

## Théorie ondulatoire ou mécanique quantique

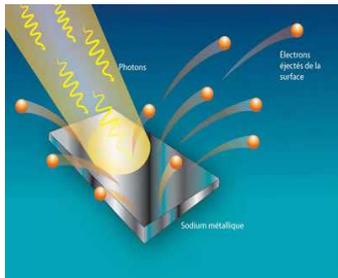
La théorie ondulatoire a été proposée par Werner Heisenberg sous forme d'un principe et Erwin Schrödinger sous forme d'une équation différentielle.

### Postulat de De Broglie

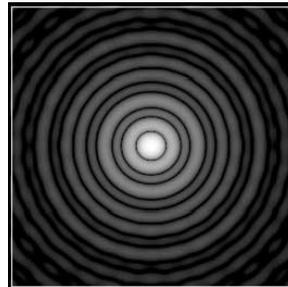
Par analogie à la dualité (onde – matière) du photon De Broglie associe à toute particule de masse  $m$ , animée d'une vitesse  $v$ , une onde dont la longueur  $\lambda$  est donnée par la relation :

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

Les aspects corpusculaire et ondulatoire d'une particule sont mis en évidence par :

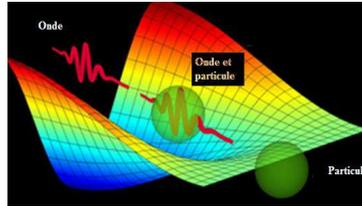


Effet photoélectrique  
(Aspect corpusculaire)



Phénomène de diffraction  
(Aspect ondulatoire)

L'électron comme le photon se caractérise par un aspect corpusculaire et ondulatoire.



### *Principe d'incertitude d'Heisenberg*

Il est impossible de connaître simultanément et avec précision la position et la quantité de mouvement d'une particule telle que l'électron.

En considérant une seule dimension (Ox par exemple), l'expression mathématique du principe est :  $\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$

$\Delta x$  et  $\Delta p$  sont les erreurs commises respectivement sur la position  $x$  et la quantité de mouvement  $p$  de la particule. On rappelle que  $p = mv$ .

L'application de ce principe à l'électron se trouvant dans l'espace atomique permet de conclure que ce dernier ne se déplace pas selon une trajectoire circulaire, mais il décrit plutôt un nuage électronique. La localisation de l'électron doit donc être exprimée en terme de probabilité de présence dans un volume donné.

### *Équation d'onde de Schrödinger*

A la manière des ondes sonores ou des vagues, le mouvement de l'électron peut être décrit par une équation d'onde semblable à l'équation différentielle classique.

Dans le cas d'un phénomène unidimensionnel stationnaire, l'équation est de la forme:

$\frac{d^2}{dx^2} Y + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} Y = 0$  (cette équation correspond à la dérivée seconde de la fonction  $Y = a \sin \frac{2\pi x}{\lambda}$  décrivant le mouvement stationnaire d'une onde)

L'équation d'onde établie par Schrödinger dans le cas d'un mouvement stationnaire de l'électron dans l'espace est :

$$\nabla^2 \psi(x,y,z) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi(x,y,z) = 0$$

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

E et U sont respectivement les énergies totale et potentielle de l'électron.

$\psi(x,y,z)$  est une fonction mathématique appelée fonction d'onde.

Cette équation est généralement donnée sous la forme :

$$\hat{H} \psi(x,y,z) = E \psi(x,y,z) \quad \text{avec} \quad \hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + U$$

$\hat{H}$  est un opérateur dit Hamiltonien.

#### Remarques

- L'équation de Schrödinger n'a de solutions que pour certaines valeurs de l'énergie totale E. L'expression de l'énergie totale, notée  $E_n$ , dépend du nombre quantique n ( $n \in \mathbb{N}^*$ ) selon la relation :

$$E_n = -1/n^2 \frac{me^4}{8 \epsilon_0^2 h^2}$$

- Les fonctions d'onde  $\psi$ , solutions de l'équation de Schrödinger, dépendent du nombre quantique n et de deux autres nombres discrets l et  $m_l$ .

- Pour des raisons de symétrie de l'espace atomique, les coordonnées cartésiennes (x,y,z) sont traduites en coordonnées sphériques (r,θ,φ). Dans ce cas  $\psi(x,y,z)$  devient  $\psi(r,\theta,\phi)$ . Cette dernière peut-être séparée en fonctions radiale ( $R_{n,l}(r)$ ) et angulaires ( $\Theta_{l,m_l}(\theta)$ ,  $\Phi_{m_l}(\phi)$ ) :

$$\Psi_{n, l, m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n, l}(r) \Theta_{l, m_l}(\theta) \varphi_{m_l}(\varphi)$$

$\Psi_{n, l, m_l}(r, \theta, \varphi)$ , est appelée orbitale atomique (OA).

### Nombres quantiques et état de l'électron

Les nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m_l$  dérivant de la résolution de l'équation de Schrödinger sont suffisant pour décrire les états d'un électron au sein de l'atome.

\*  $n$  est le nombre quantique principal ; il permet de déterminer la valeur de l'énergie totale de l'électron, et définit la couche.

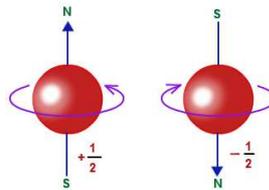
\*  $l$  est le nombre quantique secondaire (ou azimutal) ; il donne une idée sur la forme de l'orbitale atomique et indique la nature de la sous couche. En plus, il permet de déterminer le moment angulaire

$$L = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}$$

Les valeurs de  $l$  sont reliées à celles de  $n$  par les inégalités :  $0 \leq l \leq n-1$

\*  $m_l$  est le nombre quantique magnétique ;  $-l \leq m_l \leq l$ ; il permet de connaître l'orientation de l'orbitale atomique. On note que pour une sous couche donnée il existe  $2l+1$  orbitales atomiques.

Un autre nombre quantique ( $m_s$ ) tenant compte du sens de rotation de l'électron autour de lui-même est introduit. L'électron, à l'image de la terre, gravite autour du noyau et tourne de soi.  $m_s$  prend la valeur  $+\frac{1}{2}$  ou  $-\frac{1}{2}$ .



En fait,  $m_s$  correspond à une composante du moment angulaire intrinsèque  $S$  (spin) .

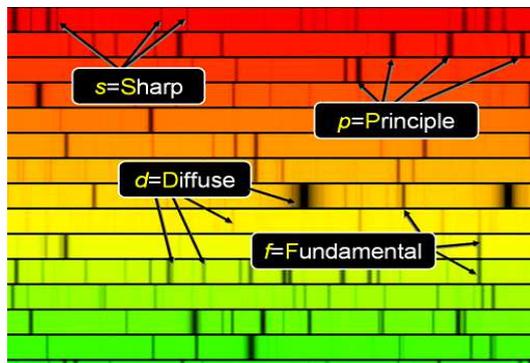
En conclusion, chaque état de l'électron est décrit par la fonction  $\Psi_{n, l, m_l, m_s}$  ou plus simplement par les nombres quantiques  $n, l, m_l$  et  $m_s$ .

### Symboles des sous-couches

La symbolisation des sous-couches se fait sur la base des valeurs de  $l$  ( $0 \leq l \leq n-1$ ).

|             |   |   |   |   |
|-------------|---|---|---|---|
| $l$         | 0 | 1 | 2 | 3 |
| Sous-couche | s | p | d | f |

Cette représentation est inspirée des désignations de raies par les spectroscopistes.



Il est important de noter que les sous-couches sont constituées d'orbitales atomiques (voir tableau ci-dessous).

| $n$ | $l$ | $m_l$ | $\Psi_{n,l,m}$  | OA              |
|-----|-----|-------|-----------------|-----------------|
| 1   | 0   | 0     | $\Psi_{1,0,0}$  | 1s              |
| 2   | 0   | 0     | $\Psi_{2,0,0}$  | 2s              |
|     | 1   | 0     | $\Psi_{2,1,0}$  | 2p <sub>z</sub> |
|     |     | 1     | $\Psi_{2,1,1}$  | 2p <sub>x</sub> |
|     |     | -1    | $\Psi_{2,1,-1}$ | 2p <sub>y</sub> |

La distinction entre les OA se fait sur la base des nombres quantiques  $n$  et  $l$ .

Exemples : 1s, 2s, 3s, ...2p, 3p, 4p, ..., 3d, 4d, 5d, ...

### Densité de probabilité

La fonction  $\psi$  n'a pas de sens physique, cependant le produit  $\psi \psi^* = |\psi|^2$  représente la densité de probabilité de présence de l'électron

ou plus simplement la densité électronique.

$$|\psi|^2 = \frac{dP}{dV}$$

où dP est l'élément de probabilité ( $0 \leq P \leq 1$ ) et dV l'élément de volume. La probabilité de trouver l'électron dans tout l'espace est :

$$P = \int_{\text{espace}} |\psi|^2 dV = 1$$

Les expressions mathématiques et les désignations de certaines fonctions d'onde sont données dans le tableau suivant :

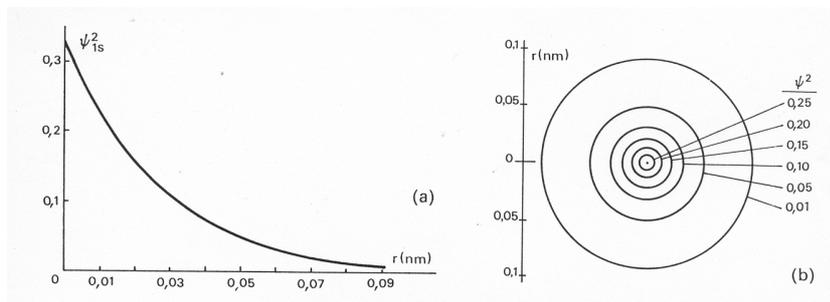
| $\psi_{n,l,m/}$ | Expressions mathématiques   |
|-----------------|---|
| $\psi_{1,0,0}$  | $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$                                    |
| $\psi_{2,0,0}$  | $\frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$ |
| $\psi_{2,1,0}$  | $\frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) \cos\theta$                    |
| $\psi_{2,1,1}$  | $\frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) \sin\theta \cos\varphi$        |
| $\psi_{2,1,-1}$ | $\frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) \sin\theta \sin\varphi$        |

Application :

Considérant l'électron de l'atome d'hydrogène dont le mouvement est décrit par la fonction  $\Psi_{1,0,0}$ , c'est à dire l'orbitale atomique 1s ; sa densité de probabilité de présence est :

$$\frac{dP}{dV} = |\psi|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$$

La variation de  $|\psi|^2$  en fonction de r est représentée sur les figures (a) et (b).

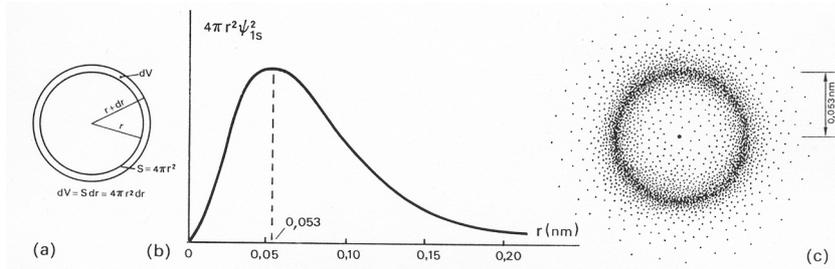


On constate bien que la densité de probabilité de présence est maximale au voisinage du noyau, c'est à dire lorsque  $r$  tend vers 0.

Quant à la densité de probabilité radiale :

$$\frac{dP}{dr} = 4\pi r^2 |\psi|^2 = \frac{4r^2}{a_0^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$$

elle est maximale à  $r = a_0 = 0,053$  nm du noyau (rayon de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental). Sa représentation en fonction de r est donnée sur les figures ci-dessous :



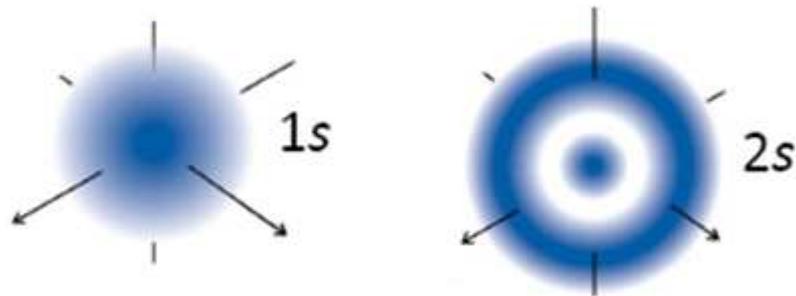
Elément de volume électronique

Représentation graphique

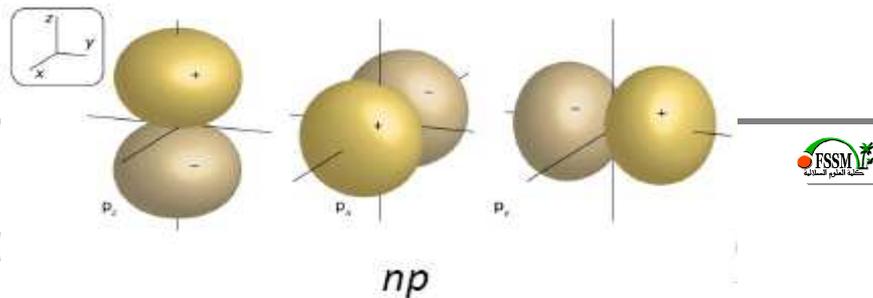
Densité

**Représentation de quelques orbitales atomiques**

$\psi_{n,0,m_l}$  (OA ns) ne dépend que de  $r$ , et par conséquent sa représentation graphique exhibe une symétrie sphérique.



Par contre, les fonctions  $\psi_{n,1,m_l}$  (OA np), qui dépendent de  $r$ ,  $\theta$  et de  $\varphi$ , possèdent une symétrie de révolution autour des axes  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$



Les fonctions  $\psi_{n,2,m_l}$  (OA nd) dépendent aussi de  $r$ ,  $\theta$  et de  $\varphi$ . Les schémas représentatifs des OA d sont montrés ci-après.

