

CHAPITRE IV MODELE QUANTIQUE DE L'ATOME -

Notions de base en mécanique quantique

IV.1 Introduction

Toutes les théories et modèles atomiques élaborés jusqu'à maintenant se montrent inadaptées à l'échelle atomique. La théorie de Bohr qui a permis de lever les contradictions du modèle de Rutherford montre ses limites si on veut l'appliquer à des atomes polyélectroniques. Dans le domaine microscopique, la mécanique classique apparaît inadaptée. Dans ce domaine, on doit utiliser une nouvelle mécanique dite quantique ou ondulatoire qui conduit à un modèle atomique quantique.

IV.2 Notion de mécanique ondulatoire

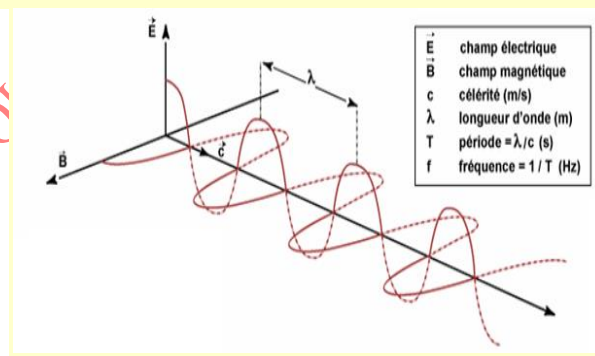
IV.2.1 La lumière : Dualité onde – corpuscule

Les théories physiques ont considéré la lumière tantôt sous un aspect continu (onde), tantôt sous un aspect discontinu (particules).

Jusqu'au 19^{ème} siècle la physique classique avait conclu que *lumière* et *matière* étaient distinctes, sans aucune relation. La lumière était ondulatoire et la matière corpusculaire.

a) Nature ondulatoire de la lumière

La nature ondulatoire de la lumière a été développée dans la théorie de Maxwell, selon qui, la lumière est constituée d'ondes électromagnétiques analogues aux ondes sonores. Ainsi selon cette théorie la lumière est un rayonnement électromagnétique constitué de la superposition d'un champ électrique \vec{E} et d'un champ magnétique \vec{H} perpendiculaires entre eux et perpendiculaire à la direction de la propagation.



La vitesse de propagation d'une radiation électromagnétique est une constante universelle, égale à $c = 299.792.458 \text{ m/s}$. Une radiation est caractérisée par sa fréquence ν ou sa longueur d'onde $\lambda = c/\nu = c.T$ ($T = 1/\nu$ étant la période temporelle)

b) Nature corpusculaire de la lumière

La théorie ondulatoire de la lumière ne permet pas d'expliquer tous les phénomènes dus à celle-ci. Selon Max Planck, la lumière n'est pas émise de façon continue mais par paquets ou quantum d'énergie. La lumière

Plus tard Einstein admit que la lumière est constituée de particule sans masse, les photons ; transportant chacun une énergie dépendant de la fréquence : le quantum d'énergie :

$$E = h\nu \quad h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} : \text{constante de Planck}$$

c) Conclusion

La lumière est à la fois ondulatoire et corpusculaire. Tous les phénomènes faisant intervenir la propagation de la lumière s'interprètent aisément avec la théorie ondulatoire (Phénomènes d'interférences, de diffraction, de polarisation de la lumière etc.) tandis que les phénomènes où interviennent des échanges d'énergie entre la lumière et la matière s'expliquent par la théorie corpusculaire (Effet photoélectrique, rayonnement du corps noir...).

IV.2.2 Hypothèse de Louis de Broglie (« breuil ») (1923)

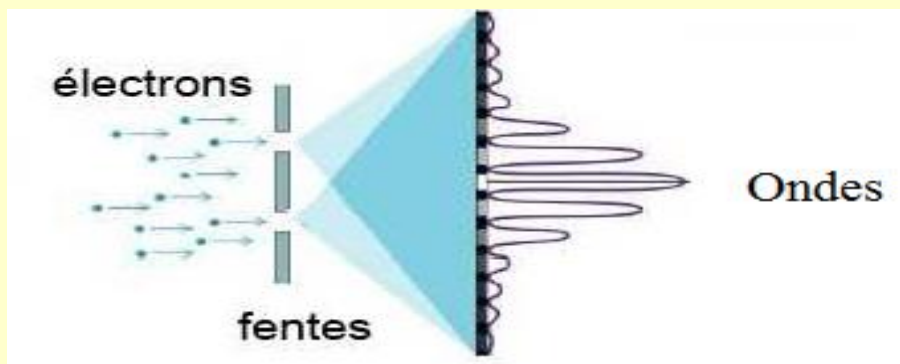
La mise en évidence de la dualité onde-corpuscule constitue un pas important des théories sur la lumière. Il apparaît que le mouvement des photons est accompagné d'une onde.

L'hypothèse de Louis de Broglie est la première théorie à décrire la lumière sous son aspect ondulatoire.

Hypothèse de L. de Broglie : « A toute particule de masse m et animée d'une vitesse \vec{v} , on peut associer une onde réelle de longueur d'onde λ telle que

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

En 1927, Davisson et Germer ont vérifié cette hypothèse de Broglie en réalisant l'expérience de diffraction d'électrons par un cristal.



Cette relation de Broglie permet de retrouver la condition de quantification de Bohr. En effet pour que l'onde associée à un électron sur sa trajectoire circulaire ne soit pas détruite par interférence, il faut que la longueur de cette trajectoire ($\ell = 2\pi r$) soit un multiple entier de la longueur d'onde λ c'est-à-dire :

$$2\pi r = n\lambda \Leftrightarrow 2\pi r = n \frac{h}{mv} \Leftrightarrow mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

Application 1 : - Calculer la longueur d'onde associée

a) à une balle de tennis de 25 g envoyée à une vitesse de 200 km/h

b) à un électron se déplaçant à $5 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$

Conclure :

Conclusion: - A l'échelle du monde microscopique les ondes de De Broglie ont une existence réelle et se manifestent physiquement.

- A l'échelle macroscopique les ondes de de Broglie sont absolument indiscernables et sans influence, on peut les négliger totalement

N.B : La limite des longueurs d'ondes décelables expérimentalement correspond au domaine des rayons γ , soit à la valeur limite $\lambda = 10^{-14}$ m.

IV.2.3 : Principe d'incertitude d'Heisenberg (1926).

La dualité onde-corpuscule, confirmée par de nombreuses expériences pose un problème de fond. En effet une onde est un phénomène non localisé et un corpuscule est une entité ayant une dimension et une position bien déterminées.

Ainsi, un objet quantique (pouvant avoir un comportement ondulatoire) ne peut être ni parfaitement localisé ni avoir une énergie définie.

Heisenberg va traduire cet état de fait en énonçant le *principe d'incertitude* ou plus précisément la *relation d'indétermination*

Ce principe a été mis en évidence dans l'étude de la propagation des ondes dans les milieux dispersifs. Il montre la complémentarité entre la position et la quantité de mouvement.

Énoncé du Principe : «Il est impossible de connaître en même temps la position \vec{r} et la quantité de mouvement \vec{p} d'une particule subatomique» On le traduit par :

$$\Delta r \cdot \Delta p \geq \hbar$$

Δr et Δp : incertitudes absolues sur les grandeurs \vec{r} et \vec{p} On dit que : *position* et *quantité de mouvement* constituent une paire de variables conjuguées.

Application 2 : Calculer l'incertitude sur la vitesse de :

a) De l'électron de H à l'état fondamental si l'on suppose que le rayon de l'orbite de Bohr $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ est connu à 1%. ($m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$).

b) D'une bille de masse 1 g, si l'on suppose que la position est connue au mm près.
Conclusion ?

Conclusion : L'inégalité de Heisenberg n'a pas de conséquence à l'échelle de la bille (échelle macroscopique) car, dans ce cas, les incertitudes liées aux appareils de mesure sont bien supérieures aux dimensions quantiques.

Par contre, l'imprécision sur la vitesse est très grande pour l'électron et on ne peut pas connaître x et p simultanément et de façon précise.

L'énergie et le temps constituent aussi une paire de variables conjuguées :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$$

IV.2.4 Notion de fonction d'onde

Le principe d'incertitude d'Heisenberg a montré que l'on ne peut déterminer de façon précise la vitesse et la position d'une particule atomique, ce qui veut dire que l'on ne peut connaître sa trajectoire. Il apparaît que la notion de trajectoire n'a pas de sens dans le domaine microscopique. La mécanique quantique substitue ainsi la notion classique de localisation d'une particule par une notion statistique de probabilité de présence.

Pour décrire le comportement d'une particule (par exemple un électron) se trouvant au point $M(x, y, z, t)$, on utilise une fonction mathématique (réelle ou complexe) $\Psi(x, y, z, t)$ ou $\Psi(\mathbf{r}, t)$ appelée fonction d'onde.

On définit ainsi la probabilité de trouver la particule dans un élément de volume dV $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ centré en $M(x, y, z, t)$ par :

$$dP = |\Psi(x, y, z, t)|^2 dx \cdot dy \cdot dz = |\Psi(x, y, z, t)|^2 dV.$$

Remarque : Pour l'électron de H sur son 1^{ère} orbite

* $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ en coordonnées cartésiennes

* $dV = 4\pi r^2 dr$ en coordonnées polaires sphériques

Propriété de l'onde :

➤ Pour un atome la fonction d'onde doit être stationnaire c'est-à-dire qu'elle doit reprendre périodiquement la même amplitude ; elle peut s'écrire :

$\Psi(x, y, z, t) = \varphi(x, y, z) \cdot \sin \omega t$; φ est l'amplitude de l'onde, elle correspond à la partie spatiale de la fonction d'onde.

➤ La fonction d'onde doit être uniforme (une valeur par point)

➤ La présence de la particule dans l'univers étant certaine. La probabilité de trouver la particule quel que soit l'instant considéré est **certaine** et égale à 1.

On exprime mathématiquement cette propriété en écrivant :

$$P(V) = \int_{\text{espace}} dP = \iiint_{\text{espace}} |\Psi|^2 dV$$

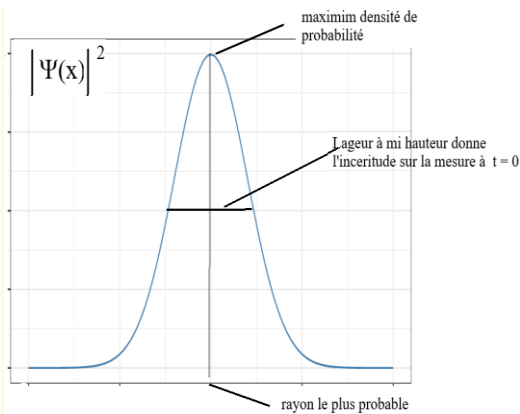
(Condition de normalisation ou de normation)

Les fonctions d'onde qui vérifient cette condition sont dites normalisées ou normées. Souvent il apparaît une constante positive dans l'expression de la fonction dite *constante de normalisation*.

On définit la densité de probabilité de présence comme la probabilité de présence par unité de

volume c'est-à-dire : $f(V) = \frac{dP}{dV} = |\Psi|^2$

$|\Psi|^2$ ne dépend que du point considéré et non du temps. La densité de probabilité de présence est une grandeur d'un état stationnaire. Elle permet d'évaluer la chance de localiser la particule à tel ou tel endroit de l'axe.



Le maximum de la densité correspond à la position la plus probable de la particule, celle où on a le plus de chance de trouver la particule lors d'une mesure de la position

2023

Densité de probabilité de présence

Application 3: La fonction d'onde d'une particule de masse m se déplaçant suivant l'axe $x'Ox$ et confinée dans l'intervalle $[-\pi ; +\pi]$ est donnée par : $\Psi(x) = A \cos x$

- Donner l'expression de la probabilité de présence $dP(x)$ pour un déplacement élémentaire dx
- Que représente la constante A pour la fonction d'onde ? Calculer la, déduire l'expression de $\Psi(x)$
- Déterminer la probabilité de trouver la particule dans l'intervalle $[0 ; +\pi]$. Remarque.

IV.3 Équation de Schrödinger

La nature « probabiliste » de la mécanique quantique a conduit **Schrödinger** à définir une équation dont les solutions fournissent les **énergies** permises quantifiées et les **fonctions d'onde** caractérisant l'état de l'électron, en particulier sa **probabilité de présence** en un point de l'espace.

C'est en 1926 que Schrödinger propose une équation dont la résolution fournit la fonction d'onde de n'importe quel système monoparticulaire. Cette équation est à la mécanique quantique ce qu'est la relation fondamentale de la dynamique à la mécanique classique. Elle se présente sous la forme d'une équation différentielle dont la solution est la fonction d'onde $\Psi(x, y, z, t)$; elle s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + V\Psi = E\Psi \text{ avec } \begin{cases} \hbar : \text{constante de Planck} \\ \Psi : \text{fonction d'onde} \\ m : \text{masse de la particule} \\ V : \text{Energie potentielle} \\ E : \text{Energie totale} \end{cases}$$

Résoudre l'équation de Schrödinger revient à chercher l'ensemble des couples $(\Psi_i ; E_i)$ qui satisfont l'équation et la condition de normalisation.

Les fonctions d'onde Ψ_i solutions sont appelées fonctions propres de l'opérateur H et les scalaires E_i qui leur sont associées, valeurs propres

Remarque : L'équation de Schrödinger n'est soluble que pour des systèmes à une particule.

IV.4 : Equation de Schrödinger en coordonnées sphériques

Pour l'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes, en tenant compte de l'entraînement du noyau et de la masse réduite du système noyau-électron, l'équation de Schrödinger s'écrit :

En posant

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

Sachant que :

$$\text{Energie potentielle } V = U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{et} \quad \text{Energie cinétique } T = \frac{p^2}{2\mu}$$

$$\text{L'énergie totale est : } E = T + U = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + V\Psi = E\Psi \Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(r) + \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi(r) = \left(\frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi(r)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit, finalement en coordonnées sphériques :

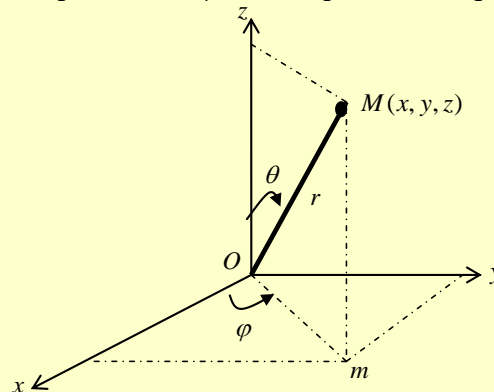
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(r) = \left(\frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(r)$$

En coordonnées cartésiennes, la résolution de l'équation est très complexe. On choisit généralement de travailler en coordonnées sphériques r, θ et ϕ du fait que l'atome possède une symétrie sphérique.

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi & 0 \leq r &\leq \infty \\ y &= r \sin \theta \sin \phi & 0 \leq \theta &\leq \pi \\ z &= r \cos \theta & 0 \leq \phi &\leq 2\pi \end{aligned}$$

En coordonnées polaires on a :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) \right) \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi)$$



Application 4 : Exprimer en coordonnées sphériques la fonction d'onde d'une particule décrite en coordonnées cartésiennes par :

$$\Psi(x, y, z) = \frac{A}{r^2} [x^2 - y^2] + B \frac{z^2}{r^2}$$