

Différents modèles de l'atome d'hydrogène

1 Un premier modèle : l'atome de Bohr

Interprétation semi classique, donne la position correcte des raies.

Hypothèses

- Quantification du moment cinétique : $\vec{L} = nh\vec{u}_z$
- Mouvement circulaire

Interprétation

On peut associer à une quantité de mouvement p une longueur d'onde $\lambda = \frac{h}{p}$. Pour qu'un état stationnaire puisse exister, il faut que cette onde puisse faire le tour de l'orbite en un nombre entier de fois la longueur d'onde : $2\pi r = n\lambda$, d'où $rp = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar$. Or dans un mouvement circulaire, $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} = apr\vec{u}_z$, d'où $L = n\hbar$. ■

Résultats

Quantification du rayon

Le rayon ne peut prendre que des valeurs de la forme

$$r = n^2 \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{mq^2}$$

Démonstration

On considère un électron de charge $-e$ et de masse m soumis à la force électrostatique générée par un proton de charge e et de masse $M \gg m$. On supposera le proton immobile (hypothèse d'Oppenheimer) dans le référentiel galiléen du laboratoire.

Dans le cadre d'un mouvement circulaire, le PFD donne

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -m\frac{v^2}{r}\vec{u}_r = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r^2}\vec{u}_r \Leftrightarrow v^2 = \frac{e^2}{m}\frac{1}{r}.$$

Or la quantification du moment cinétique impose $m^2r^2v^2 = n^2\hbar^2$, donc $m^2r^2\frac{e^2}{m}\frac{1}{r} = n^2\hbar^2$, d'où le résultat attendu. ■

Expression de l'énergie

L'énergie ne peut prendre que des valeurs de la forme

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2}$$

Démonstration

- Expression de l'énergie cinétique

Par définition, $E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\frac{e^2}{m}\frac{1}{r} = \frac{1}{2}m\frac{e^2}{m}\frac{1}{n^2}\frac{me^2}{\hbar^2} = \frac{1}{n^2}\frac{me^4}{2\hbar^2}$.

- Expression de l'énergie potentielle

De la même manière, $E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r} = -\frac{1}{n^2}e^2\frac{me^2}{\hbar^2} = -\frac{1}{n^2}\frac{me^4}{\hbar^2}$

- Expression de l'énergie mécanique

En additionnant les deux expressions, $E_m = E_p + E_c = -\frac{1}{n^2}\frac{me^4}{2\hbar^2}$, soit, en notant $E_0 = \frac{me^4}{2\hbar^2}$,

$$E_m = -\frac{E_0}{n^2}. \blacksquare$$

2 Modèle quantique de l'atome d'hydrogène

2.1 Moment cinétique

Définition

Par analogie avec la mécanique classique, on définit l'opérateur $\hat{L} = \hat{r} \wedge \hat{p}$, soit $\begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \wedge$

$$\begin{pmatrix} -i\hbar\partial_x \\ -i\hbar\partial_y \\ -i\hbar\partial_z \end{pmatrix} = -i\hbar \begin{pmatrix} y\partial_z - z\partial_y \\ z\partial_x - x\partial_z \\ x\partial_y - y\partial_x \end{pmatrix}$$

Propriété fondamentale : commutation

Les trois opérateurs de moment cinétique et leur norme $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ vérifient les relations de commutations suivantes :

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= i\hbar\hat{L}_z & [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= i\hbar\hat{L}_x & [\hat{L}_z, \hat{L}_x] &= i\hbar\hat{L}_y \\ [\hat{L}_\alpha, \hat{L}^2] &= 0 \end{aligned}$$

Etats propres d'un opérateur quelconque

Considérons un opérateur \hat{J} quelconque, vérifiant les propriétés de commutations énoncées ci dessus.

1. Il existe une base de vecteurs propres communs à la composante \hat{J}_z du moment cinétique et à la norme \hat{J}^2 .

Démonstration

Ces deux opérateurs commutent, ils sont donc simultanément diagonalisables. Pour des questions d'homogénéité, on écrit leurs vecteurs propres communs $|j, m\rangle$ avec

$$\hat{L}_z|j, m\rangle = m\hbar|j, m\rangle \quad \hat{L}^2|j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j, m\rangle$$

On sait alors que

- $\langle j', m' | j, m \rangle = \delta_{j,j'}\delta_{m,m'}$ car la base obtenue est orthonormée puisque les opérateurs sont hermitiens.
- $j \geq 0$ car les valeurs propres de \hat{J}^2 sont nécessairement positives puisque $\langle \psi | \hat{J}^2 | \psi \rangle \geq 0$ et que tout nombre positif peut s'écrire sous la forme $j(j+1)$ avec $j \geq 0$. ■

2. Les opérateurs $\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$ vérifient les propriétés suivantes

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = 0 \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = \pm\hbar\hat{J}_\pm$$

- Le vecteur $\hat{J}_\pm|j, m\rangle$ est un vecteur propre de \hat{J}^2 et de \hat{J}_z , associé aux valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $(m \pm 1)\hbar$. Sinon, il est égal au vecteur nul. De façon plus quantitative, on trouve

$$\begin{aligned} \hat{J}_\pm|j, m\rangle &= \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}\hbar|j, m \pm 1\rangle \text{ si } -j \leq m \leq j \\ \hat{J}_\pm|j, m\rangle &= 0 \text{ sinon.} \end{aligned}$$

Démonstration

Les relations de commutations s'obtiennent en développant les expressions de \hat{J}_\pm .

On remarque que $\hat{J}_\pm|j, m\rangle$ est vecteur propre de \hat{J}^2 avec la valeur propre $j(j+1)\hbar^2$ et vecteur propre de \hat{J}_z avec la valeur propre $(m \pm 1)\hbar$. En effet, on a

$$\hat{J}^2(\hat{J}_\pm|j, m\rangle) = \hat{J}_\pm\hat{J}^2|j, m\rangle + [\hat{J}^2, \hat{J}_\pm]|j, m\rangle = \hat{J}_\pm\hat{J}^2|j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2(\hat{J}_\pm|j, m\rangle)$$

$$\hat{J}_z(\hat{J}_\pm|j, m\rangle) = \hat{J}_\pm\hat{J}_z|j, m\rangle + [\hat{J}_z, \hat{J}_\pm]|j, m\rangle = m\hbar(\hat{J}_\pm|j, m\rangle) \pm \hbar\hat{J}_\pm|j, m\rangle = (m \pm 1)\hbar(\hat{J}_\pm|j, m\rangle)$$

On trouve le préfacteur en calculant la norme $\|\hat{J}_\pm|j, m\rangle\|^2 = \langle j, m | \hat{J}_\pm^\dagger \hat{J}_\pm | j, m \rangle = \langle j, m | \hat{J}_\mp \hat{J}_\pm | j, m \rangle$ et en développant l'égalité. On trouve alors $\|\hat{J}_\pm|j, m\rangle\|^2 = (j(j+1) - m(m \pm 1))\hbar^2$, ce qui n'est possible que pour $-j \leq m \leq j$. ■

3. Les valeurs de j sont dans $\frac{1}{2}\mathbb{N}$ et celles de m sont entières et comprises dans $-j \leq m \leq j$.

Démonstration

Considérons un état propre de \hat{J}^2 et de \hat{J}_z , noté $|j, m\rangle$. L'action successive de \hat{J}_+ engendre une série de vecteurs collinéaires à $|j, m+1\rangle$, puis $|j, m+2\rangle$ etc. Or on doit avoir $m \leq j$ donc il existe m_{max} tel que $\hat{J}_+|j, m_{max}\rangle$ n'est pas vecteur propre de \hat{J}^2 et de \hat{J}_z . On doit alors avoir, d'après l'expression de $\hat{J}_+|j, m_{max}\rangle = 0 = \sqrt{j(j+1) - m_{max}(m_{max}+1)}\hbar|j, m_{max}+1\rangle$, $m_{max} = j$. Or m_{max} est obtenue en incrémentant m un nombre entier de fois. On a donc

$$m + N = j$$

De la même manière, partant de $|j, m_{max} = j\rangle$, l'action de \hat{J}_- donne une suite de vecteurs collinéaires à $|j, j-1\rangle$, puis $|j, j-2\rangle$ etc. Or on doit avoir $-j \leq m$ donc il existe m_{min} tel que $\hat{J}_-|j, m_{min}\rangle$ n'est pas vecteur propre de \hat{J}^2 et de \hat{J}_z . On doit alors avoir, d'après l'expression de $\hat{J}_-|j, m_{min}\rangle = 0 = \sqrt{j(j+1) - m_{min}(m_{min}-1)}\hbar|j, m_{min}-1\rangle$, $m_{min} = -j$. Or m_{min} est obtenue en décrémentant j un nombre entier de fois. On a donc

$$j - N' = -j$$

On a donc bien les relations $2j = N'$, soit $j \in \frac{1}{2}\mathbb{N}$ et $m = j - N$. ■

Cas du moment cinétique

Dans le cas particulier du moment cinétique, on note les valeurs propres de \hat{L}^2 et de \hat{L}_z respectivement $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$ et on associe au vecteur propre $|l, m\rangle$ la fonction d'onde $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, appelée harmonique sphérique. Ces harmoniques sphériques vérifient les propriétés suivantes :

1. $\hat{L}^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi)$
2. $\hat{L}_z Y_{l,m}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{l,m}(\theta, \varphi)$
3. $\int \int Y_{l,m}(\theta, \varphi) Y_{l',m'}(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$
4. $\hat{L}_\pm Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}\hbar Y_{l,m \pm 1}(\theta, \varphi)$

Fonctions d'ondes

Considérons une fonction d'onde $\psi_{l,m}(r, \theta, \varphi)$ état propre de \hat{L}^2 et de \hat{L}_z . On a alors les propriétés suivantes :

- $\psi_{l,m}(r, \theta, \varphi)$ peut s'écrire sous la forme $\psi_{l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{l,m}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$.
- Les valeurs propres de \hat{L}^2 sont de la forme $l(l+1)\hbar^2$ avec l entier (l ne peut pas être demi entier) et celles de \hat{L}_z sont de la forme $m\hbar$ avec $-j \leq m \leq j$ et m entier.
- $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ peut s'écrire sous la forme $Y_{l,m}(\theta, \varphi) = F_{l,m}(\theta, \varphi) e^{im\varphi}$.

Démonstration

Les expressions de \hat{L}^2 et de \hat{L}_z ne dépendent pas de la variable radiale et déterminent entièrement le comportement de la fonction d'onde suivant les angles. On peut donc écrire $\psi_{l,m}$ sous la forme $\psi_{l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{l,m}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$.

On remarque que $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$. Par conséquent,

$$\begin{aligned} \hat{L}_z \psi &= m\hbar \psi \Leftrightarrow -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = m\hbar \psi \Leftrightarrow -i\hbar R_{l,m}(r) \frac{\partial Y_{l,m}(\theta, \varphi)}{\partial \varphi} = m\hbar R_{l,m}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \\ &\Leftrightarrow -i\hbar \frac{\partial Y_{l,m}(\theta, \varphi)}{\partial \varphi} = m\hbar Y_{l,m}(\theta, \varphi) \Leftrightarrow Y_{l,m}(\theta, \varphi) = F_{l,m}(\theta) e^{im\varphi} \end{aligned}$$

De plus on doit avoir $\psi(r, \theta, \varphi + 2\pi) = \psi(r, \theta, \varphi)$. Par conséquent, m doit être entier (et non demi entier) et l aussi. ■

2.2 Descriptions des atomes

Hypothèses

- On suppose le noyau immobile (c'est faisable sans, ça demande plus de calculs).
- On suppose que le potentiel est de la forme $V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r} = -\frac{e^2}{r}$. En particulier, il ne dépend que de la norme de \vec{r} et non de sa direction. Par conséquent, le problème est invariant par translation donc \hat{H} commute avec \hat{L} . On peut donc chercher une base de vecteurs communs à \hat{H} , à \hat{L}^2 et à \hat{L}_z . On cherche donc à résoudre les équations aux valeurs propres :

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi_{l,m}(\vec{r}) &= E\psi_{l,m}(\vec{r}) \\ \hat{L}^2\psi_{l,m}(\vec{r}) &= l(l+1)\hbar^2\psi_{l,m}(\vec{r}) \\ \hat{L}_z\psi_{l,m}(\vec{r}) &= m\hbar\psi_{l,m}(\vec{r}) \\ \psi_{l,m}(\vec{r}) &= R_l(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)\end{aligned}$$

Equations aux valeurs propres du hamiltonien

L'hamiltonien s'écrit sous la forme $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V(r)$. Or on a $\Delta = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r - \frac{1}{r^2}\hat{L}^2$. On peut donc réécrire l'équation aux valeurs propres de \hat{H} de la façon suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{r}\right)R_l(r) = ER_l(r)$$

Expression de l'énergie

L'énergie E , valeur propre du hamiltonien, s'écrit sous la forme $E = -\frac{E_0}{(n'+l+1)^2}$ où n' est un nombre entier et $E_0 = \frac{m_e e^2}{2\hbar^2}$

Ainsi, chaque niveau d'énergie s'écrit $E = -\frac{E_0}{n^2}$ avec l variant entre 0 et $(n-1)$ et pour chaque l , m peut varier de $-l \leq m \leq l$. Il présente donc une dégénérescence $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$.

Démonstration

Partant de l'équation aux valeurs propres de \hat{H} , on effectue le changement de variable $r \mapsto \rho = \frac{r}{a_1}$ avec $a_1 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ et $E \mapsto \epsilon = -\frac{E}{E_0}$. On obtient alors l'équation $\left(-\frac{1}{\rho}\frac{\partial^2}{\partial \rho^2}\rho + \frac{l(l+1)\rho^2}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \epsilon\right)R_l(\rho) = 0$. Cette équation peut être étudiée pour faire apparaître les propriétés suivantes

1. Pour chaque valeur de l , il existe une infinité de solutions $R_{l,n'}(\rho)$ indexées par un indice n' et telles que $R_{l,n'}(\rho) = e^{-\rho\sqrt{\epsilon}}\rho^l Q_{n',l}(\rho)$ où $Q_{n',l}(\rho) = C_0 + C_1\rho + \dots + C_{n'}\rho^{n'}$ est un polynôme de degré n' appelé polynôme de Laguerre.
2. A chaque solution (l, n') est associée une valeur de $\epsilon = \frac{1}{(n'+l+1)^2}$. ■

3 Structure fine

But : expliquer des raies dédoublées, comme dans le cas du sodium. Explication : couplage spin (de l'électron)-orbite (de l'électron).

3.1 Addition des moments cinétiques

Considérons deux particules de moment cinétique \vec{J}_1 et \vec{J}_2 , avec les valeurs propres $j_1(j_1+1)\hbar^2$ et $m_1\hbar$ (resp la même avec 2).

Alors l'état formé par les deux particules peut prendre des valeurs $|j_2 - j_1| \leq j \leq j_2 + j_1$ et $-j \leq m \leq j$.

3.2 Structure fine (p280)

Formalisme classique

Le proton, immobile dans le référentiel du laboratoire, crée un champ $\vec{E} = \frac{e^2}{r^3}\vec{r}$.

Pour l'électron, tournant autour du noyau à une vitesse \vec{v} dans le référentiel du laboratoire, le proton est en mouvement à la vitesse $-\vec{v}$. Ce mouvement entraîne l'apparition d'un champ magnétique $\vec{B} = \frac{1}{c^2}(-\vec{v}) \wedge \vec{E} = \frac{e^2}{c^2 r^3}\vec{r} \wedge \vec{v} = \frac{e^2}{c^2 r^3 m_e}\vec{L}$.

De plus, parce qu'il a un spin \vec{S} , l'électron présente un moment magnétique $\vec{\mu}_e = -\frac{q}{m_e}\vec{S}$.

Il apparaît donc un couplage entre le spin de l'électron et le champ magnétique créé par son propre mouvement :

$$W = \frac{1}{2}\frac{e^2}{m_e^2 c^2}\frac{\vec{L} \cdot \vec{S}}{r^3}$$

Formalisme quantique

Par analogie, on introduit un hamiltonien $\hat{W} = \alpha^2 E_0 \left(\frac{a_1}{r}\right)^3 \frac{\vec{L} \cdot \vec{S}}{\hbar^2}$. On utilise alors le fait que $\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}\left(\left(\vec{L} + \vec{S}\right)^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2\right) = \frac{1}{2}\left(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2\right)$, dont les valeurs propres sont $(j(j+1) - l(l+1) - 3/4)\frac{\hbar^2}{2}$ avec $j = l \pm \frac{1}{2}$. On observe donc un clivage qui explique l'apparition d'un doublet autour des raies.

Comme cet effet est faible, on peut le traiter avec la méthode des perturbations pour en tenir compte dans le hamiltonien total.

4 Structure hyperfine

Prise en compte du couplage spin - spin entre le noyau et l'électron