

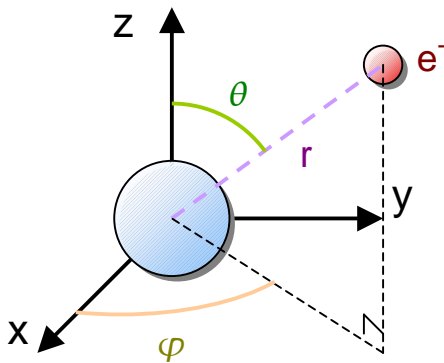
# L'atome à un électron

## I Opérateur Hamiltonien, équation de Schrödinger

### A. Système de l'atome à un électron

On considère que l'atome à un électron est un système à deux particules, qui sont le noyau et l'électron.

La masse du noyau étant nettement supérieure à celle de l'électron, on considère que le noyau est fixe par rapport à l'électron. C'est l'**approximation de Born-Oppenheimer**.



On définit le noyau comme origine du repère. Le système considéré est l'électron, à la position  $(r, \theta, \varphi)$ . Sa probabilité de présence à un endroit de l'espace est donnée par sa **fonction d'onde**, qui représente son **orbitale**.

L'énergie de l'électron dépend de son énergie cinétique, mais il y a aussi une interaction électrostatique avec le noyau. On exprime alors l'opérateur Hamiltonien comme suit :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \times \hat{\Delta} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{Z|e|^2}{r}$$

### B. Unités atomiques

Son écriture peut être simplifiée en utilisant des **unités atomiques**. Pour les longueurs, on utilise le **Bohr  $a_0$** , tel que :

$$1 a_0 = \frac{\hbar^2}{m|e|^2} \times 4\pi\epsilon_0 = 5,3 \times 10^{-11} \text{m} \approx 0,5 \text{Å}$$

De même, on exprime l'énergie en **Hartree**, la valeur d'un Hartree étant :

$$\frac{m|e|^2}{\hbar^2} \times \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} = 4,359 \times 10^{-18} \text{J}$$

L'opérateur Hamiltonien en unités atomiques s'écrit alors :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \times \hat{\Delta} - \frac{Z}{r}$$

### C. Partie radiale

L'opérateur Laplacien s'écrit comme suit en coordonnées sphériques :

$$\hat{\Delta} = \frac{1}{r^2} \times \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda \quad \text{où} \quad \Lambda = -\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}$$

L'opérateur Hamiltonien commute donc avec l'opérateur  $L^2$ . Ils ont donc les mêmes fonctions propres à un facteur près.

En considérant une fonction d'onde  $\Psi(r, \theta, \varphi)$  dépendant des coordonnées sphériques, on en déduit que la constante doit dépendre de  $r$ . On l'appelle la **partie radiale** que l'on écrit  $R(r)$ , l'autre partie  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  étant la **partie angulaire**.

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \times Y_l^m(\theta, \varphi)$$

On remarque que les trois coordonnées sphériques sont séparées, on résout donc l'équation de Schrödinger plus facilement.

### D. Nombre quantique n

En insérant les deux parties dans l'équation de Schrödinger, on obtient une équation très difficile à résoudre telle quelle.

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi &= -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{r^2} \times \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \times \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2} \right) \Psi - \frac{Z}{r} \Psi \\ &= -\frac{1}{2} \times Y_l^m \times \frac{1}{r^2} \times \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{1}{2} \times \frac{1}{r^2} \times l(l+1) \times R Y_l^m - \frac{Z}{r} R Y_l^m = E R Y_l^m \\ &\Leftrightarrow -\frac{1}{2r^2} \times \frac{d \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right)}{dr} + R \left[ \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} - E \right] = 0 \end{aligned}$$

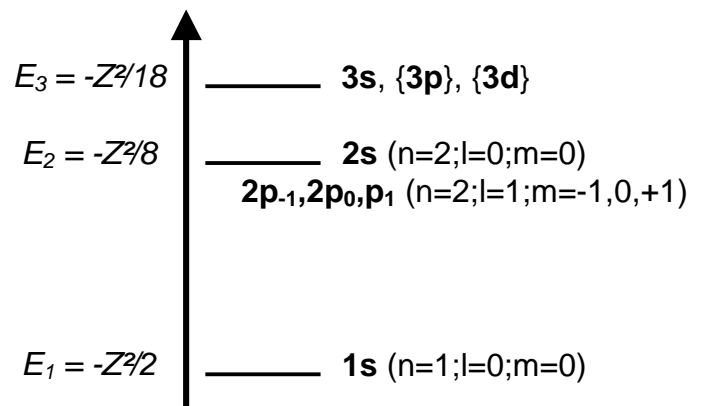
Cependant on observe que la partie radiale ne dépend que de  $l$ .

Là je n'ai pas très bien compris comment on trouve l'équation suivante, si vous avez compris, n'hésitez pas à m'expliquer !

L'énergie dépend d'un nombre  $n$  entier positif supérieur à  $l$ . La partie radiale dépend donc aussi de  $n$ . On exprime alors la fonction d'onde :

$$E = -\frac{1}{2} \times \frac{Z^2}{n^2} \Rightarrow \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \times Y_l^m(\theta, \varphi)$$

On peut alors connaître l'énergie de la fonction d'onde d'un atome (de son orbitale) en fonction de son état ( $n$ ), de sa forme ( $l$ ) et de sa direction ( $m$ ).



## II Étude de la partie radiale des orbitales

### A. Solutions des parties radiales

On trouve comme expression des parties radiales :

$$(1s) \quad R_{1,0} = Z^{3/2} \times 2e^{-Zr}$$

$$(2s) \quad R_{2,0} = Z^{3/2} \times \frac{2-Zr}{2\sqrt{2}} e^{-\frac{Zr}{2}}$$

$$(2p) \quad R_{2,1} = Z^{3/2} \times \frac{Zr}{2\sqrt{6}} e^{-\frac{Zr}{2}}$$

$$(3s) \quad R_{3,0} = Z^{3/2} \times \frac{1 - \frac{2}{3}Zr + \frac{2}{27}Z^2r^2}{3\sqrt{3}} e^{-\frac{Zr}{3}}$$

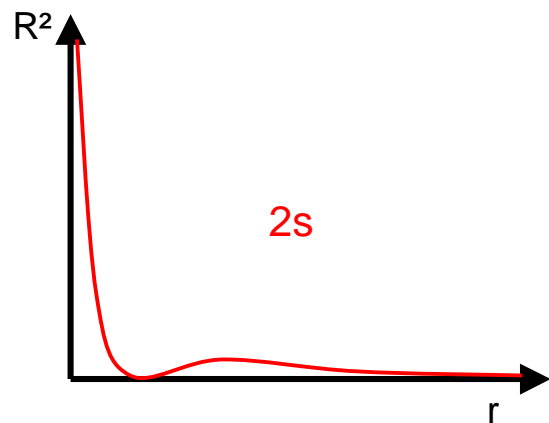
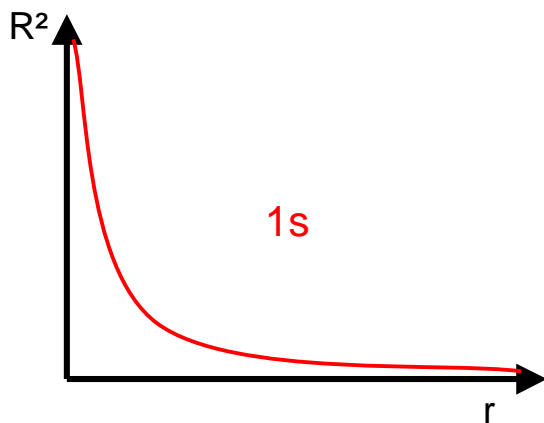
$$(3p) \quad R_{3,1} = Z^{3/2} \times \frac{2\left(Zr + \frac{Z^2r^2}{6}\right)}{27\sqrt{6}} e^{-\frac{Zr}{3}}$$

$$(3d) \quad R_{3,2} = Z^{3/2} \times \frac{4(Z^2r^2)}{81\sqrt{30}} e^{-\frac{Zr}{3}}$$

## B. Probabilité de trouver un électron

En traçant  $[R_{n,l}(r)]^2$ , on obtient la probabilité de trouver un électron en fonction de sa distance  $r$  au noyau.

### ► Orbitales s

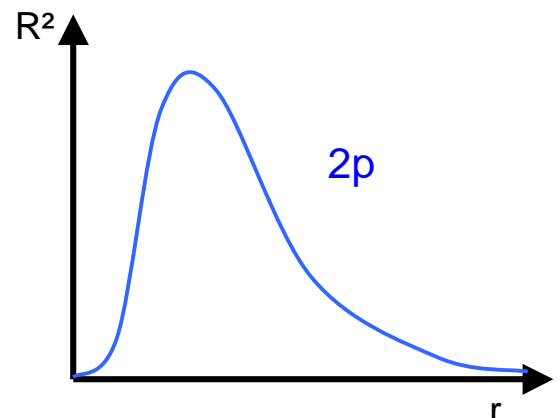


On observe pour les orbitales s que la probabilité de trouver un électron est maximale près du noyau. Il arrive même qu'il soit confondu avec le noyau, on parle de **contact de Fermi**.

Cependant la probabilité de trouver un électron décroît ensuite très rapidement, et à partir d'un Angström, la probabilité est presque nulle pour une orbitale 1s.

### ► Orbitales p

Pour les orbitales p, la probabilité de trouver un électron est nulle au noyau.



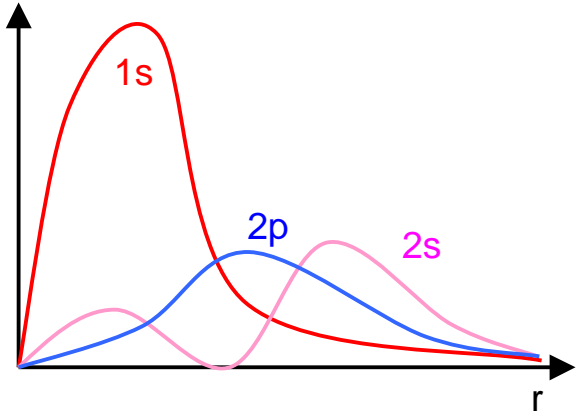
## C. Densité de probabilité radiale

La densité de probabilité nous donne en quelque sorte la répartition du ou des électrons dans l'orbitale.

La densité de probabilité s'obtient en intégrant la fonction d'onde au carré sur tout l'espace, en considérant tous les angles possibles (l'intégrale de la partie radiale sera égale à 1).

$$\begin{aligned} dP &= |\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr \times \sin(\theta) d\theta d\varphi \quad (rR)^2 \\ &= |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr \times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi \\ &\Leftrightarrow dP = R^2 r^2 dr \end{aligned}$$

On observe alors que l'**orbitale 1s** est une orbitale **très dense et très proche** du noyau. L'**orbitale 2s** a ses électrons **plus éloignés du noyau**, en deux **sphères concentriques différentes**.



Cette représentation permet d'expliquer pourquoi la liaison entre deux atomes d'hydrogène (orbitales 1s) est très courte.

## III Étude la partie angulaire

On cherche à calculer l'expression du polynôme de Legendre  $P_l^m(\theta)$ . On applique à la partie radiale un opérateur de montée ou de descente, dont le résultat est connu, écrit en coordonnées polaires :

$$\hat{L}_\pm = \hbar(\hat{L}_x \mp \hat{L}_y) = \hbar e^{\pm i\varphi} \left( \pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad \text{et} \quad Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \times P_l^m(\theta)$$

### A. Orbitale 1s

$$\hat{L}_+ Y_0^0(\theta, \varphi) = \hbar e^{i\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \times P_0^0(\theta) \right) = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{\hbar e^{i\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \times \frac{dP_0^0(\theta)}{d\theta} = 0 \Rightarrow \frac{dP_0^0(\theta)}{d\theta} = 0 \Rightarrow P_0^0(\theta) = \text{cte} = C_0^0$$

Ainsi l'harmonique sphérique des orbitales 1s ne dépend pas des angles  $\theta$  et  $\varphi$ , elles ont une **symétrie sphérique**. Et on trouve comme valeur :

$$dP = \int_0^\pi (P_0^0(\theta))^2 \sin \theta d\theta = 1 \Leftrightarrow (C_0^0)^2 \int_0^\pi \sin \theta d\theta = 1 \Rightarrow C_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\rightarrow Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \times \frac{1}{\sqrt{2}}$$

### B. Orbitale 2p

$$\hat{L}_+ Y_1^1(\theta, \varphi) = \hbar e^{i\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left( \frac{e^{i\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \times P_1^1(\theta) \right) = 0$$

$$\Leftrightarrow \hbar e^{2i\varphi} \times \frac{dP_1^1(\theta)}{d\theta} + i \cot \theta \times P_1^1(\theta) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dP_1^1(\theta)}{d\theta} = \frac{\cos(\theta)}{\sin(\theta)} \times P_1^1 \Rightarrow \ln[P_1^1(\theta)] = \int \frac{\cos(\theta)}{\sin(\theta)} d\theta \Rightarrow P_1^1(\theta) = C_1^1 \sin \theta$$

Il faut noter que les orbitales  $p_x$  et  $p_y$  ne sont pas fonctions propres de l'opérateur  $L_z$ . On utilise  $p_{-1}$  et  $p_1$  quand on fait une opération en fonction de  $z$ .  
Même si je le rabâche, je le répète encore, car c'est très important !...

### ► Représentation

