

V : MODÈLE BASE SUR LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE

V.1. INTRODUCTION

Le quantique de Bohr comporte, concernant les électrons deux idées essentielles :

- 1- L'énergie des électrons est quantifiée : cette idée est conservée dans le modèle ondulatoire.
- 2- Le mouvement des électrons s'effectue sur des trajectoires, ou orbites stables et géométriquement bien définie circulaire : Bohr). Cette représentation est abandonnée, pour être remplacée par la notion de probabilité de présence.

L'électron c'est une particule élémentaire et très rapide => nécessité d'une mécanique nouvelle applicable au domaine de l'atome.

V.2. HYPOTHÈSE DE BROGLIE

Postule que la matière comme la lumière possède un double aspect : ondulatoire et corpusculaire. A toute particule en mouvement, en particulier l'e⁻ doit être associée une onde appelée onde – pilote.

$$\lambda = h/m_e \cdot V \dots\dots\dots(1)$$

V.3. PRINCIPE D'INCERTITUDE D'HEISENBERG

Ce principe affirme : qu'il est impossible de mesurer simultanément et avec précision la position et la quantité de mouvement d'un corpuscule : $\Delta P_x = m \cdot \Delta v_x$
(2) Il s'écrit :

$$\Delta (mv). \Delta x \geq \hbar \Rightarrow m (\Delta v). \Delta x \geq \hbar \text{ avec } \hbar = h/2\pi \dots\dots\dots(3)$$

Exp : Calculer pour deux particules l'incertitude sur l'abscisse Δx . l'erreur relative sur la vitesse étant supposé égale à 10^{-5} , l'incertitude Δv sera $10^{-5} v$ et Δp sera $10^{-5} m v$.

Solution : D'après la relation:

$$m (\Delta v). \Delta x \geq \hbar \Rightarrow \Delta x = \hbar / m (\Delta V) \Rightarrow \Delta x = \hbar / 10^{-5} m v$$

Echelle macroscopique

échelle microscopique

Particule : un plomb de chasse

l'électron dans l'atome d'hydrogène

Masse : 1 g

$9.11 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$

Vitesse : 30m/s

$3 \cdot 10^6 \text{ m/s}$

Précision : 10^{-5}

10^{-5}

$$\Delta x = \frac{6.62 \cdot 10^{-34}}{10^{-5} \cdot 10^{-3} \cdot 30 \cdot 2 \cdot 3.14} = 0.0351 \cdot 10^{-26} m$$

$$\Delta x = \frac{6.62 \cdot 10^{-34}}{10^{-5} \cdot 0.9 \cdot 10^{-31} \cdot 3 \cdot 10^6 \cdot 2 \cdot 3.14} = 0.39 \cdot 10^{-4} m$$

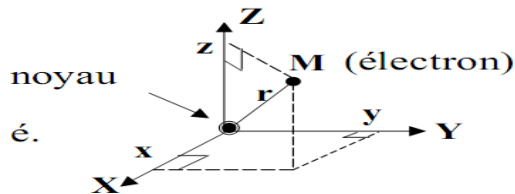
Résultat inappréciable

résultat important

Donc le principe d'incertitude de Heisenberg est important à l'échelle atomique.

V.4. FONCTION D'ONDE

Chaque état d'un système microscopique est caractérisé par une fonction de coordonnées x, y, z, t appelée fonction d'état (d'onde). Cette fonction d'onde est une fonction mathématique qui caractérise le comportement d'une particule en un point $M(x, y, z)$ de l'espace à un instant t . Elle est notée : $\psi(x, y, z, t)$. C'est le carré de cette fonction ψ^2 qui a une signification physique, il représente la densité de probabilité de présence de la particule.



V.4.1 Probabilité de présence.

La probabilité de trouver l'électron dans un volume dV au point $M(x, y, z)$ s'écrit :

$$dP = |\psi|^2 dV \quad \dots\dots\dots(4)$$

La notion classique de position est remplacée par la notion de densité de probabilité de présence :

V.4.2 Condition de normalisation :

$$\text{Probabilité de trouver l'e}^- \text{ dans tout l'espace} = 1 \Rightarrow \int \psi^2 dV = 1$$

V.5. EQUATION DE SCHRÖDINGER

En 1926, Schrödinger a postulé que la fonction d'onde $\psi(t, z, y, x)$ est une solution de l'équation suivante :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] + E_P \psi = E \psi \quad \dots\dots\dots(5)$$

C'est une équation aux dérivées partielles où m est la masse de la particule et $E_P = -Zk e^2/r$ son énergie potentielle. Cette équation traduit, la conservation de l'énergie totale E . si on note :

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + E_P \equiv \text{Hamiltonien}$$

; l'équation de Schrödinger s'écrit de façon plus condensée : $H \psi = E \psi \quad \dots\dots\dots(6)$

L'équation de Schrödinger effectue la synthèse des aspects corpusculaire et ondulatoire de la particule microscopique. Dans cette équation les inconnus sont E et $\Psi(x)$.

V.5.1. Valeurs propres et fonctions propres de l'Hamiltonien (H)

La résolution de l'équation de Schrödinger montre que celle-ci n'a de solutions physiquement acceptables Ψ que pour certaines valeurs de l'énergie : ces valeurs particulières de l'énergie sont appelées valeurs propres de l'énergie et les fonctions Ψ correspondantes les fonctions propres.

L'équation de Schrödinger $H\Psi=E\Psi$ s'écrira donc, compte tenu des valeurs propre de l'énergie et des fonctions propres : $H\Psi_n=E_n\Psi_n$; n étant un entier.

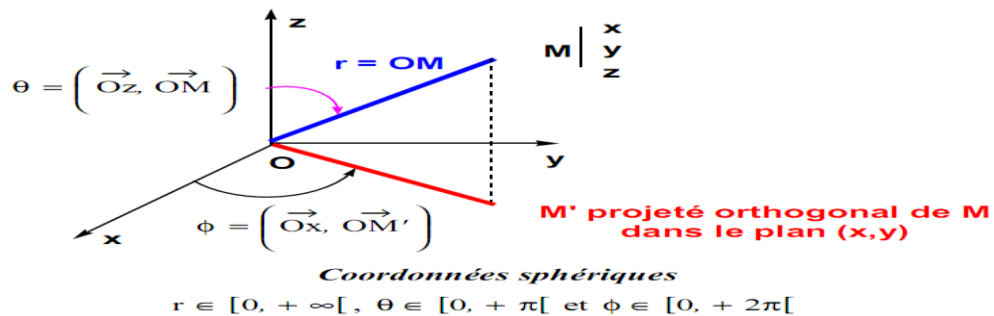
V.6. RÉSULTATS DE LA RESOLUTION DE EQUATION DE SCHRÖDINGER

V.6.1. Atome d'hydrogène en mécanique quantique

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi = E\psi$$

Le choix des coordonnées cartésiennes pour étudier ce problème est mal adapté et à cause de la symétrie sphérique de l'atome, on choisit les coordonnées sphériques r, θ, ϕ , $\Psi(r, \theta, \phi)$.



$$X = r \sin \theta \cos \Phi : \quad 0 < r < \infty$$

$$Y = r \sin \theta \sin \Phi : \quad 0 < \theta < \pi$$

$$Z = r \cos \theta : \quad 0 < \Phi < 2\pi$$

Nb : Élément de volume

$$dv = \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 dr = (-\cos\theta)_0^\pi (\phi)_0^{2\pi} r^2 dr = 4\pi r^2 dr$$

Donc : $dv = 4\pi r^2 dr$

La résolution se fait en mettant la fonction $\Psi(r, \theta, \phi)$ sous forme d'un produit de deux fonctions :

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi).$$

La résolution de $H\Psi=E\Psi$ ne conduira à des solutions physiquement acceptables que pour certaines valeurs de l'énergie. Pour l'atome de l'Hydrogène, les valeurs propres de l'énergie sont données par la relation :

$$E_n = -13.6/n^2$$

et $\Psi_{n, l, m}(r, \theta, \phi) = R_{n, l}(r) Y_{l, m}(\theta, \phi)$

Avec : n, l, m sont trois entiers dit nombres quantiques.

Dans l'expression des orbitales atomiques les valeurs r, θ, ϕ se séparent en partie radiale ($R_{n, l}(r)$) et en partie angulaire ($Y_{l, m}(\theta, \phi)$).

Pour une même valeur de E_n , il y a plusieurs orbitales $\Psi_{n, l, m}$ possibles. Ces orbitales diffèrent par les nombres n, l et m . Ceci implique que le niveau d'énergie E_n est dégénéré.

V.6.2. Les nombres quantiques

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 cours précédent).

$n > 0$ ($n \in \mathbb{N}^*$) $\leftrightarrow n = 1, 2, 3, 4, \dots$ (K, L, M, N, O, ...). n détermine la couche et intervient uniquement dans la partie radiale, il nous renseigne sur le volume effectif de l'orbitale atomique mais il ne donne pas sa forme.

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

ℓ 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 $n-1 \Rightarrow \ell \in \mathbb{N}$ 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.

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

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

c) 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 $m_\ell = +1$.

\Rightarrow il existe 3 O.A. p de directions différentes ($p-1$, p_0 et $p+1$).

d) Le quatrième nombre quantique s : le nombre quantique de spin

Ce moment cinétique intrinsèque peut être associé au mouvement de rotation de l'électron sur lui-même. Pour un électron dans une O.A., il existe 2 niveaux énergétiques différents qui correspondent à 2 moments cinétiques intrinsèques différents. Pour un électron : s ne peut prendre que les 2 valeurs : $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$

Notion de spin orbital : il nous faut à présent remplacer la fonction d'onde monoélectronique ou O.A. par la spin orbitale atomique $\psi_{n,\ell,m,s}$ \Rightarrow probabilité de trouver l'électron dans l'état : n, ℓ , m, s

Conclusion : à un niveau n il correspond n^2 O.A. $\psi_{n,\ell,m}$ et donc $2n^2$ spin-O.A. $\psi_{n,\ell,m,s}$

V.6.3. Expressions des fonctions $R_{n,\ell}(r)$ et $Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$.

La forme mathématique des parties radiales et angulaires des solutions de l'équation de SCHRÖDINGER figure ci-dessous dans le cas des ions hydrogénoïdes (et de l'atome d'hydrogène) ; z désigne la charge du noyau.

n	ℓ	$R_{n,\ell}(r)$
1	0	$R_{1,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	$R_{2,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
2	1	$R_{2,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
3	0	$R_{3,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$

Par ailleurs les parties angulaires (fonctions harmoniques sphériques) prennent les formes suivantes

ℓ	m	$Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$
0	0	$Y_{0,0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	0	$Y_{1,0} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$
1	± 1	$Y_{1,\pm 1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cdot e^{\pm i\phi}$
2	0	$Y_{2,0} = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$

V.6.4. Description des différentes O.A. $\psi_{n,\ell,m}$

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

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

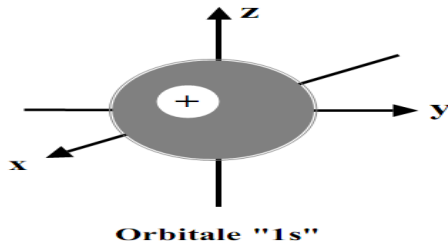
Conséquence : quand n est fixé on peut trouver pour l'électron n^2 O.A. possibles.

V.6.5. Représentation graphique des fonctions ψ_{n,l,m_l}

V.6.5.1. Description de l'orbitale « s ».

La condition $l = 0$ implique $m = 0$.

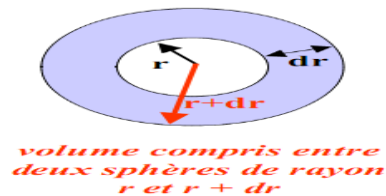
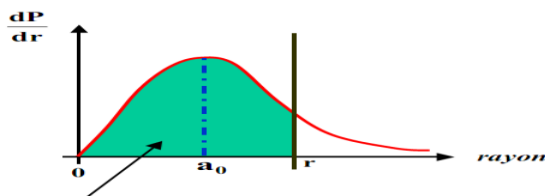
Ces fonctions d'onde s'écrivent : $\Psi_{n,0,0}$ ou Ψ_{ns} . Pour les orbitales s , la densité de probabilité de présence Ψ^2 de l'électron à la surface d'une sphère de rayon r est la même dans toutes les directions de l'espace, mais elle varie avec r . L'orbitale est dite de symétrie sphérique.



Remarque : le signe + indiqué à l'intérieur de la sphère est le signe de la fonction d'onde Ψ_{1s}

V.6.5.2. Densité de probabilité radiale : $D = dP/dr$

C'est la probabilité de trouver l'électron dans le volume dV d'une pellicule sphérique d'épaisseur dr à une distance r du noyau.



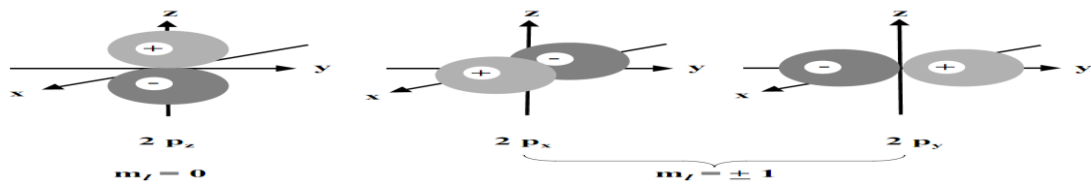
Cette surface représente la probabilité de trouver l'électron entre 0 et r du noyau

$a_0 =$ rayon de l'atome de Bohr = $0,53 \text{ \AA}$. Pour $r = a_0 = 0,53 \text{ \AA} \Rightarrow$ on a 33 % de chance de trouver l' e^- à l'intérieur de la sphère.

Pour $r = 4,2 a_0$, $P = 99 \%$ et pour $r \approx 6 a_0$, $P = 99,9 \%$

V.6.5.3. Description des orbitales « p ».

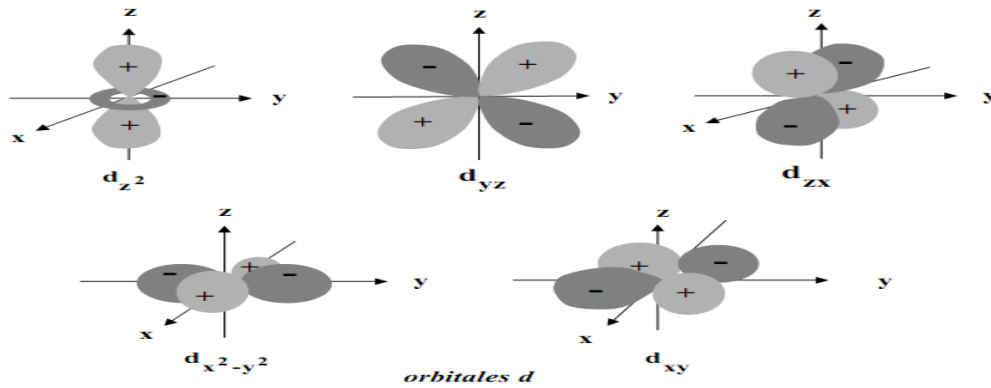
Les orbitales p ($l = 1$) peuvent être représentées par deux lobes à peu près sphériques, accolés, ayant pour axes de symétrie les axes x , y et z du trièdre de référence. On les appelle donc " $n p_x$ ", " $n p_y$ " et " $n p_z$ " selon la valeur de m_l ($n \geq 2$).



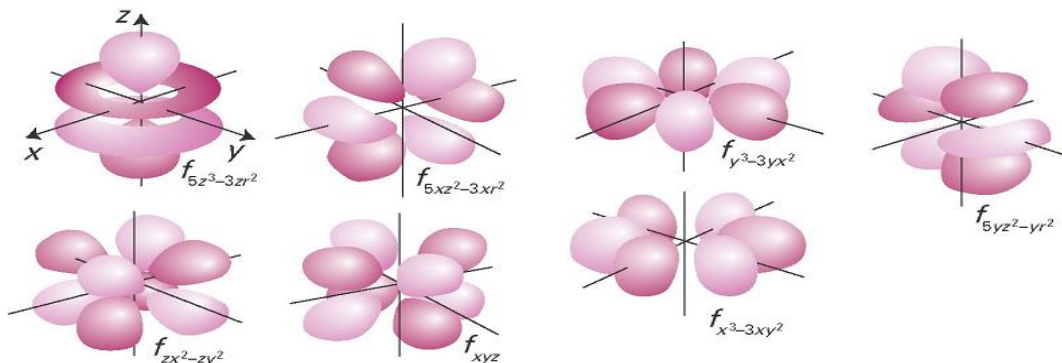
Remarque : le signe + ou - indiqué dans chaque lobe est le signe de ψ .

V.6.5.4. Description des orbitales « d ».

$l = 2 \Rightarrow m = -2, -1, 0, 1, 2$ ($n \geq 3$).



Orbitales f



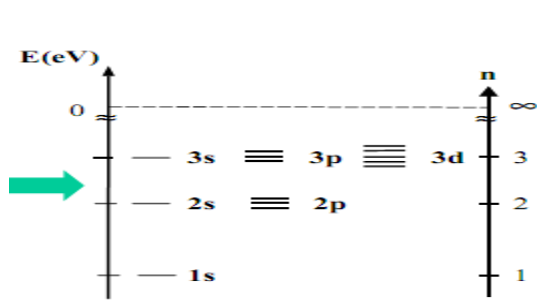
V.6.5.5. Structure électronique des atomes.

-Diagrammes d'énergie.

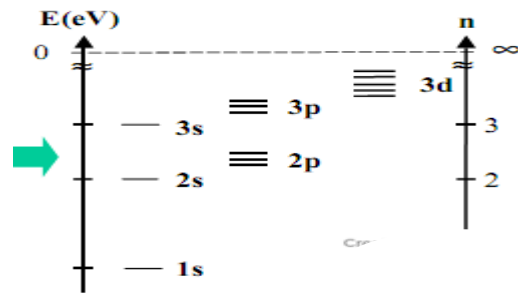
-Hydrogène et hydrogénoïdes (hydrogénoïde : un seul électron; $Z \neq 1$) Exemple : ${}_2\text{He}^+$

$\Rightarrow E$ ne dépend que de n : $E(\text{eV}) = -13,6 \cdot Z^2 / n^2$

Il y a dégénérescence d'énergie pour les sous-couches s, p, d, f d'une même couche électronique (FIG1).



(FIG1).



(FIG2).

- Atomes polyélectroniques

E dépend de n et de l : il y a levée de la dégénérescence des sous-couches s, p, d, f d'une même couche électronique (FIG2).