

Monde atomique beaucoup trop petit pour la physique classique de Newton et Maxwell

⇒ développement d'une nouvelle physique, la physique dite
quantique

Le français Louis de Broglie (prix Nobel de physique 1929),
l'allemand Werner Heisenberg (prix Nobel de physique 1932),
l'autrichien Erwin Schrödinger (prix Nobel de physique 1933),...

III.1. Bases de la mécanique quantique

III.1.a. Postulat de De Broglie

dualité onde – corpuscule « déjà énoncée » et vérifiée pour les photons.
Diffraction des électrons en excellent accord avec le postulat de de Broglie
(1927, Davidson et Germer) \Leftrightarrow nature ondulatoire des particules.



!!! Plus de doute sur la nature ondulatoire de la matière !!!

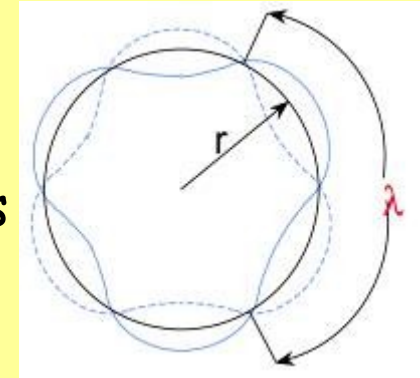
Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

Conséquence : **LA QUANTIFICATION**

Electron en orbite autour du noyau \Leftrightarrow onde de longueur d'onde λ
Mais cette onde doit être stationnaire sinon l'orbite serait instable.

Analogie avec la corde vibrante fixée aux extrémités et qui pour être stationnaire possède des modes d'oscillation bien distincts et discontinus (guitare).

C'est la même chose dans l'atome.



III.1.b. La fonction d'onde d'une particule $\Psi(x,y,z,t)$

A toute particule on associe une fonction d'onde notée $\Psi(x,y,z,t)$.

Pour les électrons qui gravitent dans le noyau il faut associer des **fonctions d'ondes stationnaires**

(Une onde est dite stationnaire lorsqu'elle reprend périodiquement la même valeur en chaque point de l'espace).

Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

Pour une onde stationnaire les fonctions d'espace et de temps sont séparées :

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot e^{i\omega t}$$

La fonction $\psi(x, y, z)$ est la **FONCTION D'ONDE**

III.1.c. Calcul de la fonction d'onde $\psi(x, y, z)$: l'équation de Schrödinger

Ondes sonores et mécaniques \Leftrightarrow équations de mouvement de la mécanique classique

Ondes électromagnétiques \Leftrightarrow équations de Maxwell

Ondes de « matière » \Leftrightarrow équation de Schrödinger (1926)

Equation de Schrödinger : $\hat{H}(\psi) = E \times \psi$

où \hat{H} est appelé opérateur Hamiltonien appliqué à ψ soit :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \Delta + E_p \psi = E \times \psi \quad \text{avec} \quad \Delta \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$$

Résolution de l'équation de Schrödinger

→ ψ : **fonctions propres** de l'opérateur Hamiltonien.

→ E : **valeurs propres** de l'énergie

(ETATS STABLES DU SYSTÈME)

III.1.d. Propriétés de la fonction d'onde $\psi(x,y,z)$

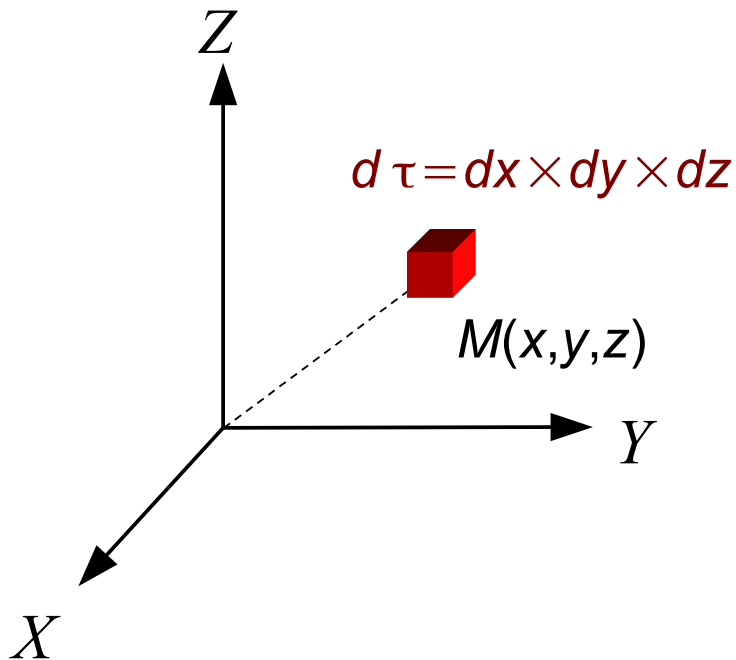
$\psi(x,y,z)$ (qui peut être une grandeur complexe)

est une entité mathématique

elle ne correspond à aucune grandeur physique mesurable mais elle

contient toute l'information concernant la particule

Le carré de son amplitude a un sens physique :



$$dP = \psi^*(x, y, z) \psi(x, y, z) d\tau$$

dP représente la probabilité de présence de l'électron dans l'élément de volume $d\tau$

Conséquence :

- Dans un atome il n'est pas possible de localiser l'électron, on ne peut que calculer sa probabilité de présence autour d'un point.
- Il faut abandonner la notion de vision ponctuelle de la particule (plus de trajectoire) : ψ^2 représente la densité de probabilité de présence.

III.1.e. Le principe d'incertitude d'Heisenberg

Mécanique classique :

Aucune limite quant à la précision de la mesure (limite technologique = précision des appareils de mesures).

Mécanique quantique :

Il est **fondamentalement** impossible de mesurer simultanément la position et la vitesse d'une particule avec une précision infinie \Leftrightarrow Principe d'incertitude d'Heisenberg.

Pour une particule se déplaçant suivant un axe x , le principe d'incertitude s'écrit :

$$\delta x \times \delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

(δ : incertitude sur la mesure)

Pourquoi Heisenberg a eu cette idée du principe d'incertitude ?

Exemple :

On utilise un rayonnement pour mesurer la position de l'électron :

-radiation de courte longueur d'onde, sinon la position ne sera pas bien définie

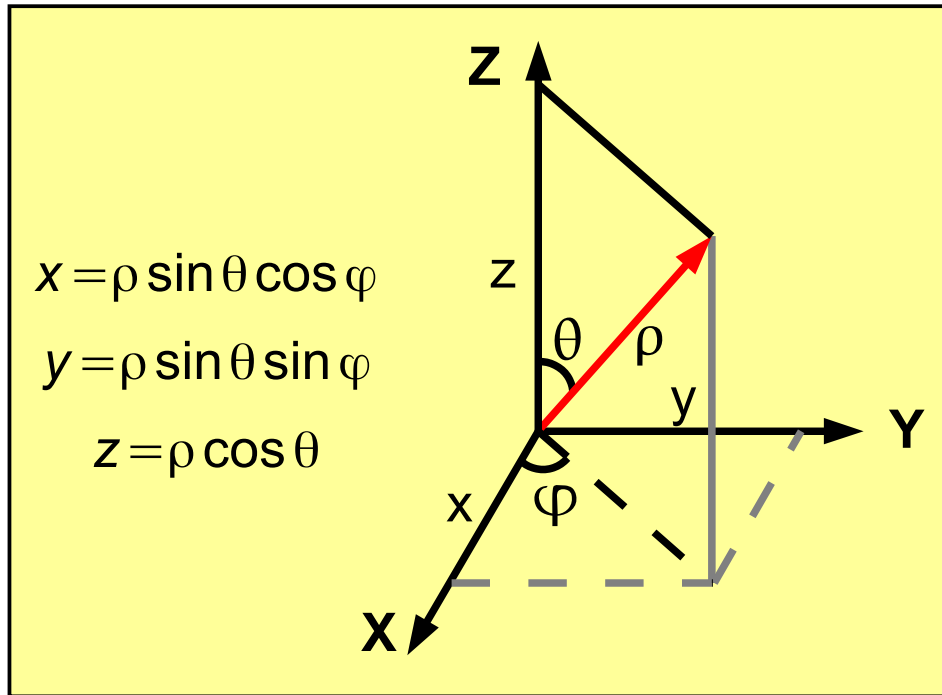
-mais les photons à haute énergie (courte longueur d'onde) changent la quantité de mouvement d'une particule.

III.2. Application à l'atome d'hydrogène

L'équation de Schrödinger n'admet de solutions rigoureuses que pour les atomes ou ions monoélectroniques (l'hydrogène et les hydrogénoïdes).

III.2.a. Les Orbitales Atomiques (O.A.)

On utilise les coordonnées sphériques : $\rho, \theta, \varphi \Leftrightarrow \psi(x, y, z) = \psi(\rho, \theta, \varphi)$



Les fonctions d'onde $\psi(\rho, \theta, \varphi)$ sont appelées les orbitales atomiques (O.A.)

Pour résoudre l'équation de Schrödinger il faut introduire trois nombres quantiques : n, ℓ, m_ℓ .

Ces trois nombres sont des entiers naturels ou relatifs.

$$\psi(\rho, \theta, \varphi) : \psi_{n,\ell,m_\ell}(\rho, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(\rho) \times Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi)$$

$R_{n,\ell}$: la partie radiale de l'orbitale atomique qui ne dépend que de n et ℓ

Y_{ℓ,m_ℓ} : la partie angulaire de l'orbitale atomique qui dépend de ℓ et m_ℓ

III.2.b. Les trois nombres quantiques n, ℓ, m_ℓ



n : nombre quantique principal

ℓ : nombre quantique secondaire (ou azimutal)

m_ℓ : nombre quantique tertiaire (ou magnétique)

i) Le nombre quantique principal : n

n est l'entier qui est lié au niveau énergétique de l'O.A..

Dans le cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes, il permet de calculer les niveaux d'énergie E_n (voir cours précédent).

$$n > 0 (n \in \mathbb{N}^*) \leftrightarrow n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

(K, L, M, N, O, ...)

n détermine la couche

n intervient uniquement dans la partie radiale, il nous renseigne sur le volume effectif de l'orbitale atomique mais il ne donne pas sa forme.

ii) Le nombre quantique secondaire (ou azimutal) : ℓ

Il est lié à la quantification du module du moment cinétique orbital $\|\vec{\ell}\|$ de l'électron en rotation autour du noyau :

$$\|\vec{\ell}\| = \|\vec{r} \wedge m_e \vec{v}\| = \sqrt{\ell(\ell+1)} \frac{h}{2\pi}$$

ℓ est un nombre entier positif, strictement plus petit que n , ($\ell < n$)

et ses valeurs sont comprises entre 0 et $n - 1$

$$\Rightarrow \ell \in \mathbb{N} \text{ et } 0 \leq \ell < n$$

soit n valeurs différentes

Comme ℓ intervient dans la partie radiale et angulaire de l'O.A., il donne la forme générale de l'O.A.

A un niveau n , il faut donc associer n sous-niveaux ou sous-couches. ℓ détermine la sous-couche correspondante :

Valeurs de ℓ	0	1	2	3	4
Sous-couche associée	s	p	d	f	g

Ainsi : $n = 1$, $\ell = 0$, il existe donc **une seule** sous-couche **s**.

$n = 2$, $\ell = 0$ et **1**, il existe donc **2** sous-couches **s** et **p**.

$n = 3$, $\ell = 0$, **1** et **2**, il existe donc **3** sous-couches **s**, **p** et **d**.

iii) Le nombre quantique tertiaire (ou magnétique) : m_ℓ

m_ℓ est lié à la quantification de la projection ℓ_z du moment cinétique orbital de l'électron sur la direction du champ magnétique appliqué selon la direction Oz :

$$\ell_z = m_\ell \frac{h}{2\pi}$$

m_ℓ est un entier positif et négatif compris entre $-\ell$ et $+\ell$.

Il peut prendre $2\ell + 1$ valeurs.

$$\Rightarrow m_\ell \in \mathbb{Z} \text{ et } -\ell \leq m_\ell \leq \ell$$

Comme m_ℓ intervient dans la partie angulaire de l'O.A. il donne l'orientation de l'O.A. par rapport à une direction de référence Oz (imposée par un champ magnétique dirigé selon Oz).

Par exemple quand $\ell = 1$ on est en présence de la sous-couche p
 m_ℓ peut prendre les 3 valeurs suivantes $m_\ell = -1$, $m_\ell = 0$ et $m_\ell = +1$.

⇒ il existe 3 O.A. p de directions différentes (p_{-1} , p_0 et p_{+1}).

iv) Description des différentes O.A. ψ_{n,ℓ,m_ℓ}

Un triplet $\{n, \ell, m_\ell\}$ définit une O.A. : ψ_{n,ℓ,m_ℓ} pour l'électron dans l'atome d'hydrogène

$n = 1$	$\ell = 0$	$m_\ell = 0$	$\psi_{1,0,0}$	1s
$n = 2$	$\ell = 0$	$m_\ell = 0$	$\psi_{2,0,0}$	2s
	$\ell = 1$	$m_\ell = -1$	$\psi_{2,1,-1}$	$2p_x, 2p_y,$ $2p_z$
		$m_\ell = 0$	$\psi_{2,1,0}$	
$m_\ell = +1$		$\psi_{2,1,+1}$		

Conséquence : quand n est fixé on peut trouver pour l'électron n^2 O.A. possibles.

III.2.c. Le quatrième nombre quantique m_s :
le nombre quantique de spin

L'électron

↔

un moment cinétique orbital (mouvement autour du noyau)

+

moment cinétique intrinsèque

Rem : Ce moment cinétique intrinsèque peut être associé au mouvement de rotation de l'électron sur lui même (cette comparaison n'est qu'une image !)

Pour un électron dans une O.A., il existe **2 niveaux énergétiques différents** qui correspondent à **2 moments cinétiques intrinsèques différents**.

Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

La quantification de ce moment cinétique intrinsèque s'écrit :

$$\|\vec{S}\| = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi}$$

Avec s le nombre quantique de spin. **Pour l'électron $s = 1/2$.**

La projection de ce moment cinétique intrinsèque sur la direction Oz d'un champ magnétique est quantifiée :

$$s_z = m_s \frac{h}{2\pi}$$

Avec m_s le nombre quantique magnétique de spin compris dans l'intervalle :

$$-s \leq m_s \leq +s$$

Pour un électron : m_s ne peut prendre que les 2 valeurs : $+1/2$ et $-1/2$

Notion de spin orbital : il nous faut à présent remplacer la fonction d'onde monoélectronique ou O.A. par **la spin orbitale atomique** ψ_{n,ℓ,m_ℓ,m_s} .
⇒ probabilité de trouver l'électron dans l'état : n, ℓ, m_ℓ, m_s .

Conclusion : à un niveau n il correspond

n^2 O.A. ψ_{n,ℓ,m_ℓ} et donc $2n^2$ spin-O.A. ψ_{n,ℓ,m_ℓ,m_s} .

III.2.d. Modes de représentation des O.A.

On ne peut représenter la fonction d'onde $\psi_{n,\ell,m_\ell}(\rho,\theta,\varphi)$ (espace à 4 dimensions). On représente des surfaces d'isodensité : surface sur laquelle la probabilité de présence de l'électron est identique

Utilitaires de visualisation :
Jmol (java) ou orbitalviewer (MS windows)