

## **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 !!!**

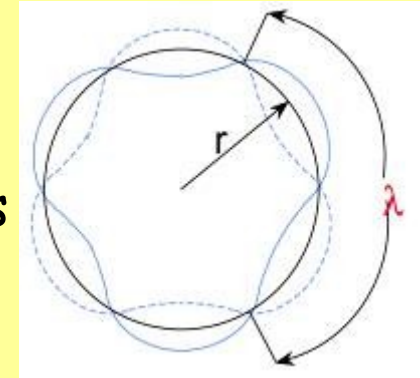
## Chap. III : Le modèle quantique de l'atome

### Conséquence : **LA QUANTIFICATION**

Electron en orbite autour du noyau  $\Leftrightarrow$  onde de longueur d'onde  $\lambda$   
**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).*

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  $\psi$  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

→  $\psi$  : **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  $\psi(x,y,z)$

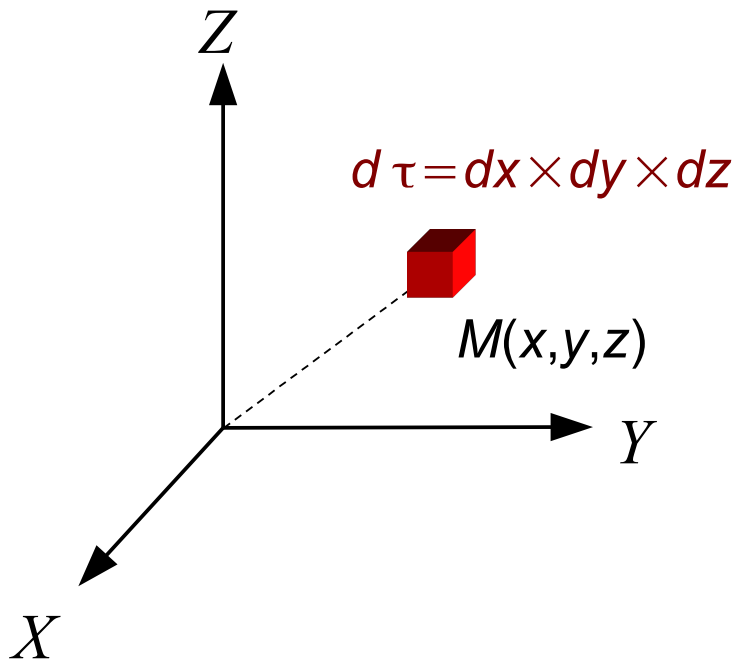
$\psi(x,y,z)$  (qui peut être une grandeur complexe)

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) :  $\psi^2$  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 :**

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

( $\delta$  : 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*

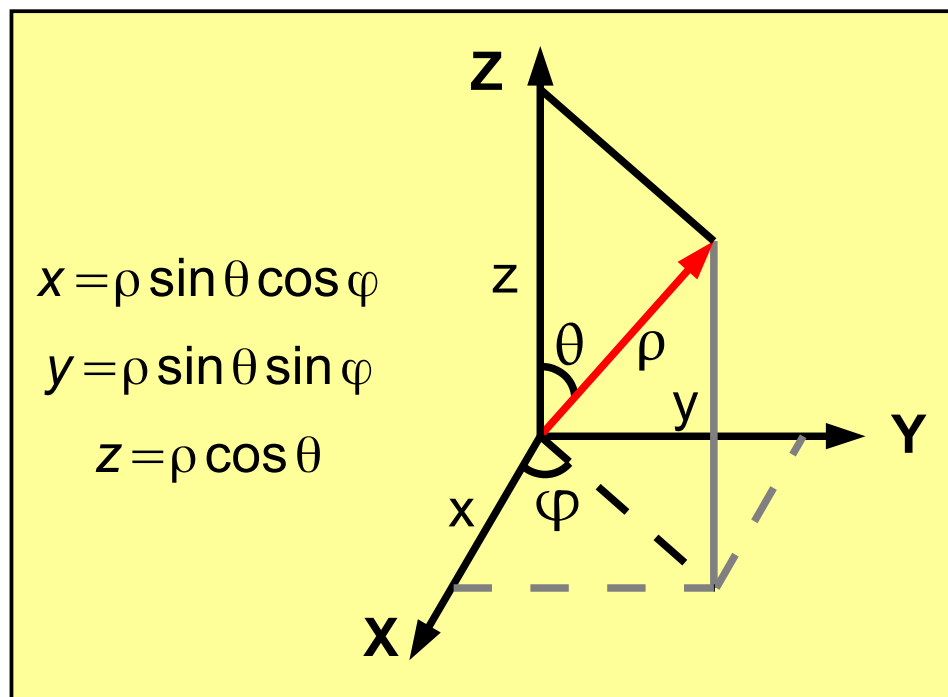
*-mais les photons à haute énergie (courte longueur d'onde) changent la quantité de mouvement d'une particule.*

### 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 :  $n, \ell, m_\ell$ .**

**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  $\ell$

$Y_{\ell, m_\ell}$  : la partie angulaire de l'orbitale atomique qui dépend de  $\ell$  et  $m_\ell$

## III.2.b. Les trois nombres quantiques $n, \ell, m_\ell$



$n$  : nombre quantique principal

$\ell$  : nombre quantique secondaire (ou azimutal)

$m_\ell$  : 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) :  $\ell$

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

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

$\ell$  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  $\ell$  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.  $\ell$  détermine la sous-couche correspondante :

Valeurs de $\ell$	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) :  $m_\ell$

$m_\ell$  est lié à la quantification de la projection  $\ell_z$  du moment cinétique orbital de l'électron sur la direction du champ magnétique appliqué selon la direction Oz :

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

$m_\ell$  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  $m_\ell$  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  $p$   
 $m_\ell$  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.  $\psi_{n,\ell,m_\ell}$

Un triplet  $\{n, \ell, m_\ell\}$  définit une O.A. :  $\psi_{n,\ell,m_\ell}$  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**  $\psi_{n,\ell,m_\ell,m_s}$ .  
⇒ probabilité de trouver l'électron dans l'état :  $n, \ell, m_\ell, m_s$ .

**Conclusion : à un niveau  $n$  il correspond**

**$n^2$  O.A.  $\psi_{n,\ell,m_\ell}$  et donc  $2n^2$  spin-O.A.  $\psi_{n,\ell,m_\ell,m_s}$ .**

### 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)