

Rappel

Les spectres d'émission et d'absorption des atomes montrent des séries de lignes étroites et situées à des longueurs d'onde décrites par des lois mathématiques empiriques simples.

Les premiers modèles atomiques, en particulier les modèles de Thomson et de Rutherford, ne pouvaient pas expliquer cette quantification des spectres atomiques.

En 1913 Niels Bohr a introduit un modèle atomique «**semi-classique**» qui pour la première fois explique, qualitativement et quantitativement, les spectres atomiques.

Dans le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène l'électron parcourt une trajectoire circulaire autour du noyau. Bohr postule que **le moment cinétique associé à ces orbites est quantifié**, et que le quantum de moment cinétique est donné par la constante de Planck. On peut justifier cette hypothèse avec la remarque que ainsi les orbites sont composées d'un nombre entier de longueurs d'onde de de Broglie.

Avec cette hypothèse on arrive à expliquer avec précision les séries spectrales de Balmer, Lyman, Paschen et Brackett. On arrive aussi à calculer avec grande précision l'énergie de ionisation de l'atome.

La théorie de Bohr présente encore des difficultés. Elle ne décrit pas aussi bien les atomes à plusieurs électrons. Elle n'arrive pas non plus à décrire la structure fine des spectres, qui était observée dans les mesures les plus récentes. Aussi, l'hypothèse de la quantification du moment cinétique reste une hypothèse assez arbitraire.

Cours 10

L'atome d'hydrogène d'après la Physique Quantique

L'atome d'hydrogène: Force centrale

L'équation de Schrödinger décrit correctement les états propres et les valeurs propres de l'énergie de l'atome d'hydrogène. C'était un des plus grands succès de la Physique Quantique.

L'atome d'hydrogène est un **problème à deux corps**, un électron et un proton, soumis à l'attraction électrostatique mutuelle. Ce problème, en physique classique, peut être exprimé exactement sous la forme d'un problème d'une seule particule soumise à une force d'attraction vers un point fixe de l'espace.

Le problème est donc celui d'un électron de masse m , soumis à une force de magnitude

$$F = -k_e \frac{e^2}{r^2}$$

qui est dirigée vers le centre d'attraction (le proton). Ici le vecteur \mathbf{r} indique la position de l'électron relativement au proton, et $r = |\mathbf{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

Cette force correspond à un potentiel

$$U(r) = -k_e \frac{e^2}{r}$$

Il faut faire attention au fait que la masse m à utiliser dans cette formulation du problème, est la «**masse réduite**» $m = m_e m_p / (m_e + m_p)$. Etant donné la grande différence entre les masses de proton et électron, cette masse est presque égale à la masse de l'électron m_e

L'atome d'hydrogène: l'équation de Schrödinger

L'électron est donc décrit par l'équation de Schrödinger suivante

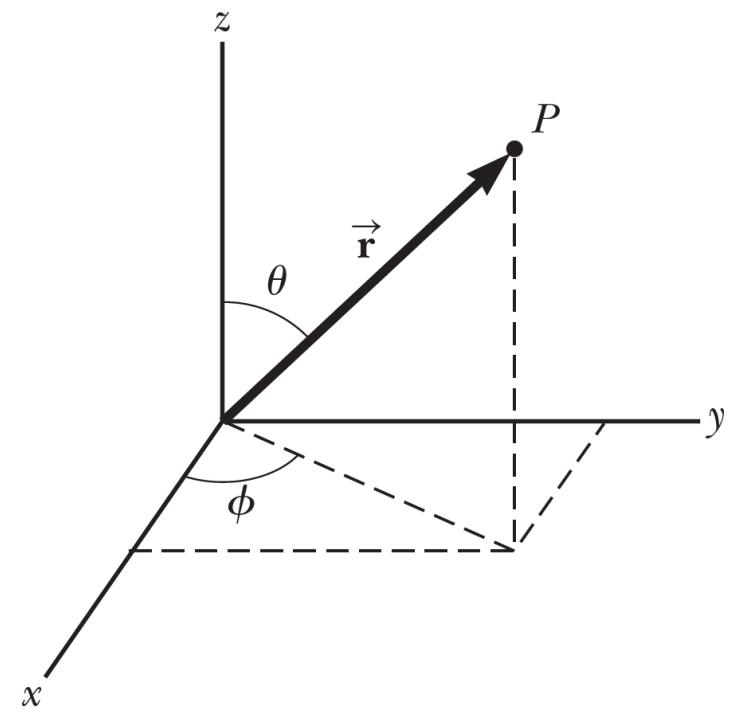
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U(r)\psi = E\psi$$

où $\psi(x, y, z)$ est la fonction d'onde définie dans l'espace cartésien à trois dimensions.

Cette équation admet des solutions analytiques (c.-à-d. qu'on peut les écrire sur une feuille de papier, sans passer par des calculs numériques à l'ordinateur). Cependant, nous n'allons pas la résoudre mais seulement discuter les solutions.

Il est convenable d'exprimer l'équation en **coordonnées sphériques**, où un point de l'espace est décrit par la longueur du vecteur et par deux angles, comme illustré ici

$$\psi(x, y, z) \rightarrow \psi(r, \theta, \phi)$$



L'atome d'hydrogène: l'équation de Schrödinger

On peut montrer que l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène peut être résolue par séparation des variables. Cela veut dire que la solution prend, sans perte de généralité, la forme

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)f(\theta)g(\phi)$$

Ici $r > 0$. En plus de la continuité des fonctions et des dérivées premières, il faut que $R(r)$ ait un comportement en $r=0$ et r qui tend vers l'infini, qui garantit que la norme est finie.

Il faut aussi que $g(\phi)=g(\phi+2\pi)$, car une fonction ne peut pas prendre deux valeurs différentes pour la même valeur de la variable indépendante.

Puisque le potentiel $U(r)$ ne dépend que de r , on arrive à séparer les équations pour f et g . Ces équations sont indépendantes de $U(r)$ et les solutions sont les mêmes pour tout problème avec un potentiel de la forme $U(r)$.

L'atome d'hydrogène: l'équation de Schrödinger

On peut montrer que les états propres sont caractérisés par **trois nombres quantiques**

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)f_{nl}(\theta)g_m(\phi)$$

n : nombre quantique principal $n = 1, 2, 3, \dots$

l : nombre quantique orbital $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$

m : nombre quantique orbital magnétique $m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$

Les valeurs propres de l'énergie qu'on obtient de la solution de l'équation, ne dépendent que de n

$$E_n = - \left(\frac{k_e e^2}{2a_0} \right) \frac{1}{n^2} = - \frac{13.606 \text{ eV}}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Ce résultat reproduit exactement celui qu'on obtient du modèle de Bohr.

L'atome d'hydrogène: l'équation de Schrödinger

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)f_{nl}(\theta)g_m(\phi)$$

n : nombre quantique principal $n = 1, 2, 3, \dots$

l : nombre quantique orbital $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$

m : nombre quantique orbital magnétique $m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$

Les deux autres nombres quantiques sont liés au **moment cinétique**.

Les nombres quantiques n et l indiquent respectivement la «couche» et la «sous-couche» électronique. Historiquement, ils sont souvent indiqués par des lettres

n	Shell Symbol	ℓ	Subshell Symbol
1	K	0	s
2	L	1	p
3	M	2	d
4	N	3	f
5	O	4	g
6	P	5	h

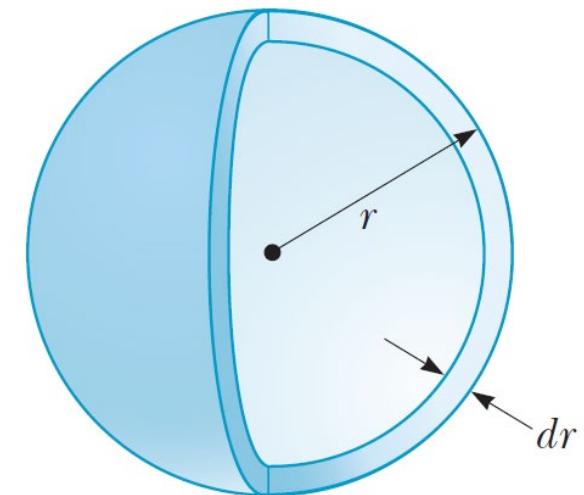
L'atome d'hydrogène: la fonction d'onde

L'état fondamental, avec $n=1$ et $l=m=0$, est caractérisé par une fonction d'onde qui ne dépend pas de θ et ϕ

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

La forme de cette fonction est donc sphérique. La probabilité de trouver l'électron ne dépend donc que de la distance du noyau. On peut calculer cette probabilité en tenant compte de l'expression du volume infinitésimal d'une couche sphérique

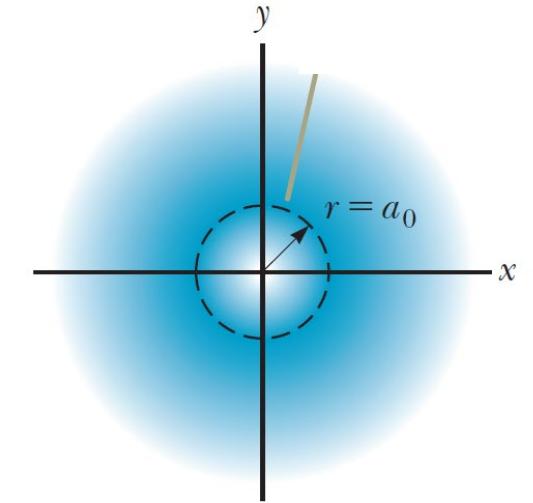
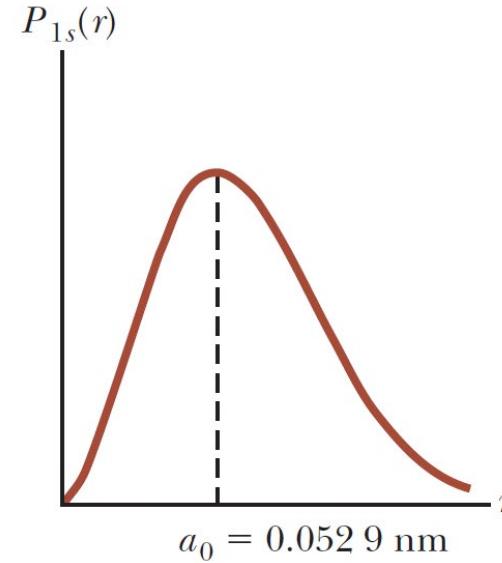
$$P(r)dr = |\psi|^2 dV = |\psi|^2 4\pi r^2 dr$$



L'atome d'hydrogène: la fonction d'onde

Pour l'état fondamental, la probabilité $P(r)$ est

$$P_{100}(r) = \left(\frac{4r^2}{a_0^3} \right) e^{-2r/a_0}$$



Le maximum de probabilité se trouve à une distance correspondante au rayon de Bohr

Bien évidemment, l'électron est décrit par **une densité de probabilité qui forme un nuage autour de l'atome**. Ceci est en contraste avec les trajectoires circulaires postulées dans les modèles de Rutherford et de Bohr.

L'atome d'hydrogène: la fonction d'onde

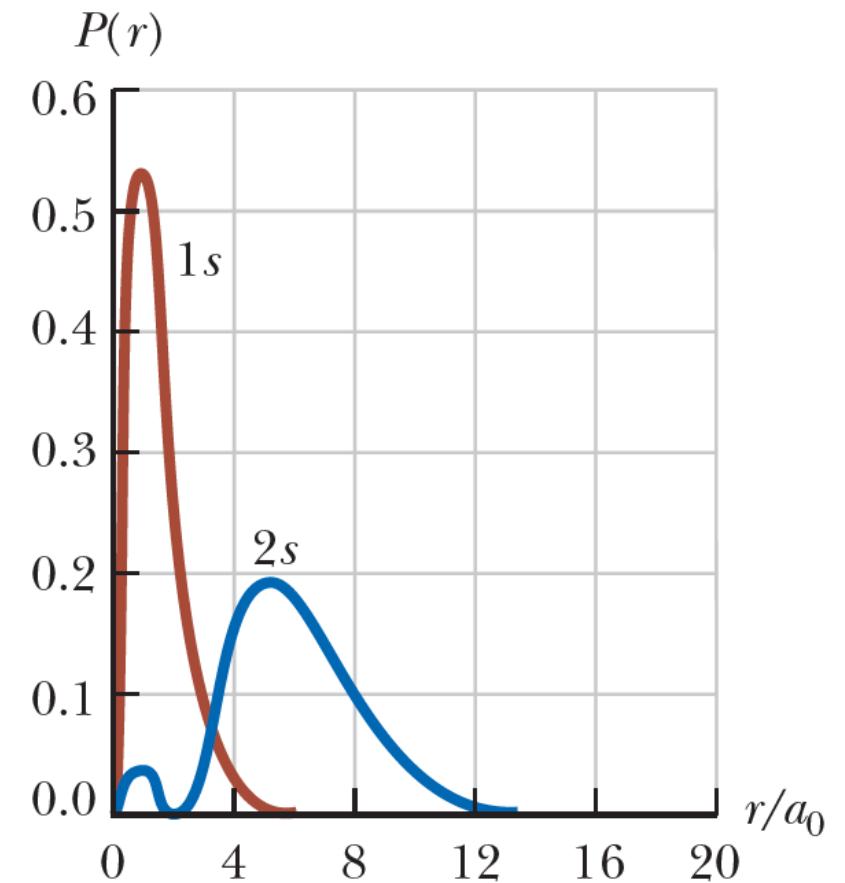
La fonction d'onde du deuxième état de plus basse énergie, l'état avec $n=2$ et $l=m=0$, est aussi indépendante de θ et ϕ . Elle a aussi donc une forme sphérique

$$\psi_{200}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$$

La densité de probabilité correspondante est

$$P_{200}(r) = \left(\frac{1}{2a_0}\right)^3 r^2 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/a_0}$$

Cet état a une énergie $E_2=-(13.606/4)$ eV. La probabilité $P(r)$ a deux maxima. Le deuxième correspond à la distance de probabilité maximale, qui vaut environ $r=5a_0$. Donc l'état 2s est environ 5 fois plus grand que l'état 1s.



L'atomes d'hydrogène: les orbitales

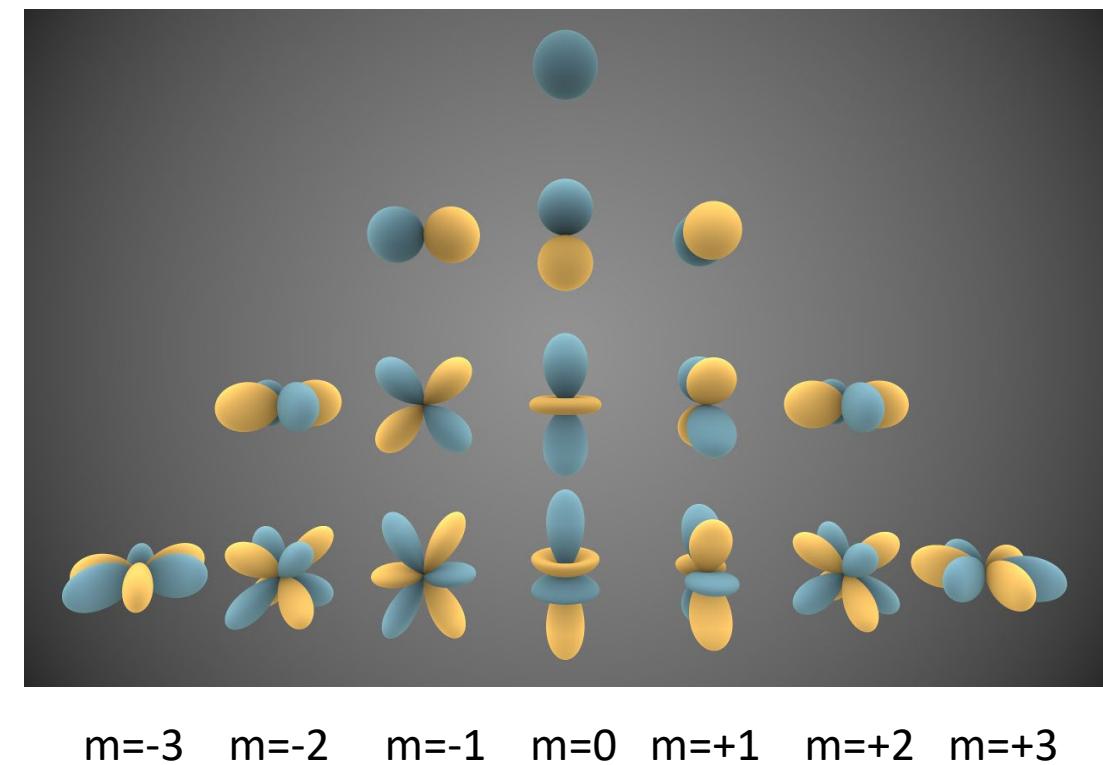
On écrit les états de l'atome d'hydrogène toujours dans la forme

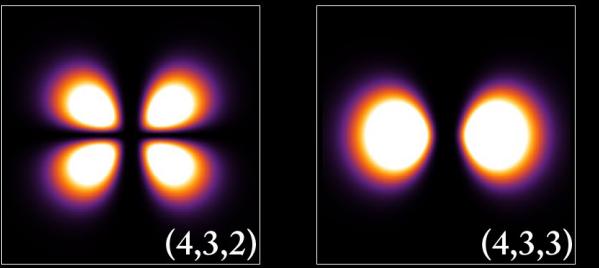
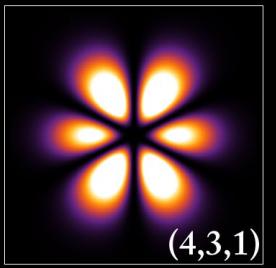
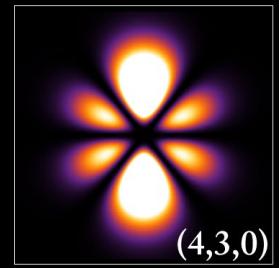
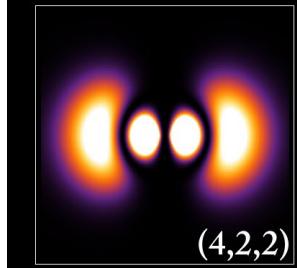
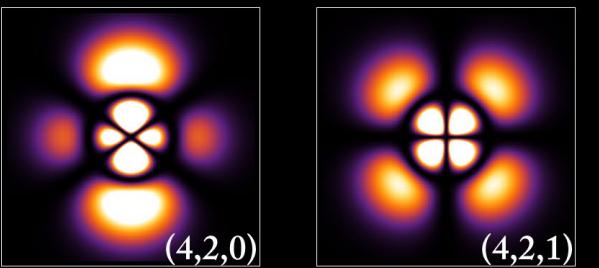
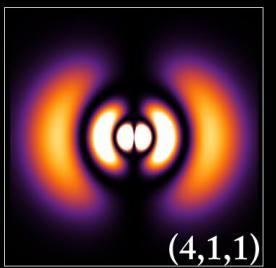
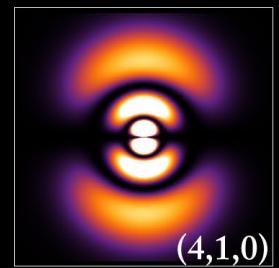
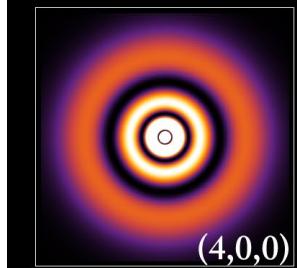
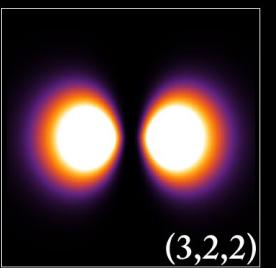
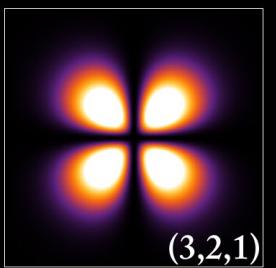
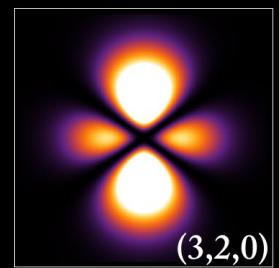
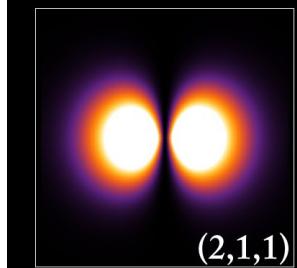
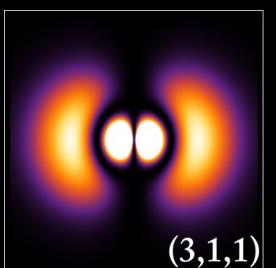
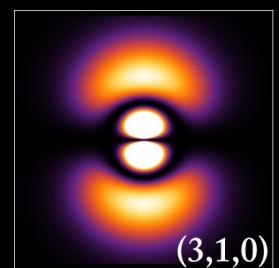
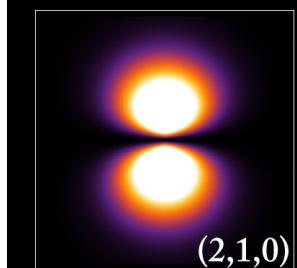
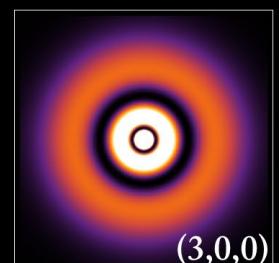
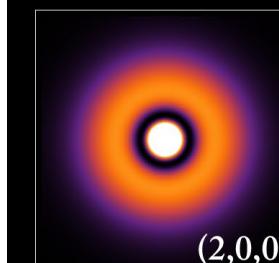
$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

Les fonctions $Y_l^m(\theta, \phi)$ sont les «**harmoniques sphériques**».

On a vu que, si le potentiel est de la forme $U(r)$, c.-à-d. indépendant de θ et ϕ , on peut alors séparer l'équation différentielle. La partie «angulaire» admet toujours des solutions données par les harmoniques sphériques.

Les harmoniques sphériques expliquent ainsi la forme des orbitales électroniques que nous apprenons, souvent de façon empirique, dans les cours de chimie.





Hydrogen Wave Function

Probability density plots.

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

L'atome d'hydrogène: le moment cinétique

Pour mieux comprendre les nombres quantiques l et m , il faut introduire **le moment cinétique de l'électron**.

Le vecteur moment cinétique en physique classique est défini comme

$$\begin{aligned}\mathbf{L} &= \mathbf{r} \times \mathbf{p} \\ &= (yp_z - zp_y, zp_x - xp_z, xp_y - yp_x) \\ &= (L_x, L_y, L_z)\end{aligned}$$

Comme pour toutes les quantités physiques mesurables, **en Physique Quantique le moment cinétique est associé à des opérateurs**. S'agissant d'un vecteur, donc de trois quantités scalaires, chaque composante est décrite par un opérateur. La définition est la même que ci-dessus, mais on remplaçant x, y, z et p_x, p_y, p_z avec les opérateurs qu'on connaît déjà.

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{L}} &= \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \\ &= (\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z, \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) \\ &= (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z)\end{aligned}$$

L'atome d'hydrogène: le moment cinétique

Il s'avère que **les états propres de l'atome d'hydrogène, sont aussi états propres «du moment cinétique».**

Ce fait a un lien profond avec **l'invariance du problème sous les rotations dans l'espace**: Les propriétés de l'atome d'hydrogène ne changent pas selon comment l'atome est tourné vis-à-vis de l'observateur.

On rappelle que, selon la théorie de la mesure, si un état est état propre d'une observable A , avec valeur propre a , alors une mesure de A donnera la valeur a avec certitude. Autrement dit, l'incertitude sur la mesure de l'observable A sur cet état est zéro.

Les états propres de l'atome d'hydrogène, en particulier, sont aussi états propres des opérateurs:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad \text{et} \quad \hat{L}_z$$

On a en particulier que

$$\hat{L}^2 \psi_{nlm} = \hbar^2 l(l+1) \psi_{nlm}$$

$$\hat{L}_z \psi_{nlm} = \hbar m \psi_{nlm}$$

L'atome d'hydrogène: le moment cinétique

Si on mesure \hat{L}^2 ou \hat{L}_z sur un état propre de l'atome d'hydrogène, on obtiendra comme résultat de la mesure la valeur propre correspondante avec certitude.

Puisque $L = \sqrt{L^2}$, la valeur mesurée du moment cinétique total sera $L = \hbar\sqrt{l(l + 1)}$

On voit que, pour les états avec $l=0$, la mesure du moment cinétique donnera $L=0$.

On vient de découvrir la première différence entre les prévisions du modèle de Bohr et celles de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène.

Selon le modèle de Bohr, le moment cinétique est quantifié selon $L = n\hbar$ $n = 1, 2, 3, \dots$

La plus petite valeur de L qu'on peut mesurer selon le modèle de Bohr est donc $L = \hbar$

Selon le résultat plus correct, donné par l'équation de Schrödinger, les états avec $l=0$ vont donner $L=0$ comme résultat de la mesure.

Ces états ont une **symétrie sphérique**, c.-à-d. ils sont **invariants sous rotations**. La façon dont la fonction d'onde est définie dans l'espace est telle que la vitesse de l'électron n'a pas une direction privilégiée. C'est pourquoi ils sont caractérisés par un moment cinétique nul.

Dans le modèle de Bohr, toutes les orbites par contre sont caractérisées par une vitesse bien définie de l'électron, qui suit une trajectoire circulaire. C'est ce modèle fait la prévision erronée que le plus petit moment cinétique mesurable est non nul.

L'atome d'hydrogène: le moment cinétique

L'observable \hat{L}_z est la composante du moment cinétique selon l'axe z.

Si $L_z \neq 0$ Cela veut dire que la rotation de l'électron a lieu, au moins partiellement, autour de l'axe z.

Physiquement, c'est comme si on avait **un courant électrique dans une boucle circulaire**.

Un courant électrique en boucle produit un **moment magnétique μ** (c.-à-d. une aimantation) orthogonal à la boucle, donc avec une composante parallèle à l'axe z.

Par exemple, pour $l=1$ on a trois états possibles, respectivement avec

$$m = -1, 0, 1$$

$$L_z = \hbar m = -\hbar, 0, +\hbar$$

Ces trois états ont donc trois valeurs différentes du moment magnétique autour de l'axe z

L'atome d'hydrogène: l'effet Zeman

On sait qu'un moment magnétique μ , soumis à un champ magnétique uniforme \mathbf{B} , est caractérisé par une énergie

$$U_B = -\mu \cdot \mathbf{B}$$

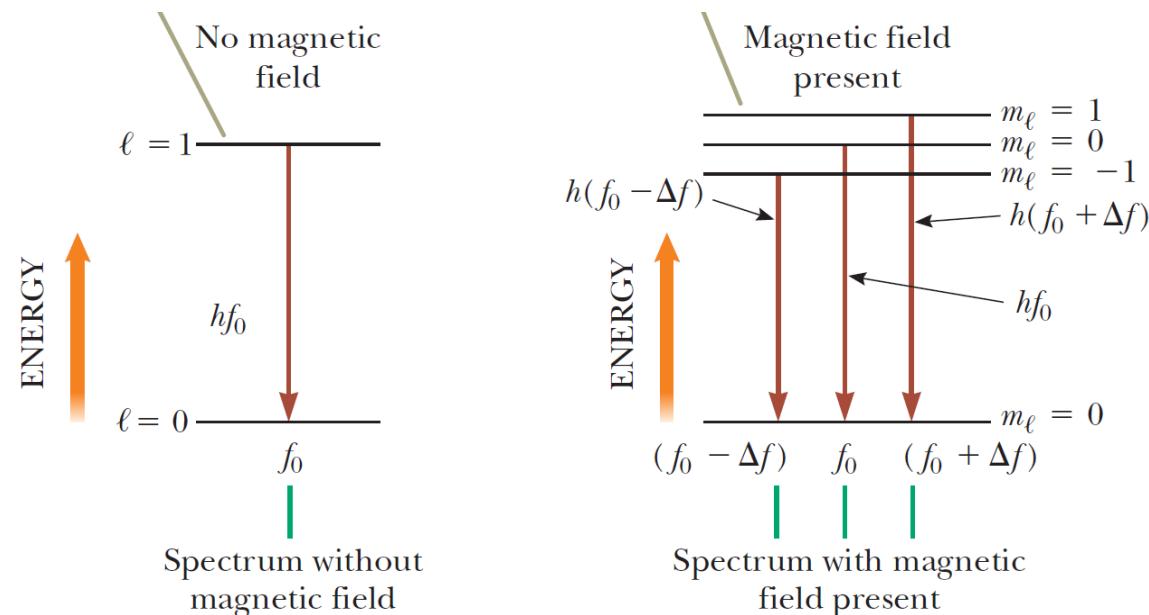
Si on choisit le champ magnétique externe dans la direction parallèle à l'axe z, on s'attend à que les trois états avec $m=-1, 0, +1$ acquièrent trois énergies différentes.

En faisant la mesure du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène soumis à un champ magnétique externe, on a effectivement observé ce phénomène

Il s'agit de **l'effet Zeman**

Cet effet est une confirmation du modèle de l'atome d'hydrogène décrit par l'équation de Schrödinger

$$\Delta f \propto B$$



L'atome d'hydrogène: le «spin» de l'électron

Les mesures du spectre de l'atome d'hydrogène ont aussi montré une caractéristique qui n'est pas prévue par l'équation de Schrödinger. **Les états avec $l=0$ sont caractérisés par deux lignes spectrales très proches en longueur d'onde.** On a appelé cette caractéristique un «**doublet**».

L'équation de Schrödinger ne permet pas d'expliquer l'origine de ce doublet, car pour $l=0$ on s'attend seul l'état avec $m=0$.

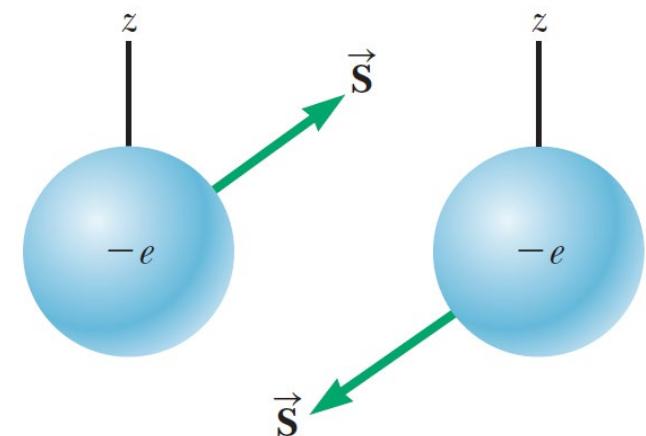
Les travaux de Wolfgang Pauli, Samuel Goudsmit et George Uhlenbeck ont mené à l'introduction **d'un quatrième nombre quantique, appelé «spin»**.

L'origine physique du spin est assez profonde. Une image classique très simplifiée (et en bonne partie fausse) donne quand-même une intuition sur le mécanisme à la base du spin.

On peut s'imaginer l'électron comme une sphère dont la surface est chargée. Si cette sphère tourne sur son axe (c.-à-d. elle a un «spin»), alors elle génère un moment magnétique associé à cette rotation.

La composante du spin dans la direction z ne peut prendre que deux valeurs, appelés **«spin up»** et **«spin down»**, qui valent $-\hbar/2$, $+\hbar/2$

Paul Dirac introduit en 1927 l'équation d'onde relativiste. Le spin est un élément essentiel de cette extension de la Physique Quantique.

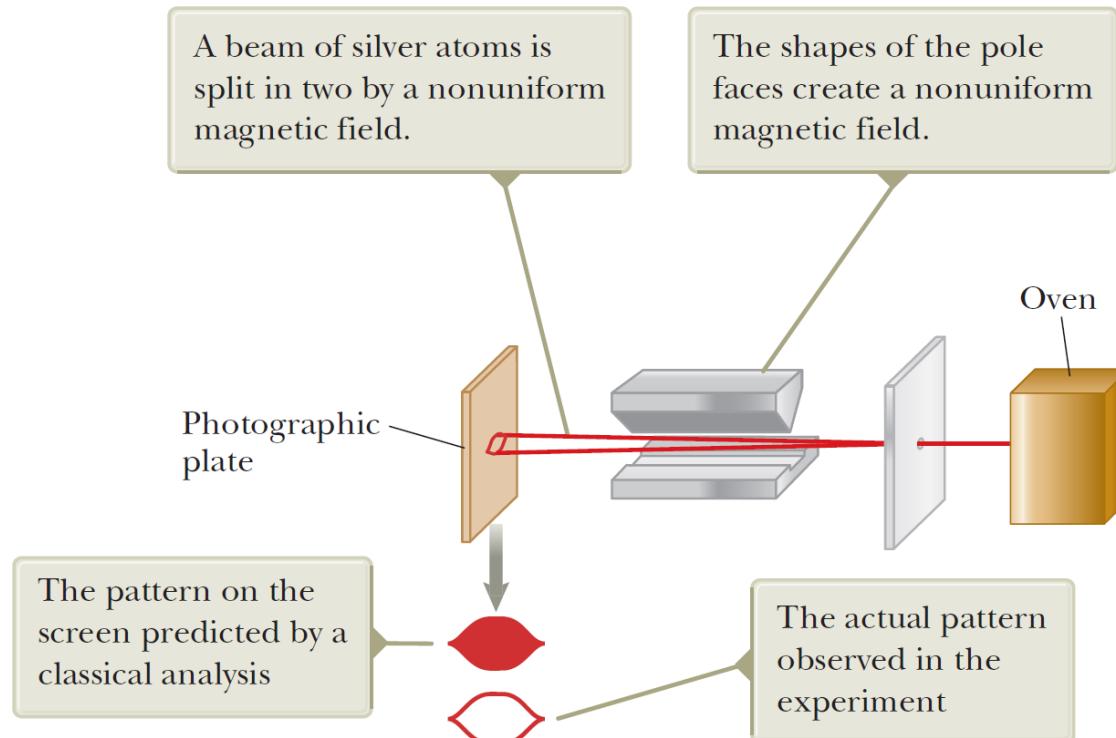


L'atome d'hydrogène: le «spin» de l'électron

A partir de 1921, Otto Stern et Walter Gerlach effectueront une série d'expériences où des atomes chargés sont envoyés à travers d'un champ magnétique non-uniforme. Le gradient de champ génère une force sur un moment magnétique qui se déplace dans l'espace. Le faisceau d'atomes est par conséquent détourné, d'un angle proportionnel à la composante du moment magnétique parallèle au champ.

Le résultat est que **seuls deux angles opposés sont mesurés**. Chaque angle correspond à une valeur de la composante du moment magnétique de l'atome.

On a ainsi démontré l'existence du spin.



Questions ouvertes

Comment décrire les atomes à plusieurs électrons? Peut-on résoudre l'équation de Schrödinger aisément dans ces cas?

Comment peut-on expliquer la structure de la table périodique des éléments?

Comment expliquer la façon dont les atomes se lient à former des molécules et des solides?

Y a-t-il quelque chose que l'équation de Schrödinger, plus le phénomène du spin, ne sont pas capables d'expliquer, dans le domaine de la physique atomique et moléculaire?