

Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

3.1 Introduction :

L'étude de l'atome d'hydrogène a une grande importance historique. Ce fut Bohr qui décrivit, dès 1910, un premier modèle semi-empirique de l'atome d'hydrogène permettant de trouver les niveaux d'énergie de l'électron dans cet atome et d'en déduire les longueurs d'onde du spectre expérimental. En 1926, Erwin Schrödinger écrivit sa fameuse équation pour l'atome d'hydrogène. Il montra que les solutions de cette équation permettaient de retrouver les valeurs des niveaux d'énergie obtenus par Bohr. L'équation de Schrödinger allait rapidement servir de fondement à la mécanique quantique en étant généralisée à tous les systèmes tel que les atomes hydrogénoïdes qui sont des atomes avec électrons mais ionisés fois, possédant ainsi un électron interagissant avec un noyau de charge via un potentiel en grande partie assimilable à .

On appelle hydrogénoïde un noyau autour duquel ne gravite qu'un seul électron (${}^2\text{He}^+$, ${}^3\text{Li}^{+2}, \dots$).

L'atome hydrogénoïdes, constitué d'un noyau de charge $+Ze$ et d'un électron (charge $-e$;

masse m_e , présente des états stationnaires d'énergie : $E_n = \frac{-2.\pi^2 .m.e^4 .z^2}{h^2 .n^2}$ et associée une

fonction d'onde $\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$, on l'appelle *orbitale atomique*.

Un orbital atomique est donc une fonction d'onde mono-électronique solution d'une équation de Schrödinger représentant l'état d'un électron.

3.2 Résolution de l'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques

L'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène sera écrite en faisant l'approximation que le noyau (dont la masse est 1836 fois celle de l'électron) constitue le centre de gravité du système où il est immobile, ce qui revient à négliger son énergie cinétique. L'énergie cinétique de l'atome se réduit donc à celle de l'électron ; il lui est associé l'opérateur

$$\hat{T}_c = -\frac{\hbar^2}{2.m} .\Delta(x, y, z)$$



Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

L'énergie potentielle de l'atome, de nature purement électrostatique s'écrit en fonction de la

distance r de l'électron au noyau :
$$V(r) = -\frac{K.e^2.Z}{r}$$

L'opérateur associé est la simple multiplication par V , et l'équation de Schrödinger, en SI et coordonnées cartésiennes est

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2.m} \Delta - \frac{K.e^2.Z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z) \quad (3.1)$$

En u.a :

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$$

Le mouvement d'une particule de masse m plongée dans un potentiel central $V(r)$

L'énergie potentielle étant uniquement fonction de la distance entre le noyau et l'électron, l'équation (3.1), ne peut être résolue que par passage aux coordonnées sphériques, adaptées à la symétrie du système. On écrit la fonction d'onde en fonction de la distance r et des angles directeurs θ et $\varphi \Rightarrow \Psi(r, \theta, \varphi)$

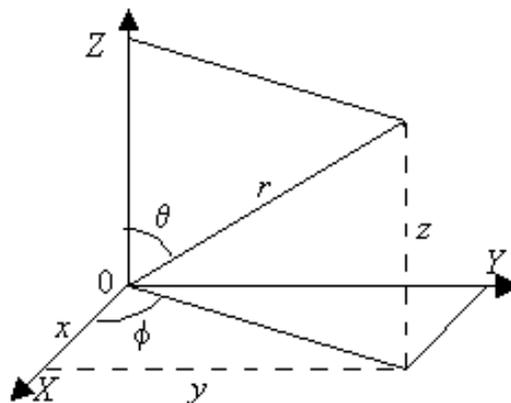


Figure 3.1 : Le système en coordonnées sphériques

Par convention, $\theta \in [0, \pi]$, $\varphi \in [0, 2\pi]$ et $r \in [0, +\infty]$

Relations entre coordonnées

$$\begin{aligned} x &= r \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi & r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ y &= r \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi & \text{et } \operatorname{tg} \theta &= \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z} \\ z &= r \cdot \cos \theta & \operatorname{tg} \varphi &= \frac{y}{x} \end{aligned}$$

Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

$dv = dx.dy.dz$ en coordonnées cartésiennes

$dv = r^2 \cdot \sin\theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi$ en coordonnées sphériques

Le laplacien en coordonnées cartésiennes :

$$\Delta(x, y, z) = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Le laplacien devient en coordonnées sphériques :

$$\Delta(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = \frac{1}{r^2} [\Delta(r) + \Delta(\theta, \varphi)]$$

$$\text{Avec: } \Delta(r) = \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

$$\Delta(\theta, \varphi) = \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

En le réécrivant en coordonnées sphériques, on trouve l'équation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2.m} \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{K.e^2.Z}{r} \right] \Psi(r, \theta, \varphi) = E\Psi(r, \theta, \varphi) \quad (3.2)$$

Le problème mathématique revient à rechercher des fonctions ($\mathbf{r}, \theta, \varphi$) physiquement acceptables, c'est-à-dire normables, et vérifiant cette équation.

Cette équation est à variables séparables, c'est-à-dire qu'il est possible de démontrer que les

solutions sont de la forme : $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$

- Séparation des variables $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$
- ✓ Faisons une première séparation des variables : $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi)$

La dernière équation se transforme comme suit :

Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

$$\left[\begin{array}{l} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \right. \\ \left. + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \cdot R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \right] \\ - \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} (V(r) - E) \cdot R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \end{array} \right] = 0 \quad (3.3)$$

$$\left[\begin{array}{l} \Rightarrow Y_l^m(\theta, \varphi) \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) R_{n,l}(r) + \frac{1}{r^2} \left[R_{n,l}(r) \cdot \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) Y_l^m(\theta, \varphi) \right. \\ \left. + R_{n,l}(r) \cdot \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \right] \\ - \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} (V(r) - E) \cdot R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \end{array} \right] = 0 \quad (3.4)$$

✓ Multiplions par r^2 et divisons par $R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi)$, l'équation (3.4), devient comme :

$$\left[\begin{array}{l} \frac{1}{R_{n,l}(r)} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) R_{n,l}(r) - \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot r^2 (V(r) - E) \\ + \frac{1}{Y_l^m(\theta, \varphi)} \cdot \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) Y_l^m(\theta, \varphi) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \right) \end{array} \right] = 0 \quad (3.4)$$

Ou encore :

$$\left(\frac{1}{R_{n,l}(r)} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) R_{n,l}(r) - \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot r^2 (V(r) - E) \right) = \\ - \frac{1}{Y_l^m(\theta, \varphi)} \cdot \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) Y_l^m(\theta, \varphi) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \right) \quad (3.5)$$

On obtient alors deux équations interdépendantes :

L'équation radiale comme :

$$\left[\frac{1}{R_{n,l}(r)} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) R_{n,l}(r) - \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot r^2 (V(r) - E) \right] = C_r = l(l+1) \quad (3.6)$$

Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

L'équation angulaire comme :

$$\left[\frac{1}{Y_l^m(\theta, \varphi)} \cdot \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \right) \right] = -C_r = -l(l+1) \quad (3.7)$$

Etude de l'équation angulaire :

On a l'équation angulaire suivante :

$$\frac{1}{Y_l^m(\theta, \varphi)} \cdot \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \right) = -l(l+1) \quad (3.7)$$

✓ Faisons une deuxième séparation des variables : $Y_l^m(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$

La dernière équation se transforme comme suit :

$$\frac{1}{\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)} \cdot \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) \right) = -l(l+1) \quad (3.8)$$

✓ Multiplions par $\sin^2 \theta$ et divisons par $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$, l'équation (3.8), devient comme :

$$\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \cdot \Theta(\theta) + l(l+1) \cdot \sin^2 \theta + \frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \cdot \Phi(\varphi) = 0 \quad (3.9)$$

On obtient alors deux équations interdépendantes :

L'équation angulaire en fonction $\Theta(\theta)$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \cdot \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) \cdot \Theta(\theta) + l(l+1) \cdot \sin^2 \theta = m^2 \quad (3.10)$$

L'équation angulaire en fonction $\Phi(\varphi)$

$$\frac{1}{\Phi(\varphi)} \cdot \frac{d^2}{d\varphi^2} \cdot \Phi(\varphi) = -m^2 \quad (3.11)$$

3.2.1 Solution de L'équation angulaire en fonction $\Phi(\varphi)$



Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

On a :
$$\frac{1}{\Phi(\varphi)} \cdot \frac{d^2}{d\varphi^2} \cdot \Phi(\varphi) = -m^2$$

Ou encore :
$$\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + m^2 \cdot \Phi(\varphi) = 0$$

Cette équation est identique à l'équation de la boîte de potentiel circulaire qui donne la solution :

$$\Phi(\varphi) = N \cdot e^{\pm i \cdot m \varphi}$$

Et par la condition : $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$

On trouve la solution suivante :

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{\pm i \cdot m \varphi} \quad \text{et} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

3.2.2 Solution de L'équation angulaire en fonction $\Theta(\theta)$

On a :

$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)} \cdot \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \right) \cdot \Theta(\theta) + l(l+1) \cdot \sin^2\theta = m^2$$

On divise par $\sin^2\theta$, on trouve :

$$\frac{1}{\sin\theta} \cdot \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \cdot \Theta(\theta) =$$

Ou encore :

$$\frac{d^2\Theta(\theta)}{d\theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \cdot \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \cdot \Theta(\theta) =$$

On pose : $z = \cos\theta$

Les calculs des expressions $\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}$ et $\frac{d^2\Theta(\theta)}{d\theta^2}$ sont définis :

Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

$$\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} = \frac{d\Theta(\theta)}{dz} \cdot \frac{dz}{d\theta} = \frac{d\Theta(\theta)}{dz} \cdot (-\sin\theta)$$

$$\frac{d^2\Theta(\theta)}{d\theta^2} = \frac{d}{d\theta} \left(\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) = \frac{d}{d\theta} \left(\frac{d\Theta(\theta)}{dz} \cdot \frac{dz}{d\theta} \right) = \frac{d^2z}{d\theta^2} \cdot \frac{d\Theta(\theta)}{dz} + \left(\frac{dz}{d\theta} \right)^2 \cdot \left(\frac{d^2\Theta(\theta)}{dz^2} \right)$$

$$\frac{d^2\Theta(\theta)}{d\theta^2} = (-\cos\theta) \cdot \frac{d\Theta(\theta)}{dz} + \sin^2\theta \cdot \left(\frac{d^2\Theta(\theta)}{dz^2} \right)$$

Où : $\frac{d}{d\theta} = \frac{d}{dz} \frac{dz}{d\theta}$

On remplace les expressions $\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}$ et $\frac{d^2\Theta(\theta)}{d\theta^2}$ dans le précédent équation, on trouve :

$$(1-z^2) \frac{d^2\Theta(\theta)}{dz^2} - 2z \cdot \frac{d\Theta(\theta)}{dz} + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \Theta(\theta) =$$

Cette équation est la même forme de l'équation de Legendre suivante :

Pour $m=0$: $(1-x^2) \frac{d^2P}{dx^2} - 2x \cdot \frac{dP}{dx} + (l(l+1)) \cdot P =$

Ou encore pour $m \neq 0 \Rightarrow (1-x^2) \frac{d^2P}{dx^2} - 2x \cdot \frac{dP}{dx} + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right) \cdot P =$

La fonction p dans l'équation de Legendre doit remplir les conditions suivantes :

- Doit être limitée, continuée et prend une seule valeur singulier.
- Il faut que l égale zéro ou supérieur de zéro : $l \geq 0$
- Il faut que la valeur m est une fonction de l : $|m| \leq l$

Dans ce dernier cas, la solution sera un polynôme de Legendre associée $P_l^{|m|}[\cos\theta]$ tel que :

$$P_l^{|m|}[z] = (1-z^2)^{\frac{|m|}{2}} \cdot \frac{d^{|m|}}{dz^{|m|}} \cdot P_l(z), \text{ avec } z = \cos\theta$$



Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

$P_l(z)$: représente le polynôme de Legendre qui égale :

$$P_l[z] = \frac{1}{2^l \cdot l!} \cdot \frac{d^l}{dz^l} \left[(z^2 - 1)^l \right] \text{ avec } z = \cos\theta$$

Finalement, la solution de la partie angulaire de l'équation de Schrödinger sera donc :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = P_l^{|m|}(\cos\theta) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{\pm im\varphi} = N \cdot P_l^{|m|}(\cos\theta) \cdot e^{\pm im\varphi}$$

$Y_l^m(\theta, \varphi)$: sont les harmoniques sphériques.

Les harmoniques sphériques sont quant à elles anisotropes. On parle alors de fonctions Diffuses (par opposition aux fonctions contractées).

N savoir : $\sqrt{\frac{(l-|m|)! \cdot (2l+1)}{4\pi \cdot (l+|m|)!}}$ est le facteur de normalisation de la fonction angulaire

$Y_l^m(\theta, \varphi)$ avec $|m| \leq l$.

Tableau 3.1 : Polynôme de Legendre intervenant dans l'expression de la fonction angulaire $Y_l^m(\theta, \varphi)$

l	m	$P_l^{ m }[\cos\theta]$
0	0	1
1	0	$\cos\theta$
1	1	$\sin\theta$
2	0	$\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$
2	1	$3\cos\theta \cdot \sin\theta$
2	2	$3\sin^2\theta$
3	0	$\frac{1}{2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$
3	1	$\frac{3}{2}(5\cos^3\theta - 1)\sin\theta$
3	2	$15\cos\theta \cdot \sin^2\theta$
3	3	$15\sin^3\theta$

Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

Quelques exemples

$$\text{On a : } Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(l-|m|)! (2l+1)}{4\pi (l+|m|)!}} \dots P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{\pm im\varphi} \quad \text{et} \quad E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{8\pi^2 m_e}$$

- **L'état fondamental : n=1, l=0 et m=0**

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \dots P_0^0(\cos\theta) e^{\pm i0\varphi} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad \text{et} \quad E_0 = 0 \text{ e.V}$$

- **Premier état excité : n=2**

l=1 et m=0, -1, 1

$$Y_0^1(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \dots P_1^0(\cos\theta) e^{\pm i0\varphi} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos\theta$$

$$Y_1^1(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \dots P_1^1(\cos\theta) e^{\pm i1\varphi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \sin\theta \cdot e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_1^{-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \dots P_1^1(\cos\theta) e^{\pm i1\varphi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \sin\theta \cdot e^{\pm i\varphi}$$

Trois fonctions correspondantes à une même valeur d'énergie \Rightarrow dégénérescence d'ordre 3.

$$\Rightarrow E_1 = \frac{2\hbar^2}{8\pi^2 m_e}$$

- **Deuxième état excité : n=3**

l=2 et m=0, -1, 1, -2, +2

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

$$Y_2^1(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_2^{-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot e^{\pm i\varphi}$$

Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

$$Y_2^2(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \cdot \sin^2 \theta \cdot e^{\pm 2i \cdot \varphi}$$

$$Y_2^{-2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \cdot \sin^2 \theta \cdot e^{\pm 2i \cdot \varphi}$$

Cinq fonctions correspondantes à une même valeur d'énergie \Rightarrow dégénérescence d'ordre 5.

$$\Rightarrow E_2 = \frac{6 \cdot \hbar^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot m_e}$$

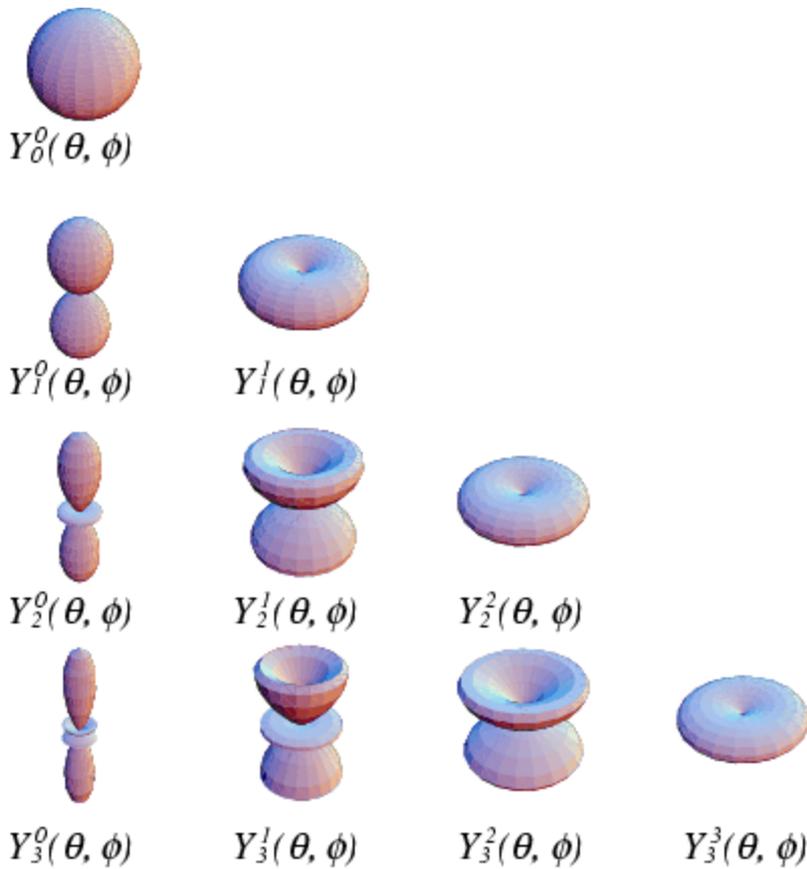
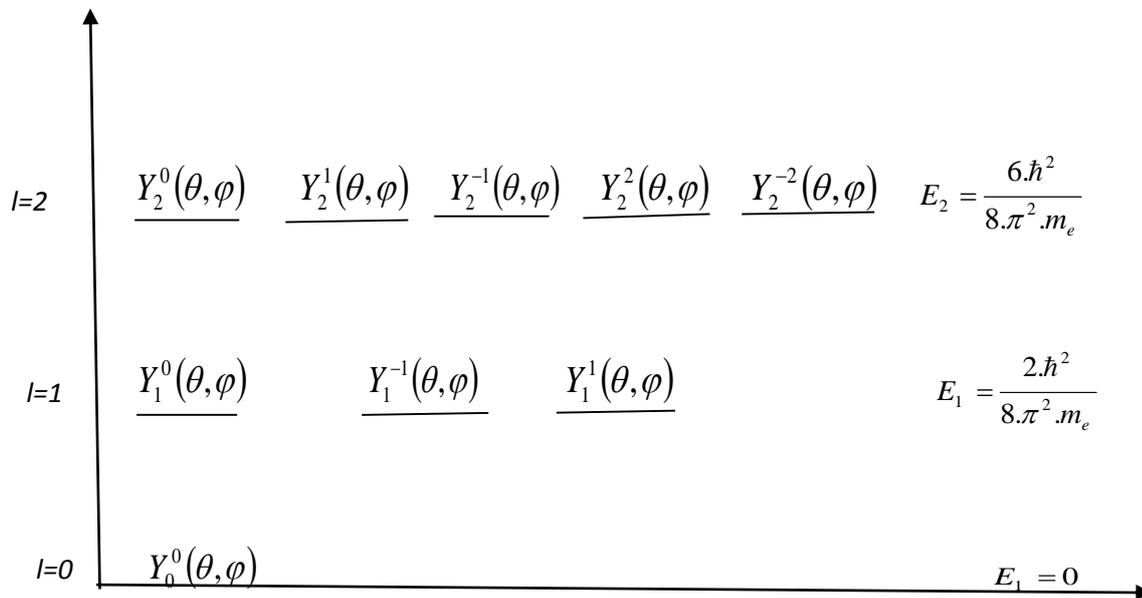


Figure 3.2 : Présentation quelques orbitales de la partie angulaire

Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

Représentation graphiques



3.2.3 Solution de la partie radiale en fonction $R_{n,l}(r)$

La partie radiale est de symétrie sphérique et contrôle donc la distance moyenne de l'électron au noyau ; celle-ci augmente avec n .

On a l'équation suivante :

$$\left[\frac{1}{R_{n,l}(r)} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) R_{n,l}(r) - \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot r^2 (V(r) - E) \right] = C_r = l(l+1) \quad (3.6)$$

On trouve l'équation (3.6) de notre manière :

On a :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot \Delta(r, \theta, \varphi) - \frac{K \cdot e^2 \cdot Z}{r} \right] \cdot \Psi(r, \theta, \varphi) = E \cdot \Psi(r, \theta, \varphi) \quad (R1) \text{ et } \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi)$$

On a :

Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

$$\Delta(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \left[\frac{L^2}{\hbar^2} \right]$$

Avec

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

On injecte l'expression de laplacien dans la dernière équation Schrödinger (R1), devient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2.m} \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\hbar^2}{2.m} \left(\frac{L^2}{\hbar^2} \right) - \frac{K.e^2.Z}{r} \right] R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) = E R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (R2)$$

Ou encore :

$$\left[-\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) + \left(\frac{L^2}{\hbar^2} \right) + \frac{2.m}{\hbar^2} \cdot r^2 (V(r) - E) \right] R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) = 0 \quad (R.3)$$

Ou encore :

$$\left[-Y_l^m(\theta, \varphi) \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} R_{n,l}(r) \right) + R_{n,l}(r) \cdot \left(\frac{L^2}{\hbar^2} Y_l^m(\theta, \varphi) \right) + \frac{2.m}{\hbar^2} \cdot r^2 (V(r) - E) R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \right] = 0 \quad (R.4)$$

Et on a la valeur propre de :

$$L^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = -l(l+1) \hbar^2 Y_l^m(\theta, \varphi)$$

L'équation de Schrödinger (R.4), devient :

$$\left[-Y_l^m(\theta, \varphi) \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} R_{n,l}(r) \right) + R_{n,l}(r) (l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi)) + \frac{2.m}{\hbar^2} \cdot r^2 (V(r) - E) R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \right] = 0 \quad (R.5)$$

On devise par $R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$, donc aura :

$$\left[-\frac{1}{R_{n,l}(r)} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} R_{n,l}(r) \right) + R_{n,l}(r) \cdot l(l+1) + \frac{2.m}{\hbar^2} \cdot r^2 (V(r) - E) \right] = 0 \quad (R.6)$$

On coïncide avec l'équation de Schrödinger (3.6), qui nous avons trouvé après la séparation de la fonction $\Psi(r, \theta, \varphi)$, qui est :

Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

$$\left[\frac{1}{R_{n,l}(r)} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \cdot \frac{d}{dr} \right) R_{n,l}(r) - \frac{2m}{\hbar^2} \cdot r^2 (V(r) - E) \right] = l(l+1) \quad (3.6)$$

Après quelques manipulation de l'équation (3.6) et on remplace $V(r)$ de sa valeur, on trouve :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \left(\frac{z \cdot e^2}{r} - E \right) \right] R_{n,l}(r) = 0 \quad (3.7)$$

Posons : $\alpha = \frac{m \cdot e^2 \cdot z}{n \cdot \hbar^2}$, $\beta = -m \cdot e^4 \cdot z$ et on déduit que : $\lambda^2 = \frac{-m \cdot e^4 \cdot z^2}{2 \cdot \hbar^2 \cdot E}$

Ainsi-ci, nous choisissons une nouvelle variable ρ telle que $\rho = 2 \cdot \alpha \cdot r = 2 \cdot \frac{z}{n \cdot a_0} \cdot r$

où $a_0 = \frac{\hbar^2}{m \cdot e^2}$.

Nous réécrivons l'équation (3.7) sous la forme :

$$\frac{d^2 R_{n,l}(\rho)}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \cdot \frac{dR_{n,l}(\rho)}{d\rho} + \left(\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) R_{n,l}(\rho) = 0 \quad (3.8)$$

La solution de cette équation est de la forme : $R(\rho) = R_0(\rho) \cdot R_\infty(\rho) \cdot U(\rho)$

Où $R_0(\rho)$ est la solution au comportement asymptotique ($\rho \rightarrow 0$), $R_\infty(\rho)$ est la solution au comportement asymptotique ($\rho \rightarrow \infty$) et $U(\rho)$ la fonction quelconque qu'on devrait proposer.

- Etude du comportement asymptotique ($\rho \rightarrow \infty$)

L'équation se réduit pratiquement à : $\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1}{4} \right) R_{n,l}(\rho) = 0$

La solution de cette équation : $R_\infty(\rho) = e^{\pm \frac{\rho}{2}}$

- Etude du comportement asymptotique ($\rho \rightarrow 0$)

Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

On pose la solution $R_0(\rho) = c \cdot \rho^\nu$ qui se comporte à l'origine comme solution de l'équation (3.8)

Nous allons faire l'hypothèse que, pour ρ tendant vers zéro, le potentiel $V(\rho)$ reste fini, ou au moins ne tend pas vers l'infini plus vite que $\frac{1}{\rho}$, où $V(\rho)$ vérifie la condition suivante :

$\lim_{\rho \rightarrow 0} V(\rho) \cdot \rho^2 = 0 \Rightarrow V(\rho \rightarrow 0) = \frac{1}{\rho^\alpha}; \alpha < 2$. Cette hypothèse est vérifiée dans la plus part des cas.

En égalant à zéro le coefficient du terme, on obtient l'équation : $-\nu(\nu+1) + l(l+1) = 0$

Et par suite : $\nu = -l, \nu = (l+1)$

Pour une valeur donnée de E , on a deux solutions linéairement indépendantes de l'équation (3.8)

Les solutions acceptables de l'équation (3.8) s'annulent à l'origine quel que soit l , puisque

$$R_0(\rho) = c \cdot \rho^l$$

Par conséquent, il faut adjoindre à l'équation (3.8) la condition : $R(0) = 0$

La solution générale se met sous la forme : $R_{n,l}(\rho) = \rho^l \cdot e^{-\frac{\rho}{2}} \cdot U(\rho)$

Calculant $\frac{dR_{n,l}(\rho)}{d\rho}$ et $\frac{d^2R_{n,l}(\rho)}{d\rho^2}$ et injectant dans l'équation (3.8), on trouve :

Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

$$\rho \cdot \frac{d^2 U(\rho)}{d\rho^2} + (2l + 2 - \rho) \frac{dU(\rho)}{d\rho} + (\lambda - l - 1)U(\rho) = 0 \quad (3.9)$$

C'est une équation différentielle qui admet comme solution les polynômes associés de Laguerre

$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ s'obtiennent en différentiant $(2l+1)$ fois le polynôme de Laguerre $L_{n+l}(\rho)$

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} \cdot L_{n+l}(\rho)$$

Et donc

$$L_{n+l}(\rho) = \frac{e^\rho}{n!} \cdot \frac{d^{n+l}}{d\rho^{n+l}} (\rho^{n+l} \cdot e^{-\rho})$$

Le polynôme de Laguerre $L_{n+l}(\rho)$ est de degré $(n+l)$ en ρ , par conséquent son polynôme associé est de degré n_r , tel que : $n_r = n + l - (2l + 1) = n - l - 1$

n_r : n'est autre que le nombre quantique radial

Pour que le polynôme associé de Laguerre $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ existe, il faut que $n_r \geq 0$ ou bien

$n \geq l + 1$, où n est le nombre quantique principal.

$$\text{Donc : } R(\rho) = N \cdot \rho^l \cdot e^{-\frac{\rho}{2}} \cdot L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

N : savoir $\left(- \sqrt{\left(\frac{2z}{n \cdot a_0} \right)^3 \cdot \frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} \right)$ est le facteur de normalisation obtenue par la condition

$$\text{de normalisation suivante : } \int_0^{+\infty} |R(r)|^2 \cdot r^2 \cdot dr = 1$$

L'expression finale de la fonction d'onde radiale est :

Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénéoïdes

$$R_{n,l}(r) = \left(- \sqrt{\left(\frac{2z}{n.a_0}\right)^3 \cdot \frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} \right) \cdot \left(\frac{2z.r}{n.a_0}\right)^l \cdot e^{-\frac{z}{n.a_0}} \cdot L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2z}{n.a_0}\right)$$

Tableau 3.2 : Polynôme associé de Laguerre $L_{n+l}^{2l+1}(r)$ intervenant dans les fonctions radiales $R_{n,l}(r)$

n	l	$L_{n+l}^{2l+1}(r)$
1	0	-1 !
2	0	2r-4
2	1	-3 !
3	0	3r ² +18r-18
3	1	24r-96
3	2	-5 !

3. 3 Détermination des solutions complètes

La solution complète de l'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène et hydrogénéoïdes

sera donc : $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = \left(- \sqrt{\left(\frac{2z}{n.a_0}\right)^3 \cdot \frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} \right) \cdot \left(\frac{2z.r}{n.a_0}\right)^l \cdot e^{-\frac{z.r}{n.a_0}} \cdot L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2z}{n.a_0}\right) \cdot \sqrt{\frac{(l-|m|)! \cdot (2l+1)!}{4\pi \cdot (l+|m|)!}} \cdot P_l^{|m|}(\cos\theta) \cdot e^{\pm im\varphi}$$

Tableau 3.3 Expressions mathématiques de certaines fonctions radiales de l'atome hydrogénéoïdes.

n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$2 \cdot \sqrt{\frac{z^3}{a_0^3}} \cdot e^{-\frac{z.r}{a_0}}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{z.r}{a_0}\right) \cdot \sqrt{\frac{z^3}{a_0^3}} \cdot e^{-\frac{z.r}{2a_0}}$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \frac{z.r}{a_0} \cdot \sqrt{\frac{z^3}{a_0^3}} \cdot e^{-\frac{z.r}{2a_0}}$
3	0	$\frac{1}{9\sqrt{3}} \left(6 - \frac{4z.r}{a_0} + \frac{4z^2.r^2}{9a_0^2}\right) \cdot \sqrt{\frac{z^3}{a_0^3}} \cdot e^{-\frac{z.r}{3a_0}}$

Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

3	1	$\frac{1}{9\sqrt{6}} \cdot \frac{2z \cdot r}{3a_0} \left(4 - \frac{2z \cdot r}{3}\right) \cdot \sqrt{\frac{z^3}{a_0^3}} \cdot e^{-\frac{z \cdot r}{3a_0}}$
3	2	$\frac{1}{9\sqrt{30}} \cdot \frac{4z^2 \cdot r^2}{9a_0^2} \cdot \sqrt{\frac{z^3}{a_0^3}} \cdot e^{-\frac{z \cdot r}{3a_0}}$

3.4 Détermination des valeurs propres (des énergies) de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

A partir de la partie, on détermine les valeurs propres :

$$\text{On a : } \lambda^2 = \frac{-m \cdot e^4 \cdot z^2}{2 \cdot \hbar^2 \cdot E} = n^2 \text{ et on trouve : } E_n = \frac{-2 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot e^4 \cdot z^2}{\hbar^2 \cdot n^2}$$

3.5 Exemples d'applications

- **L'état fondamental : $n=1, l=0$ et $m=0$**

$$\Psi_{1,0,0}(r, \theta, \varphi) = \Psi_{1s}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{\pi \cdot a_0^3}} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} \text{ et } E_{1s} = -13,6 \text{ e.V}$$

- **Premier état excité : $n=2$**

$l=1$ et $m=0, -1, 1$

$$\Psi_{2,0,0}(r, \theta, \varphi) = \Psi_{2s}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{32 \cdot \pi \cdot a_0^3}} \cdot \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-\frac{r}{2 \cdot a_0}} \text{ et } E_{2s} = -3,4 \text{ e.V}$$

$$\Psi_{2,1,0}(r, \theta, \varphi) = \Psi_{2z}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{32 \cdot \pi \cdot a_0^3}} \cdot \frac{r}{a_0} \cdot \cos \theta \cdot e^{-\frac{r}{2 \cdot a_0}} \text{ et } E_{2z} = -3,4 \text{ e.V}$$

$$\Psi_{2,1,-1}(r, \theta, \varphi) = \Psi_{2x}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{64 \cdot \pi \cdot a_0^3}} \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi \cdot e^{-i\varphi} \cdot e^{-\frac{r}{2 \cdot a_0}} \text{ et } E_{2x} = -3,4 \text{ e.V}$$

$$\Psi_{2,1,-1}(r, \theta, \varphi) = \Psi_{2y}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{64 \cdot \pi \cdot a_0^3}} \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi \cdot e^{-i\varphi} \cdot e^{-\frac{r}{2 \cdot a_0}} \text{ et } E_{2y} = -3,4 \text{ e.V}$$

Quatre fonctions correspondantes à une même valeur d'énergie \Rightarrow dégénérescence d'ordre 4.

Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

$$\Rightarrow E_2 = E_{2s} = E_{2z} = E_{2x} = E_{2y} = -3,4 \text{ e.V}$$

3.6 Les formes des orbitales atomiques

3.6.1. Orbitale ns

Ces fonctions sont indépendantes de la partie angulaire (θ et φ), dépend de la partie radiale (r), c'est-à-dire, en tout point d'une sphère de rayon r centré sur le noyau. Ainsi les fonctions **ns** sont représentées par des sphères (de signe + pour rappeler qu'elles sont toujours positives.)

3.6.2 Orbitale np

Les orbitales atomiques p définies par $l=1$ ont toutes la même forme. Elles sont caractérisées par un plan imaginaire qui passe par le noyau et qui divise l'espace où l'on trouve une probabilité de présence de l'électron de 90% en deux lobes symétriques, le tout ressemblant vaguement à une probabilité nulle de présence de l'électron est une **surface nodale** (une **surface** où la fonction d'onde s'annule et change de signe).

La courbe représentant la probabilité de présence (ψ^2) en fonction de la distance au noyau débute de zéro, atteint un maximum et diminue aux plus grandes distances.

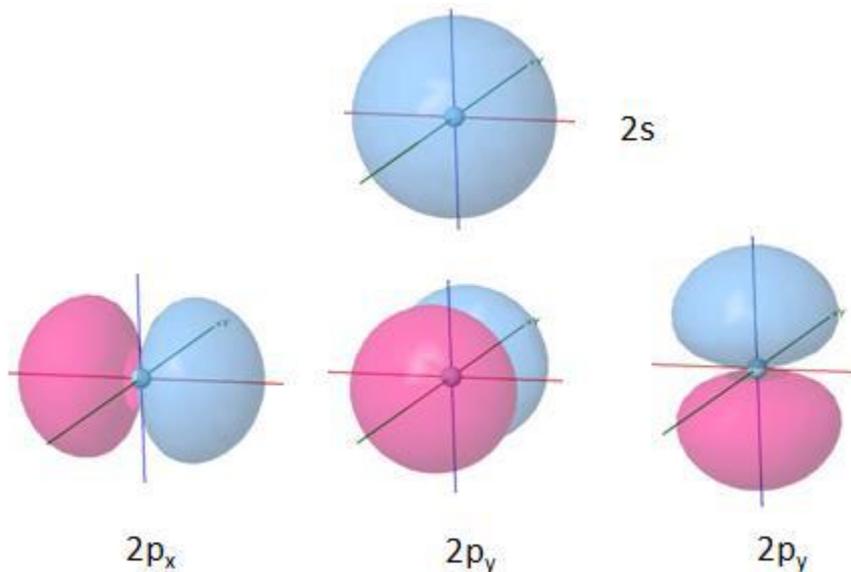


Figure 3.3 : Description des orbitales s et p

3.6.3 Orbitale nd

Les cinq orbitales d ($l=2$) sont représentées dans la figure. Chacune d'elles possède deux surfaces nodales, qui divisent l'orbitale en plusieurs zones. Les axes des quatre lobes

Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

constituant les orbitales dxz , dyz et dxy sont orientés à 45° des axes correspondants. Les lobes de l'orbitale x^2-y^2 se développent autour des axes x et y . L'orbitale dz^2 a une forme plus particulière : deux lobes situés de part et d'autre du plan xy séparés par une couronne. Contrairement aux quatre premières orbitales, les deux surfaces nodales de l'orbitale dz^2 ne sont pas des plans.

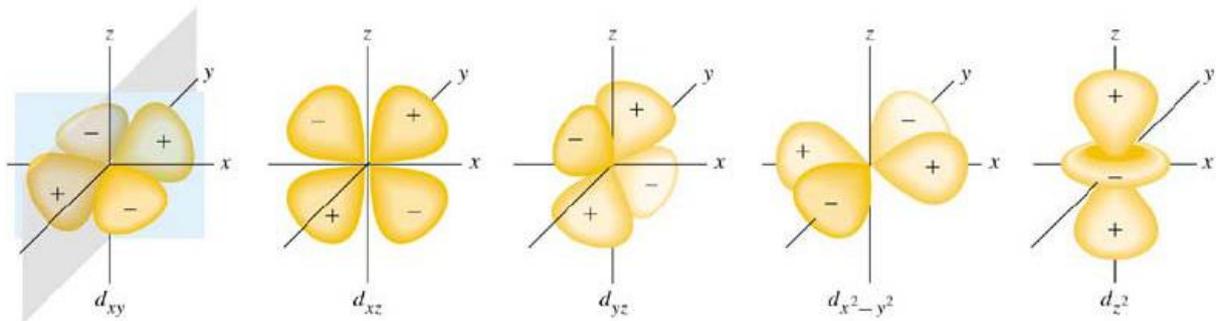


Figure 3.4 : Description des orbitales d

3.7 Densité de probabilité de présence

La fonction d'onde Ψ n'a pas, elle-même, de réalité physique. Par contre la valeur en un point de son carré $|\Psi|^2$ (ou du carré de son module $|\Psi|^2$ si c'est une fonction complexe Ψ^*) détermine la probabilité dp de trouver l'électron dans un volume dv autour de ce point :

- Le rapport $\frac{dp}{dV} = |\Psi|^2$ est appelé **densité de probabilité de présence de l'électron** au point considéré.
- Pour l'espace entier satisfait donc à la relation (condition de normalisation) :

$$\int_E |\Psi|^2 dV = 1$$

Il est intéressant de déterminer la probabilité de présence de l'électron entre les sphères de rayon r et $r+dr$. Pour cela, exprimons la probabilité de présence $dP(r, \theta, \varphi)$ de l'électron dans un élément de volume dV ; on a : $dP(r, \theta, \varphi) = |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 \cdot dV(r, \theta, \varphi) = 1$

Intégrons cette expression sur toutes les directions θ, φ ; on obtient :

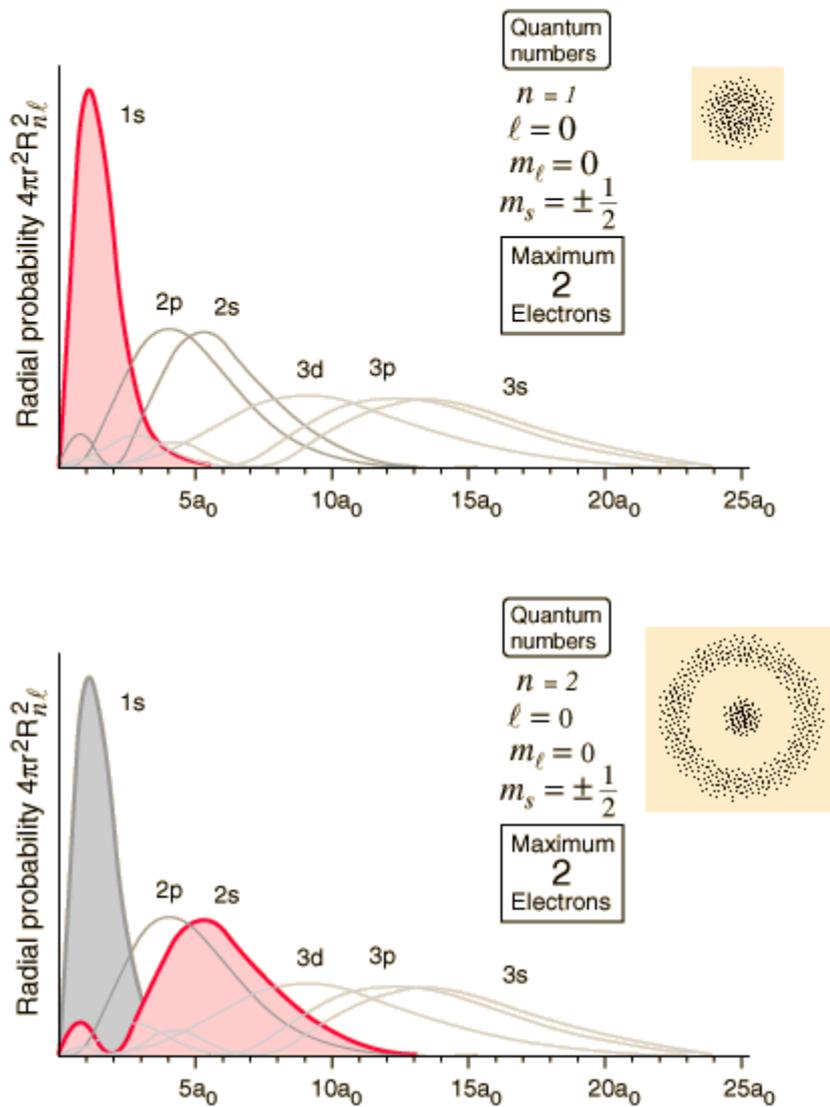
Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

$$dP(r) = |\Psi(r)|^2 \cdot dV(r) = 1$$

$$\text{et } dP(\theta, \varphi) = |\Psi(\theta, \varphi)|^2 \cdot dV(\theta, \varphi) = 1$$

C'est l'expression de la probabilité de présence de l'électron dans la coquille située entre les sphères \mathbf{r} et $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$.

La densité de probabilité radiale est donnée par $\frac{dP(r)}{dV(r)} = r^2 \cdot |\Psi(r)|^2$



Chapitre 3 : Etude de l'atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

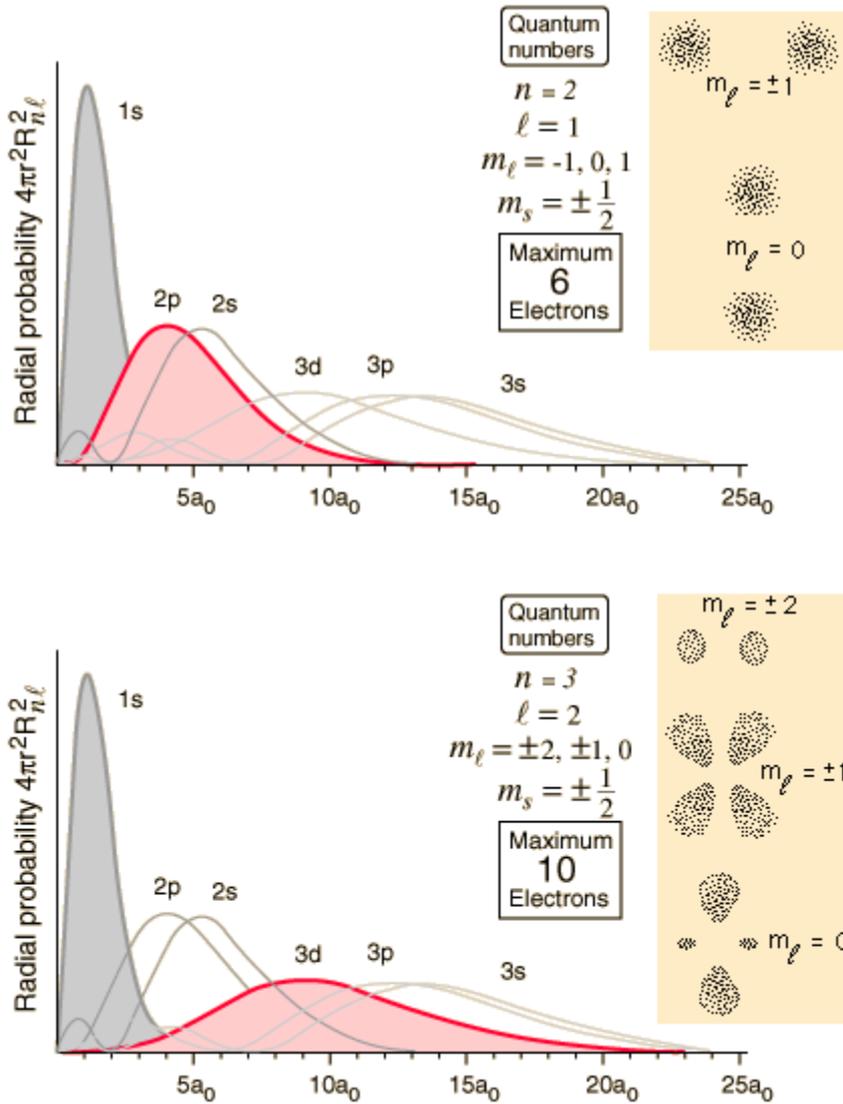


Figure 3.5 : Quelques exemples de la densité de probabilité radiale pour $n=1, 2$ et $n=3$