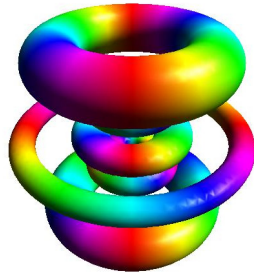


L'atome d'hydrogène



chapitre 11

Le rôle clé de l'atome d'hydrogène

Élément le plus simple de la classification périodique, et le plus abondant dans l'univers

Son décryptage a constitué un « examen de passage » pour la théorie quantique

Exemple remarquable de système « complexe » (6 coordonnées) qu'on peut traiter exactement en tirant parti de ses symétries

Un double défi pour la physique classique

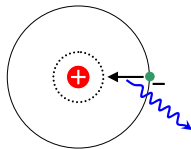
- ✓ Spectre constitué de raies discrètes (Balmer, Rydberg)



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

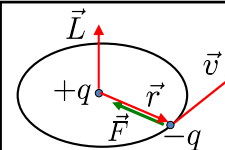
Ry : Rydberg

- ✓ 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 $m_e v^2 = \frac{e^2}{r}$

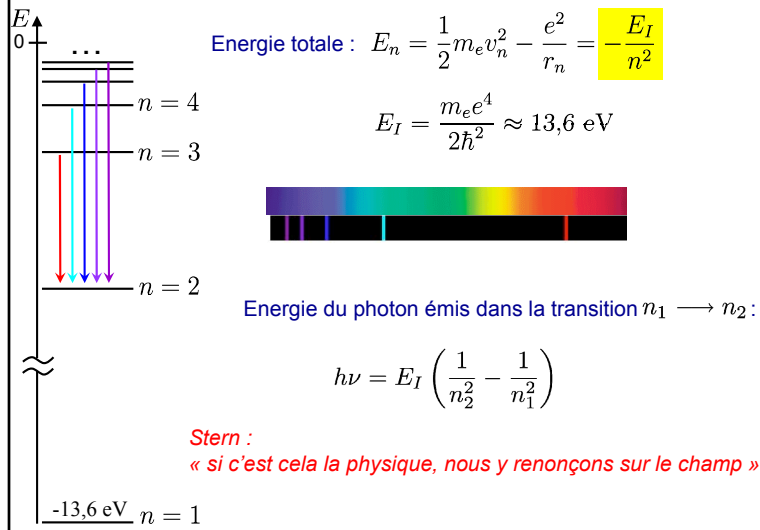
✓ Moment cinétique quantifié : $L_z = r m_e v = n \hbar$ $n = 1, 2, \dots$

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

➔ Une théorie non relativiste est donc adaptée.

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

Les niveaux d'énergie dans le modèle de Bohr



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 $[\hat{H}, \hat{L}_i] = 0$ (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).

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

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

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

L'équation radiale

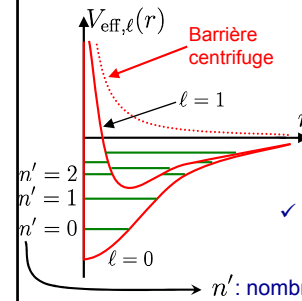
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu r^2} + V(r)\right) R(r) = ER(r)$$

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

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

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

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.

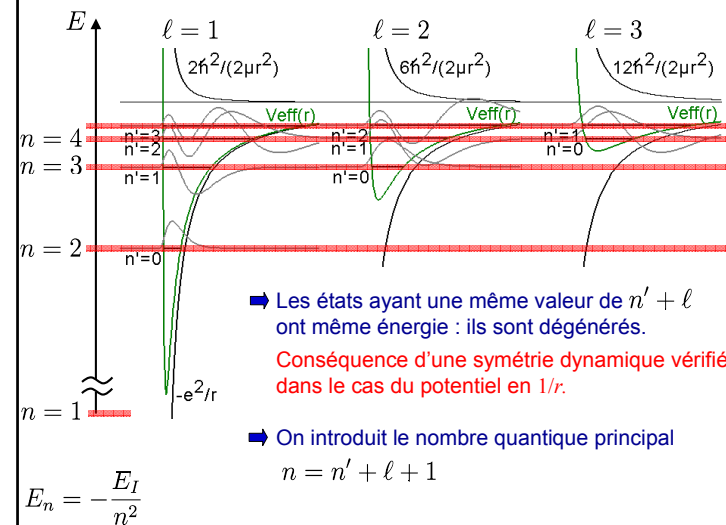
n' : nombre quantique radial

2.

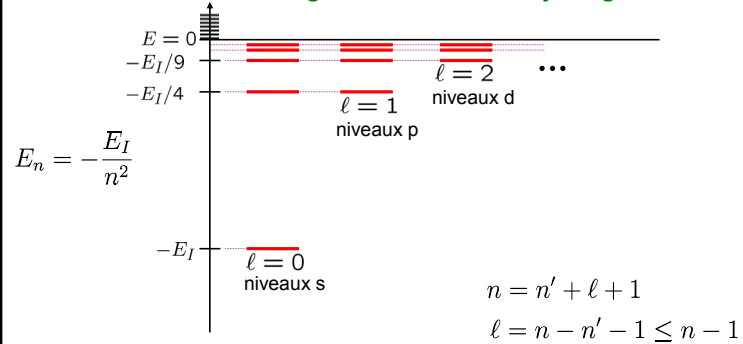
Les états propres de l'atome d'hydrogène

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

Recherche numérique des fonctions propres



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

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

3.

Représentation des orbitales atomiques

Représentation des orbitales atomiques

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

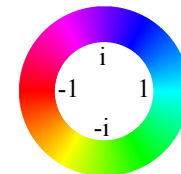
On choisit de représenter une surface de niveau, c'est-à-dire une surface définie par $|\psi(x, y, z)| = \eta$, la constante réelle η étant elle-même choisie telle que

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

$$|\psi(x, y, z)| \geq \eta$$

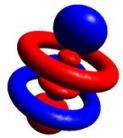
On a ainsi une probabilité \mathcal{P} de trouver l'électron à l'intérieur de la surface.

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

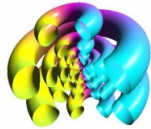


Le PSC Physix

Jean-Christophe Dornstetter
 Antoine Mathurin
 Cécile Pot
 Jérôme Thai
 Pengzhi Wang
 Charlotte Williams
 (X2007)

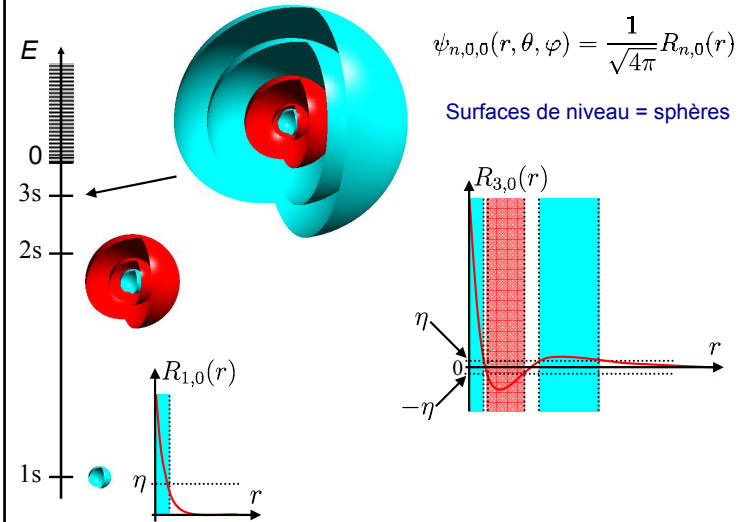


Projet Orbitale



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

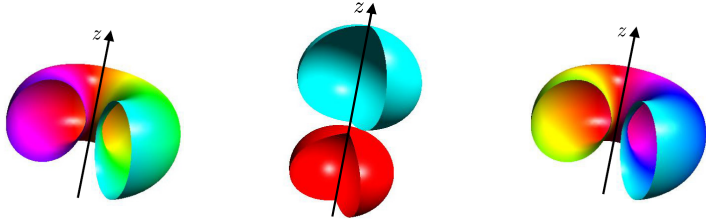
Etats de moment cinétique nul $\ell = 0$: états s



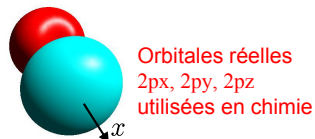
Les états 2p

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

$$Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} \quad Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad Y_{1,1}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}$$

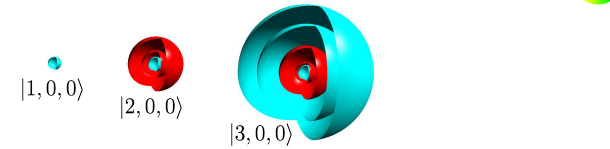


Remarque : $\frac{|2, 1, 1\rangle + |2, 1, -1\rangle}{\sqrt{2}} = |2p_x\rangle$

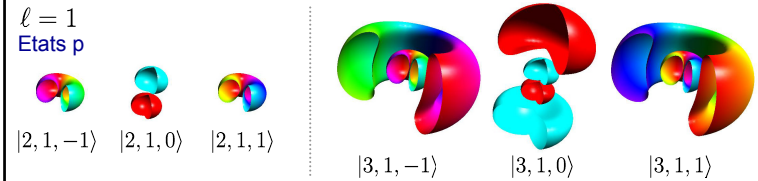


Les premiers états de l'atome d'hydrogène

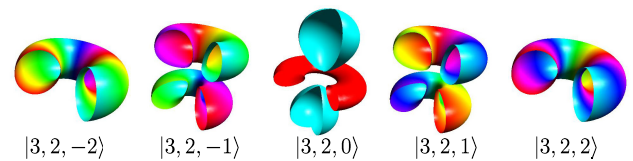
$\ell = 0$
 États s



$\ell = 1$
 États p



$\ell = 2$
 États d



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

Rotation à une fréquence angulaire ω_n/m .

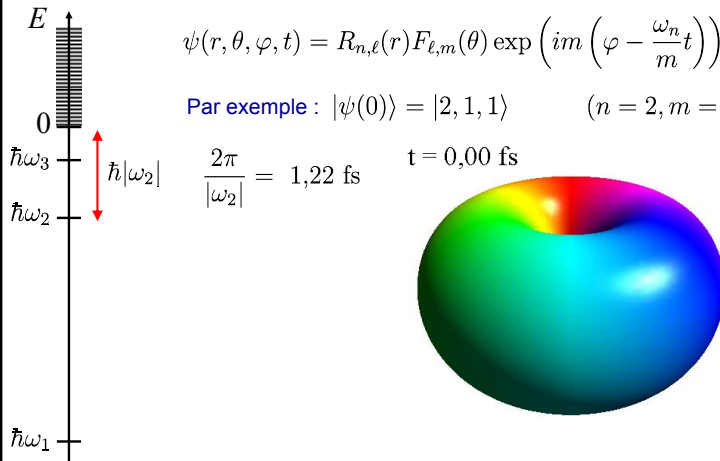
Evolution temporelle d'un état propre

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

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

$t = 0,00$ fs

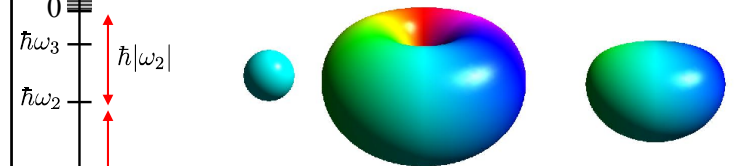
$$\frac{2\pi}{|\omega_2|} = 1,22 \text{ fs}$$



Evolution temporelle d'une superposition linéaire

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

$t = 0,00$ fs



$$\hbar\omega_{21} = \hbar\omega_2 - \hbar\omega_1 = 3\hbar|\omega_2|$$

$$|\psi(t)\rangle = \frac{e^{-i\omega_1 t}|100\rangle + \sqrt{3}e^{-i\omega_2 t}|211\rangle}{2} = e^{-i\omega_1 t} \frac{|100\rangle + \sqrt{3}e^{-i\omega_{21} t}|211\rangle}{2}$$

$$\psi(r, \theta, \varphi, t) = \frac{e^{-i\omega_1 t}}{2} \left(R_{1,0}(r)F_{0,0}(\theta) + \sqrt{3}R_{2,1}(r)F_{1,1}(\theta) \exp(i(\varphi - \omega_{21}t)) \right)$$

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.

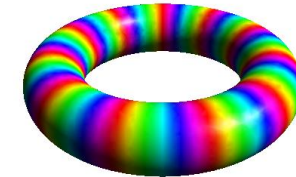
Etats de Rydberg

$|n, n-1, n-1\rangle$ (n très grand)

$n = 12$

- Orbitale localisée le long de l'orbite circulaire classique.
- Moment cinétique presque égal à celui d'un état classique de même énergie.

$$m\hbar = (n-1)\hbar \sim n\hbar$$



15 nm

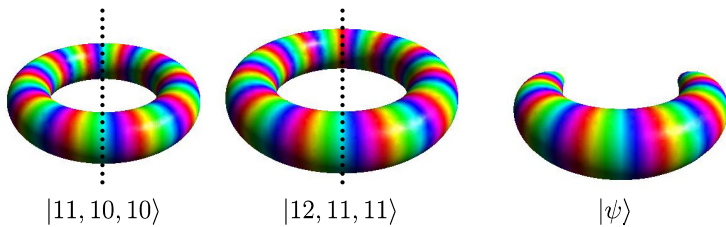
<http://www.cqed.org/spip.php?article119>

Serge Haroche, séminaire du 25/01/2008,

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

Superposition d'états de Rydberg

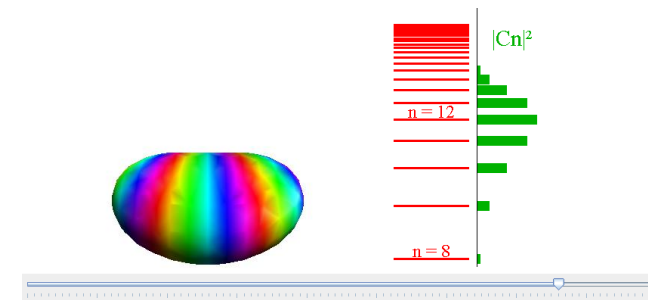
$$|\psi\rangle = \frac{|11, 10, 10\rangle + |12, 11, 11\rangle}{\sqrt{2}}$$



Interférence destructive ➔ Localisation azimutale du paquet d'ondes

Paquet d'états de Rydberg

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

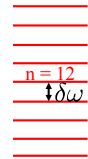


Localisation azimutale d'autant plus prononcée que le nombre d'états est élevé

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 = 380 fs



Supposons que les niveaux d'énergie soient parfaitement équidistants

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

On peut alors montrer :

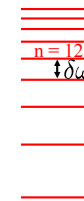
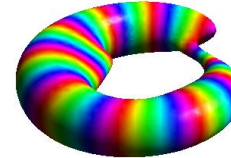
$$\psi(r, \theta, \varphi, t) = e^{-i\Omega t} \psi(r, \theta, \varphi - \delta\omega t, 0)$$

➔ 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 = 176 fs



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

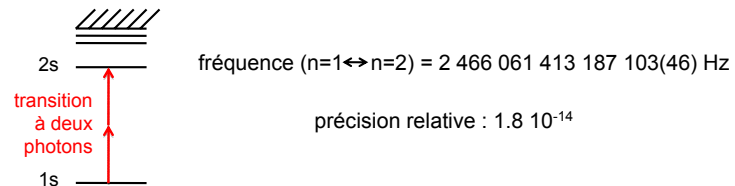
➔ Résurgences partielles

5. L'atome d'hydrogène au niveau expérimental

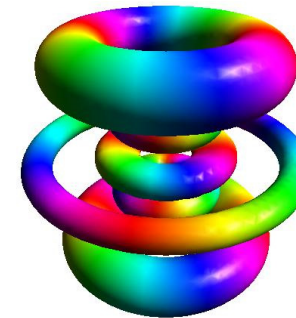
Un des systèmes physiques les mieux connus : en tenant compte des corrections relativistes et liées à la théorie quantique des champs, on arrive à un excellent accord théorie expérience

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 du 20/10/2006
<http://www.physique.polytechnique.edu/accueil/seminaire-du-departement/>



Un grand merci à

Jean-Christophe Dornstetter
Antoine Mathurin
Cécile Pot
Jérôme Thai
Pengzhi Wang
Charlotte Williams

et à **Jean Dalibard**