^2} \alpha^2 c^2$$

que nous pouvons aussi écrire :

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2} = -hc \frac{1}{n^2} R_H \quad \text{où } R_H = \frac{\mu e^4}{4\pi c \hbar^3}$$

$R_H$  est la constante de Rydberg.

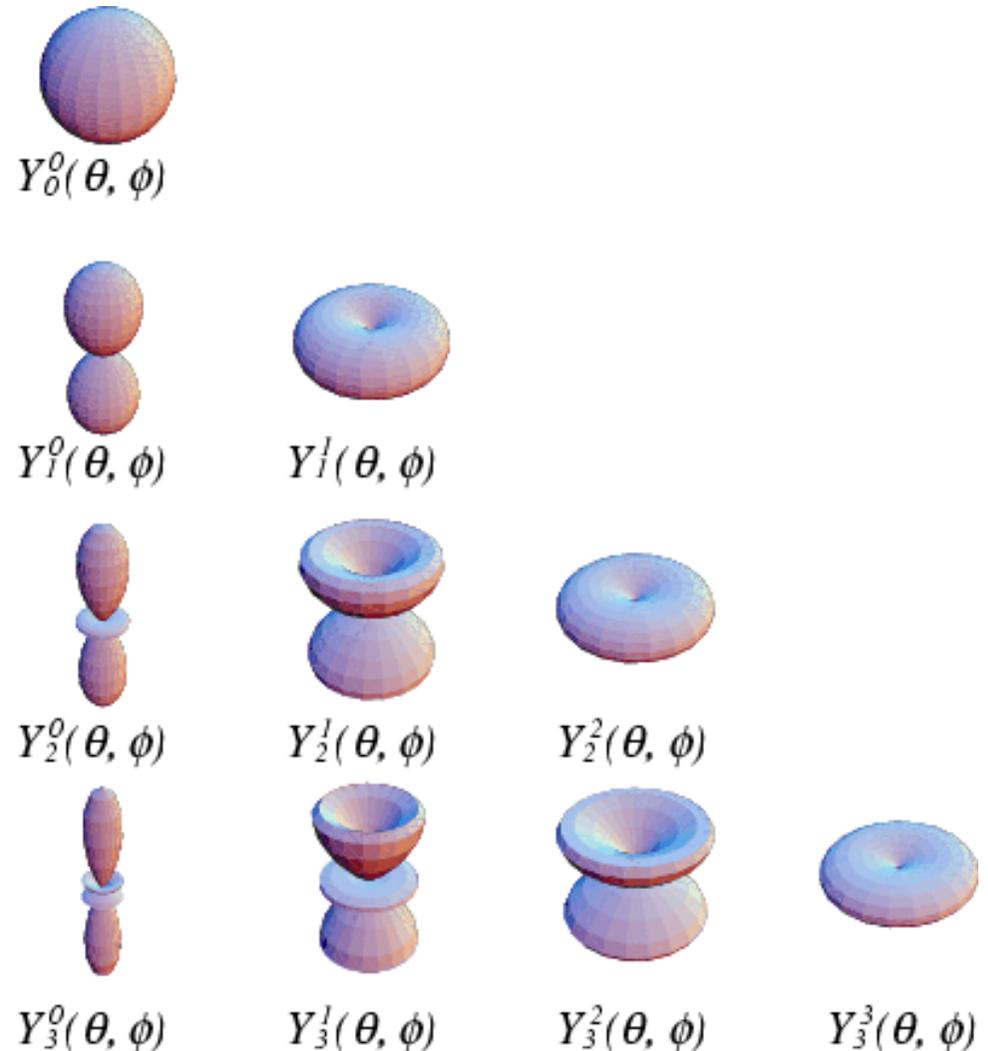
$$E_{n'} - E_n = hc R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

Les états propres de l'atome d'hydrogène sont notés  $\{|n, l, m\rangle\}$  où  $n = k + l$ .

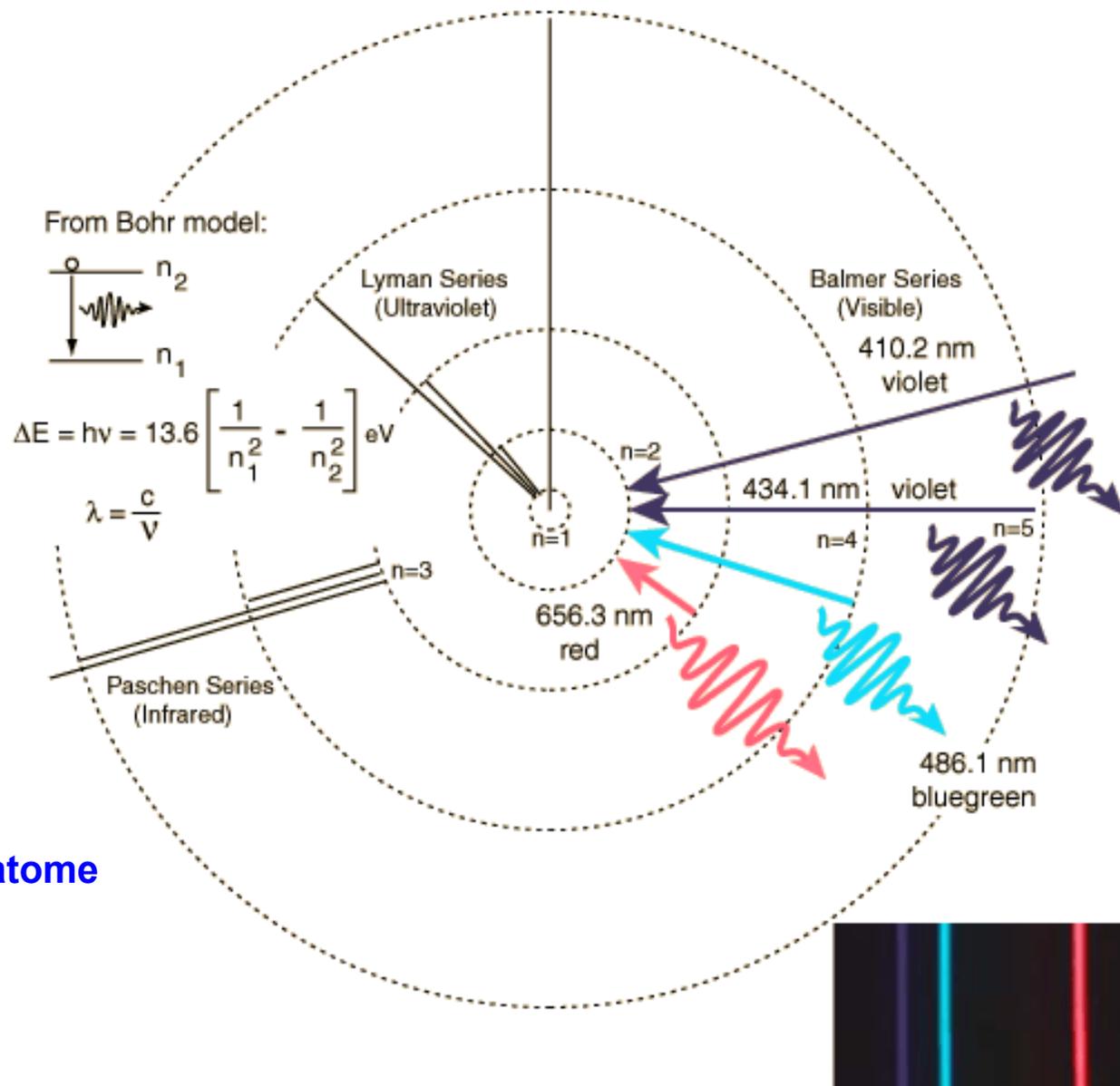
Les fonctions propres correspondantes sont écrites

de façon usuelles  $\Phi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$

où  $R_{nl}(r) = \frac{u_{kl}(r)}{r}$  avec  $k = n - l$ . Le nombre de nœuds de la fonction radiale  $R_{nl}(r)$  est  $n - l - 1$

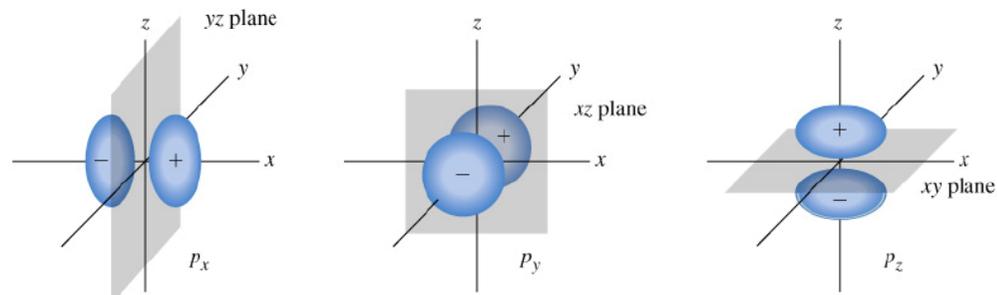
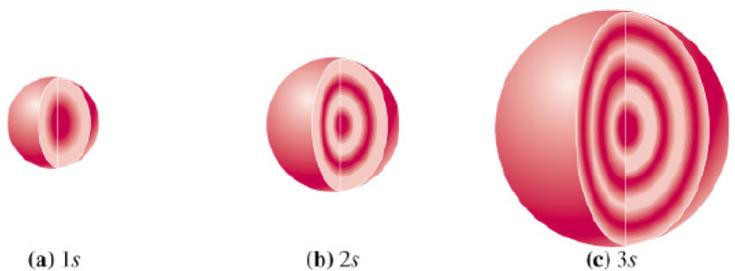
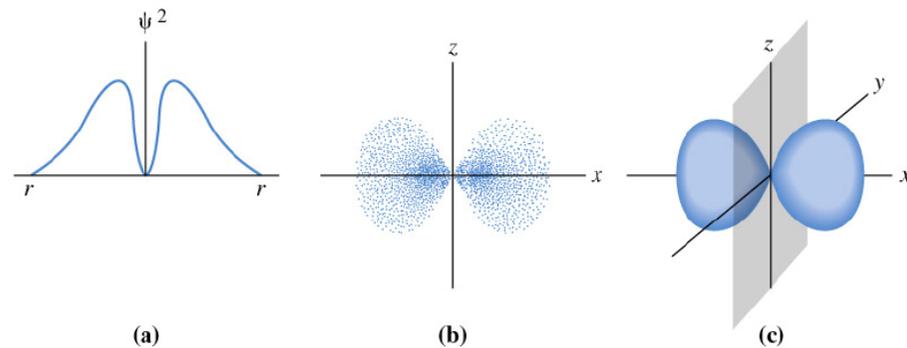
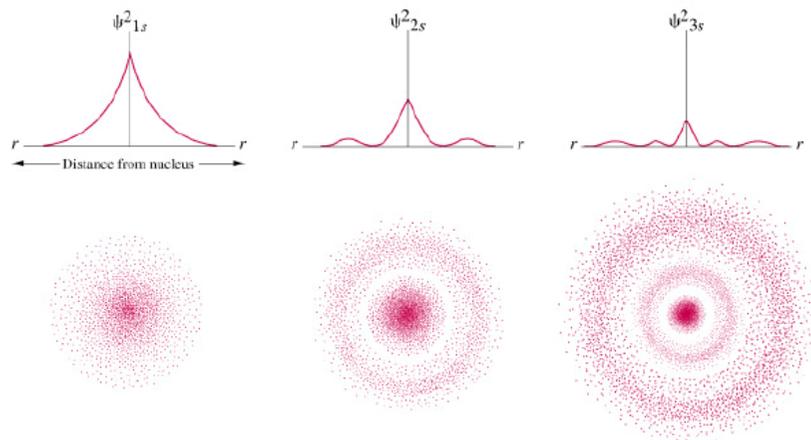


# L'atome d'hydrogène

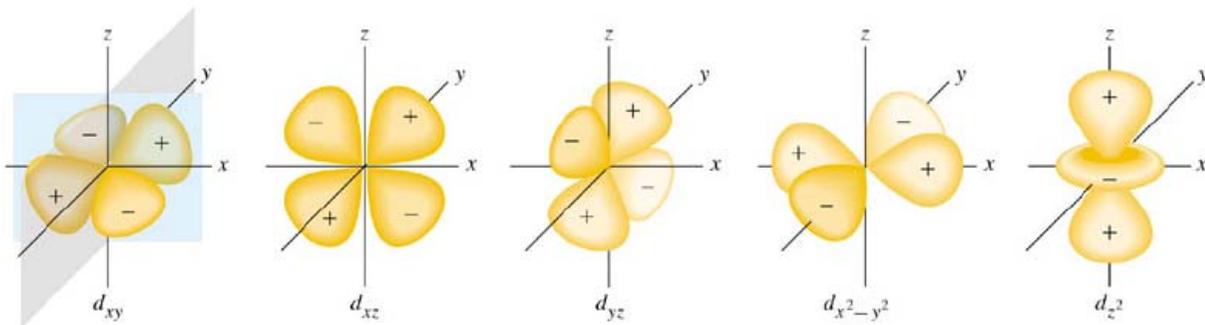


**Spectre de l'atome d'hydrogène**

# L'atome d'hydrogène

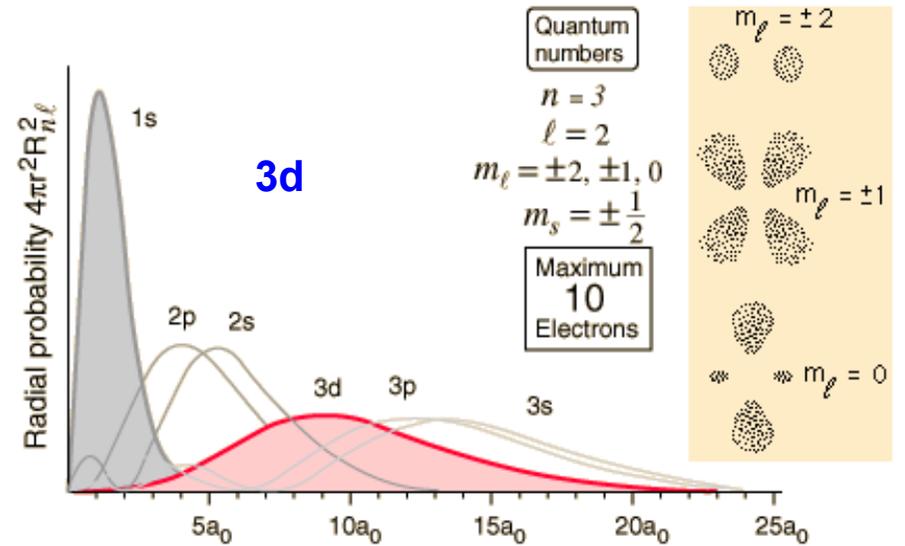
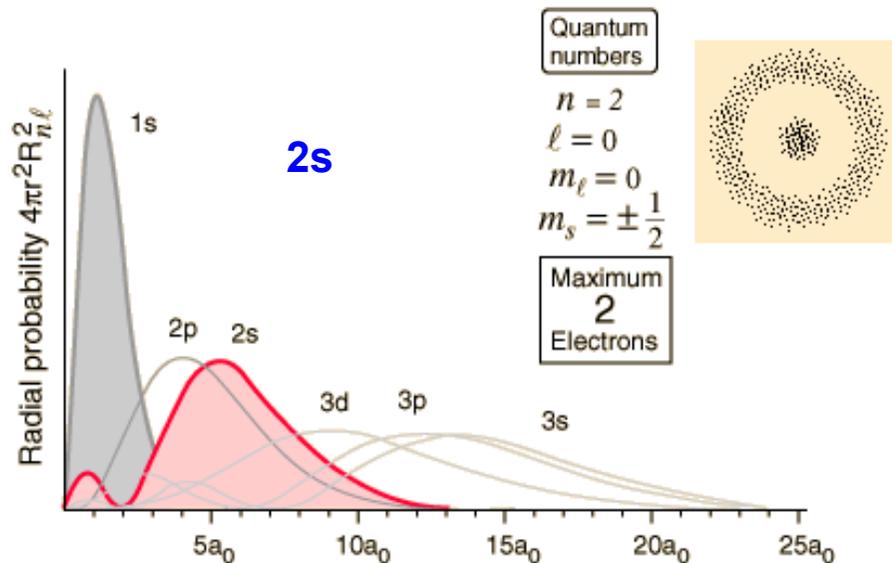
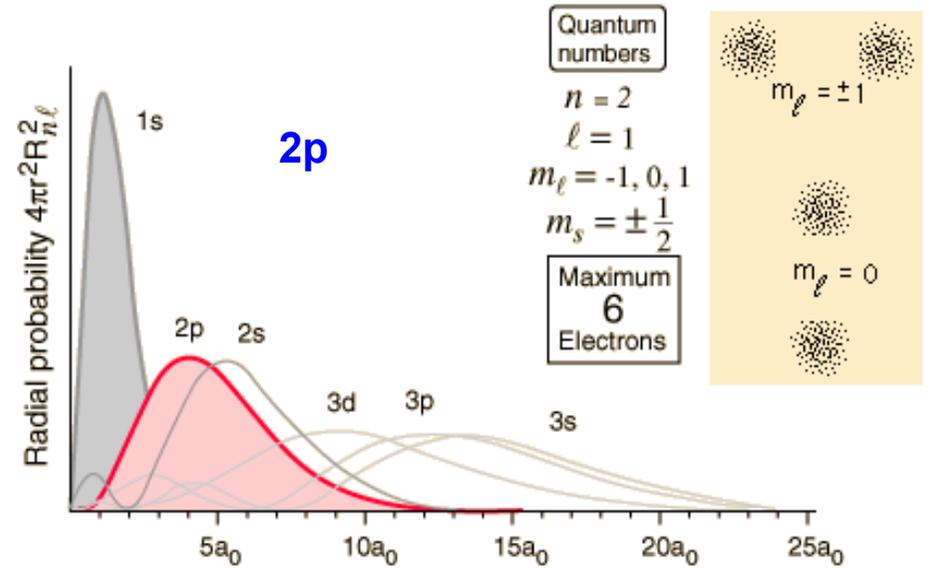
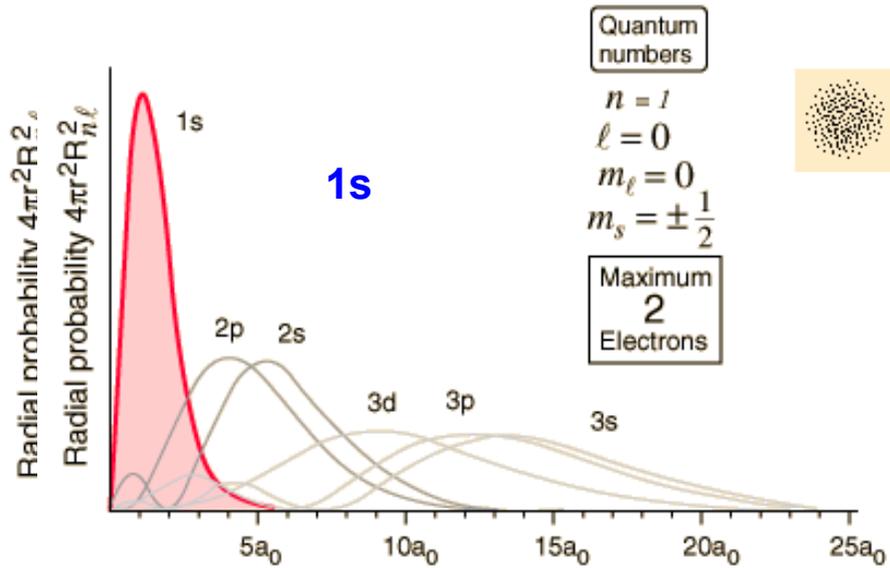


**Orbitales p**

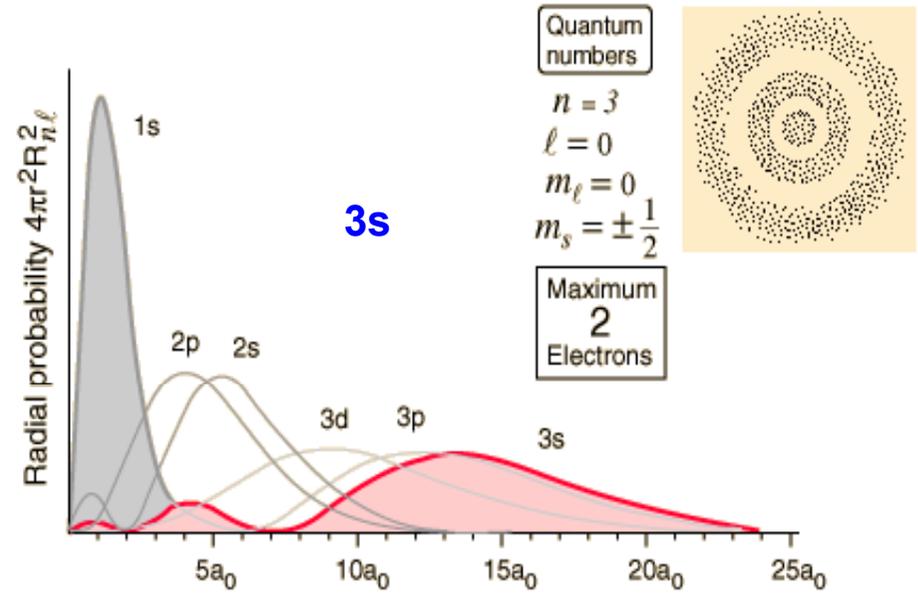
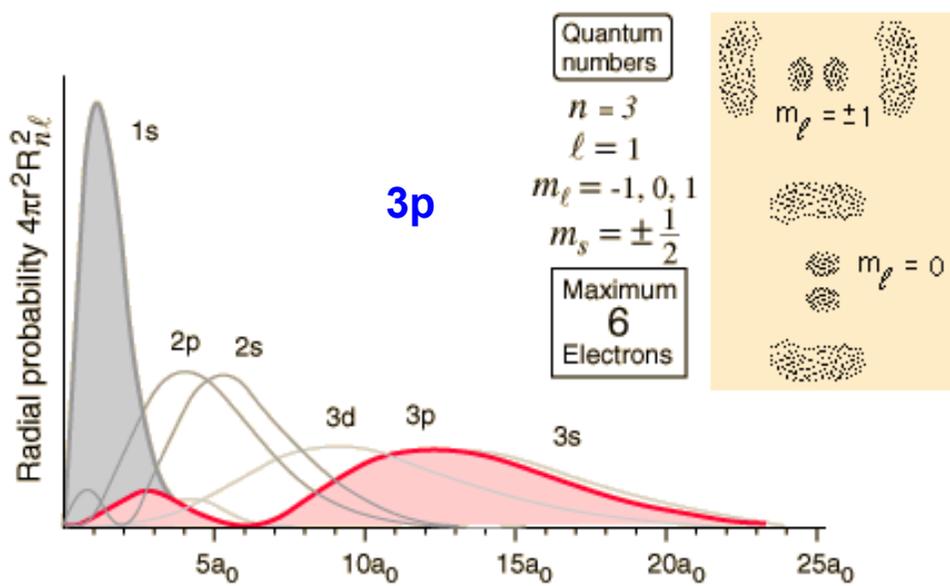


**Orbitales d**

# L'atome d'hydrogène



# L'atome d'hydrogène



$n$	$\ell$	$m_\ell$		$\Psi_{n \ell m_\ell}(r, \theta, \phi)$
1	0	0	1s	$\frac{1}{\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$
2	0	0	2s	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi} a_0^{3/2}} \left[2 - \frac{r}{a_0}\right] e^{-r/2a_0}$
2	1	0	2p	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$
2	1	$\pm 1$	2p	$\frac{1}{8\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi}$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = .0529 \text{ nm} = \text{first Bohr radius}$$