

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

→ Développement d'une nouvelle physique: la **physique 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

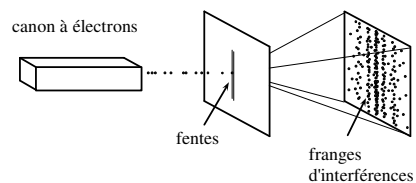
III.1.a. Relation de Louis De Broglie

→ **A toute particule** (photon, électron,...) de **quantité de mouvement P** , est associée **une onde de longueur d'onde λ** vérifiant la relation :

$$\lambda = \frac{h}{P}$$

$$(P = mv)$$

→ Confirmation expérimentale par Davisson et Germer (1927) :
diffraction des électrons sur un monocristal de nickel.



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

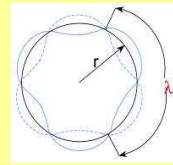
Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

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 autour du noyau il faut associer des **fonctions d'ondes stationnaires** sinon l'orbite serait instable
(une onde est dite stationnaire lorsqu'elle reprend périodiquement la même valeur en chaque point de l'espace)

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.



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

46

Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

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

- Ondes sonores et mécaniques : équations de mouvement de la mécanique classique
- Ondes électromagnétiques : équations de Maxwell
- Ondes de « matière » : équation de Schrödinger (1926)



Sa résolution permet de déterminer la fonction d'onde (Ψ)

→ Permet de remonter à la probabilité de présence de l'électron et de l'énergie E

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Opérateur hamiltonien

Fonction propre de H

Valeur propre associée à H et Ψ
= Energie du système

Un opérateur est un symbole qui définit un lien mathématique entre deux éléments. Lorsqu'on écrit $y = \cos x$, ou $m = \ln p$, les symboles \cos (cosinus), \ln (logarithme népérien) sont des opérateurs. Le premier fait correspondre à l'angle x le nombre y . Le second fait correspondre le nombre p au nombre m . On note généralement $v = \hat{A}u$, pour indiquer que, sous l'action de l'opérateur \hat{A} , v s'est transformé en u .

47

Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

Pour un électron de masse m_e d'énergie totale $E = E_c + E_p$
(E_c étant l'énergie cinétique et E_p l'énergie potentielle)

$\psi(x,y,z)$ est donnée par l'équation différentielle de Schrödinger :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m_e}{h^2}(E - E_p)\psi = 0$$

où Δ est l'opérateur Laplacien :

$$\Delta\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}$$

Equation de Schrödinger : $\hat{H}\Psi = E\Psi$
où H est appelé opérateur Hamiltonien appliqué à Ψ soit :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m_e}\Delta\psi + E_p\psi = E\psi$$

48

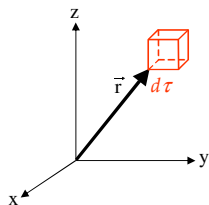
Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

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

$\Psi(x,y,z)$ est en général une grandeur complexe

C'est une **entité mathématique** qui 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 :



$$d\tau = dx \times dy \times dz$$

dP : probabilité de trouver l'électron dans un volume élémentaire $d\tau$

$$dP = \Psi^* \Psi d\tau = |\Psi|^2 d\tau$$

Ψ^2 : densité de probabilité (électron/ \AA^3) $d\tau$: volume élémentaire (\AA^3)

49

Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

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 (il n'y a plus de trajectoire): $|\psi|^2$ représente la densité de probabilité de présence

$\Psi(x,y,z)$ doit satisfaire certaines conditions :

- 1- être continue ainsi que ses dérivées premières.
- 2- être normée : la probabilité de présence de l'électron dans tout l'espace doit être égale à 1.

$$\int_{\text{tt l'espace}} dP = \int_{\text{tt l'espace}} \Psi^* \Psi d\tau = \int_{\text{tt l'espace}} |\Psi|^2 d\tau = 1$$

CONDITION DE NORMALISATION

50

Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

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

Mécanique classique :

Aucune limite quant à la précision de la mesure (uniquement 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

→ Principe d'incertitude d'Heisenberg



D'un point de vue microscopique, on ne peut pas mesurer simultanément et la vitesse et la position. On ne peut donc pas définir une trajectoire !

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

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

En mécanique quantique, on ne parle pas de trajectoire mais de probabilité de présence

51

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!

Ce principe opère à l'échelle atomique !

à l'échelle macroscopique il est insignifiant

Exemple :

Soit un grain de poussière de 10^{-10} kg se déplaçant selon x à la vitesse 10^{-3} ms $^{-1}$ avec une précision de l'ordre de 10^{-6} ms $^{-1}$. Le calcul montre que l'imprécision Δx sur la position est de l'ordre de 10^{-18} m
 \Rightarrow insignifiant !!

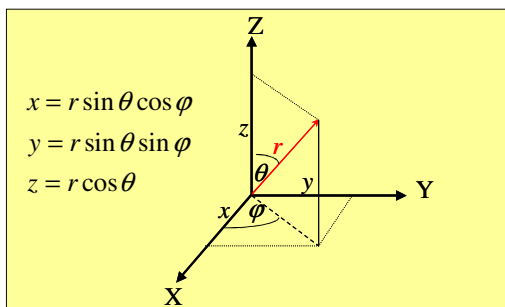
52

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

L'équation de Schrödinger ne peut admettre de solutions rigoureuses que dans le cas de l'atome monoélectronique : l'hydrogène et les hydrogénoïdes

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

Du fait de la géométrie de l'atome (symétrie sphérique) on utilise les coordonnées sphériques : $r, \theta, \varphi \Rightarrow \psi(x,y,z) \rightarrow \psi(r,\theta,\varphi)$.



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

53

Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

Pour résoudre l'équation de Schrödinger il faut introduire
trois nombres quantiques : n, l, m_l .
Ces trois nombres (triplet) sont des entiers naturels ou relatifs.

$\psi(r, \theta, \varphi)$ peut alors se mettre sous la forme : $\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$

$R_{n,l}$: 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 magnétique (ou tertiaire)

54

Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

a) 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 chapitre précédent)

n est un entier strictement positif et différent de zéro

$$n > 0 \quad (n \in \mathbb{N}^*)$$

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

ces nombres n sont parfois appelés : K, L, M, N, O, ...

n définit la couche à laquelle l'électron appartient

Remarque : comme n n'intervient que dans la partie radiale, il nous renseigne sur le volume effectif de l'orbitale atomique (volume dans lequel l'électron se déplace) mais il ne donne pas sa forme

55

Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

b) Le nombre quantique secondaire : l

Il est lié à la quantification du module du moment cinétique orbital de l'électron:

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

**l est un nombre entier positif, strictement plus petit que n , ($l < n$) et ses valeurs sont comprises entre 0 et $n - 1$
 $\Rightarrow l \in \mathbb{N}$ et $0 \leq l < n$, soit n valeurs différentes**

*Remarque: comme l intervient dans la partie radiale et angulaire de l'O.A., il donne la **forme générale** de l'O.A.*

56

Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

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	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>

Ainsi quand :

$n = 1 \rightarrow l = 0 \rightarrow$ pour ce niveau il existe donc 1 seule sous-couche: ***s***

$n = 2 \rightarrow l = 0$ et $1 \rightarrow$ pour ce niveau il existe donc 2 sous-couches: ***s*** et ***p***

$n = 3 \rightarrow l = 0, 1$ et $2 \rightarrow$ pour ce niveau il existe donc 3 sous-couches: ***s***, ***p*** et ***d***

57

Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

c) Le nombre quantique magnétique : m_l

m_l est lié à la quantification de la **projection I_z** du moment cinétique orbital de l'électron selon un axe de référence Oz (par ex direction d'un champ magnétique appliqué)

$$I_z(\text{selon l'axe Oz}) = m_l \frac{h}{2\pi}$$

m_l est un entier positif ou négatif compris entre $-l$ et $+l$

Il peut prendre $2l + 1$ valeurs

$$\Rightarrow m_l \in \mathbb{Z} \text{ et } -l \leq m_l \leq l$$

Remarque: 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 $l = 1 \rightarrow$ on est en présence de la sous-couche **p**

$\rightarrow m_l$ peut prendre les 3 valeurs suivantes: $m_l = -1$, $m_l = 0$ et $m_l = +1$

\rightarrow il existe 3 O.A. p de directions différentes

58

Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

d) Description des différentes O.A. Ψ_{n,l,m_l}

Fonctions d'ondes : $\Psi_{n,l,m_l} \iff$ Orbitales atomiques (OA)

Une orbitale atomique $\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$ ou OA est complètement décrite par un **triplet** de valeurs des **trois nombres quantiques : n, l, m_l**

n : nombre quantique principal $n = 1, 2, 3 \dots$	Définit la couche quantique à laquelle l'électron appartient
l : nombre quantique secondaire $0 \leq l \leq n-1$ (entier)	Définit la sous-couche d'une couche n $l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3$ $s \quad p \quad d \quad f$
m_l : nombre quantique magnétique $-l \leq m_l \leq l$ ($2l+1$ valeurs)	Lié aux propriétés magnétiques

59

Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

Un triplet n, l, m_l 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	} $\rightarrow 4 \text{ OA}$
n = 2	$\ell = 0$	$m_\ell = 0$	$\Psi_{2,0,0}$	2s	
	$\ell = 1$	$m_\ell = -1$	$\Psi_{2,1,-1}$	$2p_x, 2p_y,$ $2p_z$	
		$m_\ell = 0$	$\Psi_{2,1,0}$		
		$m_\ell = +1$	$\Psi_{2,1,+1}$		

→ Quand n est fixé, on peut trouver pour l'électron n^2 O.A. possibles

Quand plusieurs états du système ont la **même énergie** (même valeur de n) on dit qu'ils sont **dégénérés**

Ex: dégénérescence du niveau $n = 2$ → dégénérescence 4
1 OA « 2s » + 3 OA « 2p »

Les fonctions d'ondes sont en général des fonctions complexes. Cependant certaines OA sont réelles: ex: OA n_s et np_0 ($m_l=0$) qui ne dépend que de z et appelée OA np_z

Par contre $np_{(-1)}$ et $np_{(+1)}$ sont complexes. On les combine pour obtenir 2 fonctions réelles P_x et P_y
 $2p_x = (2p_{+1} + 2p_{-1})/\sqrt{2}$ $2p_y = (2p_{+1} - 2p_{-1})/\sqrt{2}$

60

Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

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

L'électron \Leftrightarrow **un moment cinétique orbital** (mouvement autour du noyau)
+
moment cinétique intrinsèque

Remarque : Ce moment cinétique intrinsèque peut être associé au mouvement de rotation de l'électron sur lui-même ; mais attention, cette comparaison n'est qu'une image !

Pour un électron dans une O.A.
→ 2 moments cinétiques intrinsèques différents

61

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 l'électron comme $s = \frac{1}{2}$, m_s ne peut prendre que les 2 valeurs : $+\frac{1}{2} \uparrow$ et $-\frac{1}{2} \downarrow$

62

Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

→ Notion de spin orbital atomique Ψ_{n,l,m_l,m_s}

⇒ probabilité de trouver l'électron dans l'état : n, l, m_l, m_s .

Conclusion :

A 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}

63

Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

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

On ne peut pas représenter la fonction d'onde $\psi(r, \theta, \varphi)$ (espace à 4 dimensions)

On représente séparément $R(r)$ et $Y(\theta, \varphi)$ en utilisant leurs expressions analytiques

Représentation des densités des probabilités radiales et angulaires
obtenues en prenant les carrés des parties radiale et angulaire.

$$dP/d\tau = \psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)^2 = R_{n,l}^2(r) \cdot Y_{l,m_l}^2(\theta, \varphi) \text{ et } d\tau = r^2 \sin \theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

$$\Rightarrow dP = (R_{n,l}^2(r) r^2 dr) \cdot (Y_{l,m_l}^2(\theta, \varphi) \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi)$$

D'où les 2 représentations de densité :

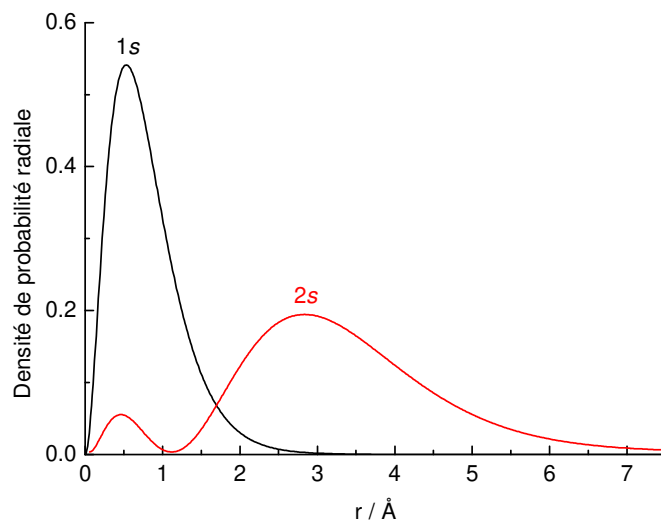
- radiale ($R_{n,l}^2(r) r^2$ en fonction de r ;
- angulaire ($Y_{l,m_l}^2(\theta, \varphi)$ dans le repère Oxyz

64

Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

a) Représentation de la densité de probabilité radiale $R_{n,l}^2(r) r^2$

↔ Densité de probabilité de présence de l'électron à la distance r du proton



65

Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

b) Représentation de la densité de probabilité angulaire $Y_{l,m_l}^2(\theta,\varphi)$

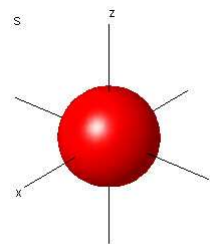
↔ Densité de probabilité angulaire de présence de l'électron.



Représentation dans l'espace de la forme des O.A.

Permet de localiser les électrons, dans une direction de l'espace et donc de comprendre ultérieurement la formation des liaisons chimiques

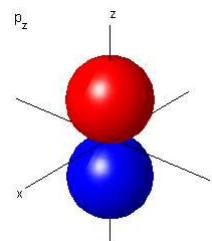
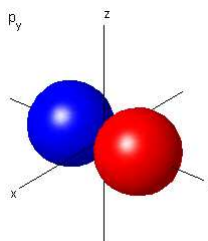
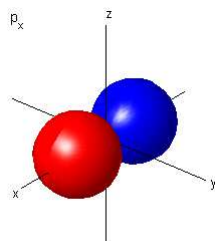
Une O.A. de type s
($l = 0$ et $m_l = 0$)
1 seule O.A.
(symétrie sphérique)



66

Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

Une O.A. de type p
($l = 1$ et $m_l = -1, 0, +1$)
3 O.A.
(symétrie axiale)



67

Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

Une O.A. de type **d** correspond à $l = 2$ donc $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$
5 O.A.

