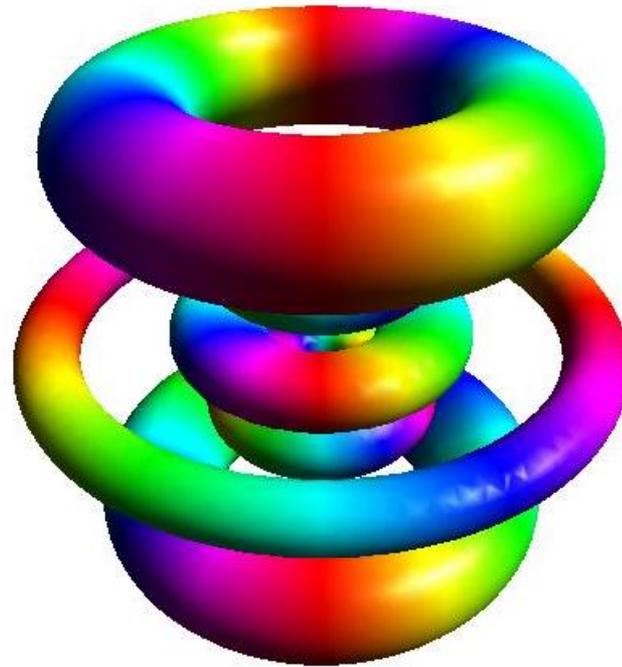


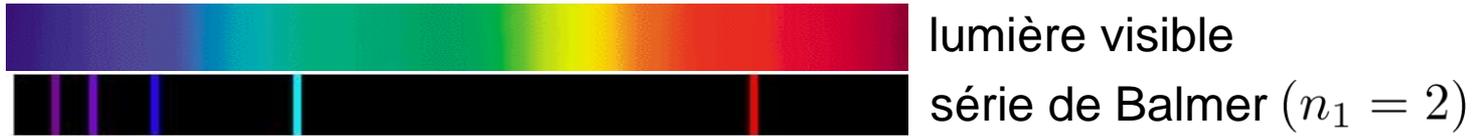
L'atome d'hydrogène



Chapitre 11

L'hydrogène: un double défi pour la physique classique

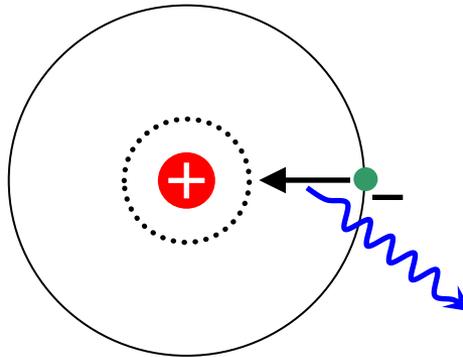
- ✓ Spectre constitué de raies discrètes (Balmer, Rydberg)



$$\frac{1}{\lambda} = Ry \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1, n_2 : \text{entiers positifs}$$

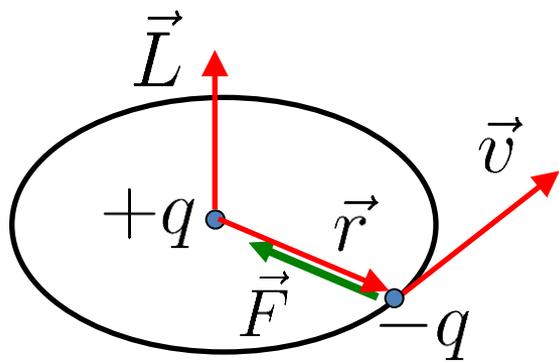
Ry : Rydberg

- ✓ Modèle planétaire de l'atome (Perrin, Rutherford)
 - ➔ Effondrement dû au rayonnement électromagnétique de l'électron ?



Modèle de Bohr : seules certaines orbites sont autorisées

Le modèle de Bohr



✓ Trajectoire circulaire : $\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$ (avec $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$), soit $m_e v^2 = \frac{e^2}{r}$

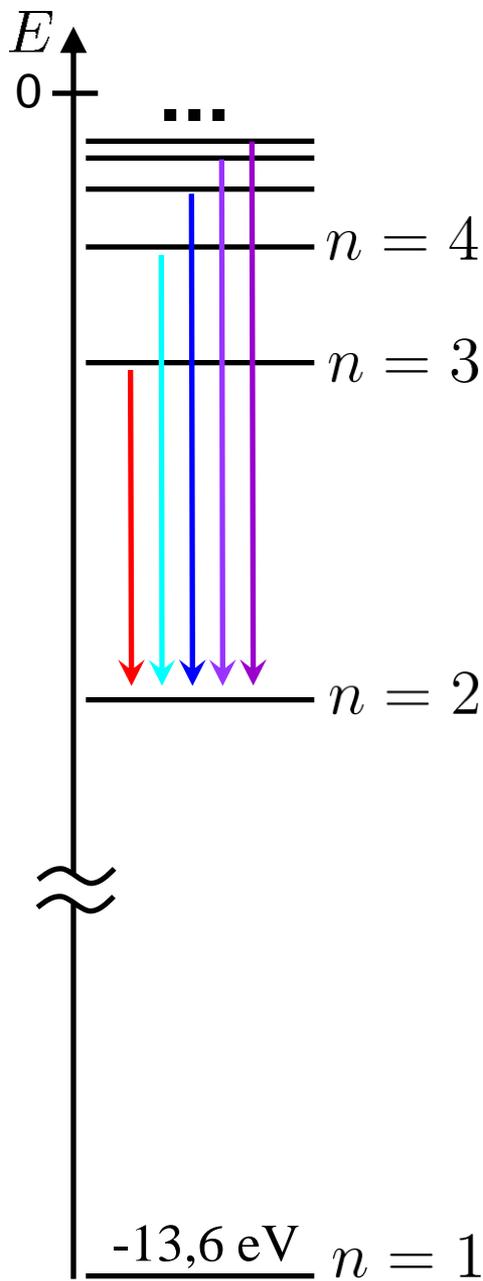
✓ Moment cinétique quantifié : $L_z = r m_e v = n \hbar$ $n = 1, 2, \dots$

$v_n = \frac{1}{n} \frac{e^2}{\hbar} = \alpha \frac{c}{n}$ α est la **constante de structure fine**. $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$

➔ Une théorie non relativiste est donc adaptée.

$r_n = \frac{n \hbar}{m_e v_n} = n^2 a_1$ a_1 est le **rayon de Bohr**. $a_1 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0,053 \text{ nm}$

Les niveaux d'énergie dans le modèle de Bohr



Energie totale : $E_n = \frac{1}{2}m_e v_n^2 - \frac{e^2}{r_n} = -\frac{E_I}{n^2}$

$$E_I = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = \frac{\hbar^2}{2m_e a_1^2} \approx 13,6 \text{ eV}$$



Energie du photon émis dans la transition $n_1 \longrightarrow n_2$:

$$h\nu = E_I \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

L'atome d'hydrogène en mécanique quantique

Deux particules en interaction coulombienne : proton et électron.

Comme en mécanique classique, on montre que ce problème est équivalent au mouvement d'une particule de masse réduite μ .

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_e} \approx \frac{1}{m_e}$$

Cf chapitre 11, § 1: Système à deux corps – mouvement relatif

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r}) \quad \text{avec} \quad V(r) = -\frac{e^2}{r}$$

➔ Recherche des états propres : $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$

NB : le potentiel coulombien est un cas particulier de potentiel central, *i.e.* qui ne dépend que de r .

1.

Le mouvement dans un potentiel central

comment ramener un problème 3D à un problème 1D

Utilisation des coordonnées sphériques

L'équation aux valeurs propres $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ s'écrit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(r) \right) \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi)$$

avec

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

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right) \psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi)$$

Energie cinétique
de rotation

L'invariance par rotation

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right)}_{\hat{H}} \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi)$$

On retrouve ici que $[\hat{H}, \hat{L}_\alpha] = 0$. (invariance par rotation)

Il existe donc une base propre commune à $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$

Imposer à une fonction d'onde $\psi(r, \theta, \varphi)$ d'être état propre de \hat{L}^2 , \hat{L}_z fixe entièrement sa dépendance angulaire (cf. amphi 3).

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) \quad Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) : \text{harmoniques sphériques}$$

$$\hat{L}^2 Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) = \ell(\ell + 1) \hbar^2 Y_{\ell, m}(\theta, \varphi)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\ell(\ell + 1) \hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right) R(r) Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) = E R(r) Y_{\ell, m}(\theta, \varphi)$$

L'équation radiale

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right) R(r) = ER(r)$$

On introduit la fonction d'onde réduite $u(r) = r R(r)$ avec $\int_0^\infty |u(r)|^2 dr = 1$

Equation radiale :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{\text{eff},\ell}(r)u(r) = Eu(r)$$

avec $V_{\text{eff},\ell}(r) = V(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$

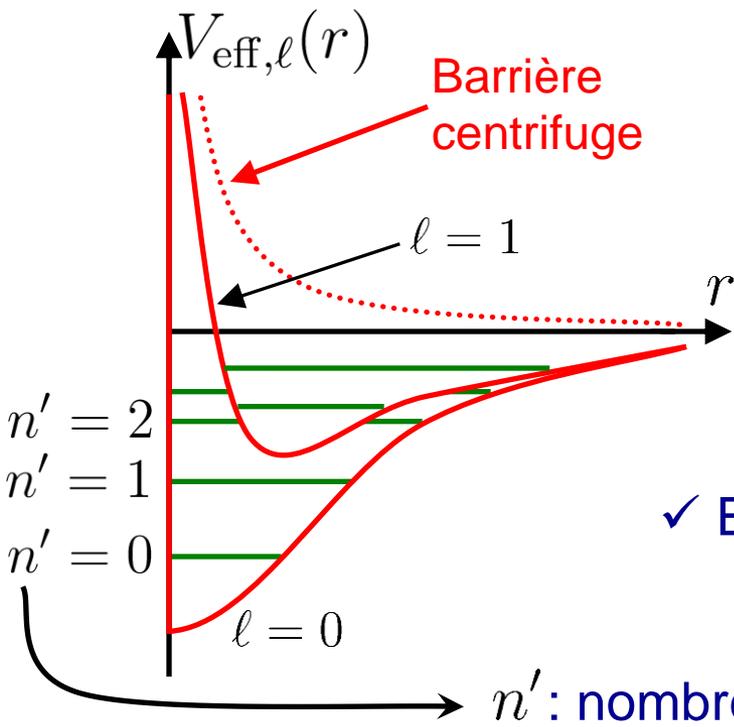
Equation de Schrödinger à une dimension !

✓ Une équation pour chaque valeur de ℓ :

➔ multitude de problèmes 1D

✓ Equation indépendante de $m \in \{-\ell, -\ell+1, \dots, \ell\}$

➔ Chaque niveau est dégénéré $2\ell + 1$ fois.

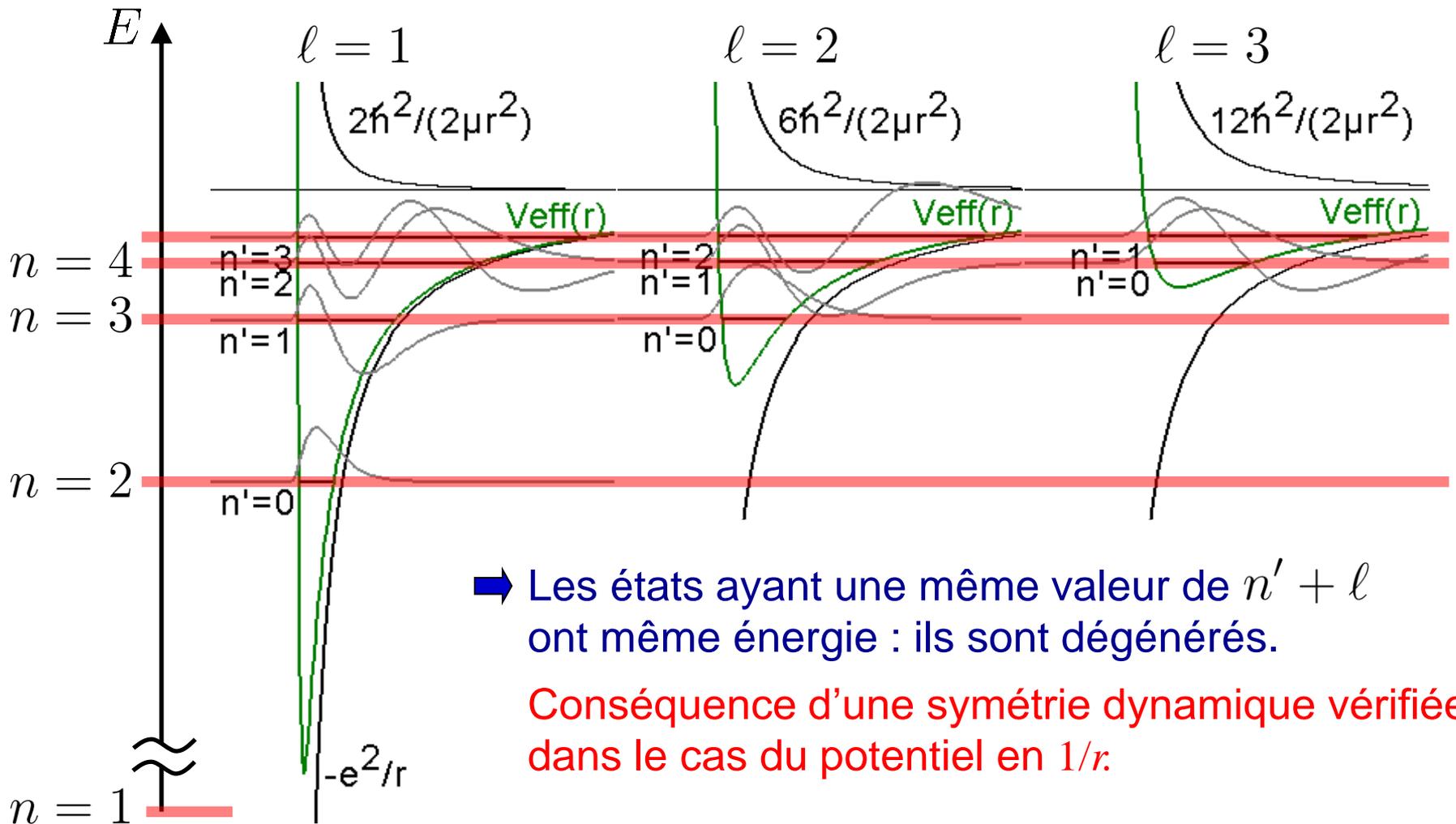


2.

Les états propres de l'atome d'hydrogène

$$V_{\text{eff},\ell}(r) = -\frac{e^2}{r} + \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

Le nombre quantique principal



➡ Les états ayant une même valeur de $n' + l$ ont même énergie : ils sont dégénérés.

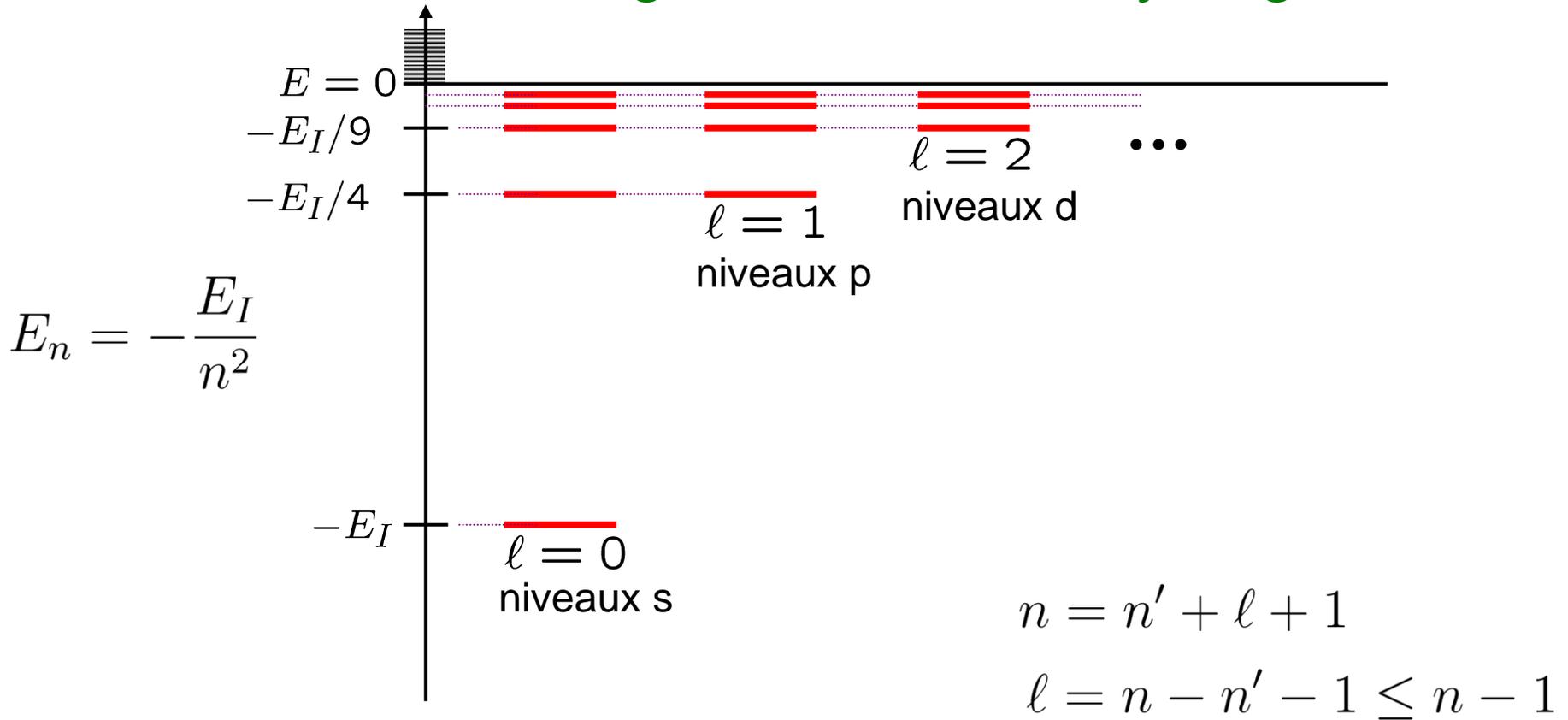
Conséquence d'une symétrie dynamique vérifiée dans le cas du potentiel en $1/r$.

➡ On introduit le nombre quantique principal

$$n = n' + l + 1$$

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

Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène



Pour une valeur donnée de l'énergie, E_n , on peut avoir $l = 0, 1, \dots, n - 1$.

La dégénérescence du niveau E_n , *i.e.* la dimension du sous-espace propre correspondant, est donc $1 + 3 + \dots + (2l + 1) + \dots + (2n - 1) = n^2$.

NB : cette dégénérescence sera multipliée par 4 quand les spins de l'électron et du proton seront pris en compte.

Les états propres de l'atome d'hydrogène

Les états propres de l'hydrogène seront notés $|n, \ell, m\rangle$.

$$\hat{H}|n, \ell, m\rangle = E_n|n, \ell, m\rangle \quad E_n = -\frac{E_I}{n^2}$$

Les fonctions d'onde s'écrivent alors : $\psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r)Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$

avec : $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = F_{\ell,m}(\theta) \exp(im\varphi)$

$F_{\ell,m}(\theta)$ change de signe $\ell - |m|$ fois dans l'intervalle $]0, \pi[$.

On montre que

$$R_{n\ell}(r) = \frac{u_{n\ell}(r)}{r} = [\text{polynôme de degré } n'] \times r^\ell \exp\left(-\frac{r}{na_1}\right)$$

avec $n' = n - \ell - 1$.

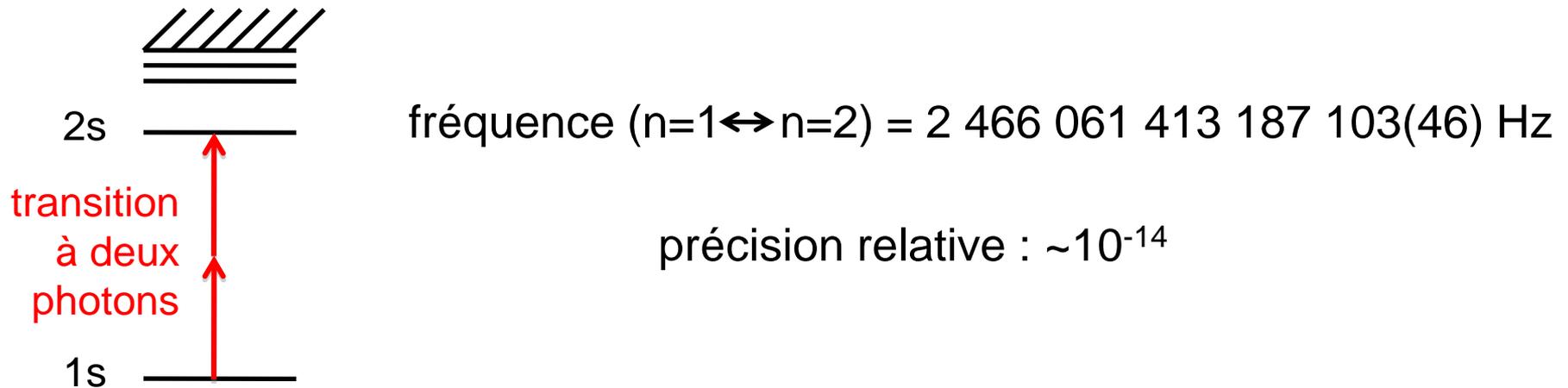
$R_{n,\ell}(r)$ change de signe n' fois dans l'intervalle $]0, +\infty[$.

L'atome d'hydrogène au niveau expérimental

Un des systèmes physiques les mieux connus : en tenant compte des corrections relativistes et liées à la théorie quantique des champs, on arrive à un excellent accord théorie expérience

Spectroscopie laser, par exemple sur la transition 1s-2s (Paris & Munich)

- Laser continu stabilisé en fréquence
- Laser femtoseconde blanc (peigne de fréquences) fournissant une règle de mesure étalonnée par une horloge atomique au césium.



Nobel Lecture: Passion for precision, T.W. Hänsch, Rev. Mod. Phys. **78**, 1297 (2006)
Theodor Hänsch, séminaire de physique du 20/10/2006

<http://www.physique.polytechnique.edu/accueil/seminaire-du-departement/>

3.

Représentation des orbitales atomiques

Représentation des orbitales atomiques

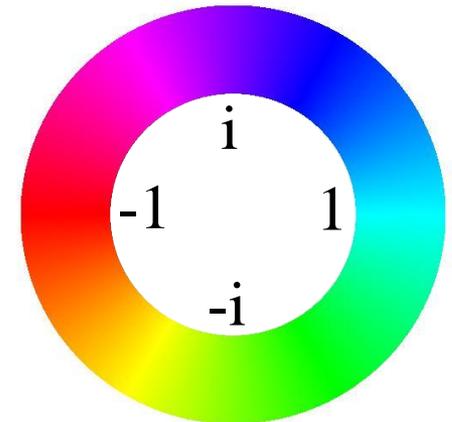
Comment représenter la fonction complexe $\psi(x, y, z)$?

On choisit de représenter une surface de niveau, c'est-à-dire une surface définie par $|\psi(x, y, z)| = \eta$, la constante réelle η étant elle-même choisie telle que

$$\iiint_{|\psi(x, y, z)| \geq \eta} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = \mathcal{P} \quad \text{avec par exemple } \mathcal{P} = 0,5.$$

On a ainsi une probabilité \mathcal{P} de trouver l'électron à l'intérieur de la surface.

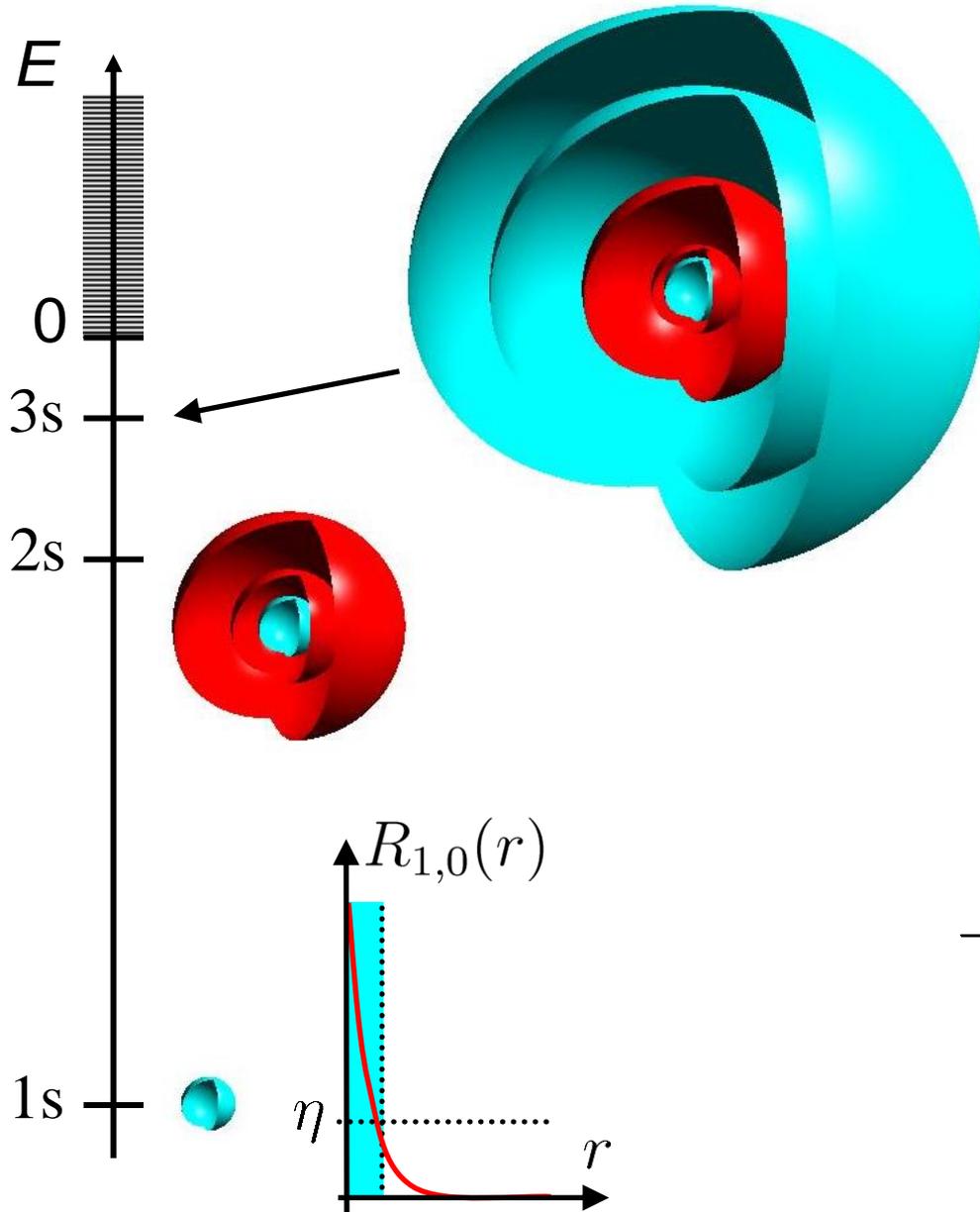
On représente enfin la phase de la fonction d'onde complexe à l'aide d'un code couleur



Etats de moment cinétique nul $\ell = 0$: états s

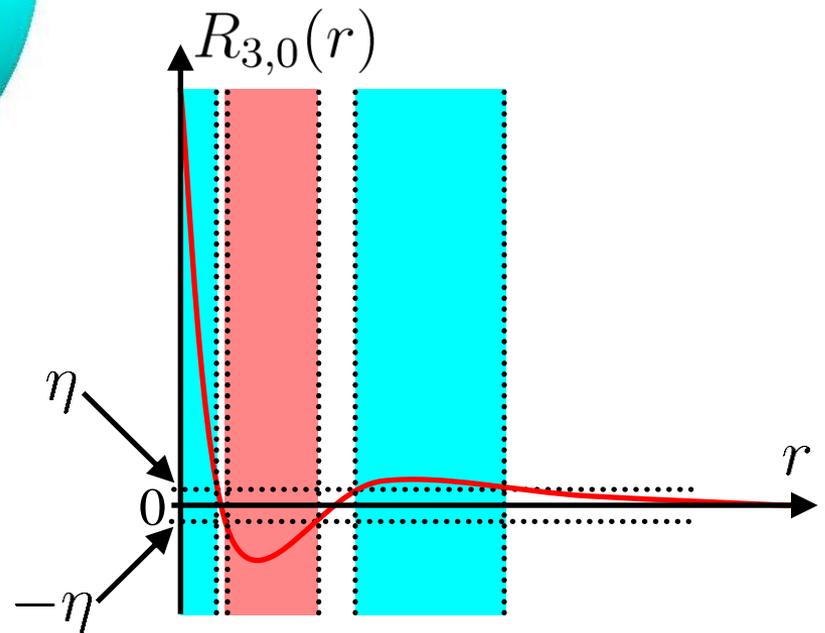


$$n' = n - \ell - 1 = n - 1$$



$$\psi_{n,0,0}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{n,0}(r)$$

Surfaces de niveau = sphères



$$l = 1$$

$$n' = n - l - 1 = 0$$

Les états 2p

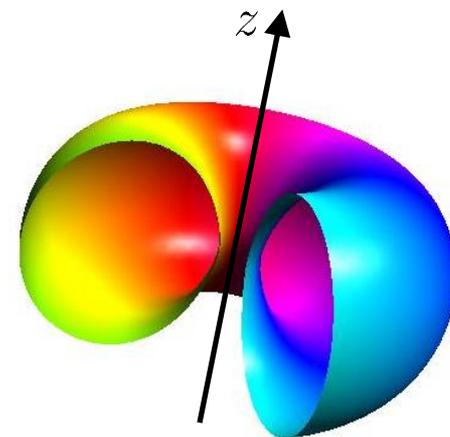
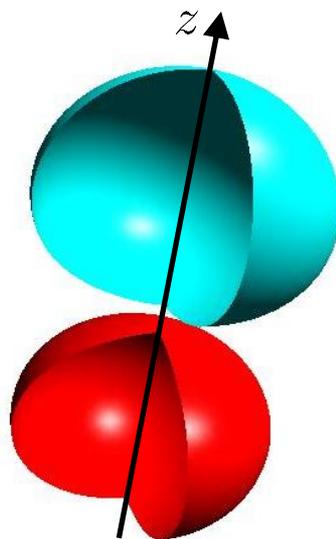
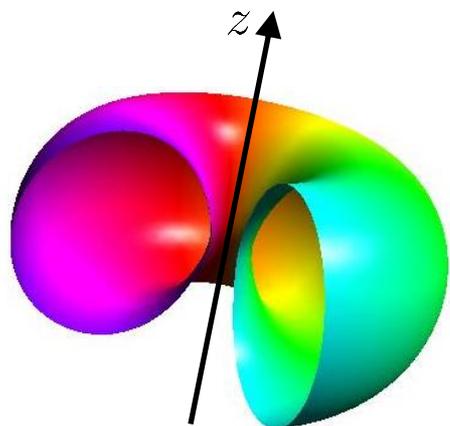


$$\psi_{2,1,m}(r, \theta, \varphi) = R_{2,1}(r)Y_{1,m}(\theta, \varphi) \quad \text{avec} \quad R_{2,1}(r) \propto r \exp\left(\frac{-r}{2a_1}\right)$$

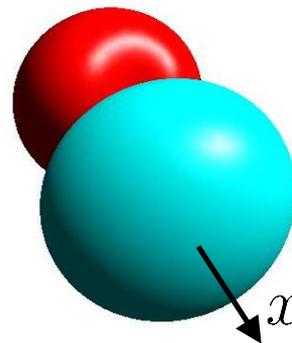
$$Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

$$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{1,1}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}$$



Remarque :
$$\frac{-|2, 1, 1\rangle + |2, 1, -1\rangle}{\sqrt{2}} = |2p_x\rangle$$



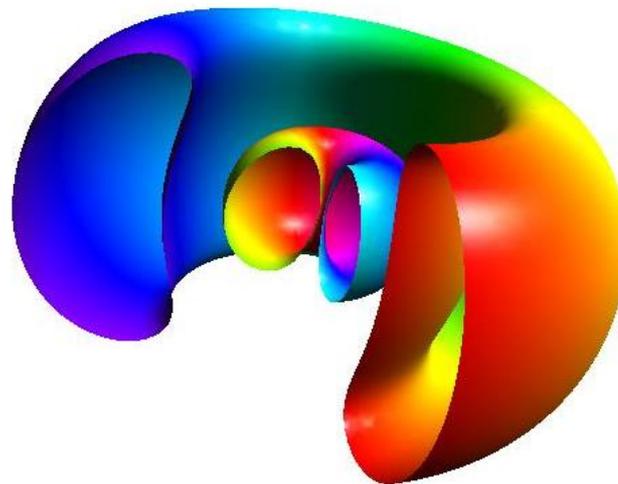
Orbitales réelles
2p_x, 2p_y, 2p_z
utilisées en chimie

Reconnaissez l'orbitale atomique (1)



Indiquez les valeurs de (n, ℓ, m) correspondant à cette orbitale:

- A. $n = 3$
- B. $n = 4$
- C. $\ell = 0$
- D. $\ell = 1$
- E. $\ell = 2$
- F. $m = -2$
- G. $m = -1$
- H. $m = 1$
- I. $m = 2$



$$n = n' + \ell + 1$$

Reconnaissez l'orbitale atomique (2)

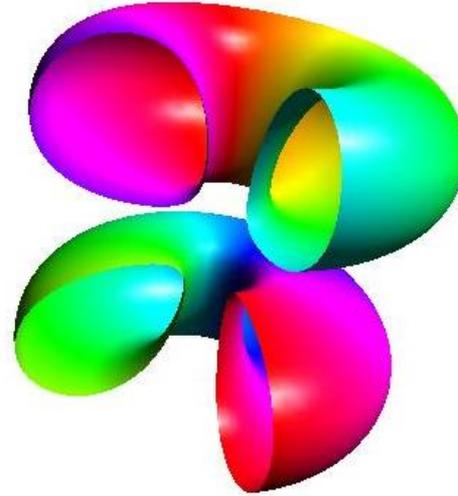


Indiquez les valeurs de (n, ℓ, m) correspondant à cette orbitale:

- A. $n = 3$
- B. $n = 4$

- C. $\ell = 0$
- D. $\ell = 1$
- E. $\ell = 2$

- F. $m = -2$
- G. $m = -1$
- H. $m = 1$
- I. $m = 2$



$$n = n' + \ell + 1$$

Les premiers états de l'atome d'hydrogène



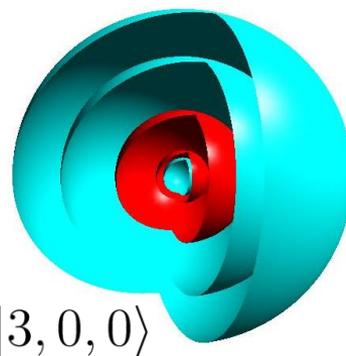
$\ell = 0$
Etats s



$|1, 0, 0\rangle$

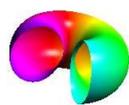


$|2, 0, 0\rangle$

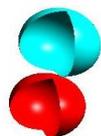


$|3, 0, 0\rangle$

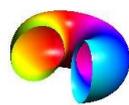
$\ell = 1$
Etats p



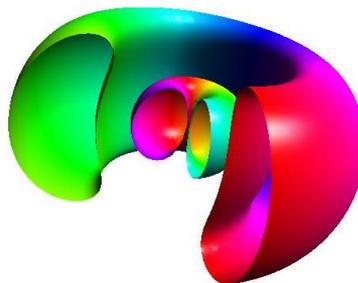
$|2, 1, -1\rangle$



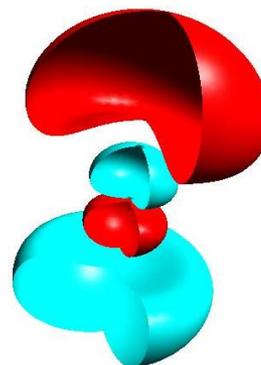
$|2, 1, 0\rangle$



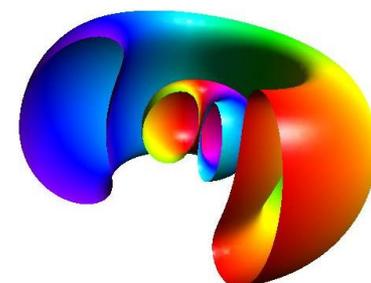
$|2, 1, 1\rangle$



$|3, 1, -1\rangle$

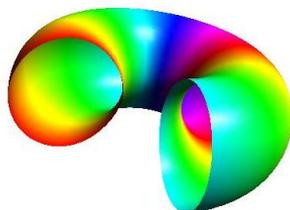


$|3, 1, 0\rangle$

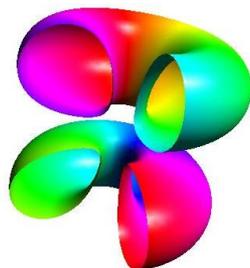


$|3, 1, 1\rangle$

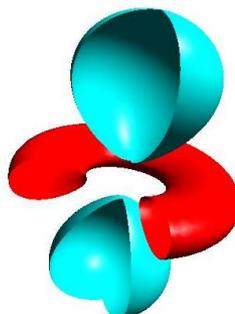
$\ell = 2$
Etats d



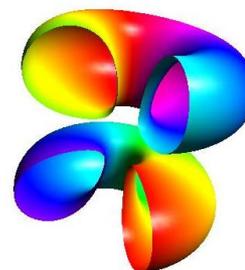
$|3, 2, -2\rangle$



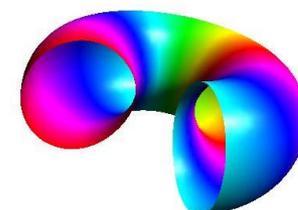
$|3, 2, -1\rangle$



$|3, 2, 0\rangle$



$|3, 2, 1\rangle$



$|3, 2, 2\rangle$

4.

Evolution temporelle

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}|\psi(t)\rangle$$

Evolution temporelle d'un état propre

$$\hat{H}|n, \ell, m\rangle = E_n|n, \ell, m\rangle = \hbar\omega_n|n, \ell, m\rangle$$

Si $|\psi(0)\rangle = |n, \ell, m\rangle$, alors : $|\psi(t)\rangle = \exp(-i\omega_n t)|n, \ell, m\rangle$

$$\psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r)Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r)F_{\ell,m}(\theta) \exp(im\varphi)$$

$$\psi(r, \theta, \varphi, t) = R_{n,\ell}(r)F_{\ell,m}(\theta) \exp(i(m\varphi - \omega_n t))$$

➔ $|\psi(r, \theta, \varphi, t)|^2$ est indépendant du temps (état stationnaire).

➔ Pour $m \neq 0$:

$$\psi(r, \theta, \varphi, t) = R_{n,\ell}(r)F_{\ell,m}(\theta) \exp\left(im\left(\varphi - \frac{\omega_n}{m}t\right)\right) = \psi\left(r, \theta, \varphi - \frac{\omega_n}{m}t, 0\right)$$

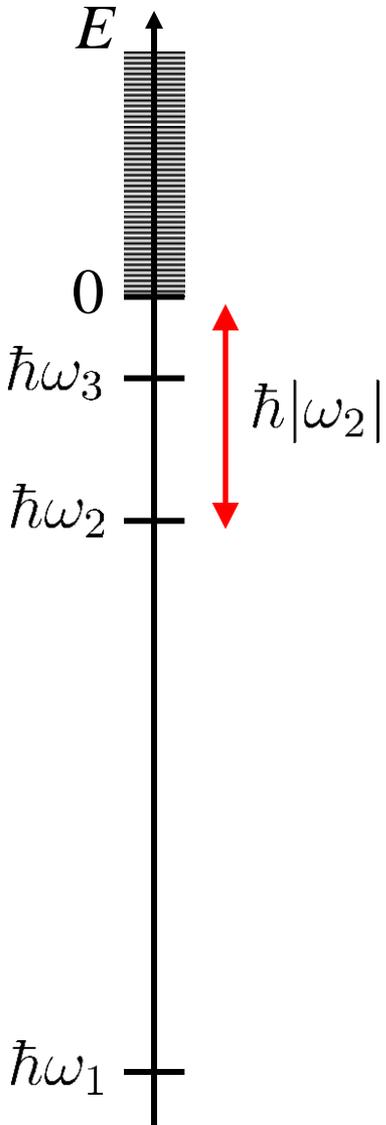
Rotation à la fréquence $\frac{\omega_n}{m}$.

Evolution temporelle de l'état $|2, 1, 1\rangle$



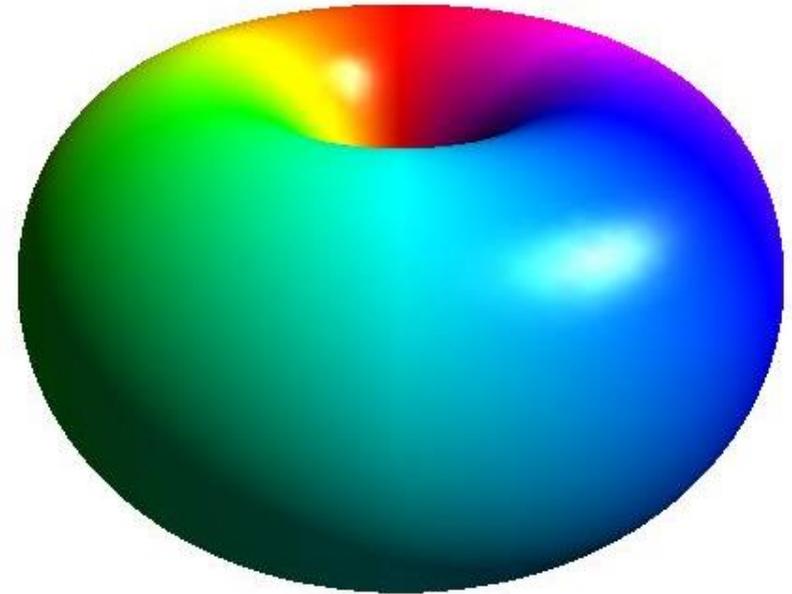
$$\psi(r, \theta, \varphi, t) = R_{n,\ell}(r) F_{\ell,m}(\theta) \exp\left(im\left(\varphi - \frac{\omega_n t}{m}\right)\right)$$

Par exemple : $|\psi(0)\rangle = |2, 1, 1\rangle$ ($n = 2, \ell = 1, m = 1$)



$$\frac{2\pi}{|\omega_2|} = 1,22 \text{ fs}$$

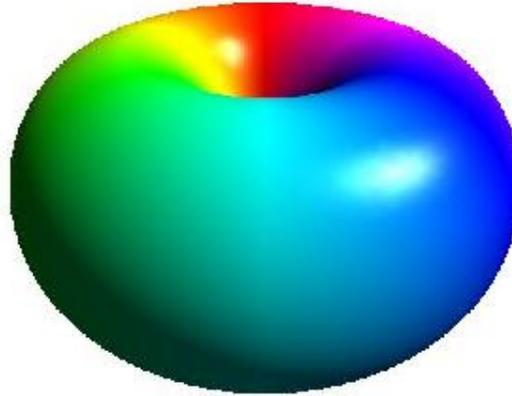
$t = 0,00 \text{ fs}$



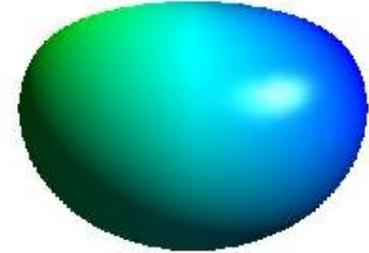
Superposition linéaire



$|100\rangle$



$|211\rangle$



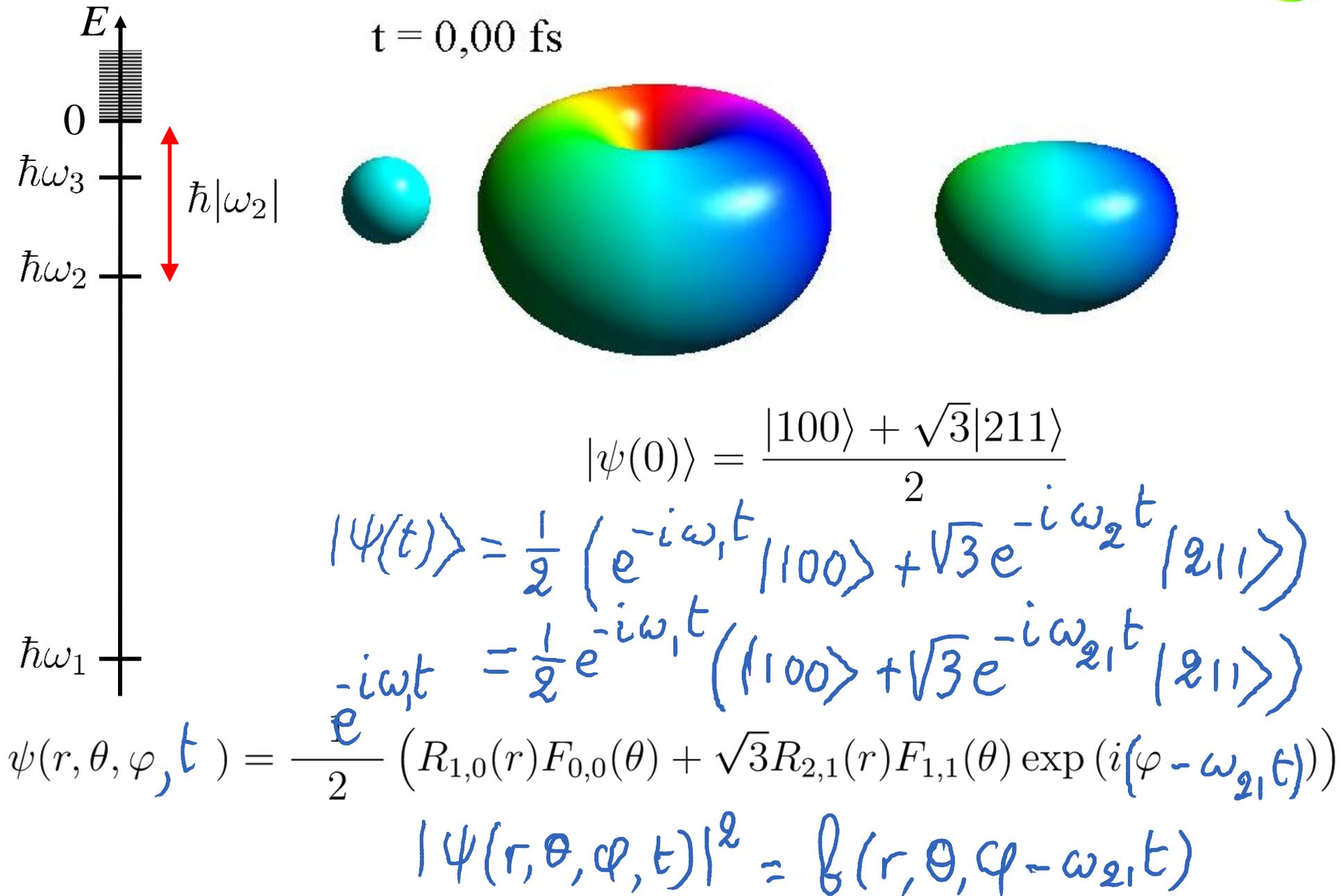
$|\psi(0)\rangle$

$$\text{Soit } |\psi(0)\rangle = \frac{|100\rangle + \sqrt{3}|211\rangle}{2}.$$

Que dire de la densité de probabilité $|\psi(\vec{r}, t)|^2$?

1. Elle est stationnaire
2. Elle tourne à ω_1 .
3. Elle tourne à ω_2 .
4. Elle tourne à $\omega_2 - \omega_1$.

Evolution temporelle d'une superposition lineaire



Peut-on retrouver le mouvement classique ?



« We can definitely foresee that, in a similar way, wave groups can be constructed which move round highly quantised Kepler ellipses and are the representation by wave mechanics of the hydrogen electron. »

Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik

E. Schrödinger, *Naturwissenschaften* 14, 664 (1926)

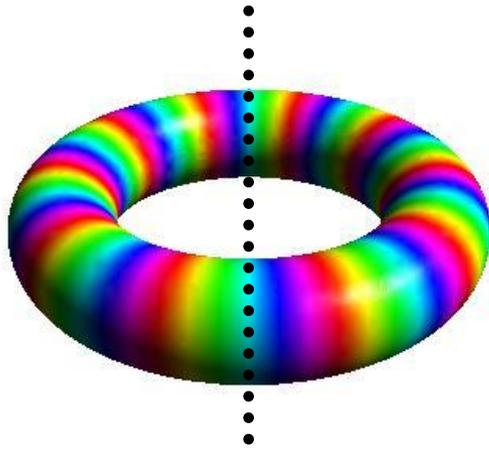
The continuous transition from micro- to macro-mechanics

E. Schrödinger, *Collected papers on wave mechanics*, Chelsea Publishing, New York, 1982, pp. 41-44.

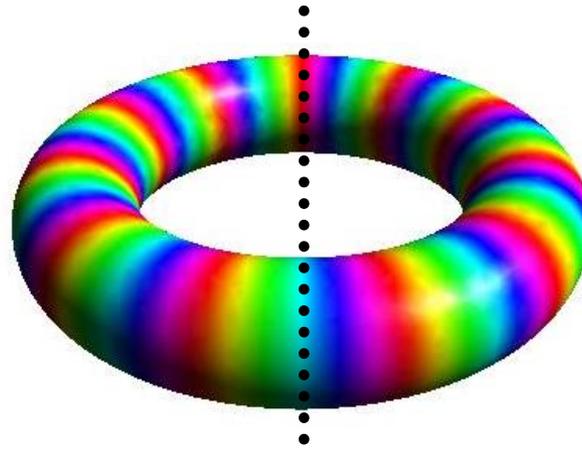
Superposition d'états de Rydberg circulaires



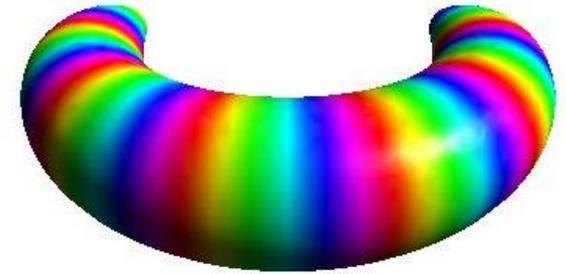
$$|\psi\rangle = \frac{|11, 10, 10\rangle + |12, 11, 11\rangle}{\sqrt{2}}$$



$|11, 10, 10\rangle$



$|12, 11, 11\rangle$



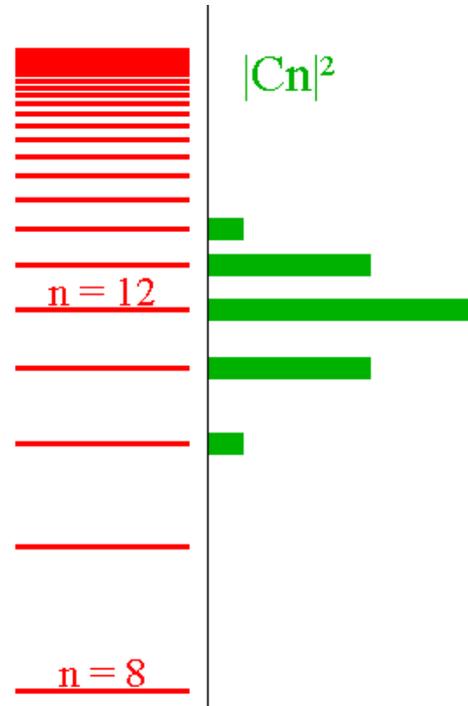
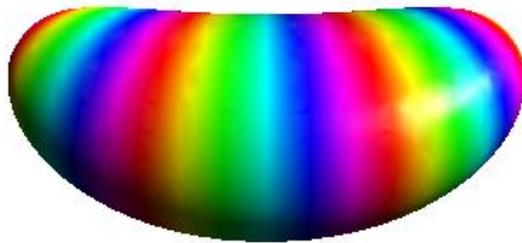
$|\psi\rangle$

Interférence destructive ➡ Localisation azimutale du paquet d'ondes

Paquet d'états de Rydberg circulaires



$$|\psi\rangle = \sum_n C_n |n, n-1, n-1\rangle$$



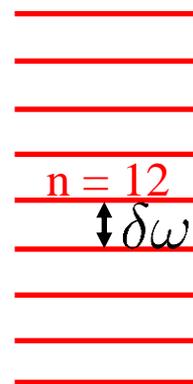
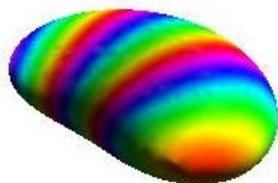
Localisation azimuthale d'autant plus prononcée que le nombre d'états est élevé

Evolution temporelle d'un paquet d'ondes (approximation harmonique)



$$|\psi(t)\rangle = \sum_n C_n \exp(-i\omega_n t) |n, n-1, n-1\rangle$$

t = 349 fs



Supposons que les niveaux d'énergie soient parfaitement équidistants

$$\omega_n = \Omega + (n - 1)\delta\omega$$

On peut alors montrer :

$$\psi(r, \theta, \varphi, t) =$$

$$e^{-i\Omega t} \psi(r, \theta, \varphi - \delta\omega t, 0)$$

(exercice)

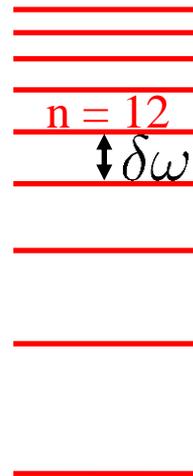
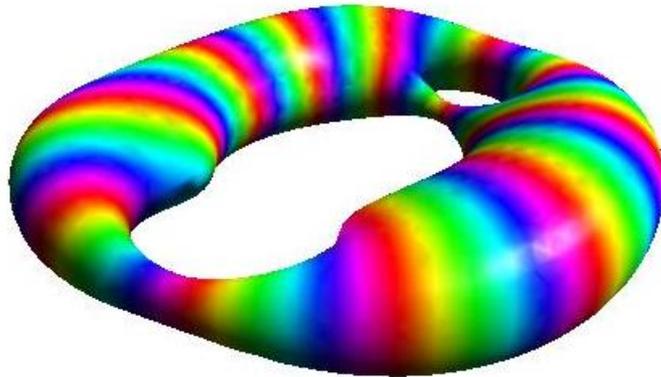
➡ Révolution du paquet d'ondes avec une période $\frac{2\pi}{\delta\omega} \approx 260$ fs

Evolution temporelle d'un paquet d'ondes



$$|\psi(t)\rangle = \sum_n C_n \exp(-i\omega_n t) |n, n-1, n-1\rangle$$

$t = 318 \text{ fs}$



- ➔ Etalement du paquet d'ondes lié à la non équidistance des niveaux d'énergie (anharmonicité)
- ➔ Résurgences partielles



Un grand merci à

Jean-Christophe Dornstetter

Antoine Mathurin

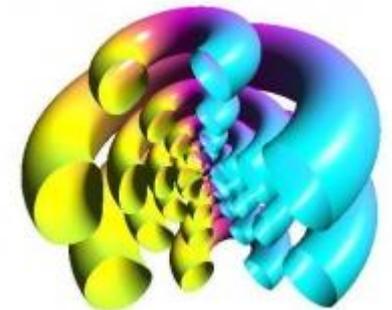
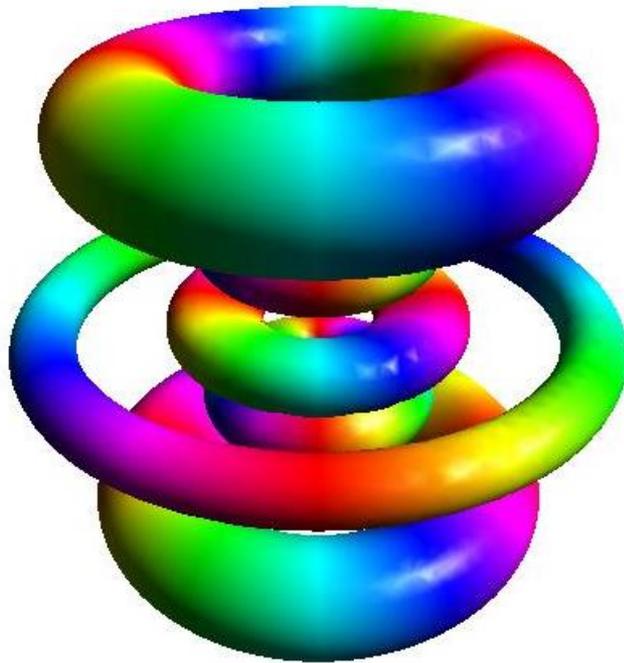
Cécile Pot

Jérôme Thai

Pengzhi Wang

Charlotte Williams

(X2007)



<http://www.quantum-physics.polytechnique.fr/physix/wiki/>