

## Chapitre 3

## solution serie III

**Exercice 3. 1** (Atome hydrogénoïde) comme :  $He^+$  ( $Z = 2$ ),  $Li^{+2}$  ( $Z = 3$ ), ...

1. Comme le noyau est beaucoup plus lourd que l'électron, on fait l'approximation de Born-Oppenheimer. Le noyau fixe et on néglige donc son énergie cinétique.

L'opérateur hamiltonien de l'atome hydrogénoïde s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_N - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

$\Delta_e$  : Le laplacien dépend des coordonnées de l'électron.

$\Delta_N$  : Le laplacien dépend des coordonnées du noyau.

Et en unité masse atomique  $H$  s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2} \Delta_e - \frac{Z}{r} \quad (\text{u. a.})$$

2. On a  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$

$$\psi_{1s} \Rightarrow \psi_{100}(r, \theta, \varphi) = R_{1,0}(r) Y_0^0(\theta, \chi) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-\frac{Zr}{a_0}} \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr} \quad (\text{u.a.})$$

$$\psi_{100}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr}$$

cette fonction ne dépend pas de  $\chi$ . On peut supprimer les termes impliquant les dérivées partielles par rapport à ces variables dans le laplacien, et l'on a :  $\Delta_e = \frac{1}{2r} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right)$

Donc :

$$H\psi_{100}(r) = \left( -\frac{1}{2} \Delta_e - \frac{Z}{r} \right) \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr}$$

$$H\psi_{100}(r) = \left( -\frac{1}{2r} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr} - \frac{Z}{r} \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr} \right)$$

$$H\psi_{100}(r) = \left[ \frac{Z}{r} e^{-Zr} - \frac{Z^2}{2} e^{-Zr} \right] \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} - \frac{Z}{r} \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr}$$

$$H\psi_{100}(r) = \frac{Z^2}{2} \psi_{100}(r)$$

Donc la fonction  $\psi_{100}(r)$  est une fonction propre de  $\hat{H}$  avec la valeur propre  $\frac{Z^2}{2}$  u.a

3. Les orbitales p correspondent aux états  $\psi_{210}(r, \theta, \varphi)$ ,  $\psi_{211}(r, \theta, \varphi)$ ,  $\psi_{21-1}(r, \theta, \varphi)$ .

$$\psi_{210}(r, \theta, \varphi) \text{ est réelle et correspond } \Rightarrow 2p_z = R_{21}(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$$

Cette fonction est proportionnelle à  $\cos\theta = \frac{z}{r}$

$\psi_{211}(r, \theta, \varphi)$  et  $\psi_{21-1}(r, \theta, \varphi)$  sont complexes à cause des termes en  $e^{\mp i\varphi}$ . On peut les transformer en fonctions réelles en les combinant.

En raison de la règle d'orthonormalisation des harmoniques sphériques,

- Pour  $2p_x$

On définit l'orbitale  $2p_x$  par la formule d'Euler  $\cos\varphi = \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}$  et  $\sin\varphi = \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i}$

$$\frac{\psi_{211}(r, \theta, \varphi) + \psi_{21-1}(r, \theta, \varphi)}{\sqrt{2}} \text{ (Normée). Cette fonction est égale à : } R_{21}(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \cos\varphi = R_{21}(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{x}{r}$$

- Pour  $2p_y$

On définit l'orbitale  $2p_y$  par  $\frac{\psi_{211}(r, \theta, \varphi) - \psi_{21-1}(r, \theta, \varphi)}{i\sqrt{2}}$ , cette fonction égale à

$$R_{21}(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \sin\varphi = R_{21}(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{y}{r}$$

4. Pour un état quelconque de l'atome hydrogénoïde, la probabilité de présence de l'électron dans le volume  $d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$  est  $\psi_{nlm}^*(r, \theta, \varphi) \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) d\tau$ .

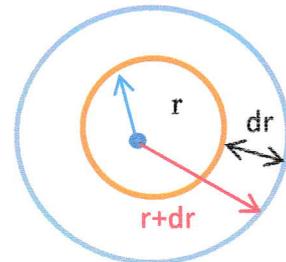
La probabilité de trouver l'électron dans la couche sphérique se trouvant entre les distance  $r$  et  $r + dr$  du noyau est :

$$p(r) dr = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{nlm}^*(r, \theta, \varphi) \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= R_{nl}^2(r) r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= R_{nl}^2(r) r^2 dr \quad , \text{ car les fonctions } Y_l^m(\theta, \varphi) \text{ sont normées.}$$

Donc  $p(r) = R_{nl}^2(r) r^2$



$$1 = 4\pi N_{1s}^2 a_0^3 \Rightarrow N_{1s} = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}$$

$$\text{Donc } \psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

2<sup>ème</sup> méthode : On peut utiliser aussi  $d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$

$$\langle \psi_{1s} | \psi_{1s} \rangle = 1 = N_{1s}^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2\frac{r}{a_0}} dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

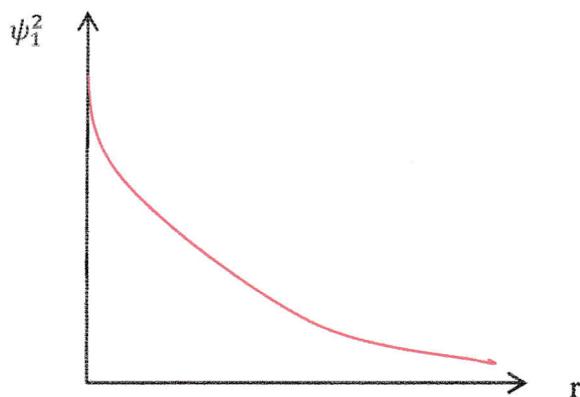
$$1 = N_{1s}^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2\frac{r}{a_0}} [\cos\theta]_0^\pi [\varphi]_0^{2\pi} = 4\pi N_{1s}^2 \frac{2!}{(2Z)^3} = \frac{\pi N_{1s}^2}{Z^3}$$

$$\Rightarrow N_{1s} = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

1. La densité de présence (ou probabilité de présence) est donnée par :

$$p_{1s}(r) = \psi_{1s}^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2\frac{r}{a_0}}$$

$p_{1s}(r)$  est maximum pour  $r = 0$ , sur le noyau de l'atome



**Fig 1.** Variation de la densité de présence de l'électron 1s en fonction de r

2. le rayon  $R$  de la sphère sur laquelle la densité de présence électronique est maximum

La densité radiale de présence électronique  $D_{1s}(r)$  sur une sphère de rayon  $r$  est donnée par :

$$\begin{aligned} D_{1s}(r) &= 4\pi r^2 \psi_{1s}^2 \\ &= \frac{4r^2}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} \end{aligned}$$

La variation de  $D_{1s}(r)$  en fonction de  $r$  est tracée sur la **fig. 2**

Le maximum de  $D_{1s}(r)$  est obtenu pour :

$$\begin{aligned} \frac{dD_{1s}(r)}{dr} &= 0 \\ &= \frac{4}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} \left( 2r - \frac{2r^2}{a_0} \right) \end{aligned}$$

Cette expression s'annule pour  $r = 0$ , ce qui correspond au minimum  $D_{1s}(r) = 0$

et pour  $r = a_0$ , correspondant au maximum de  $D_{1s}(r)$ .

Le rayon  $R$  de la sphère sur laquelle la densité de présence électronique est maximum est

$$R = a_0$$

Cette sphère est l'orbite de Bohr.

3. le rayon moyen de l'orbitale  $1s$  est donné par

$$\langle r_{1s} \rangle = \langle \psi_{1s} | r | \psi_{1s} \rangle$$

$$\langle r_{1s} \rangle = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr$$

$$\langle r_{1s} \rangle = \frac{4}{a_0^3} \cdot \frac{3a_0^4}{8} \Rightarrow \langle r_{1s} \rangle = \frac{3}{2} a_0$$

La comparaison :

Les résultats des trois questions ne sont pas contradictoires ; ils signifient que le noyau est le point de plus forte densité de présence électronique ; la sphère de plus forte densité de présence est l'orbite de Bohr de rayon  $a_0$ . La probabilité de présence est plus forte à l'extérieur qu'à l'intérieur de cette sphère de sorte que le rayon moyen de l'orbitale est supérieur à celui de l'orbite de Bohr. En remarquera enfin que l'observable, c'est-à-dire la grandeur éventuellement accessible à l'expérience, est le rayon moyen de l'orbitale, soit  $\frac{3}{2} a_0$ .