

Chapitre 7

L'HYDROGÈNE ET LES ALCALINS, LES MOLÉCULES DIATOMIQUES

Nous nous contentons d'indiquer ici les principaux résultats. Pour une étude plus détaillée, se référer à la bibliographie.

7.1 L'atome d'hydrogène : le modèle le plus simple

Dans un premier temps nous "oublions" que l'électron et le proton possèdent un spin. La fonction d'onde du système est fonction du temps, t , et des six variables de position, $\vec{x}_P = (x_P, y_P, z_P)$ pour le proton et $\vec{x}_e = (x_e, y_e, z_e)$ pour l'électron : $\psi = \psi(\vec{x}_P, \vec{x}_e, t)$.

L'hamiltonien du système s'écrit :

$$H = \frac{\vec{p}_P^2}{2m_P} + \frac{\vec{p}_e^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\|\vec{x}_P - \vec{x}_e\|}$$

avec $\vec{p}_P = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x_P}, \frac{\partial}{\partial y_P}, \frac{\partial}{\partial z_P} \right)$ et $\vec{p}_e = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x_e}, \frac{\partial}{\partial y_e}, \frac{\partial}{\partial z_e} \right)$.

7.1.1 Séparation du mouvement du centre de masse

Nous introduisons les nouvelles variables

$$\vec{R} = \frac{m_P \vec{x}_P + m_e \vec{x}_e}{m_P + m_e} = (X, Y, Z) \quad \text{et} \quad \vec{r} = \vec{x}_e - \vec{x}_P = (x, y, z)$$

\vec{R} donne la position du centre de masse du système tandis que la "variable relative" \vec{r} précise la position de l'électron relativement au proton.

Nous considérons ces nouvelles variables pour décrire la fonction d'onde. Nous posons :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \psi(\vec{x}_P, \vec{x}_e, t)$$

Dans cette nouvelle représentation, l'hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{\vec{p}_{cm}^2}{2M} + \frac{\vec{p}_{rel}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

avec $M = m_P + m_e$ (masse totale), $\mu = m_P m_e / M$ (masse réduite), $r = \|\vec{r}\|$, $\vec{p}_{cm} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial X}, \frac{\partial}{\partial Y}, \frac{\partial}{\partial Z} \right)$ et $\vec{p}_{rel} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$.

Posons $H_{cm} = \frac{\vec{p}_{cm}^2}{2M}$ et $H_{rel} = \frac{\vec{p}_{rel}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$.

H_{cm} est l'hamiltonien d'une particule libre de masse M (i.e. le centre de masse d'un système isolé a même mouvement qu'une particule libre). Une base de l'espace des

états correspondants \mathcal{E}_{cm} , est $\left\{ \left| \vec{P} \right\rangle \right\}$, la fonction d'onde normalisée du vecteur de base $\left| \vec{P} \right\rangle$ est $\left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} e^{i\vec{P}\cdot\vec{R}/\hbar}$; elle représente un état physique d'impulsion très bien définie dont la valeur est \vec{P} .

H_{rel} est l'hamiltonien d'une particule de masse μ , soumise à une énergie potentielle $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$. Cette "particule" est appelée "particule relative".

Soit $\{|\psi_i\rangle\}$ une base de l'espace des états relatifs \mathcal{E}_{rel} . Les fonctions d'onde des états relatifs sont des fonctions de \vec{r} (ou encore de r, θ, φ en coordonnées sphériques).

L'espace des états est le produit tensoriel $\mathcal{E}_{cm} \otimes \mathcal{E}_{rel}$; il admet pour base les vecteurs $\left\{ \left| \vec{P} \right\rangle \otimes |\psi_i\rangle \right\}$ dont les fonctions d'onde sont de la forme :

$$\left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} e^{-i\vec{P}\cdot\vec{R}/\hbar} \times \psi_i(r, \theta, \varphi).$$

Cherchons une base $\{|\psi_i\rangle\}$ de l'espace des états relatifs \mathcal{E}_{rel} , vecteurs propres de H_{rel} , tels que $H_{rel} |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle$.

Remarquons que l'hamiltonien est celui d'une masse μ , de charge q_e , soumise au champ électrique d'un proton de charge $e = -q_e$ qui serait assujéti à rester immobile à l'origine du repère galiléen considéré.

La relation $m_e \ll m_P \Rightarrow \mu \simeq m_e$.

7.1.2 Spectre et états propres de l'hamiltonien

Le spectre de l'énergie et les fonctions d'onde des états relatifs s'obtiennent suivant la méthode indiquée lors de l'étude des moments cinétiques orbitaux avec :

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

On choisit pour ECOC de \mathcal{E}_{rel} les opérateurs $\vec{L}_{rel}^2, L_{(rel)z}$ et

$$H_{rel} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) + \frac{\vec{L}_{rel}^2}{2\mu r^2}$$

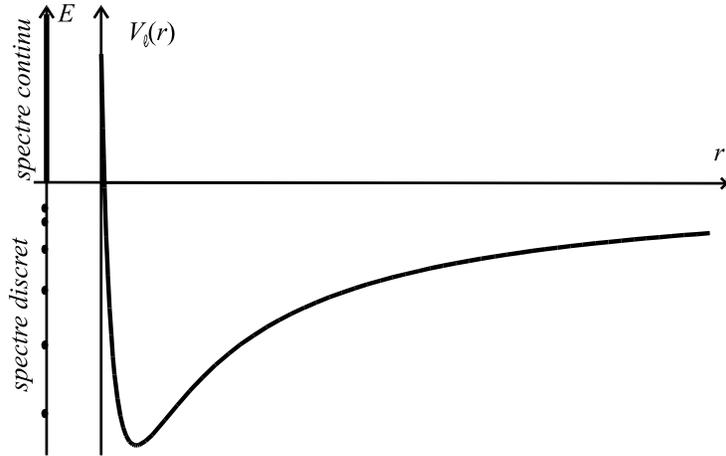
Les états propres de l'énergie $|E, \ell, m_\ell\rangle$ admettent, en coordonnées sphériques, les fonctions d'onde $\Psi_{E, \ell, m_\ell} = R_{E, \ell}(r) Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \varphi)$ où $Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \varphi)$ est l'harmonique sphérique, fonction propre de $\vec{L}_{rel}^2, L_{(rel)z}$ pour les valeurs propres respectives $\hbar^2 \ell(\ell+1)$ et $\hbar m_\ell$, tandis que $R_{E, \ell}(r)$ satisfait l'équation :

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

On pose $u_{E, \ell} := r R_{E, \ell}$. Il vient

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} u_{E, \ell}(r) + V_\ell(r) u_{E, \ell}(r) = E u_{E, \ell}(r) \quad (7.1)$$

où $V_\ell = V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2}$ est appelé "potentiel effectif".

Allure du potentiel effectif ($\ell \neq 0$) et spectre de l'énergie.

L'équation 7.1 est l'équation d'une particule à une dimension, de masse μ , d'énergie potentielle $V_\ell(r)$. En utilisant les résultats du cours de licence (voir aussi la bibliographie), on démontre qu'il existe deux types de solutions :

- $E > 0$: Toutes les valeurs positives de E sont acceptables. Un tel cas correspond à un "état libre". Il décrit un état ionisé de l'atome d'hydrogène, formé d'un proton et d'un électron animés de vitesses arbitraires.
- $E < 0$: Seules certaines valeurs de l'énergie sont acceptables. Dans ce cas la fonction d'onde tend vers 0 lorsque r tend vers l'infini. Le système est donc localisé. Il est dans un "état lié" qui constitue un atome d'hydrogène. C'est le seul cas que nous considérons ici. Le nombre quantique ℓ étant donné, les énergies sont alors numérotées par ordre croissant : $E_{1,\ell}, E_{2,\ell}, \dots, E_{k,\ell}, \dots$

On pose généralement $n = k + \ell$, ce qui implique $0 \leq \ell \leq n - 1$. On effectue le changement de notation $u_{E,\ell}(r) \rightarrow u_{n,\ell}(r)$.

Lorsque $V(r)$ est quelconque, l'énergie correspondante dépend des deux indices n et ℓ mais ce n'est pas le cas pour l'énergie potentielle qui nous concerne ici (c'est-à-dire $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$). L'énergie, notée E_n , ne dépend que de l'indice n (voir la bibliographie).

Les fonctions Ψ_{E,ℓ,m_ℓ} ont maintenant notées Ψ_{n,ℓ,m_ℓ} où n est un entier positif ($n = 1, 2, \dots$), tandis que ℓ est un entier naturel inférieur à n (c'est-à-dire $\ell = 0, 1, \dots, n - 1$) et $m_\ell = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell$.

On démontre les expressions suivantes :

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2} \text{ avec } E_I := \frac{\alpha^2}{2} \mu c^2 \text{ et } \alpha := \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}$$

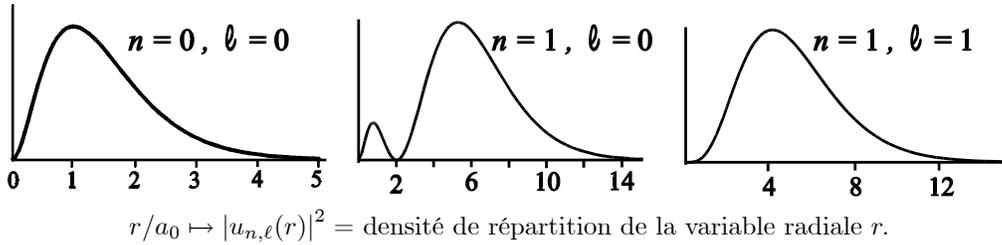
c est la célérité de la lumière dans le vide, $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}$ est la "constante de structure fine" ($\simeq 1/137$) et E_I est l'énergie d'ionisation ($\simeq 13,6 \text{ eV}$).

Les états propres de l'énergie sont donc caractérisés par les nombres quantiques n , ℓ et m_ℓ :

$$\begin{array}{l}
 n = 1 \quad \left\{ \begin{array}{|c|c|} \hline \ell = 0 & m_\ell = 0 \\ \hline \end{array} \right. \\
 n = 2 \quad \left\{ \begin{array}{|c|c|} \hline \ell = 0 & m_\ell = 0 \\ \hline \ell = 1 & m_\ell = 1, 0, -1 \\ \hline \end{array} \right. \\
 \dots \quad \dots \\
 n \quad \left\{ \begin{array}{|c|c|} \hline \ell = 0 & m_\ell = 0 \\ \hline \ell = 1 & m_\ell = 1, 0, -1 \\ \hline \dots & \dots \\ \hline \ell & m_\ell = \ell, \ell - 1, \dots, -\ell + 1, -\ell \\ \hline \dots & \dots \\ \hline \ell = n - 1 & m_\ell = n - 1, n - 2, \dots, 1 - n \\ \hline \end{array} \right. \\
 \dots \text{etc.} \quad \dots
 \end{array}$$

La probabilité de présence, entre r et $r + dr$, de la particule relative est $\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \times r^2 |\Psi_{n,\ell,m_\ell}|^2 dr$. Compte-tenu des propriétés des harmoniques sphériques, la densité de probabilité est $|u_{n,\ell}(r)|^2$. Les fonctions $u_{n,\ell}(r)$ peuvent être explicitement calculées (voir la bibliographie).

Nous représentons ci-dessous le graphe de diverses fonctions $r/a_0 \mapsto r^2 |R_{n,\ell}(r)|^2 = |u_{n,\ell}(r)|^2$ où a_0 est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène ($a_0 = \frac{\hbar}{\mu c \alpha} \simeq \frac{\hbar}{m_e c \alpha} \simeq 0,5 \text{ \AA}$). Ici, les unités de densité de probabilité sont arbitraires.



Remarquons que l'énergie d'ionisation E_I qui apparaît dans l'expression des énergies dépend de la masse réduite. Pour l'hydrogène ordinaire (1_1H), l'énergie d'ionisation est $E_{IH} = \frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2 / (1 + m_e/m_P)$. Pour l'hydrogène lourd, appelé "deutérium" (2_1H), l'énergie d'ionisation est $E_{ID} = \frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2 / (1 + m_e/2m_P)$ (la masse du noyau de deutérium est pratiquement le double de celle du proton). Ainsi l'énergie E_{ID} est-elle supérieure de $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ à E_{IH} .

On utilise cette propriété dans la **séparation isotopique**. Cette petite différence permet en effet, d'ioniser l'hydrogène ordinaire d'un mélange d'isotopes sans ioniser le deutérium. Il faut pour cela utiliser un laser dont l'énergie des photons est comprise entre les deux valeurs E_{IH} et E_{ID} . En outre, sa puissance doit être suffisante pour que la quasi-totalité des atomes susceptibles d'être ionisés le soient effectivement. Les ions H^+ et e^- ainsi obtenus sont alors séparés des atomes (neutres) de deutérium dans un champ électrique.

Les **ions hydrogénoïdes** sont des atomes dépouillés de tous leurs électrons à l'exception d'un seul. L'électron restant est soumis au champ électrique de la charge

centrale : $Q = Ze$, où Z est le numéro atomique. Les expressions de E_I et a_0 sont modifiées :

$$E_I = Z^2 \times \frac{1}{2} \mu c^2 \alpha^2, \quad a_0 = \frac{1}{Z} \times \frac{\hbar}{\mu c \alpha} \text{ avec } \mu \simeq m_e$$

Les expressions de E_I et a_0 peuvent être rapidement retrouvées en utilisant le **modèle de Bohr**. Dans ce modèle, le noyau de charge Ze est immobile tandis que l'électron décrit une orbite circulaire de rayon r . La mécanique classique conduit à l'expression de l'énergie E en fonction de r :

$$(1) : \frac{m_e v^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \Rightarrow E = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

L'ancienne condition de quantification s'écrit : $n \lambda_{dB} = n \frac{h}{m_e v} = 2\pi r$ où n est un entier. Compte tenu de (1), on en déduit $r = \frac{n^2}{Z} \times \frac{\hbar}{m_e c} \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar c}{e^2}$ et $E = E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \times \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2$ avec $\alpha := \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}$. On remplace alors m_e par la masse réduite μ .

7.2 Les alcalins

Un atome est constitué de Z électrons (numérotés au moyen de l'indice j ou k) et d'un noyau. On considère ici que le noyau, dont la masse est très supérieure à celle du nuage électronique, est confondu avec le centre d'inertie du système et reste immobile à l'origine du système galiléen considéré. Il crée donc un potentiel central dans lequel se déplacent les électrons. Ceux-ci sont d'autre part soumis à leurs interactions mutuelles. On admet donc que l'énergie potentielle du système est :

$$V = -\sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\|\vec{x}_j\|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \sum \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\|\vec{x}_j - \vec{x}_k\|}$$

où \vec{x}_j représente la position de l'électron numéro j .

Un alcalin est un atome où l'on distingue le cœur électronique formé de $Z - 1$ électrons et l'électron de valence, électron périphérique "lointain".

Pour évaluer l'énergie interne de l'atome, l'ensemble formé par le noyau et le cœur électronique est décrit en première approximation comme une répartition de charge présentant la symétrie sphérique. L'électron de valence est alors soumis au potentiel correspondant $V(r)$.

Si la fonction d'onde de l'électron de valence ne recouvre pas le cœur, le potentiel $V(r)$ est celui de l'atome d'hydrogène. Les états $|n, \ell, m_\ell\rangle$ sont ceux de l'atome d'hydrogène et les énergies correspondantes sont $E_n \simeq -\frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 \frac{1}{n^2}$. Ceci se produit pour n et ℓ assez grands.

Pour les petites valeurs de ℓ , l'énergie dépend de ℓ . De façon phénoménologique, elle se met sous la forme $E_{n,\ell} = -\frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 \frac{1}{n^{*2}}$ où n^* dépend de ℓ . Ainsi pour le lithium le cœur, constitué de 2 électrons, occupe le niveau $n = 1$. Les valeurs possibles de n pour l'électron périphérique sont donc $n = 2, 3, \dots$. Les nombres n^* , donnés ci-dessous,

permettent d'estimer l'importance des corrections à effectuer.

$\ell \downarrow$	$n =$	2	3	...	7
0	\rightarrow	1,589	2,596	...	6,579
1		1,960	2,958	...	6,954
2			2,999	...	7,000
3					7,000

n^* en fonction de n et ℓ , pour le lithium

Pour affiner le modèle, il faut prendre en compte d'autres corrections, comme par exemple la polarisation du cœur qui conduit à une perturbation de la symétrie sphérique.

7.3 Molécule diatomique

Nous considérons une molécule diatomique constituée de deux masses m_1 et m_2 soumises à une interaction caractérisée par une énergie potentielle $V(r)$ ne dépendant que de la distance $r = \|\vec{x}_1 - \vec{x}_2\|$ entre les deux masses.

On effectue la séparation du mouvement du centre de masse comme pour l'atome d'hydrogène. Le mouvement relatif est caractérisé par l'hamiltonien

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r) \text{ avec } \vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{r}}$$

μ est la masse réduite, $\mu = m_1 m_2 / M$ où M est la masse totale $M = m_1 + m_2$.

Nous cherchons les fonctions propres de l'énergie $\psi_{n,\ell,m} = R_{n,\ell}(r)Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ telles que $H\psi_{n,\ell,m} = E_{n,\ell}\psi_{n,\ell,m}$.

Nous posons $u_{n,\ell} = rR_{n,\ell}(r)$. L'équation aux valeurs propres de l'énergie s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u_{n,\ell}}{dr^2} + \left(\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell+1) + V(r) \right) u_{n,\ell} = E_{n,\ell} u_{n,\ell} \quad (7.2)$$

On admet que $r \sim r_0$ où r_0 correspond à une position d'équilibre stable ($V(r_0)$ est minimal, ce qui implique $\left(\frac{dV}{dr}\right)_{r_0} = 0$ et $\left(\frac{d^2V}{dr^2}\right)_{r_0} > 0$).

Cela signifie ici que $u_{n,\ell}/r^2 \simeq u_{n,\ell}/r_0^2$.

Un développement de $V(r)$ conduit à l'expression $V(r) \simeq V(r_0) + \frac{1}{2}\mu\omega^2(r-r_0)^2$ où nous avons défini ω par la relation $\mu\omega^2 := \left(\frac{d^2V}{dr^2}\right)_{r_0}$. Posons $r - r_0 = x$ et considérons $u_{n,\ell}$ comme une fonction de x . Il vient

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u_{n,\ell}}{dx^2} + \left(\frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \ell(\ell+1) + V(r_0) + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 \right) u_{n,\ell} = E_{n,\ell} u_{n,\ell}$$

On obtient alors le spectre des énergies

$$E_{n,\ell} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega + \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \ell(\ell+1) + V(r_0) = n\hbar\omega + \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \ell(\ell+1) + cte$$

Le premier terme représente l'énergie de vibration de la molécule tandis que le second terme représente l'énergie de rotation. La constante, sans signification physique peut être absorbée par un changement de jauge (voir paragraphe 2.5). Nous posons donc $cte = 0$.

Nous utilisons la relation $\frac{u_{n,\ell}}{r} = R_{n,\ell} \simeq \frac{u_{n,\ell}}{r_0}$ ainsi que l'expression la plus générale d'une fonction d'onde, $\psi(t; r, \theta, \varphi) = \sum C_{n,\ell,m} e^{-iE_{n,\ell}t/\hbar} R_{n,\ell} Y_\ell^m$ où $C_{n,\ell,m}$ est une constante. Nous obtenons l'équation d'évolution sous la forme :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H\psi$$

$$H = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \right) + \frac{\vec{L}^2}{2I}$$

avec $x = r - r_0$ tandis que $I = \mu r_0^2$ est le moment d'inertie de la molécule par rapport à son centre de masse (en supposant $r = r_0$).

Nous avons choisi r_0 correspondant au minimum de $V(r)$, position d'équilibre stable. Cependant, en considérant l'équation (7.2) on constate que le potentiel effectif est $V_{eff} = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell+1) + V(r)$. Une meilleure approximation consiste à choisir r_0 tel que V_{eff} soit minimum. Ainsi, r_0 dépend de ℓ (allongement de la molécule sous l'effet de la force centrifuge).

Lorsque l'état vibrationnel de la molécule est fixé, on absorbe l'énergie correspondante dans un terme de jauge convenable. L'hamiltonien est alors de la forme :

$$H = \frac{\vec{L}^2}{2I}$$

Dans ce cas, le modèle est celui d'un "rotateur rigide".

La molécule d'acide chlorhydrique (HCl) est caractérisée par $m_{Cl} = 5,86 \times 10^{-26}$ kg, $m_H = 1,67 \times 10^{-27}$ kg ce qui donne $\mu = 1,62 \times 10^{-27}$ kg.

$V(r)$ est convenablement décrit par un potentiel de Morse

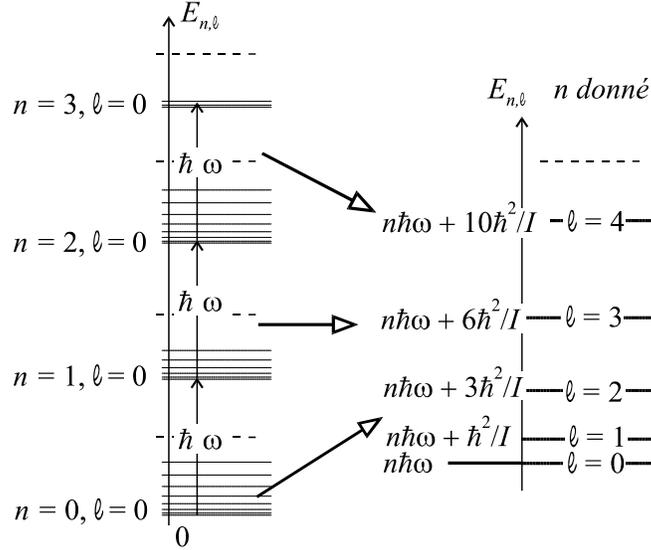
$$V(r) = D \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2$$

L'énergie de liaison est $D = 4,43$ eV.

La configuration d'équilibre correspond à $r = r_e = 1,27 \text{ \AA}$. Nous posons $r_0 = r_e$. Au voisinage de cette valeur $V(r) = Da^2 x^2$ où $x = r - r_0$.

L'étude de la vibration de la molécule fournit la valeur $\hbar\omega \simeq 0,37$ eV. On peut en déduire la valeur $a \simeq 1,9 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$.

Les valeurs précédentes donnent et $\frac{\hbar^2}{2I} \simeq 2,6 \cdot 10^{-3}$ eV. Nous représentons ci-dessous le spectre des énergies



Spectre de l'énergie d'une molécule diatomique.

Les niveaux de vibration sont très espacés et équidistants de $\hbar\omega$, tandis que les niveaux de rotation sont très voisins tant que ℓ n'excède pas quelques unités.

7.4 Les modèles en couches des atomes

7.4.1 Atome à plusieurs électrons

Le noyau atomique possède une masse très supérieure à celle des électrons (plus de 10^3 fois). Nous le supposons confondu avec le centre de masse de l'atome et immobile à l'origine.

7.4.2 Electrons assimilés à des particules sans spin

L'hamiltonien s'écrit :

$$H = \sum_{k=1}^Z \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_k - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\|\vec{r}_k\|} \right\} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\|\vec{r}_k - \vec{r}_j\|}$$

La méthode de Hartree-Fock, méthode du champ auto-cohérent ("self-consistent"), consiste à supposer une répartition à symétrie sphérique où chaque électron est soumis au potentiel central créé par l'ensemble des autres électrons. Ainsi, on pose :

$$-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\|\vec{r}_k\|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\|\vec{r}_k - \vec{r}_j\|} = V(\|\vec{r}_k\|) + W_k(\vec{r}_k)$$

et on admet que V peut être convenablement choisi pour que W_k puisse être traité comme une perturbation.

Pour trouver le potentiel central moyen, $V(r)$, nous négligeons W_k . Donnons nous une fonction d'essai, $V = V_e(r)$, quelconque. L'hamiltonien de l'atome est alors connu. Nous en déduisons la fonction d'onde de l'état fondamental. Il faut ici introduire le principe d'exclusion de Pauli et donc tenir compte du fait que les électrons sont des fermions (ainsi, on tient compte de façon indirecte, du spin, $1/2$, des électrons). On en

déduit la répartition des charges dans l'état fondamental et, par conséquent, le potentiel central moyen. Celui-ci n'est généralement pas égal au potentiel d'essai de départ et il n'y a pas auto-cohérence. Trouver l'expression de $V(r)$ qui assure l'auto-cohérence n'est pas simple, mais admettons que ce soit possible. Dans ces conditions, en négligeant W_k , il vient :

$$H \simeq \sum_{k=1}^Z H_k \text{ avec } H_k = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_k + V(r_k)$$

où $r_k := \|\vec{r}_k\|$. L'hamiltonien H_k agit sur l'espace \mathcal{E}_k des états de l'électron numéro k .

Agissant sur des espaces différents, les opérateurs H_k commutent deux à deux : $[H_j, H_k] = 0$. On peut choisir la base composée comme base de l'espace des états ($\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2 \otimes \dots \otimes \mathcal{E}_Z$). Celle-ci s'écrit $\{|u_{n_1}\rangle |u_{n_2}\rangle \dots |u_{n_Z}\rangle\}$ où n_k représente la famille d'indices nécessaires pour numéroter les vecteurs de base de \mathcal{E}_k . La fonction d'onde, $\psi_k(\vec{r}_k)$ du ket $|u_{n_k}\rangle$ satisfait l'équation aux valeurs propres de l'énergie :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V(r) \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

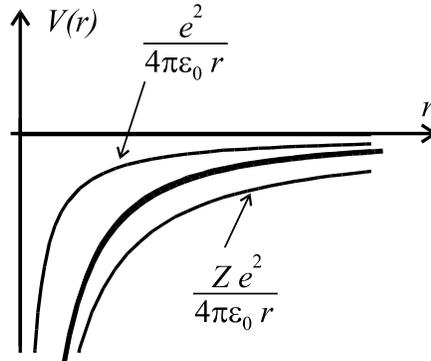
Nous avons abandonné l'indice k , car toutes les équations sont les mêmes (aux notations près) quelque soit k . Cette équation a été étudiée à diverses reprises. Elle se résout en coordonnées sphériques. Les solutions sont de la forme $\psi_k = R_{n,\ell}(r_k) Y_\ell^m(\theta_k, \varphi_k)$ où r_k, θ_k et φ_k sont les coordonnées sphériques de l'électron n° k . Les états, $|u\rangle_k$ correspondants satisfont les relations :

$$\begin{aligned} |u\rangle_k &= |n, \ell, m_\ell\rangle_k \text{ avec } H_k |n, \ell, m_\ell\rangle_k = E_{n,\ell} |n, \ell, m_\ell\rangle_k, \\ \vec{L}_k^2 |n, \ell, m_\ell\rangle_k &= \hbar^2 \ell(\ell + 1) |n, \ell, m_\ell\rangle_k \text{ et } L_{kz} |n, \ell, m_\ell\rangle_k = \hbar m_\ell |n, \ell, m_\ell\rangle_k \end{aligned}$$

avec $n = 1, 2, \dots$ et $\ell = 0, 1, \dots, n - 1$ tandis que $m_\ell = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$.

L'allure du graphe de $V(r)$ est connu :

$$\lim_{r \rightarrow 0} V(r) \simeq -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \text{ et } \lim_{r \rightarrow \infty} V(r) \simeq -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$



Energie potentielle d'un électron.

$V(r)$ détermine l'ordre dans lequel se classent les énergies. On trouve grossièrement que les énergies croissent avec n et, pour n donné, avec ℓ . Plus précisément l'ordre suivant lequel se classent les énergies est le suivant :

$$E_{n,0} < E_{n,1} < \dots < E_{n,n-1}$$

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3p} < \{E_{4s} < E_{3d} < E_{4p}\} < \{E_{5s} < E_{4d} < E_{5p}\},$$

$$\{E_{5s} < E_{4d} < E_{5p}\} < \{E_{6s} < E_{4f} < E_{5d}\} < E_{6p} < \{E_{7s} < E_{5f} < E_{6d}\}$$

On remarque que les énergies $E_{n,\ell}$ se classent dans le même ordre que les nombres $N_{n,\ell} := 1, 1 \times n + \ell$. Les énergies regroupées entre accolades sont voisines.

7.4.3 Introduction du spin

L'état fondamental est l'état de plus basse énergie. Si les électrons étaient des bosons, ils seraient tous dans le même état $1s$, quel que soit leur nombre Z (*i.e.* quel que soit l'atome considéré). Mais, les électrons sont des fermions de spin $1/2$. Pour l'hélium ($Z = 2$) le niveau $1s$ est rempli. L'état à deux électrons est décrit par le ket $|a\rangle|b\rangle - |b\rangle|a\rangle$ avec :

$$\begin{aligned} |a\rangle &: = |n = 1, \ell = 0, s = 1/2; m_\ell = 0, m_s = 1/2\rangle \\ |b\rangle &: = |n = 1, \ell = 0, s = 1/2; m_\ell = 0, m_s = -1/2\rangle \end{aligned}$$

De façon générale, l'état électronique est décrit par un ket complètement antisymétrisé, ce qui exclut la possibilité de trouver deux électrons dans le même état quantique (principe d'exclusion de Pauli). La couche n présente donc la dégénérescence $2n^2$ tandis que la sous-couche ℓ présente la dégénérescence $2(2\ell + 1)$. Compte tenu du principe d'exclusion, l'état de plus basse énergie de l'atome de numéro atomique Z , est obtenu en remplissant les niveaux par ordre d'énergies croissantes jusqu'à épuisement des Z électrons.

Dans le tableau ci-dessus, les énergies regroupées entre " $\{ \}$ " étant très voisines (et la méthode du champ central moyen constituant une "approximation"), on constate, que le remplissage des niveaux ne s'effectue pas rigoureusement suivant les n croissants.

Dans l'atome de chrome ($Z = 24$) les électrons occupent les couches suivantes :

$n = 1$	s						
$n = 2$	s	p					
$n = 3$	s	p	d				
$n = 4$			s				
$2(2\ell + 1)$	2	2	6	2	6	2	10
nb d'élect.	2	2	6	2	6	1	5

La couche $4s$ est incomplète alors que la couche $3d$ contient 5 électrons. La configuration électronique du chrome s'écrit $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s 3d^5$.

7.4.4 Classification périodique des éléments

On constate que les énergies d'ionisation subissent une discontinuité (et sont maximales) pour $Z = 2, 10, 18, 36, 54, 86$. Dans ce cas, les éléments sont très stables et les diverses sous-couches (n et ℓ donnés) sont saturées. Ces corps sont les gaz rares :

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
He	$1s^2$					
Ne	$1s^2$	$2s^2 2p^6$				
Ar	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$			
Kr	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2 4p^6$		
Xe	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2 4p^6 4d^{10}$	$5s^2 5p^6$	
Rn	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$	$5s^2 5p^6 5d^{10}$	$6s^2 6p^6$

Remarque : Le radon (Rn) est radioactif, c'est une propriété du noyau qu'il ne faut pas confondre avec les propriétés du nuage électronique que l'on étudie ici.

Lorsqu'une sous-couche est complète, le moment cinétique et le spin total des électrons correspondants sont nuls. Ce sont donc les sous-couches extérieures incomplètes qui déterminent les propriétés correspondantes du nuage électronique. Le scandium (*Sc*) a pour configuration électronique $[Ar] 3d 4s^2$ où $[Ar]$ symbolise la configuration de l'argon. L'électron $3d$ présente un moment orbital $\ell = 2$ et un spin $s = 1/2$. Son moment cinétique total J , est donc soit $\ell + s = 5/2$, soit $\ell - s = 3/2$. La configuration d'énergie minimale correspond à $J = 3/2$.

Rappelons ici les règles de la notation spectroscopique. Celle-ci désigne l'état du nuage électronique sous la forme $^{2S+1}X_J$ où S est le spin électronique total, J le moment cinétique total tandis que X désigne par une majuscule le moment cinétique orbital, L , du nuage électronique :

$$\begin{array}{cccc} L = & 1 & 2 & 3 & \dots \\ X : & S & P & D & \dots \end{array}$$

Ainsi, le nuage électronique du scandium est-il dans la configuration $^2D_{3/2}$.

De façon générale, les propriétés chimiques des éléments sont déterminées par les configurations électroniques des couches externes. Il a ainsi été possible d'établir le tableau de la classification des éléments (classification de Mendeleev) avant de comprendre la structure électronique des atomes concernés.

7.5 Modèle en couche du noyau

(Voir la bibliographie)

Dans le modèle de la goutte liquide étudié en licence, l'énergie fondamentale du noyau $^A_Z X$ est donnée par l'expression phénoménologique de Bethe et Weizsäcker :

$$W = -a_v \times A + a_s \times A^{2/3} + a_C \times \frac{Z(Z-1)}{A^{1/3}} + a_a \times \frac{(N-Z)^2}{A} - \frac{(-1)^Z + (-1)^N}{2} \times \frac{a_p}{A^{3/4}}$$

avec $a_v \simeq 15,6$ MeV, $a_s \simeq 17,2$ MeV, $a_C \simeq 0,711$ MeV, $a_a \simeq 23,6$ MeV et $a_p \simeq 34$ MeV. La formule précédente décrit certaines propriétés des noyaux comme l'énergie de liaison par nucléon ou la ligne de stabilité qui définit dans le plan (Z, N) la relation entre N et Z satisfaite par les noyaux stables. Cependant, l'existence d'une "sur-stabilité" pour certaines valeurs de N ou Z , n'est pas prise en compte, non plus l'origine des spectres du rayonnement nucléaire (qui se situe dans le domaine γ).

La méthode du champ central moyen peut être appliquée à l'étude du noyau atomique.

Qu'ils soient "neutrons" ou "protons", les nucléons qui constituent le noyau ont des masses voisines ($m_N \sim 1,6 \cdot 10^{-27} kg$). Ce sont des particules de spin $1/2$. On peut considérer que chaque nucléon est piégé dans un puits de potentiel qui trouve son origine dans l'attraction qu'exercent les autres nucléons (par interaction forte). Dans un but heuristique, nous négligeons l'interaction coulombienne et nous posons $V(r_k) = \frac{1}{2} m_N \omega^2 r_k^2$ (la force de rappel est assimilée à celle d'un oscillateur harmonique à trois dimension dont la position d'équilibre est située à l'origine). L'hamiltonien H_k est complété par un terme $-C \vec{L}_k^2$ (avec $C > 0$) et un terme de couplage spin-orbite $-D \vec{L}_k \cdot \vec{S}_k$:

$$H_k = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_k + \frac{1}{2} m_N \omega^2 r_k^2 - C \vec{L}_k^2 - D \vec{L}_k \cdot \vec{S}_k$$

Les niveaux d'énergie correspondants à cet hamiltonien se mettent sous la forme

$$E_{n,\ell,j} = \hbar \omega \left(2n + \ell + \frac{3}{2} \right) - C \hbar^2 \ell (\ell + 1) - \frac{D \hbar^2}{2} (j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1))$$

avec $n = 0, 1, \dots$ et $\ell = 0, 1, 2, \dots$ tandis que $s = 1/2$ et $j = |\ell \pm s|$.

Les neutrons et les protons sont des fermions, mais les neutrons peuvent être distingués de protons. Les niveaux d'énergie se remplissent comme dans le cas des atomes, mais de façons indépendantes pour les neutrons et les protons.

La dégénérescence des niveaux pour une valeur donnée de j est $(2j + 1)$ correspondant aux diverses valeurs de j_z .

L'existence d'un spectre discret de l'énergie explique les spectres d'émission et d'absorption du rayonnement γ .

L'énergie d'ionisation pour l'atome, est l'énergie nécessaire pour extraire un électron. Elle mesure la stabilité de l'édifice atomique. Une sur-stabilité est observée pour les gaz rares ($Z = 2, 10, 18, \text{etc}$). Un phénomène analogue est présent ici. Cependant deux énergies se substituent à l'énergie d'ionisation : l'énergie E_P nécessaire pour extraire un proton du noyau et l'énergie E_N , nécessaire pour extraire un neutron. L'étude de E_P (ou de E_N) montre une sur-stabilité pour les noyaux dont le nombre de protons (ou de neutrons) est l'un des "nombres magiques" 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126.

Ainsi, en ajustant les paramètres du modèle (ω, C, D) aux observations portant sur l'ensemble des noyaux, on rend compte des principales propriétés observées.

N.B. Le modèle précédent se prête bien à une étude analytique, cependant, pour obtenir des résultats quantitativement corrects, il est nécessaire de considérer des formes plus réalistes des potentiels d'interaction.