

Chapitre 0

Les systèmes hydrogénéoïdes

0.1. Introduction

L'atome d'hydrogène constitue le système atomique le plus simple que l'on puisse imaginer. Il s'agit d'un système à deux corps, susceptible d'un traitement rigoureux, dont les résultats serviront de guides pour l'étude des systèmes plus complexes. Dans ce chapitre, le spin des particules sera ignoré.

On considère un système composé d'un noyau de masse M et charge Ze et d'un électron de masse m . Comme l'interaction entre les deux particules ne dépend que de leurs coordonnées relatives, on peut découpler le mouvement du centre de masse et considérer un système de masse réduite $\mu = mM/(m+M)$. Le comportement de ce système est décrit par une fonction d'onde Ψ qui satisfait l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi \quad (1)$$

avec

$$H = T + V \quad (2)$$

$$T = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \quad (3)$$

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

Le potentiel V étant indépendant du temps, l'équation (1) admet des solutions de la forme

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi_E(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) \quad (5)$$

où E ne dépend pas du temps et $\psi_E(\mathbf{r})$ satisfait l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$H\psi_E = E\psi_E. \quad (6)$$

On dit que ψ_E est une fonction propre de H , de valeur propre E . L'objectif de ce chapitre est de déterminer les valeurs propres (spectre d'énergie) et les fonctions d'onde des **états liés** des systèmes hydrogénéoïdes.

0.2. Potentiel central. Séparation des variables

En mécanique quantique, l'application de la notion de symétrie conduit à l'identification d'opérateurs commutants dont le mérite est de permettre de simplifier considérablement les problèmes mathématiques. La séparation de l'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques d'une particule dans un potentiel purement radial en est un exemple typique.

Comme le potentiel V ne dépend que de la distance r entre l'électron et le proton, il est naturel de travailler en coordonnées sphériques $\{r, \theta, \phi\}$. L'opérateur cinétique T s'écrit sous la forme

$$T = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (7)$$

L'expression (7) peut encore s'écrire sous la forme simple

$$T = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right], \quad (8)$$

où $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla$ est l'opérateur moment angulaire et $\mathbf{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$.

Les opérateurs H , \mathbf{L}^2 et L_z commutent :

$$\begin{aligned} [H, \mathbf{L}^2] &= 0 \\ [H, L_z] &= 0. \end{aligned}$$

Ils admettent donc un ensemble commun de fonctions propres (démonstration Messiah, V-14). Les fonctions propres des opérateurs \mathbf{L}^2 et L_z sont les harmoniques sphériques :

$$Y_m(\theta, \phi) = (-1)^m \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{4\pi(\ell+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P^m(\cos \theta) e^{im} \quad (m \geq 0) \quad (9)$$

$$Y^{-m}(\theta, \phi) = (-1)^m [Y^m(\theta, \phi)]^* \quad (10)$$

$$L^2 Y_m = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y_m = \ell(\ell+1) \hbar^2 Y_m \quad (11)$$

$$L_z Y_m = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} Y_m = m\hbar Y_m. \quad (12)$$

Les fonctions propres de l'hamiltonien H sont donc de la forme

$$\psi_{E m}(r, \theta, \phi) = R_E(r) Y_m(\theta, \phi) \quad (13)$$

Substituant l'expression (13) dans l'équation de Schrödinger (6) avec l'expression (8) pour l'opérateur énergie cinétique T , nous trouvons que la fonction radiale $R_E(r)$ doit satisfaire l'équation

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] + V(r) \right\} R_E(r) = E R_E(r). \quad (14)$$

Cette équation montre que la fonction radiale $R_E(r)$ ne dépend pas du nombre quantique m . L'équation (14) peut se simplifier en posant

$$R_E(r) = \frac{1}{r} u_E(r). \quad (15)$$

En substituant (15) dans (14), on trouve en effet que la fonction d'onde réduite $u_E(r)$ doit satisfaire l'équation

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] u_E(r) = E u_E(r). \quad (16)$$

0.3. Spectre de Rydberg

Les solutions physiques ne dépendent pas uniquement de l'équation différentielle qui les gouverne, mais également des conditions limites! L'interprétation de Born de la fonction d'onde, comme densité de probabilité de présence, impose à la fonction d'onde d'être de carré sommable. Cette condition conduit à la quantification de l'énergie des états liés de l'hydrogène.

Dans le cas d'un système hydrogéoïde, la fonction d'onde réduite $u_E(r)$ (15) satisfait l'équation

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V_{\text{eff}}(r)] \right\} u_E(r) = 0 \quad (17)$$

avec

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}. \quad (18)$$

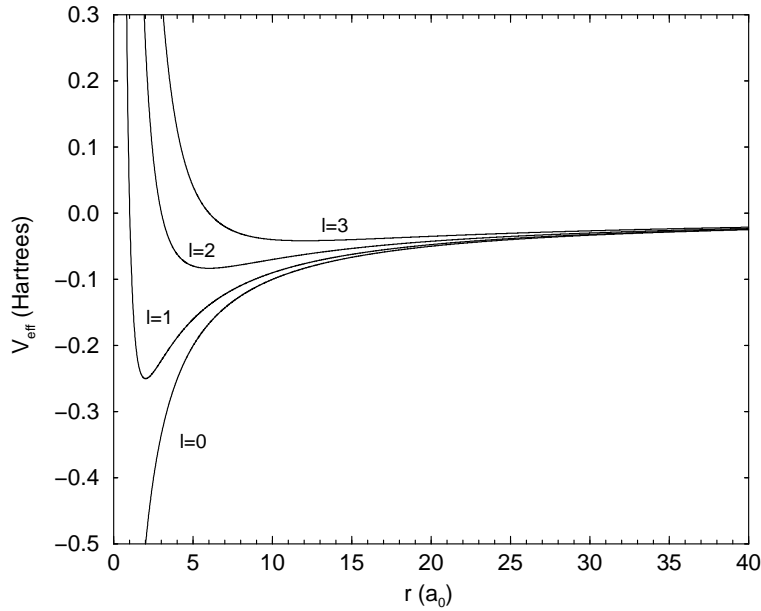


FIG. 1 – Potentiel effectif V_{eff} pour $Z = 1$

A l'origine $r = 0$, il faut que la fonction d'onde réduite $u_E(r)$ (15) s'annule

$$u_E(0) = 0 \quad (19)$$

afin que la fonction radiale $R_E(r)$, et donc $\psi_{E m}(\mathbf{r})$, reste finie.

Pour simplifier les notations, on introduit les quantités sans dimension

$$\rho = \left(-\frac{8\mu E}{\hbar^2} \right)^{1/2} r \quad (20)$$

ainsi que

$$\lambda = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \left(-\frac{\mu}{2E} \right)^{1/2} = Z\alpha \left(-\frac{\mu c^2}{2E} \right)^{1/2} \quad (21)$$

où $\alpha = e^2/(4\pi\epsilon_0\hbar c) \approx 1/137$ est la constante de structure fine. Elles nous permettent d'écrire l'équation (17) sous la forme simple

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right\} u_E(\rho) = 0. \quad (22)$$

Lorsque $\rho \rightarrow \infty$, les termes en $1/\rho$ et $1/\rho^2$ deviennent négligeables et les deux solutions possibles de (22) sont alors de la forme $\exp(\pm\rho/2)$. Puisque nous recherchons uniquement les solutions **bornées**, nous retenons la solution asymptotiquement décroissante

$$u_E(\rho) \underset{\rho \rightarrow \infty}{\sim} e^{-\rho/2}. \quad (23)$$

La fonction $u_E(\rho)$ doit donc être de la forme

$$u_E(\rho) = e^{-\rho/2} f_E(\rho) \quad (24)$$

avec $f_E(\rho)$ satisfaisant l'équation

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{d}{d\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} \right\} f_E(\rho) = 0. \quad (25)$$

D'autre part, lorsque $\rho \rightarrow 0$, c'est le terme en $1/\rho^2$ qui devient dominant dans (22). La solution régulière est de la forme

$$u_E(\rho) \underset{\rho \rightarrow 0}{\sim} \rho^{+1} \quad (26)$$

(la solution irrégulière étant de la forme ρ^{-1}). Supposons que $f_E(\rho)$ puisse s'écrire sous la forme

$$f_E(\rho) = \rho^{+1} g_E(\rho) \quad (27)$$

avec

$$g_E(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k, \quad c_0 \neq 0. \quad (28)$$

En substituant (27) dans (25), on obtient l'équation que doit satisfaire $g_E(\rho)$

$$\left\{ \rho \frac{d^2}{d\rho^2} + (2\ell + 2 - \rho) \frac{d}{d\rho} + (\lambda - \ell - 1) \right\} g_E(\rho) = 0. \quad (29)$$

En substituant (28) dans (29), on obtient la relation de récurrence que doit satisfaire les coefficients du développement de $g_E(\rho)$

$$c_{k+1} = \frac{k + \ell + 1 - \lambda}{(k+1)(k+2\ell+2)} c_k. \quad (30)$$

Si la série (28) ne se termine pas, $c_{k+1}/c_k \sim 1/k$ pour les grandes valeurs de k . Il est facile de vérifier que ce rapport est le même que celui pour la série de $\rho^p \exp(\rho)$, où p a une valeur finie. Il faudrait donc en déduire que

$$u_E(\rho) \underset{\rho \rightarrow \infty}{\sim} \rho^{+1+\rho} e^{-\rho/2} \quad (31)$$

ce qui est en contradiction avec (23). Il faut donc que la série (28) soit finie, c-à-d que la fonction $g_E(\rho)$ soit un polynôme. Supposons que ce polynôme soit de degré n_r (n_r entier nul ou positif). Comme par définition $c_{n_r+1} = 0$, on a

$$n_r + \ell + 1 - \lambda = 0 \quad (32)$$

c-à-d

$$\lambda = n_r + \ell + 1. \quad (33)$$

λ est donc un nombre entier positif. On l'appelle le nombre quantique principal de la solution et on le note n . La relation (21) fournit la valeur propre E_n de la solution

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu}{\hbar^2} = -\frac{1}{2} \mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}. \quad (34)$$

0.4. Nomenclature et dégénérescence des états

Rappels sur les constantes du mouvement en mécanique quantique

Considérons l'équation de Schrödinger et sa complexe conjuguée

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi. \quad (35)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^* = (H\Psi)^*. \quad (36)$$

Le taux de variation au cours du temps de la valeur moyenne d'un opérateur A est donc donnée par

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle &= \frac{d}{dt} \int \Psi^* A \Psi \, d\mathbf{r} \\ &= \int \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} A \Psi + \Psi^* \frac{\partial A}{\partial t} \Psi + \Psi^* A \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) d\mathbf{r} \\ &= \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int \Psi^* (AH - HA) \Psi \, d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (37)$$

Dans le cas particulier où l'opérateur A est indépendant du temps, on a

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle. \quad (38)$$

Si A commute avec l'hamiltonien H , sa valeur moyenne ne varie pas au cours du temps, c'est une constante du mouvement.

Le comportement d'un système quantique étant régi par sa fonction d'onde, les propriétés habituelles dans le monde classique, telles que la dimension d'un atome ou la vitesse d'un électron dans un atome, ne sont pas précisément définies. Les grandeurs caractéristiques de la structure atomique sont les constantes du mouvement, c-à-d les valeurs propres des observables dont l'opérateur commute avec l'hamiltonien.

Les états propres de l'atome hydrogénoïde sont caractérisés par

1. un moment angulaire orbital défini, de norme égale à $\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$. Suivant que $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ on parle d'état s, p, d, f, g, h, etc, ...
2. un nombre quantique principal n dont on fera précéder la lettre s, p, d, ...

Le niveau le plus bas correspond à $n = 1$, ensuite 2s et 2p, 3s, 3p, 3d, et ainsi de suite. Il est important de noter que tous les niveaux d'énergie, sauf celui du fondamental 1s, sont dégénérés, c-à-d qu'il leur correspond plusieurs états distincts, correspondant à des fonctions d'onde indépendantes.

Les valeurs propres sont indépendantes de ℓ . Cette dégénérescence accidentelle est une conséquence non triviale de la forme du potentiel coulombien en r^{-1} . Elle se démontre à l'aide de la théorie des groupes (représentation du groupe SO(4)). Classiquement, elle correspond à la conservation du vecteur de Runge-Lenz.

Comme la puissance du polynôme g_E vaut $n_r = n - \ell - 1$ qui est forcément nul ou positif, il y a $n - 1$ valeurs possibles de ℓ pour chaque valeur de n : $\ell = 0, 1, \dots, n - 1$. D'autre part, il y a $2\ell + 1$ valeurs possibles de m pour chaque valeur de ℓ : $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$. Le degré de dégénérescence du niveau E_n vaut

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2. \quad (39)$$

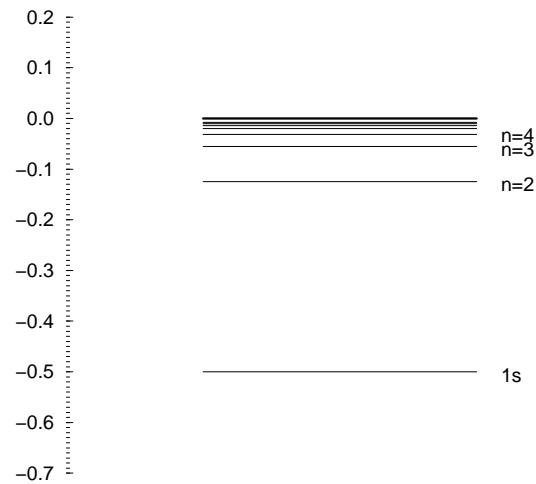


FIG. 2 – Spectre d'énergies de l'atome d'hydrogène

Ce degré de dégénérescence élevé des niveaux atomiques aura des conséquences capitales sur les processus physiques. En effet, l'effet d'une perturbation est beaucoup plus important sur des états dégénérés que sur des états non dégénérés.

Il faut cependant noter que le spectre des systèmes hydrogéoïdes est anormalement dégénéré, suite à la dégénérescence accidentelle en ℓ . Le degré de dégénérescence des autres systèmes atomiques - c-à-d la majorité - est relativement plus faible.

0.5. Etudes des fonctions d'onde radiales

Les polynômes $g_E(\rho)$ sont des polynômes de Laguerre associés. Ceux-ci sont en effet définis comme solutions de l'équation différentielle

$$\left\{ x \frac{d^2}{dx^2} + (K + 1 - x) \frac{d}{dx} + N \right\} L_N^K(x) = 0. \quad (40)$$

En comparant (29) et (40), on constate que

$$g_E(\rho) = L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho). \quad (41)$$

Les fonctions d'onde normalisées des états liés de l'atome d'hydrogène sont

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = - \left[\left(\frac{2Z}{na_\mu} \right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3} \right]^{1/2} e^{-\rho/2} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho) Y_\ell^m(\theta, \phi) \quad (42)$$

où nous avons remplacé l'indice E par n puisque ces deux quantités sont reliées par la relation univoque (34). La variable ρ est donnée par l'équation (20). En y substituant l'expression (34) de la valeur propre E , elle peut également s'écrire sous la forme

$$\rho = \frac{2Z}{na_\mu} r \quad (43)$$

où on a défini

$$a_\mu = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}. \quad (44)$$

Dans l'approximation du noyau infiniment lourd ($\mu=m$), a_μ se réduit à

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \quad (45)$$

que l'on appelle le rayon de Bohr (voir justification dans la section "Unités atomiques"). Les fonctions radiales pour les états les plus bas du spectre sont alors de la forme :

$$\begin{aligned} R_{10}(r) &= 2(Z/a_0)^{3/2} \exp(-Zr/a_0) \\ R_{20}(r) &= 2(Z/2a_0)^{3/2} (1 - Zr/2a_0) \exp(-Zr/2a_0) \\ R_{30}(r) &= 2(Z/3a_0)^{3/2} (1 - 2Zr/3a_0 + 2Z^2r^2/27a_0^2) \exp(-Zr/3a_0) \\ R_{21}(r) &= \frac{1}{\sqrt{3}} (Z/2a_0)^{3/2} (Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \\ R_{31}(r) &= \frac{4\sqrt{2}}{9} (Z/3a_0)^{3/2} (1 - Zr/6a_0) (Zr/a_0) \exp(-Zr/3a_0) \\ R_{32}(r) &= \frac{4}{27\sqrt{10}} (Z/3a_0)^{3/2} (Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0) \end{aligned} \quad (46)$$

Les fonctions d'onde et fonctions de distribution radiale de quelques états de l'atome d'hydrogène ($Z = 1$) sont présentées dans les figures (3-6).

On remarque que les fonctions d'onde ont une amplitude non nulle en $r = 0$, contrairement aux fonctions d'onde des états $\ell \neq 0$ qui se comportent en r près de l'origine. C'est le potentiel centrifuge $\ell(\ell+1)\hbar^2/2\mu r^2$ qui empêche l'électron de pénétrer dans le noyau. Pour une même valeur de n , les états de ℓ les plus bas ont une amplitude plus importante près de $r = 0$ (voir figure 5).

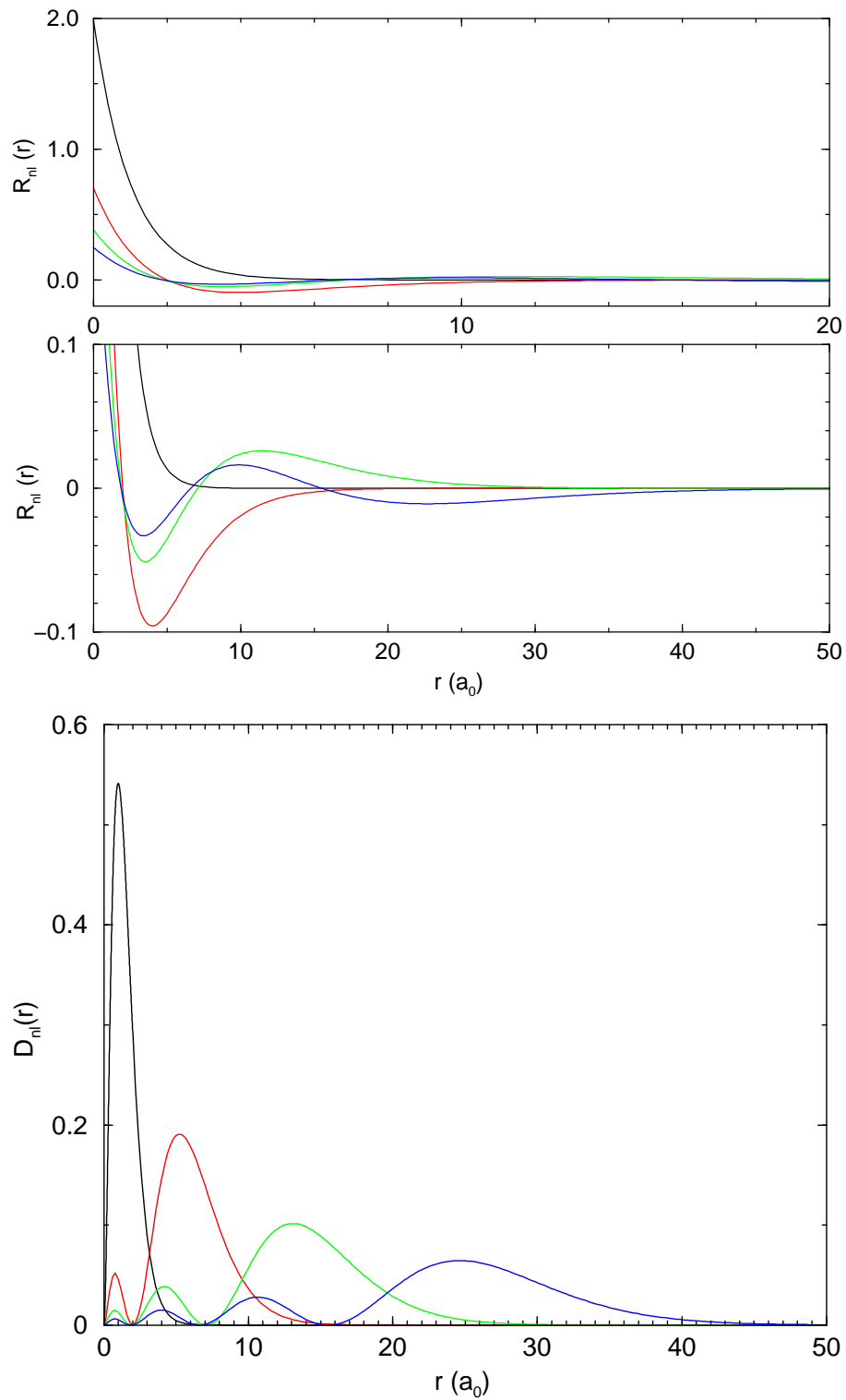


FIG. 3 – Fonction d'onde radiale $R_n(r)$ et fonction de distribution radiale $D_n(r) = r^2 |R_n(r)|^2$ des 4 premiers états s , $1 \leq n \leq 4$. Le nombre de noeuds est égal à $n - 1$.

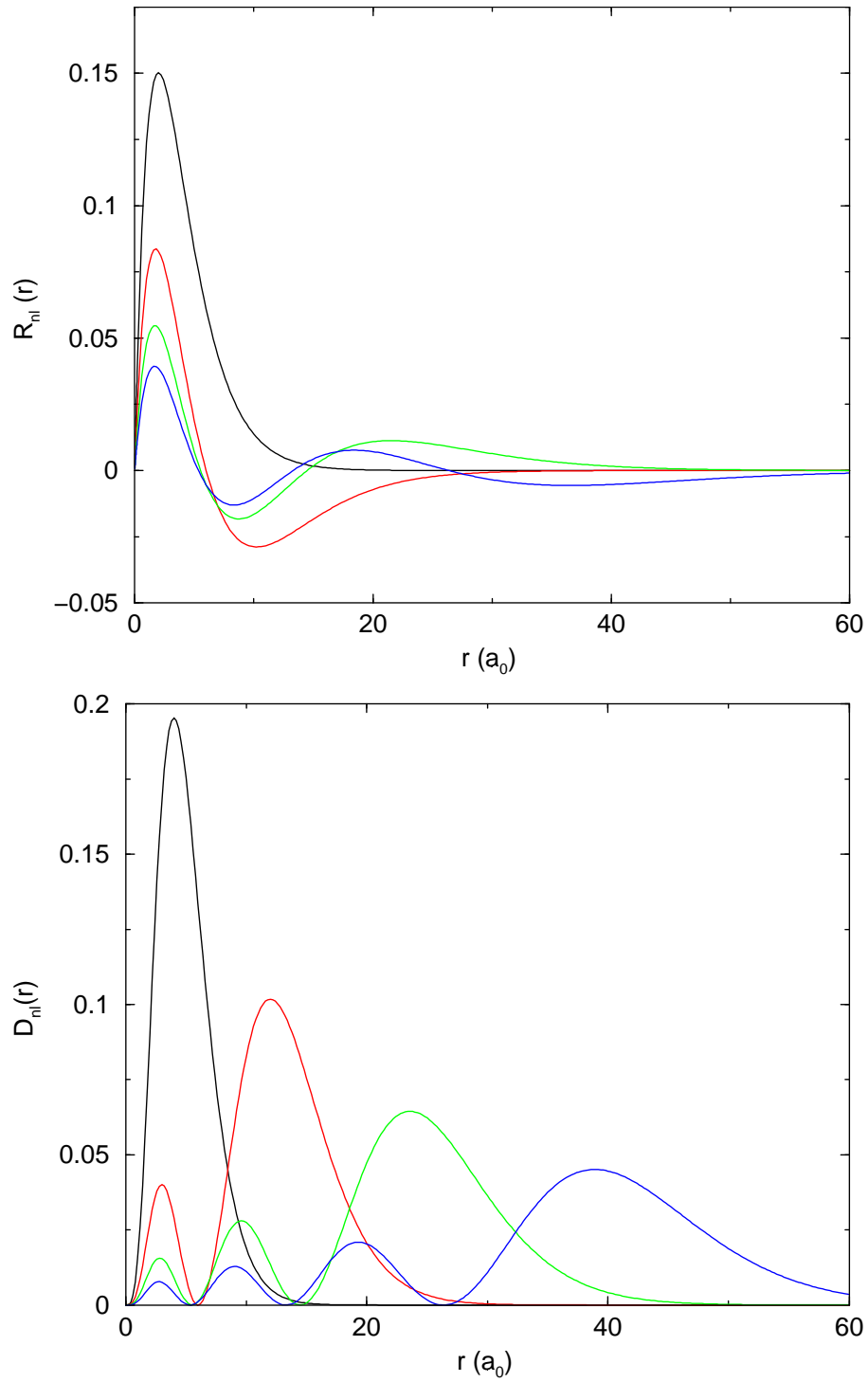


FIG. 4 – Fonction d'onde radiale $R_n(r)$ et fonction de distribution radiale $D_n(r) = r^2 |R_n(r)|^2$ des 4 premiers états p , $2 \leq n \leq 5$. Le nombre de noeuds est égal à $n - 2$.

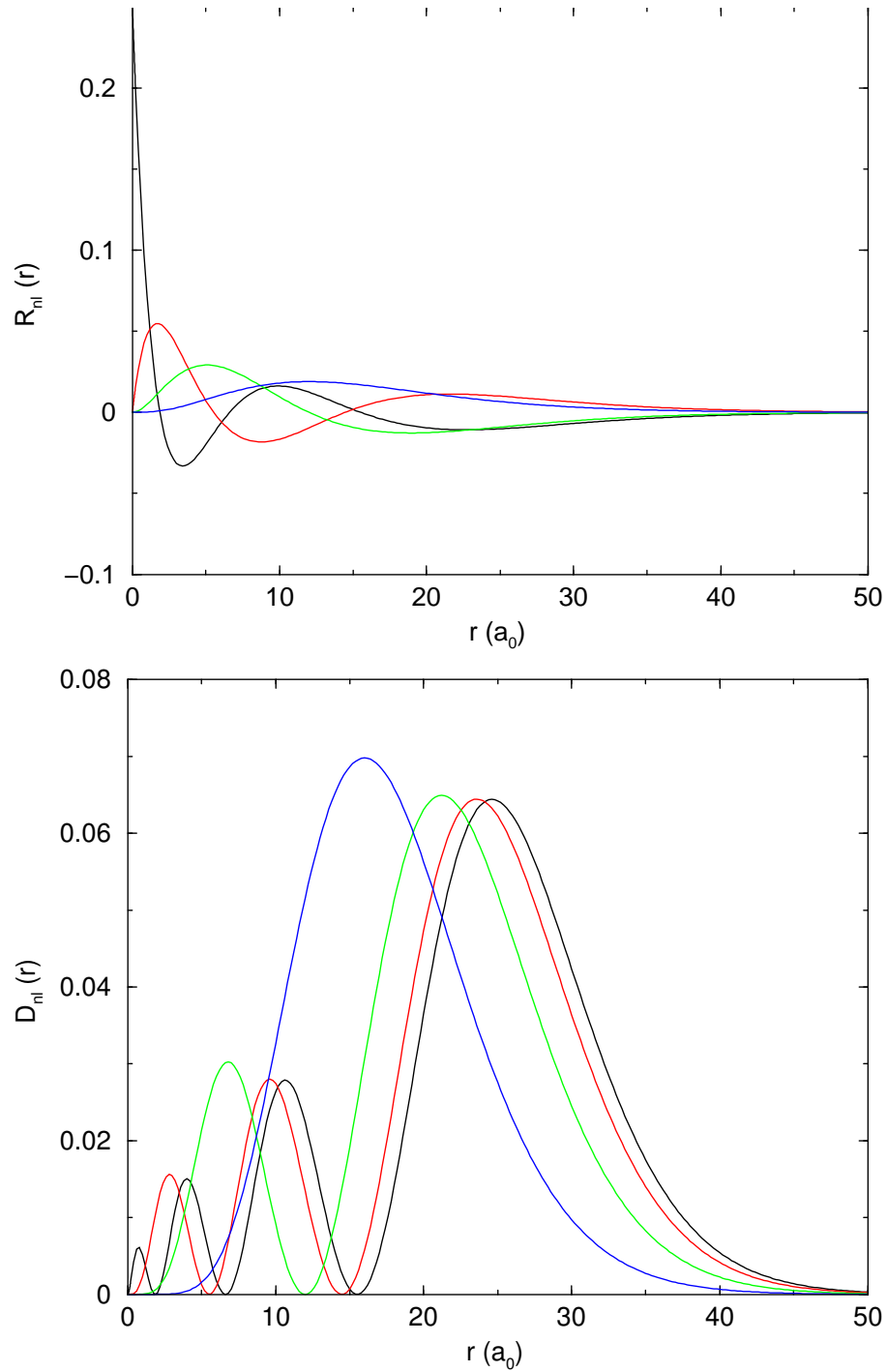


FIG. 5 – Fonction d'onde radiale $R_n(r)$ et fonction de distribution radiale $D_n(r) = r^2 |R_n(r)|^2$ des états 4s, 4p, 4d et 4f. Le nombre de noeuds est égal à $4 - \ell - 1$.

La probabilité de trouver l'électron dans une coque sphérique comprise entre r et $r + dr$ est donnée par

$$r^2 |R_n(r)|^2 dr \int d\Omega |Y_m(\theta, \phi)|^2. \quad (47)$$

Les harmoniques sphériques étant normalisées à 1, on en déduit que la probabilité par unité de longueur de trouver l'électron à une distance r du noyau vaut

$$D_n(r) = r^2 |R_n(r)|^2. \quad (48)$$

$D_n(r)$ est la fonction de distribution radiale.

La fonction de distribution radiale de l'état 1s a un maximum en $r = a_0$ (voir figure 3), le rayon de l'état fondamental de l'hydrogène obtenu dans le modèle de Bohr. D'une manière plus générale, sachant que les fonctions d'onde des états de nombres quantiques $n, \ell = n - 1$ se comportent comme

$$R_{n, n-1}(r) \sim r^{n-1} \exp\left(-\frac{Zr}{na_\mu}\right), \quad (49)$$

on démontre que leurs fonctions de distribution radiale ont un maximum situé en

$$r = \frac{n^2}{Z} a_\mu, \quad (50)$$

qui est la valeur obtenue dans le modèle de Bohr.

Plus le nombre quantique n d'un état est élevé, plus l'état correspondant est excité. Un état de grand n est appelé état de Rydberg. A échelle atomique, la fonction d'onde d'un tel état s'étend sur de très grandes distances, comme le suggère l'expression (50). Sur la figure (6), on peut voir que la fonction d'onde de l'état 50s s'étend jusque $5000 a_0 = 0.27 \mu\text{m}$.

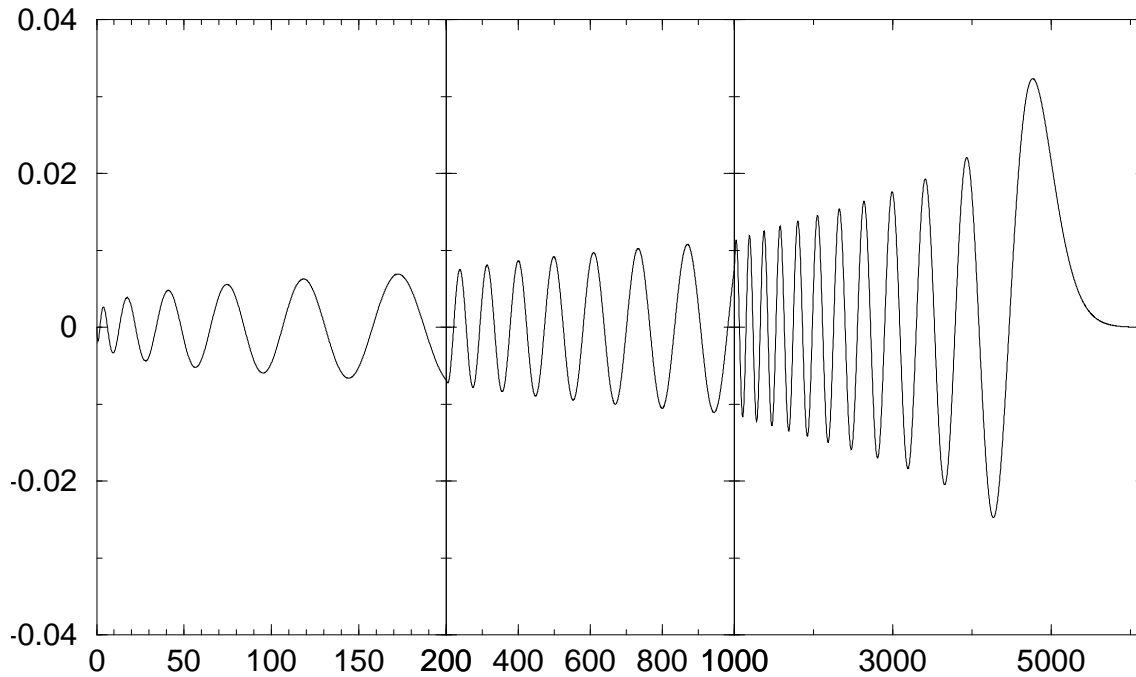


FIG. 6 – Fonction d'onde radiale réduite de l'état 50s

0.6. Parité des orbitales atomiques

Considérons l'opérateur d'inversion par rapport à l'origine $I \equiv \mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$. Comme $I^2 = 1$, l'opérateur identité, les valeurs propres de I sont $+1$ et -1 . Une fonction de valeur propre $+1$ pour l'opérateur d'inversion est dite paire, une fonction de valeur propre -1 pour l'opérateur d'inversion est dite impaire.

En coordonnées sphériques, l'inversion revient à remplacer $\{r, \theta, \phi\}$ par $\{r, \pi - \theta, \phi + \pi\}$. Or, nous avons démontré que

$$Y^m(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} P^m(\cos \theta) e^{im}, \quad m \geq 0$$

$$Y^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi} \frac{(\ell - |m|)!}{(\ell + |m|)!}} P^{|m|}(\cos \theta) e^{im}, \quad m \leq 0.$$

D'autre part, nous savons que (voir Annexe 2 du Chapitre 1)

$$P_n^m(-x) = (-1)^{n+m} P_n^m(x). \quad (51)$$

Sous l'inversion, l'harmonique sphérique se transforme donc en

$$Y_m(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^{+m} e^{im} Y^m(\theta, \phi) = (-1) Y_m(\theta, \phi). \quad (52)$$

La parité de l'harmonique sphérique $Y_m(\theta, \phi)$ vaut $(-1)^m$, elle est égale à la parité de ℓ .

Il est évident que l'hamiltonien H d'un système hydrogénéoïde est invariant sous I , $IH = HI$ et $[I, H] = 0$. Par conséquent, il est possible de définir des fonctions propres de H qui sont également fonctions propres de I . Si l'on applique l'opérateur I à l'orbitale $\psi_{E m}(r, \theta, \phi) = R_E(r) Y_m(\theta, \phi)$, on obtient

$$I [R_E(r) Y_m(\theta, \phi)] = R_E(r) Y_m(\pi - \theta, \phi + \pi). \quad (53)$$

La parité d'une orbitale $\psi_{E m}$ est donc égale à la parité de l'harmonique sphérique $Y_m(\theta, \phi)$. Ceci est un résultat important qui est à la base des règles de sélection.

0.7. Unités atomiques

La précision des prédictions théoriques en physique quantique, combinée à celle des expériences réalisées dans ce domaine, permet de définir un système d'unités extrêmement fiable. Par exemple, l'unité de temps du système international (S.I.), la seconde, vaut 9 192 631 770 périodes de la radiation correspondant à la transition entre deux niveaux hyperfins dans la configuration du fondamental de Césium 133.

Le système d'unités international (S.I.), basé sur le mètre, la seconde et le kilogramme, n'est pas très pratique en physique atomique, où les dimensions sont beaucoup plus petites que celles du monde macroscopique. On définit ainsi un système mieux adapté, appelé système d'unités atomiques (u.a.) et basé sur les définitions suivantes :

$$\begin{aligned} e &= 1 \text{ u.a. de charge} = 1.602176462 \times 10^{-19} \text{ Coulomb} \\ m &= 1 \text{ u.a. de masse} = 9.10938188 \times 10^{-31} \text{ kg} \\ \hbar &= 1 \text{ u.a. de moment angulaire} = 1.054571596 \times 10^{-34} \text{ Js} \\ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} &= 1 \text{ u.a.} = 8.98755179 \times 10^9 \text{ S.I.} \end{aligned} \quad (54)$$

Cette dernière équation montre que le choix des unités pour l'interaction électromagnétique correspond à celle du système cgs. Dans le système d'unités atomiques, l'unité de longueur est le rayon de Bohr

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 5.29177 \times 10^{-11} \text{ mètre} = 1. \quad (55)$$

L'unité d'énergie correspond à

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}, \quad (56)$$

elle est égale au *double* du potentiel d'ionisation de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène, qui est l'opposé de (34) avec $n = 1$, $e = 1$, $Z = 1$ et $\mu = m = 1$:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{\hbar^2}. \quad (57)$$

L'unité d'énergie porte le nom de Hartree, elle vaut 27.2116 eV. Puisque la constante de structure fine α

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \quad (58)$$

est sans dimension, on en déduit que la vitesse de la lumière dans le système d'unités atomiques vaut $1/\alpha \approx 137$. L'unité de vitesse est

$$v_0 = \alpha c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} = 2.18769 \times 10^6 \text{ mètre/sec} \quad (59)$$

qui est la vitesse de l'électron sur la première orbite dans le modèle de Bohr. L'unité de temps est $a_0/v_0 = 2.41889 \times 10^{-17}$ sec, le temps requis pour un électron sur la première orbite de Bohr de parcourir un rayon de Bohr.

Dans l'approximation d'un noyau infiniment lourd, l'équation de Schrödinger (1) s'écrit en unités atomiques sous la forme simple

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi = H\Psi \text{ avec } H = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{Z}{r^2}. \quad (60)$$

L'équation pour la fonction d'onde radiale réduite d'un système hydrogénéoïde (17) en unités atomiques est

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{2Z}{r} - 2E \right] u(r) = 0. \quad (61)$$