

Atomistique : architecture de la matière

Isabelle Ramade

Licence Creative Commons BY-NC-SA 4.0

21 octobre 2020

Introduction

Ce cours d'architecture de la matière traite des questions scientifiques suivantes :

- comprendre la nature de la lumière et les interactions lumière-matière,
- découvrir la révolution de la physique quantique,
- comprendre l'organisation de la matière à l'échelle atomique et moléculaire et les aspects énergétiques du monde quantique,
- expliquer la cohésion de la matière à l'aide des interactions faibles : les trois états principaux, solide, liquide et gazeux, la diversité des structures des solides, enfin une introduction aux matériaux.

Il comporte un chapitre préalable de notions de base concernant les atomes.

Chapitre 0 : rappels, historique et définitions sur les atomes

0.1 Les atomes existent-ils ? (Historique de l'hypothèse atomique)

0.1.1 Hypothèse atomique

L'hypothèse atomique remonte à l'antiquité grecque, au Ve siècle avant J.-C. (Démocrite et Leucippe). Oubliée pendant des siècles, en particulier du fait de l'opposition d'Aristote dont les écrits (comme la théorie des 4 éléments) constituèrent la base de l'enseignement jusqu'à la fin du Moyen-âge, elle fût redécouverte au début du XIXe siècle par le chimiste anglais John Dalton, puis confirmée par des observations expérimentales indirectes.



FIGURE 1 – Démocrite (vers 460 av. J.C. - 370 av. J.C.). Source : Marie-Lan Nguyen / Wikimedia Commons / CC-BY 2.5, http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Democrite_Leon-Alexandre_Delhomme_MBA_Lyon.jpg

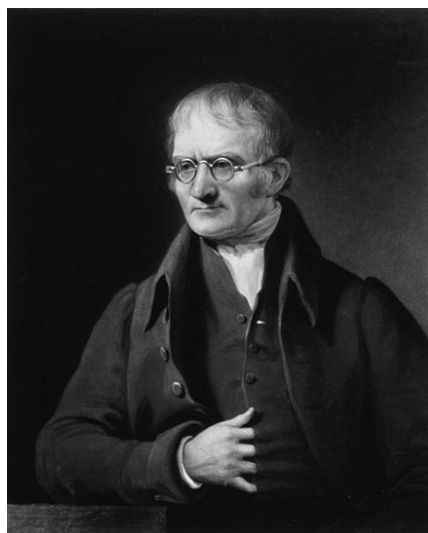


FIGURE 2 – Le chimiste anglais John Dalton (1766-1844), redécouvreur de l'hypothèse atomique. (Peinture de Charles Turner). Source : Wikimedia Commons.

Ve siècle avant J.-C. Leucippe et son disciple Démocrite, penseurs grecs, émettent l'hypothèse suivant laquelle la matière est constituée de grains insécables, les atomes (en grec, a-tomos signifie « qui ne peut pas être coupé »).

IVe siècle avant J.-C. Aristote rejette l'existence des atomes (au profit de sa théorie des 4 éléments, qui s'avèrera fausse).

1808 Dalton, chimiste anglais, présente l'atome comme une hypothèse utile pour expliquer la composition des espèces chimiques et les réactions chimiques (conservation de la masse, loi des proportions définies, loi des proportions multiples).

XIXe et XXe siècles L'idée d'atome passe de l'hypothèse à la vérification expérimentale avec la découverte des constituants de l'atome et la mesure du nombre d'Avogadro.

La théorie atomiste de John Dalton (1766-1844) fut exposée dans son ouvrage *A New System of Chemical Philosophy* (1808) :

- « Elements are made of tiny particles called atoms.
 - All atoms of a given element are identical.
 - The atoms of a given element are different from those of any other element ; the atoms of different elements can be distinguished from one another by their respective relative weights.
 - Atoms of one element can combine with atoms of other elements to form chemical compounds ; a given compound always has the same relative numbers of types of atoms.
 - Atoms cannot be created, divided into smaller particles, nor destroyed in the chemical process ; a chemical reaction simply changes the way atoms are grouped together.
- »

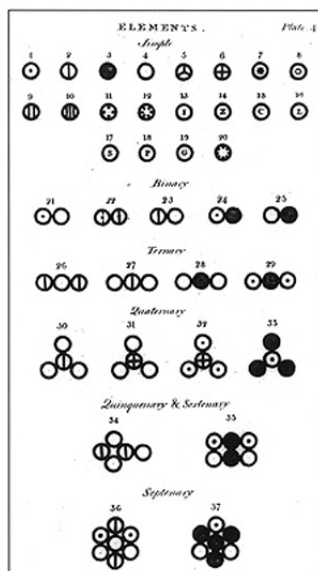


FIGURE 3 – Scan de la première page de *A New System of Chemical Philosophy* de John Dalton, ouvrage publié en 1808. Source : Wikipedia et Wikimedia Commons/Domaine public. http://en.wikipedia.org/wiki/File:A_New_System_of_Chemical_Philosophy_fp.jpg

0.1.2 Peut-on « voir » les atomes ?

Non, on ne peut pas « voir » les atomes, ni à l'œil nu, ni même avec un microscope optique (qui se limite à l'échelle du micromètre), puisque leur échelle est nanométrique ! Cependant, diverses techniques permettent d'obtenir des images d'atomes reconstruites à partir de grandeurs détectables expérimentalement par exemple par microscopie à effet tunnel STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) ou par AFM (*Atomic Force Microscopy*), comme le montrent les illustrations suivantes.

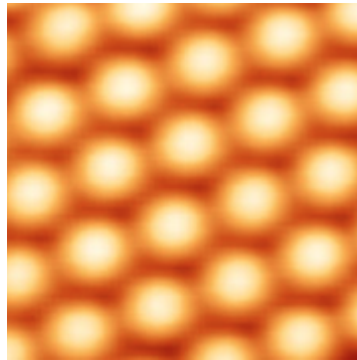


FIGURE 4 – Atomes de Si déposés sur cristal de SiC. Source : LPPM, faculté d'Orsay

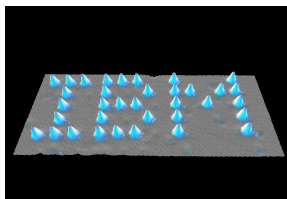


FIGURE 5 – sigle IBM dessiné à l'aide d'atomes isolés. Source : IBM. D.M. Eigler, E.K. Schweizer. *Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope*. Nature 344, 524-526 (1990).

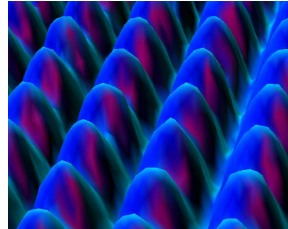


FIGURE 6 – surface de Nickel. Source : IBM. http://researcher.ibm.com/researcher/view_project.php?id=4245

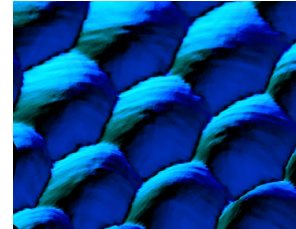


FIGURE 7 – surface de Platine. Source : IBM. http://researcher.ibm.com/researcher/view_project.php?id=4245

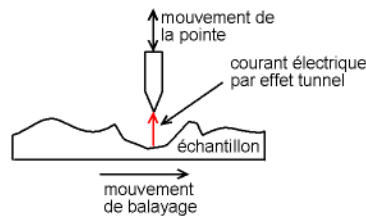


FIGURE 8 – Microscopie à effet tunnel : principe. Source : Wikimedia Commons/Christophe Dang Ngoc Chan/licence GNU FDL ou CC-BY-SA. http://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Microscope_effet_tunnel.png?uselang=fr

0.2 Que contiennent les atomes ? (Historique des constituants de l'atome)

Jusqu'à la fin du XIX^e siècle, les atomes étaient envisagés comme des particules de matière *insécables*. Cependant diverses découvertes de particules présentes *dans* les atomes ont conduit à réviser cette conception, pour aboutir à la description moderne des atomes.

0.2.1 Historique des découvertes

1878 Crookes découvre les rayons cathodiques.

1895 Perrin montre que ceux-ci impliquent des particules chargées négativement.

1896 Becquerel découvre la radioactivité naturelle, ce qui contribue à montrer que l'atome n'est pas insécable (les rayons α émis par l'uranium sont des noyaux d'hélium).

1896-1897 Thomson découvre l'électron, particule négative constituant les rayons cathodiques, et mesure son rapport charge/masse.

1909 Millikan mesure la charge de l'électron (publication 1911).

1909 et 1911 Expérience de Rutherford, Geiger, Mesden, consistant à bombarder une feuille d'or avec des particules alpha¹ dont seule une infime fraction est fortement déviée. Rutherford en déduit que l'atome comporte beaucoup de vide et qu'il contient un noyau très petit et chargé positivement, entouré de charges négatives.

1919 Rutherford découvre le proton.

1932 Chadwick découvre le neutron.

0.2.2 Expérience de Rutherford, Geiger, Marsden (1909, interprétation 1911)

Le principe de l'expérience de Rutherford, Geiger, Mesden consiste à bombarder une feuille d'or (4000 Å) par des particules alpha (noyaux d'hélium He^{2+} , donc chargés positivement) ($v = 2.10^7 m/s$) émises par une source radioactive (radium). Un écran au sulfure de zinc, situé derrière la feuille, visualise par scintillement les particules alpha. Cela permet de savoir si elles ont été déviées ou pas lors de la traversée de la feuille d'or.

1. Les particules alpha sont des noyaux d'hélium He^{2+}

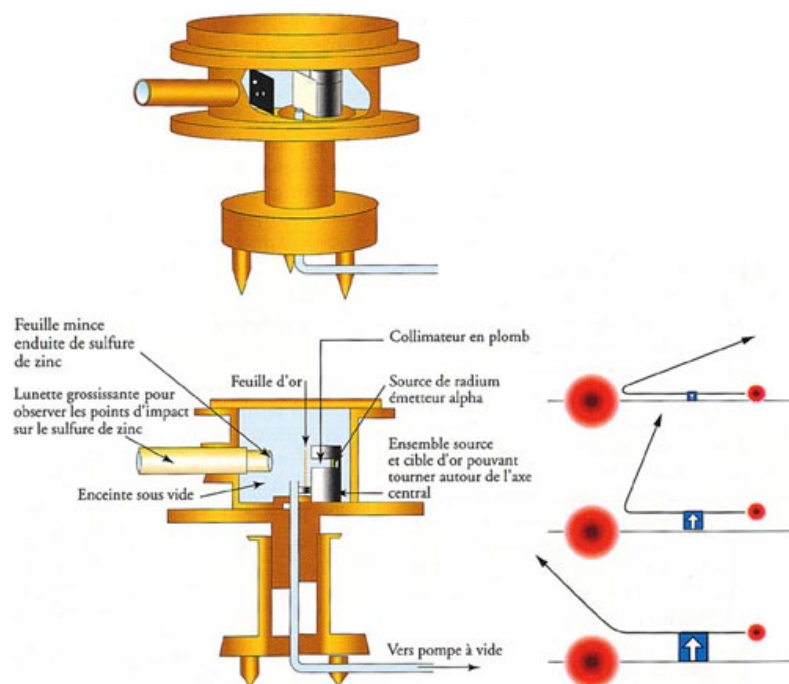


FIGURE 9 – Expérience de Rutherford, Geiger, Marsden. Principe

Les observations sont étonnantes : la plupart des particules alpha traversent la feuille sans être déviées, ou peu déviées ! Seules 0,01% (1 sur 10 000, plus précisément 1 sur 8000) sont fortement déviées ($> 90^\circ$) voire renvoyées vers l'arrière.

Deux conclusions furent tirées par les auteurs de l'expérience :

- les atomes comportent essentiellement du vide : caractère *lacunaire* de l'atome ;
- les atomes ne sont pas insécables, ils sont constitués d'un très petit noyau chargé positivement, nécessairement entouré de particules de charge négative, pour assurer la neutralité de l'atome.

Un calcul simple permet d'en déduire l'ordre de grandeur de la taille du noyau d'or (il s'agit d'un *choc élastique* : il y a conservation de l'énergie des particules rebondissant, relation exprimable en fonction de la distance d'approche (cherchée) et la charge (connue : $100e$ pour les noyaux d'or).

Le calcul de Rutherford donne $3,4 \cdot 10^{-14} \text{ m}$ comme rayon du noyau.

Le rayon d'un atome d'or valant $r = 10 \times 10^{-10} \text{ m}$, le rayon du noyau vaut moins de $1/3000$ du rayon de l'atome.

L'ordre de grandeur de la valeur moderne du rayon d'un noyau ($0,8 \text{ fm} = 0,8 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ pour l'hydrogène H, $7,4 \text{ fm} = 7,4 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ pour l'or Au) est plus petite que celle de Rutherford. (Voir paragraphe suivant.)

Références :

H. Geiger and E. Marsden, *On a Diffuse Reflection of the α Particles*, Compte rendu de la Royal Society, 1909 A vol. 82, p. 495-500

<http://www.chemteam.info/Chem-History/GM-1909.html>

Rutherford E. (1911). *The Scattering of α and β Particles by Matter and the Structure of the*

Atom. Philosophical Magazine, Series 6 21 : 669–688.

<http://www.chemteam.info/Chem-History/Rutherford-1911/Rutherford-1911.html>

Scans de l'article : <http://www.math.ubc.ca/~cass/rutherford/rutherford.html>

Cette expérience invalide le modèle d'atome précédent, celui de Thomson (atome « pudding aux raisins ») qui prévoyait un impact central des particules d'or, et conduit Rutherford à introduire un *modèle planétaire de l'atome* où le noyau occupe le centre (comme le Soleil) et les électrons tournent sur des orbites autour de lui (comme les planètes).

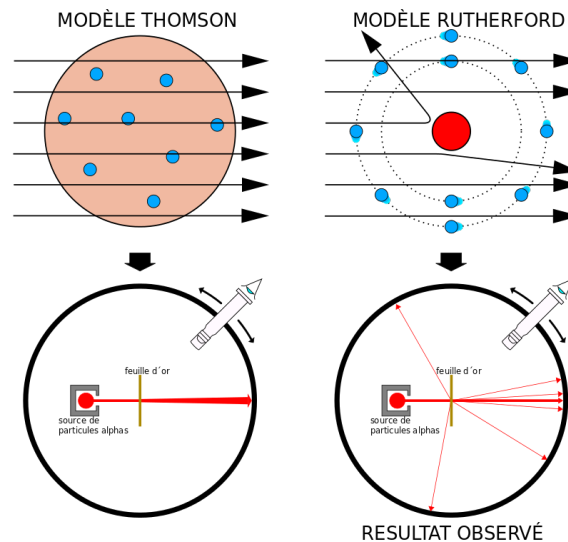


FIGURE 10 – Comparaison des prévisions du modèle de Thomson et de celui de Rutherford concernant l'expérience de Rutherford de bombardement d'une feuille d'or par des rayons X.

0.2.3 Description des constituants

0.2.3.1 Le noyau : protons et neutrons

Taille du noyau :

Le rayon d'un *noyau* est de l'ordre du femtomètre ($1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$) :

- pour le noyau de H (= le proton), le rayon vaut $0,8 \text{ fm}$ (précisément $0,875(7) \text{ fm}$) ;
- pour le noyau d'uranium U qui est le plus gros noyau naturel, le rayon est de l'ordre de $16 \text{ fm} = 16 \cdot 10^{-15} \text{ m}$.

Or l'ordre de grandeur d'un rayon *atomique* est de l'ordre de l'Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) : il va de $0,5 \text{ Å}$ (H : $0,529 \text{ Å} = 0,0529 \text{ nm}$) à quelques $\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}^2$.

Ainsi, le rayon du noyau est environ 100 000 fois plus petit que le rayon de l'atome.

2. donc pour le diamètre : $0,1 \text{ nm}$ à 1 nm

0.2. QUE CONTIENNENT LES ATOMES ? (HISTORIQUE DES CONSTITUANTS DE L'ATOME)⁷

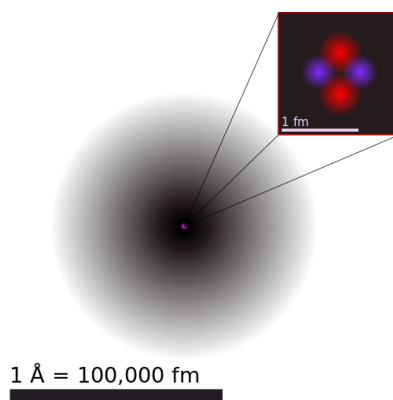


FIGURE 11 – Atome et noyau d'hélium, tailles comparées. Source : Wikipedia, Domaine public (http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Helium_atom_QM.png)

Composition du noyau :

Le noyau est constitué de protons et de neutrons : les *nucléons*³.

- tous deux ont un rayon de 0,8 fm (ordre de grandeur : 1 femtomètre)
 - le proton est chargé positivement (charge élémentaire $+e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$)
 - le neutron, comme son nom l'indique, est neutre électriquement.
- (cf. tableau ci-dessous résumant leurs caractéristiques)

caractéristiques	proton	neutron
masse	$M_p = 1,672\,61 \times 10^{-27} \text{ kg}$	$M_n = 1,674\,92 \times 10^{-27} \text{ kg}$
charge	$e = 1,602\,19 \times 10^{-19} \text{ C}$	0

Le nombre de protons, aussi nommé *numéro atomique*, est noté Z .

Le nombre de nucléons, aussi nommé *nombre de masse*, est noté A .⁴

Un proton ou un neutron est lui-même constitué de particules élémentaires, les *quarks* : 3 quarks nommés *up* et *down* (proton : uud ; neutron : udd).

Proton et neutron appartiennent à la famille de particules nommés *hadrons* (« lourd »).

NB : protons et neutrons sont des *fermions*, comme toute particule de spin demi-entier. (cf. chapitre 2 pour la définition du spin).

0.2.3.2 L'électron

C'est une *particule élémentaire* de la famille des *leptons* (« léger »), chargée négativement.

caractéristiques	électron
masse	$M_e = 9,109\,56 \times 10^{-31} \text{ kg}$
charge	$e = 1,602\,19 \times 10^{-19} \text{ C}$

NB : les électrons sont des *fermions*, comme toute particule de spin demi-entier.

3. du latin *nucleus*, noyau)

4. Pourquoi nombre de masse ? Car dans une unité appelée unité atomique, la masse d'un noyau est à peu près égale à son nombre de nucléons A

0.3 Comment modéliser l'atome ? (Historique des modèles de l'atome)

Puisque les atomes se sont avérés être des particules complexes et non élémentaires, s'est rapidement posée la question de la modélisation de leur organisation interne. Plusieurs modèles se sont succédé et ont été tour à tour invalidés par de nouvelles expériences, ou souffraient d'incomplétudes. Seul le modèle issu de la physique quantique explique toutes les données expérimentales et est donc encore en vigueur aujourd'hui.

- 1902** Modèle « pudding aux raisins » (Thomson). L'atome est rempli d'une substance chargée positivement, dans laquelle se trouvent les électrons, d'où l'analogie du « pudding aux raisins »⁵. L'expérience de Rutherford met en défaut ce modèle.
- 1911** Modèle planétaire de l'atome (Rutherford et Perrin). Les électrons tournent autour du noyau situé au centre, sous l'action de la force électrostatique, comme les planètes tournent autour du Soleil sous l'action de la force gravitationnelle. Mais suivant les lois de la physique classique, un tel atome ne serait pas stable car les électrons perdraient de l'énergie.
- 1913** Modèle semi-classique de l'atome d'hydrogène (Bohr). Bohr rejette une partie des lois de la physique classique concernant les atomes et propose un modèle « semi-classique » dans lequel l'électron tourne autour du noyau sur des orbites d'énergie constante. Il retrouve le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. Mais son modèle ne s'applique pas aux autres atomes.
- 1923** Modèle ondulatoire de l'atome (De Broglie). A chaque électron est associée une onde stationnaire. Les idées de De Broglie (dualité onde-corpuscule) ouvriront la voie à la physique quantique.
- 1926** Modèle quantique de l'atome, qui est probabiliste. Emergence d'une nouvelle physique, la physique quantique, (Schrödinger, Heisenberg, Dirac) qui rend compte des expériences sur lesquelles butait la physique classique. Le modèle quantique de l'atome constitue l'un des succès de la physique quantique. La notion de trajectoire de l'électron n'a plus de sens. La description de l'atome fait appel à une fonction mathématique à partir de laquelle on calcule la probabilité de présence des électrons en chaque point de l'espace (interprétation de Born).

0.4 Définitions

0.4.1 Élément

Ensemble des atomes caractérisés par un nombre de protons donné (Z), mais pouvant différer par leur nombre de neutrons.

Notation : ${}_ZX$

Exemples :

Le plus léger : hydrogène $Z=1$, noté ${}_1H$

Le plus lourd parmi les éléments naturels : l'uranium $Z=92$, noté ${}_{92}U$

Autre exemple : l'élément carbone, caractérisé par $Z = 6$ protons dans le noyau, noté ${}_6C$.

5. Thomson était anglais !

0.4.2 Nucléide

Définition : nucléide

Ensemble des noyaux d'atomes de l'univers ayant même Z et A (et donc même nombre de neutrons, $A-Z$).

L'ensemble des 10^{78} noyaux de l'univers se répartissent en environ 300 nucléides naturels.

0.4.3 Isotopes

Définition : isotopes

Nucléides ayant même nombre de protons Z : l'ensemble des isotopes caractérisés par un Z donné forme un élément chimique.

Exemple : l'élément chimique carbone, caractérisé par $Z = 6$ protons dans le noyau, et noté ${}^{12}_6C$ comporte trois isotopes :

- le carbone 12 stable, très majoritaire,
- le carbone 13 radioactif (utilisé dans la technique de RMN pour déterminer des structures de molécules organiques),
- le carbone 14 radioactif (utilisé dans une méthode de datation de restes organiques).

0.5 Unités élémentaires de quantité de matière

0.5.1 Mole

Unité officielle de quantité de matière

Définition officielle : unité de quantité de matière (mole)

La mole est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kilogramme de carbone 12 ; son symbole est « mol ».

Lorsqu'on emploie la mole, les entités élémentaires doivent être spécifiées et peuvent être des atomes, des molécules, des ions, des électrons, d'autres particules ou des groupements spécifiés de telles particules.

0.5.2 Masse

Unité du SI : kilogramme

Unité plus adaptée à l'échelle atomique : unité atomique.

1 u.a. = 1/12 de la masse de l'isotope ${}^{12}_6C$: $1u.a. = 1,660\,538 \times 10^{-27}$ kg

Chapitre 1

Interaction lumière – matière. Spectroscopie optique des systèmes hydrogénoïdes

La lumière est ici entendue au sens de *rayonnement électromagnétique* (et non pas simplement de lumière visible).

Après avoir passé en revue la nature et les propriétés de la lumière, puis celles de la matière, ce chapitre s'attachera à décrire les différentes interactions entre la lumière et la matière et montrera en quoi la lumière peut constituer une « sonde » de la matière. Seront ensuite traitées plus en détail les interactions avec échange d'énergie qui donnent lieu aux techniques de *spectroscopie*.

1.1 La lumière

1.1.1 Aspect ondulatoire

1.1.1.1 Qu'est-ce qu'une onde ? Cas des ondes électromagnétiques

Les ondes recouvrent des phénomènes variés : ondes à la surface de l'eau, ondes sonores générées par une corde vibrante de guitare, ondes sismiques, ondes électromagnétiques. . .

Définition : onde

Une onde est un phénomène vibratoire : c'est la propagation d'une perturbation d'une grandeur physique, grandeur qui varie périodiquement dans l'espace et dans le temps.

Dans le cas des *ondes progressives*, le phénomène vibratoire se propage ; dans le cas des *ondes stationnaires*, il ne se propage pas.

Il n'y a pas de déplacement d'ensemble de matière dans la direction de propagation.

Une onde transporte de l'énergie.

Les ondes matérielles ont besoin d'un support matériel pour se propager, mais les ondes électromagnétiques peuvent se propager dans le vide.

N.B. : historiquement, on pensait que même les ondes électromagnétiques avaient besoin d'un support matériel pour se propager, ce qui a donné lieu à la théorie -erronée- de l'éther, une substance invisible supposée être leur support de propagation. La théorie de l'éther a été réfutée à la fin du XXe siècle par l'expérience célèbre de Michelson et Morley (1887) sur l'optique des corps en mouvement (et mesurant précisément la vitesse de la

lumière). Les ondes électromagnétiques se propagent dans le vide, à leur vitesse maximale ($2,9998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$). Elles n'ont pas besoin de milieu matériel. Dans les milieux matériels, leur vitesse est moindre et dépend des propriétés du milieu (indice optique du milieu).

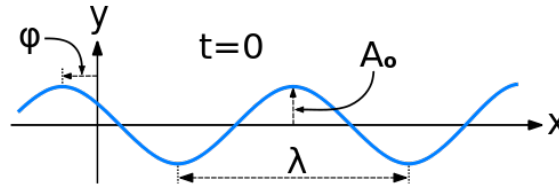


FIGURE 1.1 – Onde sinusoïdale. Source : Wikimedia Commons/Kraaiennest/Licence GNU GFDL ou CC BY-SA

Caractéristiques d'une onde

Définitions :

période spatiale = longueur d'onde notée λ (unité : m)

période temporelle notée T (unité : s)

fréquence : nombre de vibrations par seconde ν (unité : Hertz $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$)

célérité de l'onde = vitesse c (unité : m.s^{-1})

vecteur d'onde $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{u}$: vecteur indiquant la direction de propagation (unité : m^{-1}).

Relation entre la longueur d'onde, la période temporelle et la fréquence :

$$\lambda = cT = \frac{c}{\nu}$$

Relation entre le vecteur d'onde et la longueur d'onde :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Cas d'une onde électromagnétique :

Définition : onde électromagnétique

La grandeur qui se propage est un *champ électromagnétique* ; les champs électrique et magnétique sont perpendiculaires entre eux et à la direction de propagation.

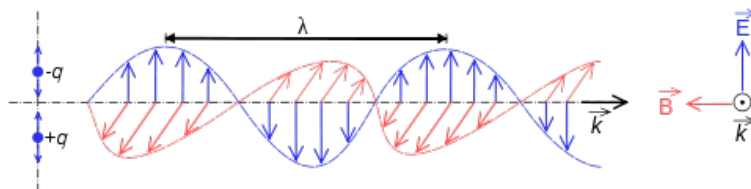


FIGURE 1.2 – Onde électromagnétique. Source : Wikimedia Commons/EmmanuelBoutet/Licence GNU GFDL

1.1.1.2 Historique

C'est Christian Huygens (1629-1695), physicien néerlandais du XVII^e siècle, qui eu le premier l'idée que la lumière soit une onde. En 1690, il publia sa théorie dans son *Traité de la lumière*. Au XIX^e siècle, en 1801 l'anglais Thomas Young (1773-1829) réalisa la célèbre expérience des fentes d'Young mettant en évidence les interférences lumineuses. Parallèlement, le physicien français Augustin Fresnel (1788-1827) réalisa des expériences de diffraction et approfondit cette théorie ondulatoire, exposée dans un mémoire à l'Académie des sciences de 1818 : il convainquit ainsi avec l'aide d'Arago les partisans de la théorie corpusculaire. C'est enfin l'écossais James Clerk Maxwell qui formula une théorie complète de l'électromagnétisme classique, traduite par 4 équations (cf. infra).



FIGURE 1.3 – Christian Huygens, physicien néerlandais (1629-1695)

FIGURE 1.4 – Augustin Fresnel, physicien français (1788-1827))

FIGURE 1.5 – Thomas Young, physicien anglais (1773-1829)

FIGURE 1.6 – James Clerk Maxwell, physicien écossais (1831-1879)

1.1.1.3 Expériences prouvant la nature ondulatoire de la lumière

Diffraction/interférences

La lumière subit les phénomènes de *diffraction* et d'*interférence*, rencontrés uniquement pour des phénomènes ondulatoires : c'est la preuve que *la lumière se comporte comme une onde*.

Ainsi dès 1801, l'expérience historique des fentes d'Young avait montré que la lumière donnait lieu à des interférences. Une source primaire de lumière éclaire un écran percé de deux fentes, qui se comportent comme des sources secondaires ; dans la région de l'espace où les deux ondes lumineuses résultantes se superposent, ont lieu des interférences constructives ou destructives, conduisant à des *franges d'interférences* (alternance de lumière et d'obscurité) sur l'écran de visualisation.

La conception ondulatoire a prévalu au XIX^e siècle et a conduit à la formalisation de l'électromagnétisme classique (cf. *infra*).

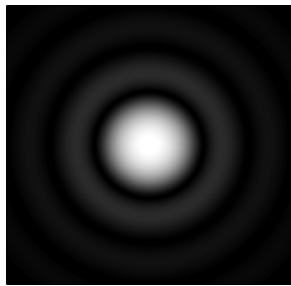


FIGURE 1.7 – Figure de diffraction créée par un diaphragme circulaire

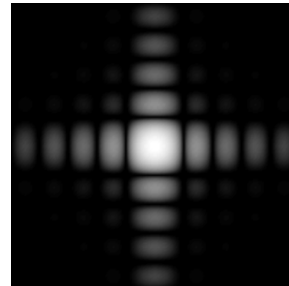


FIGURE 1.8 – Figure de diffraction créée par un diaphragme carré.

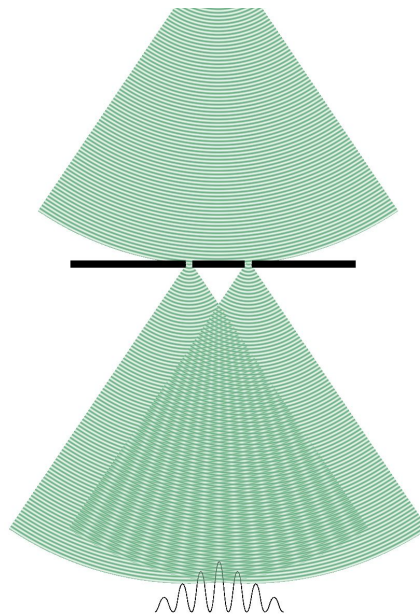


FIGURE 1.9 – Interférences : dispositif expérimental des fentes d'Young (1801).

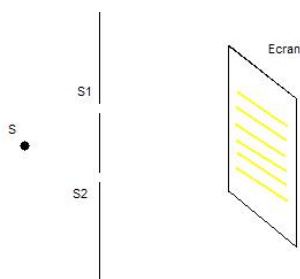


FIGURE 1.10 – Expérience des fentes d'Young : dispositif expérimental

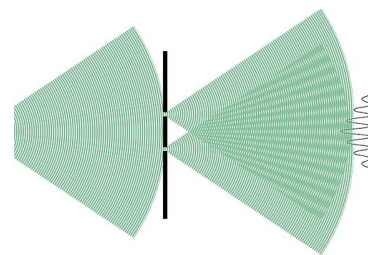


FIGURE 1.11 – Expérience des fentes d'Young : formation des interférences

1.1.1.4 Spectre électromagnétique

Le *spectre électromagnétique* désigne l'ensemble des rayonnements électromagnétiques, depuis les plus énergétiques (rayons gamma) jusqu'aux moins énergétiques (ondes radio),

en passant par la lumière visible (400-800 nm).

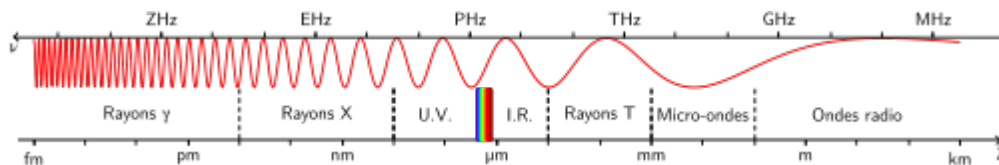


FIGURE 1.12 – Spectre électromagnétique. Source : Wikimedia Commons/Benjamin Abel/CC BY-SA

1.1.1.5 Théorie de l'électromagnétisme classique (théorie de Maxwell)

En physique classique, les phénomènes électriques, magnétiques et le rayonnement électromagnétique se trouvent décrits de manière unifiée par les quatre équations de la théorie de l'électromagnétisme classique, la théorie de Maxwell¹. Le concept de champ électromagnétique -qui se propage dans le cas des ondes électromagnétiques- explique les phénomènes de nature électrique ou magnétique alors connus.



FIGURE 1.13 – James Clerk Maxwell, physicien écossais (1831-1879)

$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$
$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$
$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$
$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \left(\mathbf{J} + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right)$

FIGURE 1.14 – Les quatre équations de Maxwell

1.1.2 Aspect corpusculaire

1.1.2.1 Historique (Newton, Planck, Einstein)

Au XVII^e siècle, Newton, fondateur de la mécanique, applique un modèle mécaniste (de mouvements de particules) non seulement aux objets matériels comme les planètes

1. hors programme

mais également à la lumière : il décrit la lumière comme un jet de particules et retrouve ainsi les lois de Snell-Descartes de l'optique géométrique (réflexion et réfraction). Au début du XX^e siècle, Planck trouve une formule décrivant correctement la densité de rayonnement du corps noir (*cf. infra*), dans laquelle une quantité d'énergie $h\nu$ apparaît (un « quantum » de lumière), mais qu'il n'interprète pas comme une particule possédant cette quantité d'énergie.

Puis Einstein introduit l'existence d'une particule de lumière, dépourvue de masse, mais possédant un quantum d'énergie $E = h\nu$.

Le terme *photon* date de 1920.

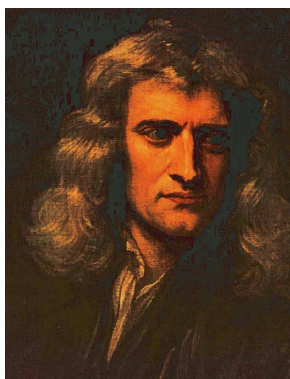


FIGURE 1.15 – Isaac Newton, physicien anglais (1642-1727)



FIGURE 1.16 – Max Planck, physicien allemand (1858-1947), Prix Nobel de physique 1918

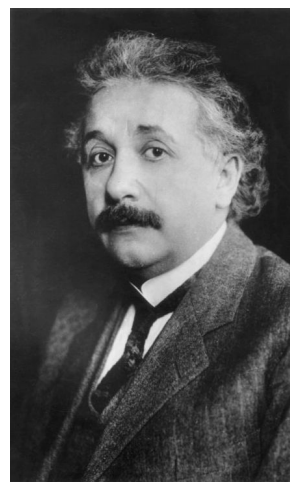


FIGURE 1.17 – Albert Einstein, physicien américain d'origine allemande (1879-1955), Prix Nobel de physique 1921

1.1.2.2 Le photon

Le photon est une particule de masse nulle, d'énergie $E = h\nu$ et d'impulsion p^2 :

Photon
 Énergie : $E = h\nu$
 Impulsion : $p = \frac{E}{c}$

Trois expériences historiques célèbres attestent de l'existence des photons : l'effet photoélectrique, l'effet Compton et le rayonnement du corps noir. Toutes trois furent réalisées à la fin du XIX^e siècle et conduisirent à remettre en question la conception purement ondulatoire de la lumière.

2. L'impulsion est une notion analogue à la quantité de mouvement d'une particule matérielle, mais elle ne se calcule pas de la même manière puisque le photon n'a pas de masse.

1.1.2.3 Expériences : effet photoélectrique (1887)

L'observation de l'effet photoélectrique fut publiée par Hertz en 1887 : il l'étudia dans le cas du zinc. Incompréhensible dans le cadre de la physique classique, l'effet photoélectrique fut expliqué par Einstein. Son modèle fut confirmé par de nouvelles mesures de Millikan en 1916 sur le sodium en particulier.

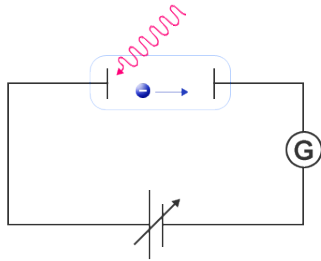


FIGURE 1.18 – Dispositif expérimental. Source : Wikimedia Commons/Björn Nordberg/GFDL/CC BY-SA 3.0 http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fotoelektrisk_effekt3.png

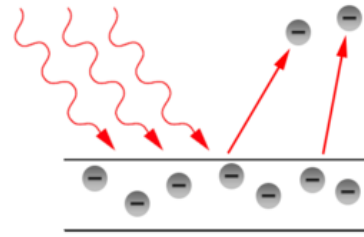


FIGURE 1.19 – Extraction des électrons. Source : Wikimedia Commons/Feitscherg/GFDL/CC BY-SA 3.0 http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Photoelectric_effect.png

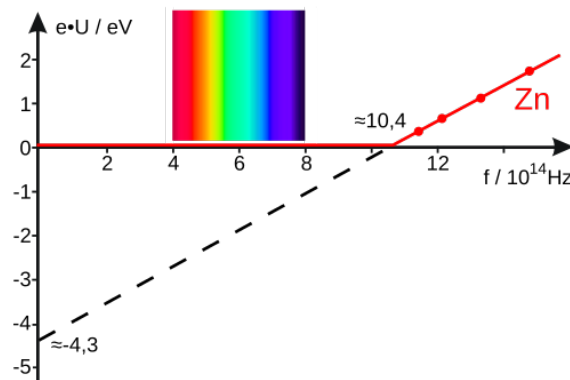


FIGURE 1.20 – Energie cinétique maximale des électrons éjectés en fonction de la fréquence pour le Zinc (métal étudié par Hertz) ; fréquence seuil et travail d'extraction. Source : Wikimedia Commons/Klaus-Dieter Keller/CC BY-SA 3.0. http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Photoelectric_effect_diagram.svg

Observations :

- si $\nu \leq \nu_s$ (ou $\lambda \geq \lambda_s$) (s = seuil) : pas d'effet (pas d'électrons éjectés) quelle que soit l'intensité lumineuse,
- si $\nu \geq \nu_s$ (ou $\lambda \leq \lambda_s$) : effet observé quelle que soit l'intensité lumineuse,
- E_c croît linéairement avec la fréquence lumineuse (E_c mesurée via le *potentiel d'arrêt*, potentiel à appliquer pour empêcher les électrons d'atteindre l'anode -ce qui annule donc le courant dans le circuit).

Interprétation (Einstein 1905) :
l'échange d'énergie entre matière et lumière se fait par paquets d'énergie $h\nu$, énergie d'un photon³, contrairement à la physique classique où l'échange se fait par quantités continues⁴.

Conservation de l'énergie :

$$E_{ph} = W_{ext} + E_c$$

où E_{ph} est l'énergie du photon absorbé, W_{ext} est le *travail d'extraction* d'un électron du métal (même concept que l'énergie d'ionisation d'un atome isolé, mais de valeur un peu différente car il s'agit d'un métal) et qui dépend du métal utilisé, et E_c l'énergie cinétique des électrons éjectés.

On en déduit immédiatement l'existence d'une *fréquence seuil* (et donc *longueur d'onde seuil*) dépendant du métal :

$E_{photon_s} = E_{photon_{min}} = W_{ext}$ obtenue pour $E_c = 0$ d'où :

$$h\nu_s = W_{ext}$$

et $\lambda_s = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{W_{ext}}$.

1.1.2.4 Expériences : effet Compton (1923)

Arthur Compton, physicien américain, réalisa cette expérience en 1923.

Observation : quand des rayons X sont envoyés sur des atomes, ces rayons sont diffusés (déviés) par l'interaction avec les électrons. Après interaction, la longueur d'onde de ces rayons X est légèrement *augmentée*, d'une quantité dépendant uniquement de l'angle de diffusion du rayonnement (et non pas de sa longueur d'onde).

$$\Delta\lambda = \lambda_C(1 - \cos\theta)$$

où $\lambda_C = \frac{h}{m_e c} = 2,43 \text{ pm}$ longueur d'onde Compton de l'électron.

Or, ces observations sont en contradiction avec les prévisions de la physique classique.

3. analogie : paquet de 250 g de beurre

4. analogie : achat essence

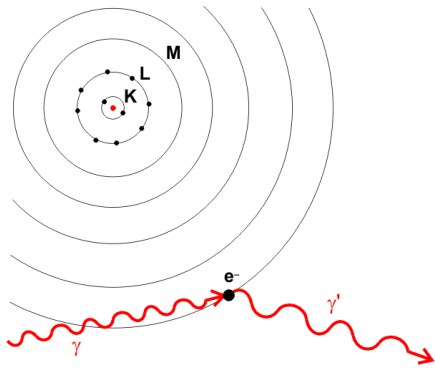
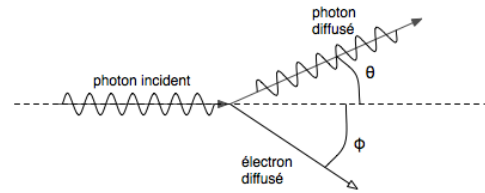


FIGURE 1.21 – Représentation schématique de l'effet Compton. Source Wikimedia Commons/Jkrieger/Domaine Public. <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Compton-effekt1.png>



Diffusion Compton: Collision d'un photon avec un électron au repos

FIGURE 1.22 – Conservation de l'impulsion. Source : Wikimedia Commons/Cfoellmi/GFDL/CC BY-SA/CC BY . <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:DiffusionCompton.png>

Interprétation : l'effet Compton s'explique très bien si le rayonnement est décrit comme un jet de corpuscules, les photons, possédant chacun une impulsion $\vec{p}$.

Il y a en effet conservation de l'impulsion du système {photon + électron} au cours de l'interaction.

$$\vec{p}(\text{photon}) + 0 = \vec{p}'(\text{photon}) + \vec{p}(e)$$

Il y a également conservation de l'énergie totale du système.

Ces deux équations de conservation permettent de retrouver la longueur d'onde Compton expérimentale⁵.

1.1.2.5 Expériences : Spectre du corps noir et « catastrophe ultraviolette »

Contrairement à ce qu'indique son nom, un corps noir n'est pas noir. Ainsi le Soleil est un bon exemple de corps noir ! Egalement un métal chauffé (rouge, puis blanc-bleuté à mesure que sa température augmente), un four chauffé, les étoiles constituent des exemples de corps noirs.

Définition : qu'est-ce-qu'un corps noir ?

Un corps noir est un corps chauffé à une température T , en équilibre thermique avec le rayonnement dans lequel il baigne.

Chauffé, le corps émet du rayonnement électromagnétique dans toutes les fréquences et réabsorbe ce rayonnement dans une gamme de longueurs d'onde couvrant le spectre électromagnétique, avec une longueur d'onde maximale et une valeur maximale d'émission qui dépend de la température T .

— L'allure de la courbe ne dépend que de la température.

5. démonstration hors programme

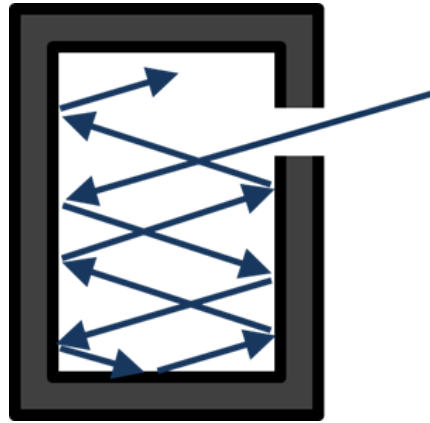


FIGURE 1.23 – Dispositif expérimental pour mesurer la densité de rayonnement émise par un corps noir (ici un four chauffé). Source : Wikimedia Commons/Brews ohare/CC BY-SA 3.0/http://en.wikipedia.org/wiki/File:Black-body_realization.png

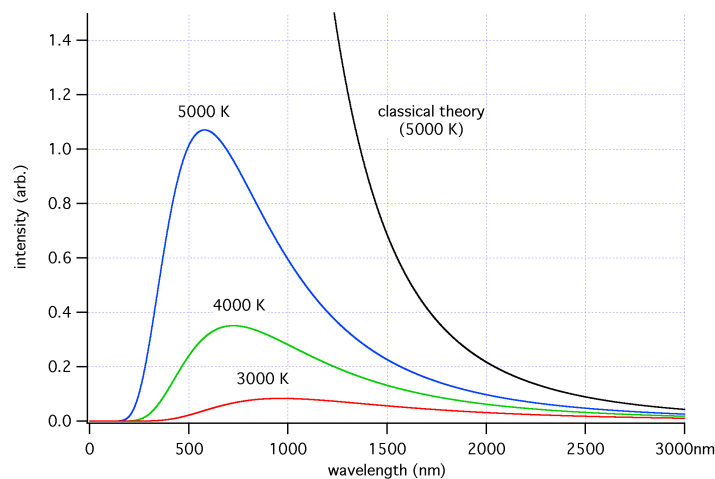


FIGURE 1.24 – Densité d'énergie d'un corps noir en fonction de la longueur d'onde émise. Courbes à différentes températures. A 5000K, comparaison de la prévision erronée de l'électromagnétisme classique avec la prévision correcte du modèle quantique du corps noir. Source : Wikimedia Commons/Drphysics/Public Domain/<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Blackbody-lg.png>

- le maximum (densité maximale ρ_{max} et λ_{max}) dépend de T : plus le corps est chaud (T élevée) plus la densité maximale augmente et λ_{max} diminue. Ainsi un métal de plus en plus chaud passe du rouge au blanc-bleuté.

Loi de Wien (1893) :

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{4,965 \cdot k_B T} = \frac{2,898 \cdot 10^{-3}}{T}$$

$$\lambda_{max} \cdot T = \text{constante} = 2,898 \cdot 10^{-3}$$

- la densité d'énergie ρ du rayonnement émis diminue aux courtes longueurs d'onde et en particulier dans l'UV.

Or la physique classique (oscillateurs électromagnétiques, théorie de Maxwell) prévoit que la densité d'énergie aurait dû croître indéfiniment aux courtes longueurs d'onde (ce qui est absurde, il n'y a pas d'infinis en physique!).

Ce problème a été nommé « catastrophe ultra-violette » puisque c'est aux courtes longueurs d'onde que l'expérience contredit la prédiction de l'électromagnétisme classique.

Interprétation (Planck, Einstein) :

Max Planck trouve la loi donnant la densité d'énergie, en accord avec l'expérience.

Distribution de Planck :

$$\rho(T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 \left(\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right)}$$

Pour cela il suppose que l'énergie des oscillateurs électromagnétiques est *discrète* (discontinue) : $E = h\nu$ où $h = 6,626 \cdot 10^{-34} J.s$ constante de Planck

Mais Planck n'interprète pas $h\nu$ comme l'énergie d'une particule de lumière. C'est Einstein qui le fera, ultérieurement.

N.B. : la quantification de l'énergie des oscillateurs élimine les contributions de haute fréquence (et courte longueur d'onde), de haute énergie, en effet les atomes du mur ne peuvent pas chacun fournir une énergie $h\nu$ aussi grande.

Autres exemples de corps noir :

- le spectre d'une étoile de type A est un corps noir approché.

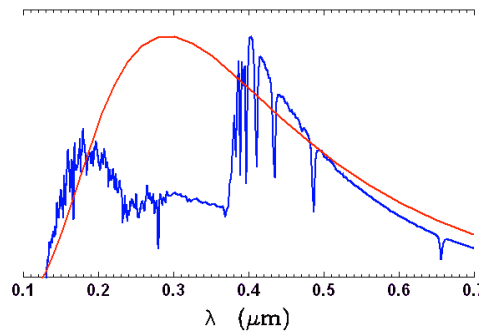


FIGURE 1.25 – Spectre d'une étoile de type A1 et spectre théorique du corps noir de même température.

- le spectre du rayonnement micro-ondes à 2,7 K émanant du cosmos, appelé « fond diffus cosmologique », qui est un rayonnement fossile datant de 300 000 ans après le Big Bang quand la lumière a pu circuler librement dans l'univers (les particules chargées protons et électrons étaient alors assemblées en atomes neutres, donc les photons n'étaient plus recapturés constamment).

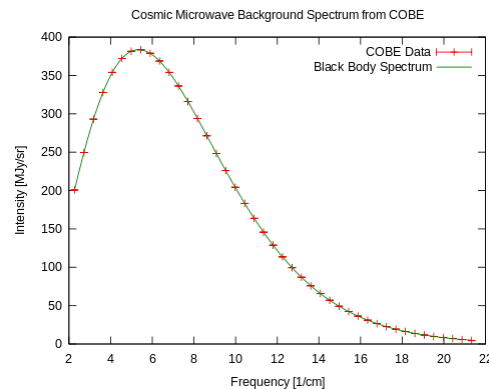


FIGURE 1.26 – Densité de rayonnement du rayonnement fossile ou « fond diffus cosmologique », mesurée par l’instrument FIRAS du satellite COBE. Source : Wikimedia Commons/QuantumDoughnut/Domaine public. <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Cmbr.svg>

1.1.3 Dualité onde-corpuscule

La lumière possède à la fois des propriétés ondulatoires et corpusculaires, apparemment contradictoires. Comment réconcilier ces deux aspects ? En admettant que la lumière possède une double nature, ondulatoire et corpusculaire, ce qu’on nomme « dualité onde-corpuscule ». Les grandeurs caractéristiques de l’aspect ondulatoire et les grandeurs caractéristiques de l’aspect corpusculaire sont en relation entre elles (*cf. infra*). Suivant les phénomènes ou les expériences, c’est l’un ou l’autre aspect qui se manifeste. La dualité onde-corpuscule pour la lumière fait partie des acquis de la *première théorie des quantas*. Ultérieurement, la théorie quantique des champs élaborée à partir de la physique quantique (donc après 1926) permettra de décrire correctement le rayonnement électromagnétique.

Relation entre l’aspect ondulatoire et l’aspect corpusculaire :

$$E = pc$$

et

$$p = \hbar k$$

N.B. : la relation $E=pc$ se démontre aisément avec la relation de la relativité restreinte d’Einstein donnant l’énergie totale E d’une particule (énergie liée au mouvement et énergie de masse), appliquée avec $m = 0$ (photon de masse nulle) :

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$$

où p est l’impulsion de la particule, m la masse de la particule, c la célérité de la lumière. Avec $m=0$, on obtient $E=pc$.

On peut également retrouver cette relation par : $p = \hbar k = \frac{h}{\lambda}$ et $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$. D’où $E = pc$.

1.2 La matière

Dans cette partie seront présentées certaines observations déjà effectuées au XIXe siècle mettant en jeu l'interaction lumière-matière (spectres d'absorption et d'émission des atomes) et ayant mis sur la voie de la première théorie des quantas, qui introduisit la notion de quantification et précéda la physique quantique (1926). Dans ce cadre figure le modèle de Bohr (1913), premier modèle théorique prévoyant correctement les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène et les spectres de celui-ci.

1.2.1 La quantification de l'énergie des atomes et des molécules

1.2.1.1 Spectres optiques des atomes : observations

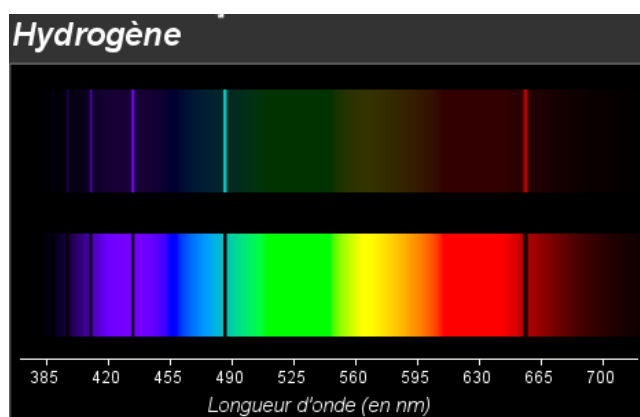


FIGURE 1.27 – Spectre d'émission et spectre d'absorption de l'Hydrogène

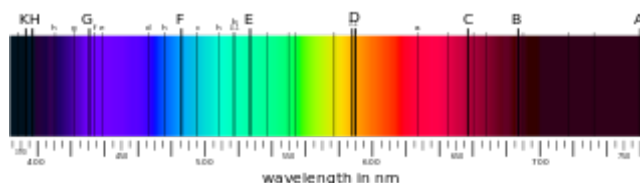


FIGURE 1.28 – Spectre solaire avec les raies d'absorption des éléments présents dans l'atmosphère solaire

Observations expérimentales : au XIXe siècle, Fraunhofer et Kirchhoff observèrent les spectres de nombreux éléments et également le spectre de la lumière solaire. Or, il s'avère que les spectres d'émission et d'absorption des atomes sont des *spectres discrets* (*spectres de raies*).

Interprétation qualitative : la physique classique échoue pour expliquer les spectres des atomes. En effet ils ne peuvent s'interpréter que si l'énergie des atomes est quantifiée, de sorte que l'échange d'énergie rayonnement-matière s'effectue par paquets, les photons, d'énergie $E = h\nu$.

1.2.1.2 Atome de Bohr (1913) : quantification du moment cinétique et de l'énergie

Le modèle introduit en 1913 par le physicien danois Niels Bohr (1885-1962) est le premier modèle⁶ expliquant les résultats expérimentaux des spectres d'absorption et d'émission discrets de l'atome d'Hydrogène et des ions hydrogénoïdes. C'est avec le modèle de Bohr qu'est introduit le *nombre quantique principal* n (n entier positif) que la physique quantique retrouvera.

Les Postulats de Bohr et la condition de Bohr En électromagnétisme classique, une particule chargée accélérée émet un rayonnement électromagnétique donc perd de l'énergie. Le modèle planétaire de l'atome n'est donc pas stable : l'électron finirait par s'écraser sur le noyau !

Niels Bohr change les règles du jeu par rapport à la physique classique en introduisant deux postulats :

Postulats de Bohr :

- l'électron a une orbite fixe avec une énergie constante,
- sauf s'il absorbe ou émet de la lumière, dans ce cas il change d'orbite et donc d'énergie.

Le changement d'énergie de l'atome s'appelle une *transition* d'énergie ou transition énergétique. Il peut s'agir d'une *transition d'absorption* (l'atome absorbe un photon et gagne de l'énergie) ou d'une *transition d'émission* (l'atome émet un photon et perd de l'énergie).

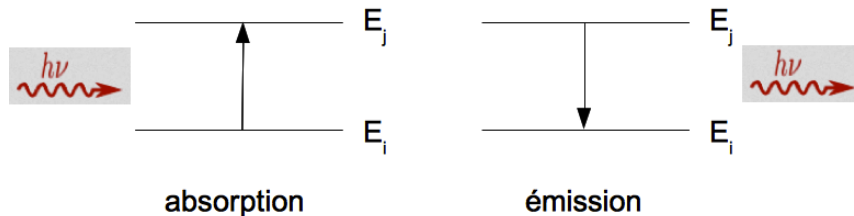


FIGURE 1.29 – transitions énergétiques : absorption et émission

Condition de Bohr :

L'énergie du photon absorbé ou émis doit être *exactement égale* à la différence d'énergie entre le niveau de départ et d'arrivée de l'atome, en valeur absolue^a :

$$E_{ph} = h\nu = |\Delta E| = E_j - E_i$$

^a. Rappel : l'énergie d'un photon doit toujours être positive

Le modèle de Bohr s'applique aux systèmes dits « à 2 corps » : un noyau et un seul électron, donc à l'atome d'hydrogène H et aux ions hydrogénoïdes (ions à un seul électron).

Il s'appuie sur le modèle planétaire de l'atome introduit par Rutherford. Dans le cas de l'atome d'hydrogène H, on considère un électron (masse m , charge $-e$) tournant autour du noyau (proton de masse m_p , de charge e).

6. démonstration en annexe du chapitre

Bohr conserve une description semi-classique de l'atome puisque les orbites de l'électron sont fixes. Mais il introduit une nouveauté audacieuse : la *quantification du moment cinétique*. Le moment cinétique est une notion qui existe déjà en physique classique (où il est usuellement noté $\vec{\sigma}$) et se retrouve en physique quantique (où il est usuellement noté $\vec{L}$). L'idée de quantification de Bohr a été validée par la physique quantique.

Définition du moment cinétique⁷ :

$$\vec{\sigma} = \vec{r} \wedge \vec{p} = m\vec{r} \wedge \vec{v} \text{ et donc en norme, } \sigma_n = mvr$$

Quantification du moment cinétique :

$$\sigma_n = mvr = n\hbar$$

où n est un entier positif nommé *nombre quantique principal*.

Cela signifie que le moment cinétique d'une particule ne peut pas prendre n'importe quelle valeur (contrairement au cas de la physique classique) : en physique quantique, le moment cinétique prend des valeurs discrètes, données par cette formule.

Existence d'orbites privilégiées : quantification du rayon des orbites, r_n Bohr déduit alors des calculs que les rayons des orbites sont quantifiés (ou discrets)⁸ ; ils peuvent prendre uniquement les valeurs suivantes :

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}n^2$$

$r_n = a_0.n^2$ où a_0 est le rayon de la première orbite de Bohr (pour $n=1$) ou rayon de Bohr. On trouve $a_0 = 0,0529$ nm.

Calcul de l'énergie totale E_n de l'atome Energie totale : $E = E_c + E_p$

La quantification de l'énergie totale E de l'atome est une conséquence du postulat de quantification du moment cinétique. On admet le résultat suivant.⁹

L'énergie de l'atome d'hydrogène est quantifiée : elle ne peut prendre que certaines valeurs E_n .

$$E_n = -\frac{m_e^4}{2(8\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -R_y \frac{1}{n^2} = -13,6 \frac{1}{n^2}$$

Définition : n est le nombre quantique principal.

Valeurs des constantes (attention aux notations) :

Rydberg (Ry) : unité d'énergie de valeur $1Ry = \frac{m_e^4}{2(8\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} = 13,606$ eV.

1 Rydberg vaut $2,18 \times 10^{-18}$ J.

C'est aussi la *constante « infinie » de Rydberg* notée R_y (en J ou eV) ou R_∞ (en cm^{-1}) apparaissant dans les calculs précédents lorsque le noyau de l'atome est considéré

7. Le symbole désigne un produit vectoriel, le vecteur résultant étant perpendiculaire aux deux autres.

8. (démonstration hors programme, cf. annexe)

9. (démonstration hors programme, cf. annexe)

infiniment plus lourd que l'électron, et donc immobile.

La constante « infinie » de Rydberg exprimée en nombre d'onde (en cm^{-1}) vaut :

$$R_\infty = \frac{R_y}{hc} = 109\,737\,\text{cm}^{-1}$$

Cependant dans le cas de H, le rapport $\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1800}$ donc si l'on tient compte du fait que la masse du noyau (ici le proton) n'est pas infinie, alors on obtient une *constante de l'atome d'hydrogène* notée $R_y(H)$ ou R_H un peu différente de la constante infinie de Rydberg R_∞

Constante de l'atome d'hydrogène :

$$R_y(H) = \frac{\frac{m_e}{1+m_e m_p}}{2(8\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = 13,598\,\text{eV}$$

convertie en nombre d'onde, elle est notée simplement R_H :

$$R_H = \frac{R_y(H)}{hc} = 109\,677\,\text{cm}^{-1}$$

(Valeurs expérimentale et calculée identiques).

Cependant, pour simplifier, en utilisant un arrondi à 3 chiffres significatifs on peut utiliser en première approximation $R_y = 13,6\,\text{eV}$ dans tous les cas.

Cas des ions hydrogénéoïdes Le modèle de Bohr s'applique aussi aux ions hydrogénéoïdes. Il trouve les bons résultats (retrouvés par la physique quantique plus tard).

Définition d'un ion hydrogénéoïde :

ion à un seul électron (de ce point de vue, ressemble à H -d'où le nom).

Exemples : He^+ ($Z=2$) ou Li^{2+} ($Z=3$).

Seule la charge du noyau diffère entre un ion hydrogénéoïde et l'atome de H : $+Ze$ au lieu de $+e$. Cela se traduit dans la formule de l'énergie par :

$$E_n = -\frac{me^4}{2(8\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} = -R_y \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$$

Ici aussi, la constante dépend de l'atome donc il faudrait calculer précisément $R_y(Z)$ mais plus l'atome est lourd et plus $R_y(Z)$ se rapproche de $R_\infty = R_y = 13,6\,\text{eV}$ qu'on utilisera donc en première approximation..

1.2.1.3 Quantification des niveaux d'énergie de H et des hydrogénéoïdes en physique quantique

Atome d'hydrogène La formule trouvée par Bohr pour l'énergie de H sera retrouvée ultérieurement (1926) par la résolution de l'équation de la physique quantique, l'équation de Schrödinger. (cf chapitre 2).

On cherche les *états liés du système noyau-électron* : cela signifie que l'électron ne peut pas s'échapper à l'infini. Les énergies trouvées sont négatives.

On admet les résultats suivants :

$$E_n = -\frac{me^4}{2(8\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = -R_y \frac{1}{n^2} = -13,6 \frac{1}{n^2}$$

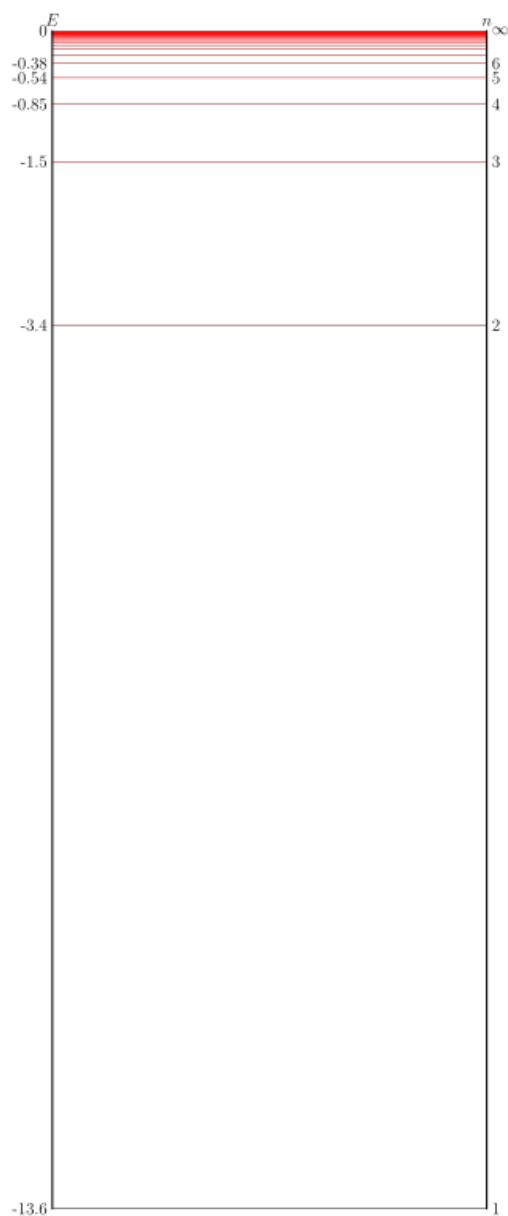


FIGURE 1.30 – Schéma des niveaux d'énergie de l'atome d'Hydrogène.

Définitions :

Etat quantifié de plus basse énergie : état fondamental, obtenu pour $n=1$ et d'énergie $E_1 = -13,6 \text{ eV}$

Etats d'énergie quantifiée situés plus haut que le fondamental : états excités

$$E_2 = -3,40 \text{ eV} ; E_3 = -1,51 \text{ eV} ; E_4 = -0,85 \text{ eV} \text{ etc}$$

Seuil d'ionisation : $n = \infty$ donc $E=0$.

Etats d'énergie positive ou nulle (états non liés) : ion H^+ (proton) et électron à l'infini. L'énergie n'est pas quantifiée. Continuum d'énergie.

Hydrogénoïdes La résolution de l'équation de Schrödinger pour les ions hydrogénoïdes est analogue à celle de l'Hydrogène, avec une charge Ze pour le noyau. On admet qu'on retrouve les résultats de Bohr :

$$E_n = -\frac{me^4}{2(8\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} = -R_y \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$$

Le schéma des niveaux d'énergie est décalé vers le bas par rapport à l'hydrogène. Par exemple pour l'ion He^+ ($Z=2$), le niveau fondamental est à $E_1 = -R_y \frac{2^2}{1^2} = -54,4 eV$.

1.2.1.4 Généralisation : quantification de l'énergie des atomes et des molécules en physique quantique

Les niveaux d'énergie de tous les atomes et des molécules sont *quantifiés* (ce qui signifie *discrets* ou *discontinus*). Le calcul de l'énergie des atomes polyélectroniques est plus compliqué car il est impossible d'obtenir une formule exacte : il est traité de façon approchée par la physique quantique. Il existe des modélisations simples comme le modèle de Slater.

Le calcul de l'énergie des molécules est traitée par l'application de la physique quantique à ces systèmes (domaine de la chimie quantique).

1.2.1.5 Expérience de Franck et Hertz (1914)

Elle apporta une preuve expérimentale directe de la quantification des niveaux d'énergie des atomes.

Dans un tube contenant des vapeurs de mercure, des électrons sont émis par une cathode et certains transfèrent une partie de leur énergie cinétique aux électrons des atomes de mercure (par des *chocs inélastiques*), qui n'absorbent que des quantités précises d'énergie -d'où une perte d'énergie quantifiée des électrons arrivant à l'anode (visualisée par les creux sur la courbe).

Le phénomène est dû intrinsèquement à la quantification des niveaux de l'atome et non à celle de la lumière puisqu'aucun photon n'est impliqué dans cette expérience.

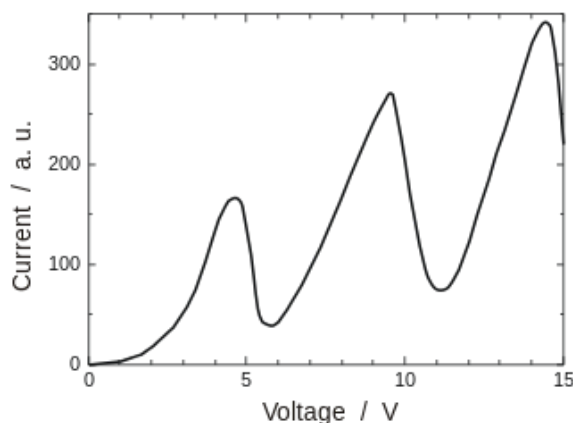


FIGURE 1.31 – Expérience de Franck et Hertz. Source : Ahellwig/Wikimedia Commons/Domaine Public

1.2.2 Dualité onde-corpuscule. Relation de De Broglie

1.2.2.1 Concept théorique

On a vu que la lumière est décrite par la dualité onde-corpuscule. Dans sa thèse de 1924, le physicien français Louis De Broglie (1892-1987) a l'idée audacieuse *d'appliquer la dualité onde-corpuscule à la matière*.

Autrement dit, dans certaines circonstances, les particules de matière se comportent comme des ondes ! Par exemple, des électrons peuvent se comporter comme des ondes. De Broglie associe à chaque particule une onde qu'il nomme *onde pilote*. De Broglie déduit la relation suivante caractéristique de la dualité onde-corpuscule pour les particules de matière :

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

où p est l'impulsion (quantité de mouvement) d'une particule matérielle, m sa masse, v sa vitesse, k le vecteur d'onde et λ la longueur d'onde de l'onde associée.

Cependant les longueurs d'ondes λ associées à des particules de matière sont très courtes donc non observables dans des phénomènes macroscopiques ; c'est pour cela que le caractère ondulatoire de la matière n'a été mis en évidence qu'au XXe siècle (conceptuellement et expérimentalement).

Ordres de grandeurs :

Balle de fusil : $m = 10 \text{ g}$; $v = 500 \text{ m/s}$ d'où $p = 5 \text{ kg m s}^{-1}$ et $\lambda = 1,3 \times 10^{-34} \text{ m}$ (extrêmement petite ! Non observable)

Electron accéléré par une tension U :

U en Volts	10^4	10^5	10^6	10^7
$\lambda \cdot 10^{10}$ en mètres	0,12	0,037	0,0087	0,0012

TABLE 1.1 – Longueur d'onde d'un électron accéléré par une tension

1.2.2.2 Validation expérimentale : expérience de diffraction d'électrons (Davisson et Germer, 1927)

En 1927, Davisson et Germer ont bombardé une cible de nickel cristallin par des électrons dotés d'une vitesse de 4 000 km/s. Ils ont observé une figure de diffraction, prouvant ainsi que les électrons se comportaient dans cette expérience comme des ondes.

1.3 Interaction lumière-matière

1.3.1 La lumière, sonde de la matière

Les diverses interactions entre la lumière et la matière permettent d'utiliser la lumière comme sonde de la matière. Suivant les caractéristiques du rayonnement exploitées, on sonde les aspects *structuraux* (géométriques) ou *énergétiques* de la matière.

— Caractéristiques du rayonnement électromagnétique :

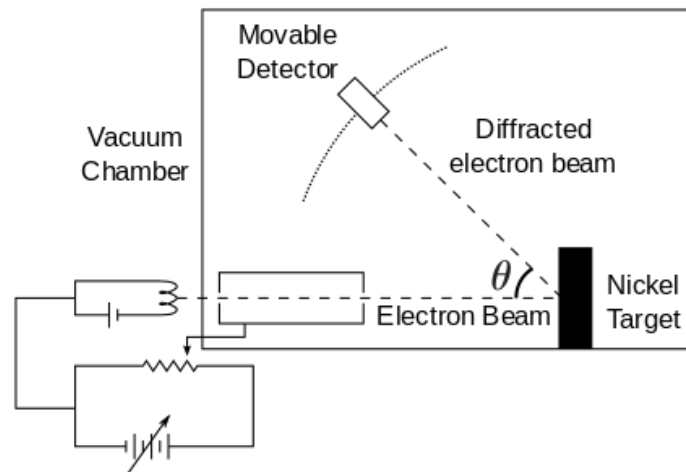


FIGURE 1.32 – Dispositif expérimental de l'expérience de Davisson et Germer (1927)

- Aspect géométrique : longueur d'onde λ
- Aspect énergétique : $E = h\nu$
- Caractéristiques de la matière :
 - Aspect géométrique : grandeurs structurales (distances et angles)
 - Aspect énergétique : niveaux d'énergie discrets

Méthodes structurales ou méthodes spectroscopiques :

- Méthodes structurales : méthodes fondées sur les aspects géométriques
Interaction rayonnement-matière sans échange d'énergie (diffusion, diffraction)
- Méthodes de spectroscopie : méthodes fondées sur les aspects énergétiques
Interaction rayonnement-matière avec échange d'énergie total (absorption et émission)

1.3.2 Les grands types d'interaction rayonnement-matière suivant l'énergie échangée

L'interaction rayonnement-matière s'accompagne d'un échange d'énergie nul, partiel ou total.

- Echange nul : chocs élastiques (optique, diffraction, changement de polarisation, diffusion)
- Echange partiel d'énergie : chocs quasi-élastiques (diffusion)
- Echange total d'énergie : chocs inélastiques (spectroscopies d'absorption, d'émission, d'ionisation)

Dans la suite, on s'intéressera uniquement aux méthodes spectroscopiques.

1.3.3 Absorption, émission, ionisation.

1.3.3.1 3 types d'interaction rayonnement-matière avec échange total d'énergie

Trois types d'interaction peuvent se produire :

Absorption : conduisant à l'excitation du système (soumise à la condition de Bohr) ou à l'ionisation (soumise à un seuil d'ionisation).

Emission spontanée : conduisant à la désexcitation du système, soumise à la condition de Bohr.

Emission induite (ou stimulée) : conduisant à la désexcitation du système, soumise à la condition de Bohr. L'émission induite a été découverte par Einstein. Application : lasers.

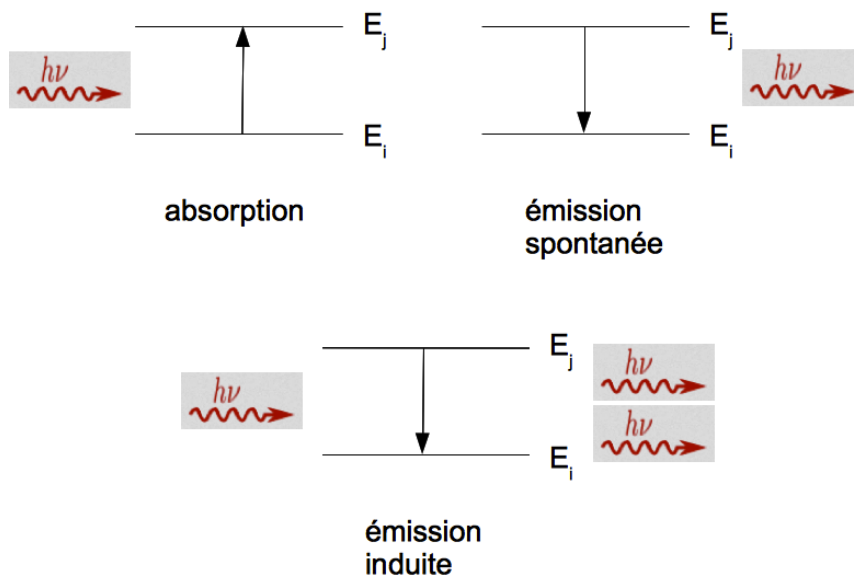


FIGURE 1.33 – Les trois types d'interaction rayonnement-matière avec condition de résonance

Suivant que l'énergie du photon est inférieure ou supérieure à l'énergie d'ionisation de l'atome, on distingue alors deux types de spectroscopies : les *spectroscopies résonantes* et les *spectroscopies d'ionisation*.

1.3.3.2 $h\nu < EI$: spectroscopies résonantes

Pour que le photon soit absorbé ou émis, il existe une condition énergétique ou condition de résonance, la condition de Bohr :

$$E_{\text{photon}} = |\Delta E_{\text{atome}}| = E_j - E_i$$

où le niveau de départ est i ou j suivant qu'on est en absorption ou en émission, avec E_j comme niveau supérieur, E_i niveau inférieur, pour s'assurer du signe positif. La formule est donc valable pour l'absorption comme pour l'émission. Les spectroscopies résonnantes sont les *spectroscopies d'absorption et d'émission*.

1.3.3.3 $h\nu > EI$: spectroscopies d'ionisation

Si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie nécessaire pour ioniser l'atome, alors il n'y a pas de condition énergétique : le photon sera dans tous les cas absorbé et l'atome ionisé (états d'énergie du continuum).

Condition de seuil d'ionisation :

$$E_{\text{photon}} \geq EI_{\text{atome}}$$

Ce phénomène permet de mettre en œuvre des *spectroscopies d'ionisation* (ESCA etc.)

1.3.4 Spectroscopies résonantes (atomes ou molécules) : principe, dispositif et types de spectres

On se limite aux spectroscopies résonantes avec condition énergétique.

Il existe différentes méthodes spectroscopiques, atomiques ou moléculaires. On mettra l'accent sur les spectroscopies atomiques.

1.3.4.1 Spectroscopie d'émission : principe et observations

On peuple préalablement des niveaux excités d'une population d'atomes ou de molécules par voie thermique -augmentation de la température- ou radiative (rayonnement). On mesure la fréquence et l'intensité du rayonnement émis par *désexcitation radiative*.

Observations :

Atomes : on observe un spectre de raies (même s'il existe une largeur de raie $\Delta\lambda$ mais qui est très faible).

Molécules : on observe des bandes et non des raies (dû aux vibrations et rotations des liaisons).

1.3.4.2 Spectroscopie d'absorption : principe et observations

On envoie un rayonnement électromagnétique sur une population d'atomes ou de molécules, avec balayage en longueur d'onde λ .

Observations :

Atomes : on observe un spectre de raies noires (longueurs d'onde absorbées) sur fond continu non absorbé.

Molécules : spectre de bandes (les raies sont élargies en effet). Exemple : spectroscopie d'absorption UV-visible.

1.3.4.3 Utilisations de la spectroscopie d'émission atomique

Le spectre d'émission est la signature d'un élément -une sorte de « code-barre ». L'analyse des spectres d'émission renseigne donc sur les éléments présents dans un échantillon ou un corps céleste.

- Analyse qualitative ou quantitative : par exemple, la spectroscopie d'émission atomique peut servir en analyse de l'eau pour détecter des cations métalliques (fer, nickel...) et mesurer leur concentration, à l'aide d'une gamme étalon.

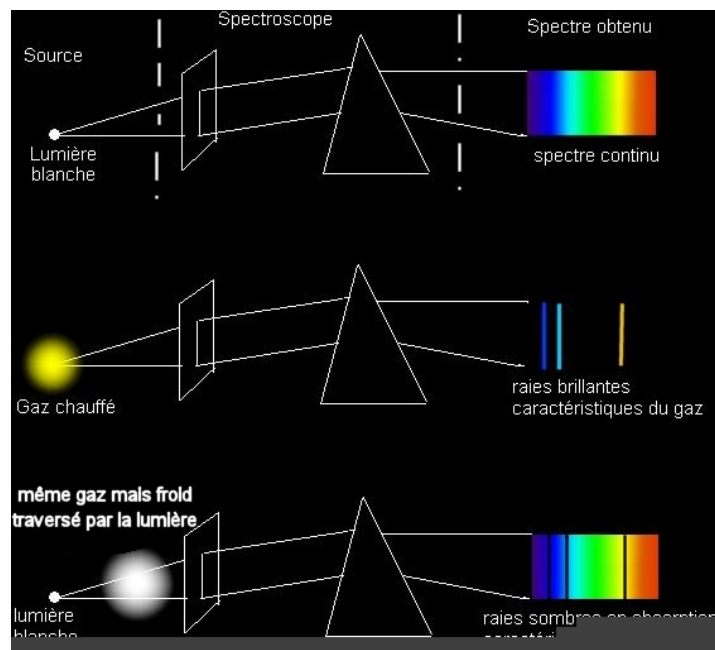


FIGURE 1.34 – Principe des dispositifs expérimentaux d’analyse des spectres d’absorption et d’émission atomiques

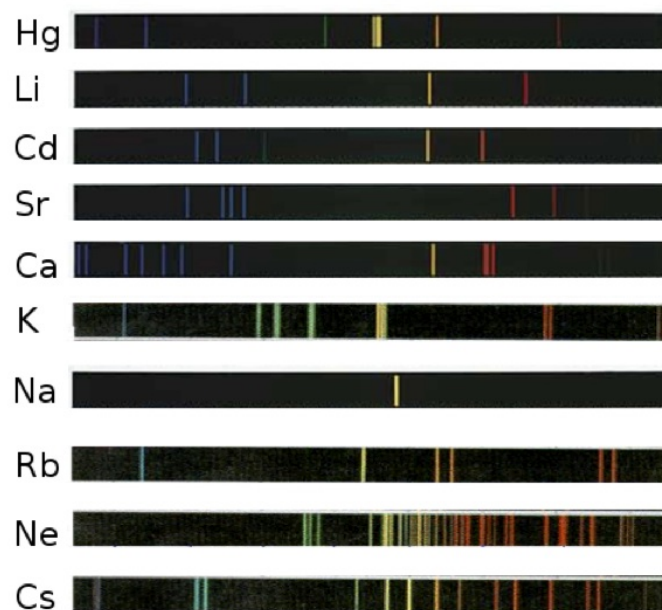


FIGURE 1.35 – Exemples de spectres d’émission. Source : Wikimedia Commons/Herve-Darce/CC BY-SA 3.0 <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Spectre-identifier-especes-chimiques-dun-melange.png>

— Astrophysique : l’analyse spectrale, c’est-à-dire l’analyse des raies spectrales est

utilisée fréquemment comme un moyen d'identification d'éléments présents dans des objets célestes (étoiles, nuages interstellaires...). Grâce à cette technique, on a pu par exemple découvrir en 1868, un nouvel élément chimique dans le Soleil : l'hélium. Cet élément était inconnu jusqu'alors et n'a été identifié que plus tard dans l'atmosphère de la terre.

1.4 Spectroscopie optique de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes

1.4.1 Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène et interprétation

1.4.1.1 Description du spectre d'émission

On observe des raies, regroupées en séries, chacune située dans une gamme de longueurs d'onde, et nommées en l'honneur de leur découvreur : Lyman (UV), Balmer (visible), Paschen (IR), Brackett (IR), Pfund (IR)

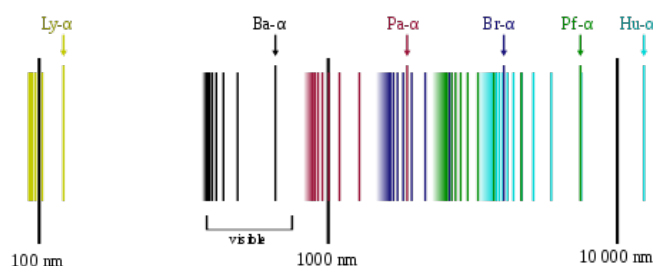


FIGURE 1.36 – Séries d'émission de l'atome d'hydrogène, en échelle logarithmique et en fausses couleurs. Source : Wikimedia Commons/OrangeDog/CC BY-SA 3.0. http://en.wikipedia.org/wiki/File:Hydrogen_spectrum.svg

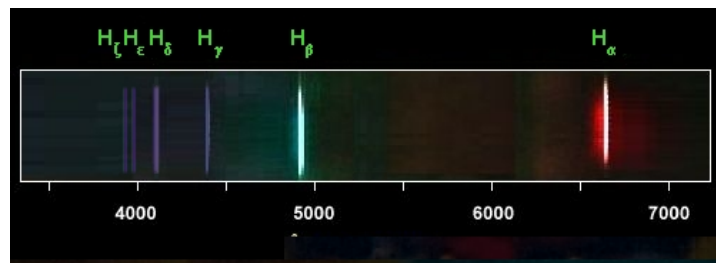


FIGURE 1.37 – Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène : série de raies de Balmer, situées dans le domaine visible)

1.4. SPECTROSCOPIE OPTIQUE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE ET DES IONS HYDROGÉNOÏDES

1.4.1.2 Historique : formules empiriques

Expérience et formule empirique de Balmer :

Balmer en 1884 fait une expérience consistant à faire passer la lumière d'une flamme d'hydrogène à travers un réseau de diffraction (plaque qu'on a percé de rainures droites et parallèles). En sortant de cette plaque, un certain nombre de raies apparaissent : spectre de raies. Balmer établit une relation empirique entre les longueurs d'onde des raies du spectre de l'hydrogène :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$$

ici $n_f = 2 < n_i = n$ puisqu'on est en émission.

Formule de Rydberg et Ritz :

Ils étendent la formule de Balmer à deux nombres entiers quelconques, positifs strictement, n et p .

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

avec $n_f = n < n_i = p$

1.4.1.3 Niveaux d'énergie et diagramme énergétique

Rappel de la formule donnant l'énergie de l'atome en fonction de n :

$$E_n = -R_y \frac{1}{n^2}$$

1.4.1.4 Interprétation du spectre d'émission

En émission a lieu une transition électronique d'un niveau d'énergie initial supérieur n_j , d'énergie E_j , vers un niveau d'énergie final inférieur n_i , d'énergie E_i .

Conservation de l'énergie (condition de Bohr) : le photon emporte la différence d'énergie entre l'état initial (E_j) et l'état final (E_i) de l'atome.

$$E_{\text{photon}} = h\nu = E_j - E_i$$

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = -R_y \frac{1}{n_j^2} + R_y \frac{1}{n_i^2} = R_y \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{R_y}{hc} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = \frac{R_y}{hc} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)}$$
$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)}$$

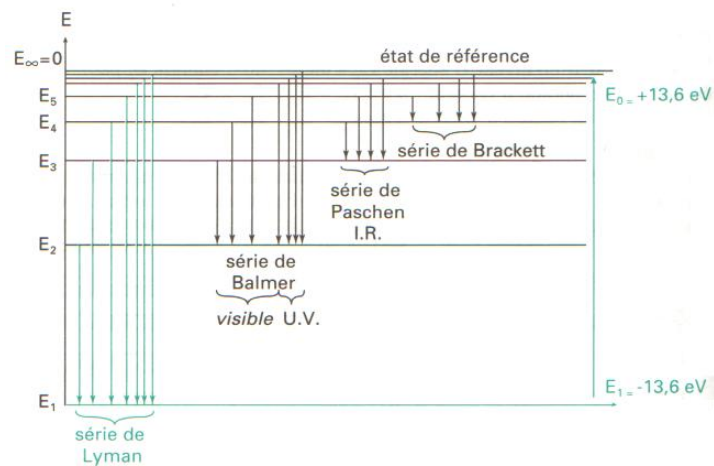


FIGURE 1.38 – Schéma des niveaux d'énergie de H et des séries d'émission

Définition : série d'émission

Une série d'émission est l'ensemble des raies correspondant aux transitions de désexcitation vers un même niveau inférieur n_i .

Série de Lyman : transitions vers $n_i = 1$

Série de Balmer : transitions vers $n_i = 2$

Série de Paschen : transitions vers $n_i = 3$

Série de Brackett : transitions vers $n_i = 4$

Série de Pfund : transitions vers $n_i = 5$

Définition : raies extrêmes d'une série d'émission (caractérisée par n_i , le niveau bas)

raie de λ_{max} donc $E_{min}(photon)$: transition de $n_j = n_{i+1}$ vers n_i

raie de λ_{min} donc $E_{max}(photon)$: transition de $n_j = \infty$ vers n_i

1.4.2 Spectre d'absorption de l'atome d'hydrogène et interprétation

En absorbant un photon, l'atome gagne de l'énergie : transition électronique d'un niveau d'énergie initial inférieur n_i , d'énergie E_i vers un niveau final supérieur n_j , d'énergie E_j .

1.4.2.1 Energies d'excitations successives

Interprétation du spectre d'absorption : il est constitué de raies noires (les longueurs d'onde absorbées) sur fond continu non absorbé. On calcule les mêmes longueurs d'onde que celles émises : le spectre d'absorption est le « négatif » du spectre d'émission. En effet la même formule s'applique sauf que maintenant le niveau de départ est le niveau inférieur E_i et le niveau d'arrivée le niveau supérieur E_j . $E_{photon} = h\nu = E_j - E_i$

1.4. SPECTROSCOPIE OPTIQUE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE ET DES IONS HYDROGÉNOÏDES

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = \frac{R_y}{hc} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)}$$

1.4.2.2 Energie d'ionisation

C'est l'énergie à fournir à l'atome pour l'ioniser, c'est-à-dire le faire passer du niveau fondamental ($n = 1$) au seuil d'ionisation ($n = \infty$).

En appliquant la formule donnant la longueur d'onde d'une transition avec ces nombres quantiques, on trouve pour H :

$$EI = -E_1 = |E_1| = 13,6 \text{ eV}$$

On peut également ioniser l'atome déjà excité, dans ce cas :

$$\boxed{EI = -E_n = |E_n|}$$

1.4.3 Généralisation aux ions hydrogénéoïdes

1.4.3.1 Niveaux d'énergie et diagramme énergétique

Rappel des niveaux d'énergie quantifiés des hydrogénéoïdes : $E_n = -R_y \frac{Z^2}{n^2}$
En raison du Z^2 et compte-tenu du signe négatif, les niveaux d'énergie sont décalés vers le bas.

1.4.3.2 Interprétation des spectres d'émission

Ils sont analogues à celui de H (séries de raies) mais décalés vers les longueurs d'onde plus courtes car les énergies de transition ΔE sont plus grandes).

Exemple : pour He^+ , la première raie (la plus énergétique) est située dans l'UV plus lointain.

Expression des longueurs d'onde émises :

$$E_{\text{photon}} = h\nu = E_j - E_i$$
$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = -R_y \frac{Z^2}{n_j^2} + R_y \frac{Z^2}{n_i^2} = R_y \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = \frac{R_y \cdot Z^2}{hc} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)}$$

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)}$$

1.4.3.3 Spectres d'absorption des hydrogénoïdes

La même formule s'applique mais avec E_i niveau de départ (inférieur) et E_j niveau d'arrivée (supérieur).

$$E_{\text{photon}} = h\nu = E_j - E_i$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{R_y \cdot Z^2}{hc} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$

1.A Annexe : démonstration du modèle de Bohr

On cherche à montrer que l'énergie totale de l'atome d'hydrogène est quantifiée. Dans le modèle de Bohr, qui est semi-classique, la notion d'orbite persiste mais la démonstration montre que le rayon des orbites est quantifié. Le système étudié est un atome d'hydrogène isolé : le noyau est immobile et l'électron tourne autour du noyau sur des orbites. Il s'agit d'un mouvement "à force centrale" (la force coulombienne attractive électron-noyau ici)^{10, 11}.

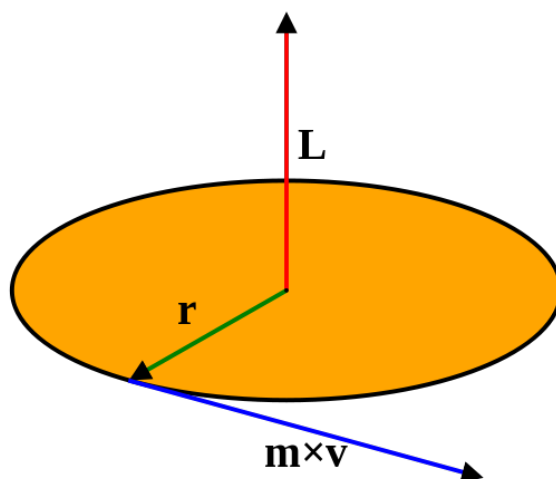


FIGURE 1.39 – Rayon vecteur r , impulsion mv et moment cinétique L pour une particule soumise à un mouvement à force centrale. Crédits : Krishnavedala/Wikimedia Commons/licence CC0 (Domaine Public)

Energie mécanique totale :

$$E_T = E_c + E_p$$

L'énergie cinétique est celle de l'électron de vitesse v :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

10. cf cours de mécanique.

11. en toute rigueur, la force coulombienne attractive électron-noyau étant réciproque, le noyau bouge un peu aussi donc il faut se ramener à un système équivalent avec une "particule réduite" tournant autour du centre de gravité du système. Mais le noyau étant beaucoup plus lourd que l'électron, on néglige ici son mouvement en première approximation.

L'énergie potentielle est l'énergie d'interaction électrostatique (coulombienne) entre le noyau chargé +e (pour un hydrogénoïde ce sera +Ze-) et l'électron chargé -e :

$$E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E_T = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.1)$$

On va réarranger l'énergie totale plus simplement.
Principe fondamental de la dynamique (PFD) :

$$\vec{F} = m\vec{a}$$

où F est la force coulombienne entre le noyau et l'électron :

$$\vec{F} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}\vec{u}_r$$

où $\vec{u}_r$ est le vecteur unitaire centrifuge (cf. repère orthonormé pour l'étude des mouvements à force centrale ($\vec{u}_r, \vec{u}_\theta$)). En norme :

$$F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1.2)$$

PFD en norme :

$$F = ma \quad (1.3)$$

Le mouvement de l'électron autour du noyau étant un mouvement "à force centrale", l'accélération est donc :

$$\vec{a} = -\frac{v^2}{r}\vec{u}_r$$

En norme :

$$a = \frac{v^2}{r} \quad (1.4)$$

De (1.2), (1.3) et (1.4) on obtient :

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

soit

$$mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.5)$$

(1.1) et (1.5) permettent de réécrire l'énergie totale :

$$E_T = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E_T = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.6)$$

Quantification du moment cinétique : l'hypothèse de Bohr

$$\sigma_n = mvr = n\hbar \quad (1.7)$$

or on a montré avec (1.5) que

$$mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

qu'on utilise avec (1.7)

$$\sigma_n^2 = n^2 \hbar^2 = m^2 v^2 r^2 = \frac{me^2 r}{4\pi\epsilon_0}$$

On en déduit la quantification du rayon des orbites de Bohr :

$$\boxed{r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{me^2}} \quad (1.8)$$

La « première orbite de Bohr » a pour rayon $r_1 = a_0 = 0,0529nm$.

Puis en remplaçant (1.8) dans (1.6), on en déduit la quantification de l'énergie totale de l'atome d'hydrogène :

$$E_T = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E_T = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}$$

Au final : les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont quantifiés, ils ne peuvent prendre que les valeurs données par :

$$\boxed{E_T = E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n^2}}$$

L'état de plus basse énergie correspond à $n=1$ et son énergie vaut :

$$E_1 = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -13,606eV$$

Il correspond dans le modèle de Bohr à la « première orbite de Bohr ».

Définition : le Rydberg est une unité d'énergie qui vaut

$$\boxed{R_y = \frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} = 13,606eV}$$

D'où la formule :

$$\boxed{E_n = -R_y \frac{1}{n^2}}$$

Cas des ions hydrogénoïdes :

La démonstration est analogue, en remplaçant la charge du noyau $+e$ par $+Ze$.

$$\boxed{E_n = -\frac{me^4}{2(8\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} = -R_y \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}}$$

Chapitre 2

Éléments de physique quantique. Orbitales atomiques des systèmes hydrogénoïdes

Introduction

Voici en résumé les grandes étapes ayant conduit à l'émergence d'une nouvelle physique, la physique quantique :

- les expériences de la fin du XIXe siècle et début XXe siècle¹ avaient mis en évidence l'insuffisance de la physique classique ;
- début du siècle : 1^{ère} théorie des quantas (Planck : corps noir / Einstein : quantum de rayonnement (=photon) $E = h\nu$ / Bohr : modèle de H et hydrogénoïdes en 1913) ;
- 1924 : dualité onde-corpuscule pour la matière (relation de De Broglie²) exposée dans la thèse de Louis De Broglie, physicien français³ ;
- 1924 : modèle de l'atome de De Broglie : ondes stationnaires (onde pilote associée à l'électron) exposée dans sa thèse ;
- 1926 : mécanique quantique (Schrödinger / Heisenberg / Dirac / Pauli). Ils forment trois descriptions mathématiques différentes des systèmes quantiques (ex. particules, atomes, molécules...).

Equation de Schrödinger⁴ : les solutions sont des fonctions mathématiques = fonctions d'onde, qui décrivent la particule étudiée.

Dans le cas général où le système est évolutif (soumis à un potentiel variable), alors l'équation de Schrödinger dépend du temps ainsi que ses solutions.

Dans le cas d'un système stable (stationnaire) comme un atome (système lié, potentiel constant), l'équation de Schrödinger, stationnaire, fournit des fonctions d'onde elles-mêmes indépendantes du temps -les orbitales atomiques- ainsi que les énergies du système, quantifiées, associées à ces orbitales.

1. cf chapitre 1

2. cf chapitre 1

3. dont Einstein dira : "« C'est une idée géniale comme il y en a une par siècle, il a soulevé un coin du grand voile. » Cité par "Louis, Maurice et le laboratoire. Discours prononcé pour le centenaire de la naissance de Louis de Broglie. Louis Leprince Ringuet

<http://www.academie-francaise.fr/louis-maurice-et-le-laboratoire-discours-prononce-pour-le-centenaire-de-la-naissance-de-louis-de>

4. seule formulation au programme en L1

2.1 L'étrange monde quantique

2.1.1 Particules et paquets d'onde

2.1.1.1 Relation de De Broglie (rappel)

Introduite dans sa thèse de 1924, l'« hypothèse » de Louis De Broglie consiste à supposer l'existence d'une onde associée à toute particule de matière. Autrement dit, la dualité onde-particule alors déjà admise pour la lumière, s'applique aussi pour la matière. L'aspect ondulatoire de la matière fut confirmée par l'expérience de diffraction des électrons de Davisson et Germer en 1927.

Relation de De Broglie entre l'impulsion $p = mv$ d'une particule et la longueur d'onde λ de l'onde associée (nommée onde pilote ou onde de De Broglie) :

$$p = \hbar k = \frac{h}{\lambda}$$

Cette dualité onde-particule appliquée aux particules de matière ouvre la voie à la description quantique en termes de « fonction d'onde ».

2.1.1.2 Particules et paquets d'ondes

Comment décrire une particule libre de se déplacer ?

Si l'on se base sur l'hypothèse des ondes de De Broglie, l'aspect ondulatoire sera décrit par une équation d'onde (qui s'avèrera être un cas particulier de l'équation de Schrödinger en l'absence de force). Celle-ci conduit à des solutions individuelles du type « onde plane monochromatique », qui est une sinusoïde infinie.

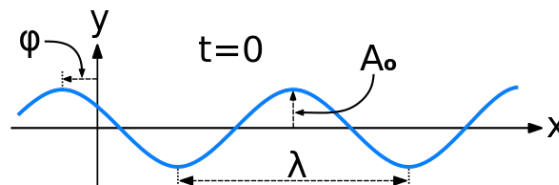


FIGURE 2.1 – Onde plane monochromatique de longueur d'onde spatiale λ

Equation d'onde (équation linéaire) :

à 1 dimension :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}$$

à 3 dimensions :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t}$$

Solutions de l'équation d'onde : les ondes de De Broglie, ondes planes monochromatiques (sinusoïdales).

à 1 dimension :

$$\psi(x, t) = \psi_0 e^{i(kx - \omega t)} = \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x - Et)}$$

à 3 dimensions :

$$\psi(r, t) = \psi_0 e^{i(kr - \omega t)} = \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(pr - Et)}$$

où Δ est l'opérateur mathématique nommé *Laplacien* (somme des dérivées partielles secondes) :

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

Cependant une particule matérielle libre ne peut pas être décrite par une onde plane sinusoïdale, comme l'est une onde électromagnétique progressive -lumière- : en effet une onde plane n'est pas normalisable. En revanche elle peut être décrite comme une *superposition d'ondes planes*. En effet, pour des raisons mathématiques -l'équation d'onde est une équation linéaire - toute *superposition de solutions est aussi solution*, donc convient. Une superposition d'ondes planes se nomme un « paquet » d'ondes.

Définition : paquet d'ondes

Superposition d'ondes planes de fréquences (ou longueurs d'onde) différentes, résultant en un « paquet » étalé sur Δx en position, et Δp en impulsion

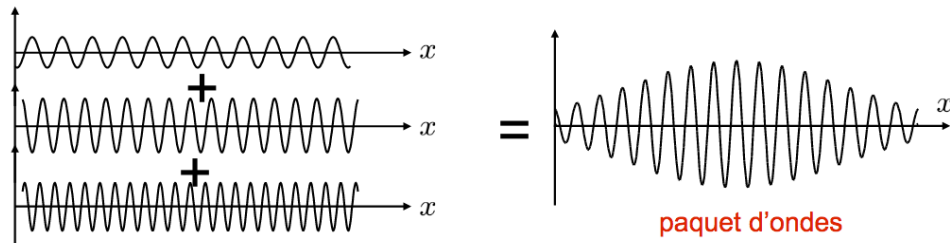


FIGURE 2.2 – Un paquet d'onde est une superposition d'ondes monochromatiques. Source des images : Jean Dalibard (cours de l'ENS et de Polytechnique) <http://www.phys.ens.fr/~dalibard>

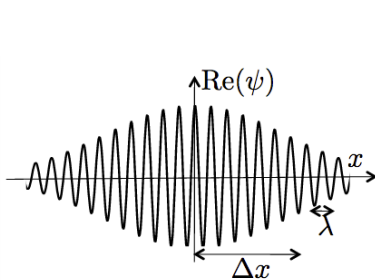


FIGURE 2.3 – Un paquet d'ondes étalé : dispersion en position Δx grande mais quasi monochromatique (v précise). Source de l'image : Jean Dalibard

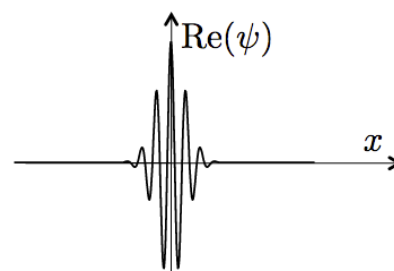


FIGURE 2.4 – Un paquet d'ondes bien localisé : dispersion en position Δx faible mais de vitesse v mal déterminée. Source de l'image : Jean Dalibard

Cas d'un paquet d'ondes à une dimension :

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int g(k) e^{i(kx - w(k)t)} dk$$

Cas d'un paquet d'ondes à trois dimension :

$$\psi(r, t) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int g(k) e^{i(kr - \omega(k)t)} d^3k$$

où k est le vecteur d'onde ($k = p/\hbar = 2\pi/\lambda$) et ω la pulsation de l'onde ($\omega = 2\pi\nu$).

NB : $\psi(r)$ (dans l'espace des positions r) et $g(k)$ (dans l'espace des vecteurs d'onde k ou des impulsions p) sont des fonctions qui sont *transformées de Fourier* l'une de l'autre (cf. mathématiques). Ici, ces fonctions ne sont pas tout à fait quelconques mais doivent avoir certaines propriétés mathématiques.

Une onde sinusoïdale a une dispersion spatiale (en x) infinie, mais une impulsion p (ou un vecteur d'onde $k = p/\hbar$, ou une longueur d'onde λ) bien déterminée, infiniment précise.

Inversement une particule ponctuelle a une position bien déterminée x mais une impulsion indéterminée.

Cette propriété des paquets d'onde, quelle que soient les fonctions ψ et g , s'exprimera par les *inégalités d'Heisenberg* (cf. *infra*).

On peut remarquer que le paquet d'onde dépend du temps.

2.1.1.3 Dépassement de la dualité onde-corpuscule : les quantons

La dualité onde-corpuscule des « objets quantiques » a conduit le physicien Jean -Marc Lévy Leblond et la physicienne Françoise Balibar⁵ à proposer le terme de « quanton » pour les qualifier. Contrairement aux particules classiques, un quanton ne possède pas intrinsèquement de position ou d'impulsion ni aucune valeur d'une grandeur mesurable, mais suivant les interactions et donc les expériences il se manifeste comme particule (position précise) ou (presque) comme une onde (impulsion précise) ou comme un paquet d'onde, et pourra prendre telle ou telle valeur d'une grandeur (comme l'énergie) suivant les circonstances (cf. *infra* « réduction du paquet d'ondes »).

2.1.2 Les inégalités d'Heisenberg ou principe d'indétermination d'Heisenberg

2.1.2.1 Inégalité d'Heisenberg pour la position et l'impulsion

Cette inégalité est facilement démontrable à partir de l'expression mathématique d'un paquet d'ondes.

Elle découle du fait qu'une particule est décrite par une fonction d'onde, que la position et l'impulsion de cette particule sont traitées mathématiquement en physique quantique comme des opérateurs, et que ceux-ci ne commutent pas (*hors programme : L3*).

5. Jean-Marc Lévy-Leblond et Françoise Balibar ; *Quantique : rudiments*, InterEditions/Éditions du CNRS (1984). Réédité par Masson (1997) (ISBN 2-225-85521-8), aujourd'hui racheté par Dunod : (ISBN 2-225-85521-8).

Inégalité d'Heisenberg pour la position et l'impulsion : quelle que soit la forme de la fonction d'onde décrivant la particule

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

ou ΔG est la dispersion (écart-type) sur la mesure de la grandeur G pour une population de particules :

$$\Delta G = \sqrt{\langle G^2 \rangle - \langle G \rangle^2}$$

ΔG est une notion statistique.

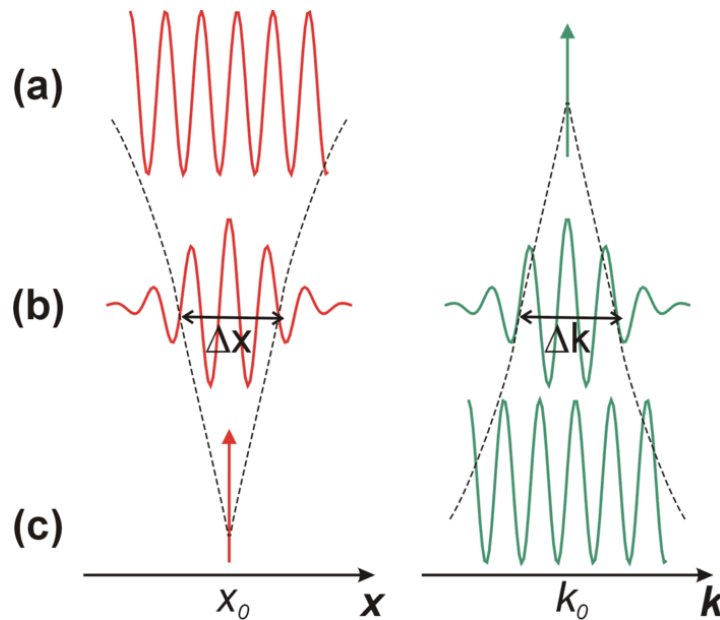


FIGURE 2.5 – Vues spatiale (position) et fréquentielle (impulsion) de (a) une onde plane, (b) un paquet d'onde et (c) un corpuscule. Source : Wikimedia Commons/Gmt/CC BY. http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Onde_Corpuscule.png

Interprétation : la position et l'impulsion d'une particule ne sont pas intrinsèquement déterminées simultanément avec une précision infinie, mais avec une précision limitée par cette relation. Plus la position est déterminée, moins l'impulsion l'est et réciproquement. IMPORTANT : il ne s'agit pas d'incertitudes de mesure, mais d'inégalités intrinsèques exprimant le fait que les objets quantiques ne possèdent pas une position et une impulsion infiniment précises simultanément : *ces grandeurs sont intrinsèquement indéterminées* . Ce sont les interactions macroscopiques subies par les particules, qui leur confèrent soit une position précise (au détriment de l'impulsion), soit une impulsion précise (au détriment de la position).⁶.

6. l'interaction avec un appareil de mesure étant un exemple d'interaction macroscopique)

2.1.2.2 Inégalité d'Heisenberg pour l'énergie et le temps

Inégalité d'Heisenberg pour l'énergie et le temps :

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

Interprétation :

La dispersion en énergie d'un phénomène (onde tronquée, niveau d'énergie) est d'autant plus grande que le temps caractéristique du phénomène est court (durée du pulse, durée de vie d'un niveau). On peut aussi l'énoncer sous la forme suivante : la mesure de l'énergie est limitée en précision par le temps caractéristique d'évolution du système étudié : plus il évolue vite, moins son énergie peut être déterminée précisément.

Remarque :

L'inégalité pour l'énergie et le temps a un statut différent de la précédente : en effet le temps n'est pas un opérateur en physique quantique.

Exemple : durée d'une onde tronquée et dispersion en fréquence.

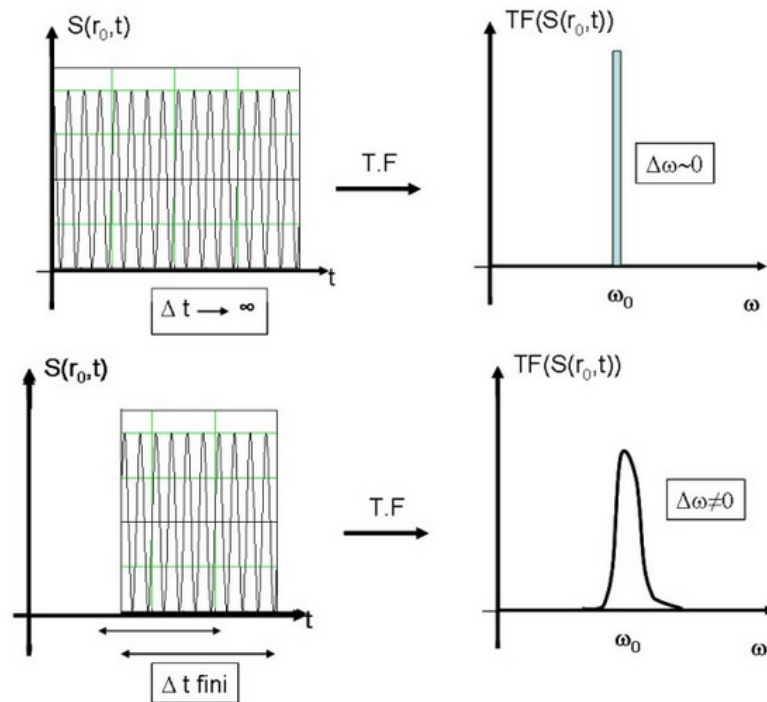


FIGURE 2.6 – La durée Δt de l'onde tronquée est d'autant plus courte que sa dispersion en fréquence est grande (ou en énergie ou impulsion via $E = h\nu = \hbar\omega$. Source des images : Abdelhadi Kassiba, Université du Maine http://res-nlp.univ-lemans.fr/NLP_C_M04_G02/co/cours_05.html

Exemple : durée de vie d'un niveau d'énergie atomique et largeur intrinsèque du niveau.

Les niveaux d'énergie des états excités d'un atome ont des durées de vie τ limitées (non

infinies) ce qui est associé à une « largeur » ΔE du niveau énergie, reliée à la durée de vie de ce niveau par la relation d'Heisenberg.

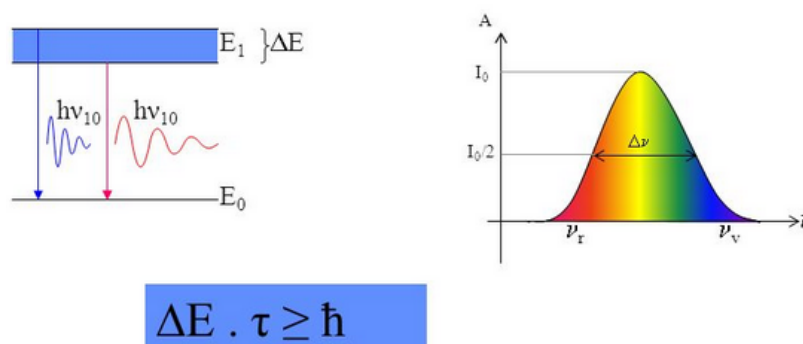


FIGURE 2.7 – La durée de vie τ d'un niveau d'énergie est d'autant plus court que sa dispersion en énergie ΔE est grande. Seul le niveau fondamental a une durée de vie infinie (et une dispersion en énergie nulle). Conséquence : les raies des spectres discrets ont une largeur intrinsèque d'origine quantique.

2.2 La fonction d'onde

2.2.1 Introduction historique et définition

Louis de Broglie propose dans sa thèse de 1924 une description de l'aspect ondulatoire de la matière (onde pilote) en utilisant le formalisme mathématique des ondes (analogues à la lumière). En particulier, dans son modèle de l'atome, l'électron est associé à une « onde pilote » constituant une onde stationnaire autour du noyau. Cependant les ondes de De Broglie sont des ondes réelles dans l'espace réel à 3 dimensions.

La fonction d'onde est introduite explicitement en 1926 dans la mécanique ondulatoire d'Erwin Schrödinger, comme solution de son équation.

- Les objets quantiques ne sont ni des particules, ni des ondes : on peut les nommer particlondes (Dirac) ou quantons (Balibar/Levy-Leblond),
- abandon de la notion de trajectoire (propre aux particules) et donc d'orbite dans les atomes,
- abandon des ondes de De Broglie,
- notion d'état dépendant du temps, décrivant l'objet quantique : la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$.

Fonction d'onde :

fonction mathématique $\Psi(\vec{r}, t)$ décrivant la ou les particules du système, contenant l'information sur l'état du système. « Ondes » est à comprendre ici comme *ondes de probabilité*.

Par application sur la fonction d'onde d'opérateurs associés aux diverses grandeurs physiques, on peut prévoir les valeurs possibles de la mesure de ces grandeurs.

Principe de superposition :

Toute combinaison linéaire de fonctions d'onde est également une fonction d'onde possible.

2.2.2 Forme de la fonction d'onde

Si une seule particule : $\Psi(\vec{r}, t)$ où $\vec{r}$ est le rayon vecteur de la particule.

Si N particules : $\Psi(\vec{r}, t)$ mais ici on note $\vec{r}$ l'ensemble des vecteurs $\vec{r}_i$.

La fonction d'onde est une fonction à valeurs dans $\mathbb{R}$ ou $\mathbb{C}$.

Unité de la fonction d'onde : il s'agit d'une probabilité (sans dimension) par unité de volume dans un espace à trois dimensions. Elle dépend de la dimension de l'espace où se trouve le système étudié.

Pour une particule se déplaçant dans une seule dimension x , $m^{-\frac{1}{2}}$

Pour une particule se déplaçant dans les trois dimensions (x, y, z) , $m^{-\frac{3}{2}}$.

2.2.3 Interprétation de la fonction d'onde

L'interprétation admise par la communauté des physiciens aujourd'hui est l'interprétation donnée par Max Born.

Ψ est une *amplitude de probabilité*.

Ψ n'est pas une grandeur observable (*i.e.* non mesurable expérimentalement).

$|\Psi|^2$ est une *densité de probabilité*, *i.e.* une probabilité par unité de volume.

Son module au carré $|\Psi|^2$ est une *observable*.

S'il s'agit d'un système à une particule : probabilité élémentaire dP de trouver la particule dans dV centré sur r .

$$|\Psi(\vec{r})|^2 = \frac{dP(\vec{r})}{dV}$$

S'il s'agit d'un système à N particules : probabilité élémentaire dP de trouver les N particules du système chacune dans dV_i centré sur r_i .

$$|\Psi(\vec{r})|^2 = |\Psi(\vec{r}_1) \dots (\vec{r}_i) \dots (\vec{r}_N)|^2 = \frac{dP(\vec{r})}{dV}$$

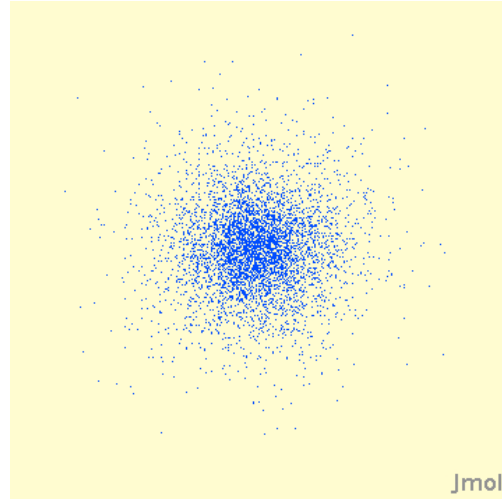


FIGURE 2.8 – Densité de probabilité $|\Psi(\vec{r})|^2$ d'un électron d'énergie $E_1 = -13,6\text{eV}$ dans un atome d'hydrogène (état fondamental)

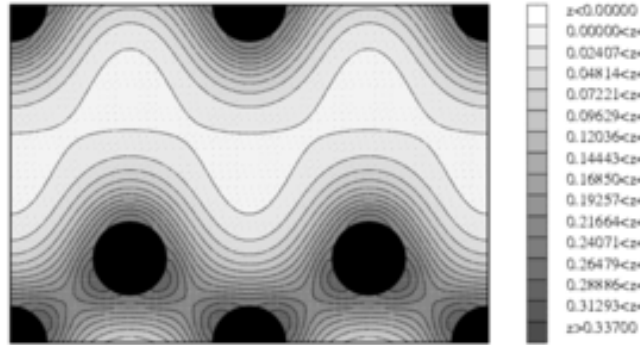


FIGURE 2.9 – Carte de densité électronique (= densité de probabilité de présence des électrons) dans le plan [1-10] du diamant. Cette densité électronique est mesurable : établie par diffraction des Rayons X sur un cristal de diamant. Elle figure des « courbes de niveau » : $|\Psi(\vec{r})|^2 = \text{constante}$. Source : Wikipedia. http://fr.wikipedia.org/wiki/Densit%C3%A9_%C3%A9lectronique

2.2.4 Normalisation de la fonction d'onde

Ψ est une *fonction de carré sommable* : son intégrale de son module au carré, prise sur tout l'espace, converge.

En effet, la probabilité de trouver la (ou les) particules quelque part dans l'espace vaut 1 :

$$P = 1 = \int \int \int_{\text{espace}} |\Psi(\vec{r})|^2 dV$$

Les fonctions de carré sommable tendent vers zéro quand les r_i tendent vers l'infini.

2.3 La mesure en mécanique quantique

2.3.1 Intermède mathématique d'algèbre linéaire : opérateurs et équation aux valeurs propres

Un opérateur agit sur un espace de fonctions $\mathcal{L}$:

$$\begin{aligned}\hat{O} : \mathcal{L} &\rightarrow \mathcal{L} \\ f &\rightarrow \hat{O}f = g\end{aligned}$$

Equation aux valeurs propres d'un opérateur :

$$\hat{O}f = \lambda f$$

où :

- λ est un scalaire, valeur propre de l'opérateur (Suivant les opérateurs il existe plusieurs valeurs propres voire une infinité),
- f fonction propre de l'opérateur, associée à la valeur propre λ ,
- spectre de l'opérateur : ensemble des valeurs propres (spectre de l'opérateur : discret ou continu).

2.3.2 Les observables et leurs opérateurs : passage classique à quantique

Définition :

Observable = grandeur mesurable.

A une observable est associé un opérateur.

Autrement dit : une grandeur est mesurable (observable) si on peut concevoir un appareil de mesure dont un résultat de mesure sera une valeur de cette grandeur.

Remarque : l'opérateur associé à l'observable peut dépendre des coordonnées r_i des particules du système.

Grandeur observable	Mécanique classique : fonction	Mécanique quantique : opérateur
Position	x, y, z	$\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$
Impulsion	$p = mv = m \frac{dr}{dt}$	$\hat{p}$
	$p_x = mv_x = m \frac{dx}{dt}$	$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
	$p_y = mv_y = m \frac{dy}{dt}$	$\hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$
	$p_z = mv_z = m \frac{dz}{dt}$	$\hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$
Energie cinétique	$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$	$\hat{E} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$
		où Δ est le Laplacien
		$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$
Energie potentielle	E_p ou V	$\hat{V}$
Energie totale	$E_c + E_p$	Hamiltonien $\hat{H} = \hat{E} + \hat{V}$ $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \hat{V}$

TABLE 2.1 –

Energie potentielle :

Par exemple : potentiel électrostatique. $V(\hat{r}) = V(r)$: s'il ne dépend que des opérateurs position, l'opérateur est la fonction elle-même.

Remarque importante : les opérateurs Laplacien Δ et potentiel $\hat{V}$ sont linéaires, l'Hamiltonien $\hat{H}$ l'est aussi.

2.3.3 La mesure en physique quantique

2.3.3.1 La réduction du paquet d'ondes

C'était un postulat en 1926, mais est démontré aujourd'hui par la théorie de la décohérence.

La mesure d'une grandeur observable donne comme résultat une des valeurs propres de l'opérateur associé. C'est la « réduction du paquet d'ondes ».

Avant la mesure, le système est dans une superposition d'états propres.

Après la mesure il est « tombé » dans un *état propre* : « réduction du paquet d'ondes ».

Une observable -et donc le résultat d'une mesure- peut prendre une infinité de valeurs, les valeurs propres. Il est possible de calculer par la mécanique quantique la *probabilité* de trouver chaque valeur propre.

Mais il est impossible de prédire de façon déterministe le résultat d'une mesure particulière.

En répétant un grand nombre de fois l'expérience, on trouvera chaque valeur avec une probabilité prédite par la théorie.

Suivant les opérateurs, les valeurs propres peuvent être continues (exemple : position x) ou discrètes (exemple : E_n dans l'atome d'hydrogène).

Tant que la grandeur n'est pas mesurée, ou plus généralement tant que le système n'interagit pas avec un système macroscopique « classique », le système possédant cette grandeur est dans une superposition d'états quantiques. Il ne « choisit » pas une valeur au préalable. C'est l'interaction avec l'appareil ou le système macroscopique qui la « choisit » -ou plutôt, la provoque. Un état (une valeur d'une observable) ne préexiste pas à la mesure, c'est la mesure qui plonge le système dans un état particulier associé à une valeur particulière de l'observable.

Dans l'interprétation de l'Ecole de Copenhague (Niels Bohr), il n'est pas possible de trouver une théorie déterministe permettant de prévoir le résultat d'une mesure particulière. La physique quantique est dans cette interprétation intrinsèquement probabiliste.

2.3.3.2 Le paradoxe du chat de Schrödinger

Ce paradoxe a été énoncé par Schrödinger en 1935 comme critique de l'école de Copenhague. Un système quantique, tant qu'il n'interagit pas, est dans une superposition d'états propres.

Erwin Schrödinger a imaginé une expérience de pensée dans laquelle un chat est enfermé dans une boîte contenant un corps radioactif et un détecteur de radioactivité (compteur Geiger), relié à dispositif actionné lorsqu'une désintégration (aléatoire) est détectée, et provoquant alors la brisure d'une fiole de poison gazeux. L'état d'un atome radioactif est *intact* ou *désintégré*. Chaque atome a une certaine probabilité de désintégration par seconde.

Le paradoxe consiste à dire que si l'on accepte l'interprétation de Copenhague de la mesure (réduction du paquet d'ondes lors d'une mesure), alors tant qu'on n'ouvre pas la boîte (= effectue la mesure), on ne sait pas si le chat est vivant ou mort. Pire : le chat est dans les deux états superposés, à la fois vivant et mort !

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (|mort\rangle + |viv\rangle)$$

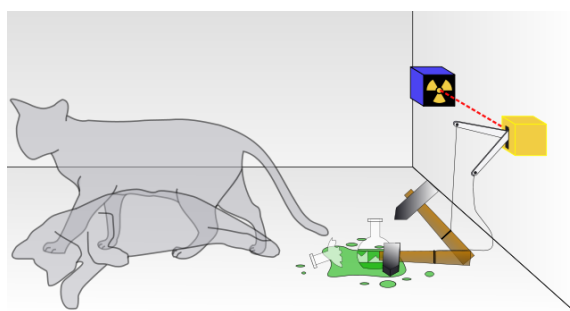


FIGURE 2.10 – Expérience de pensée du « chat de Schrödinger ». Source : Wikimedia Commons/Dhatfield/GFDL/CC BY-SA /tiyhttp://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schrodingers_cat.svg?uselang=fr

2.3.3.3 Levée du paradoxe : théorie de la décohérence

Théorie introduite en 1970 par Hans Dieter Zeh, vérifiée à partir de 1996. Le chat, système macroscopique qui est soumis à des interactions nombreuses avec l'environnement, ne peut pas être dans une superposition d'états. Les interactions placent le chat dans un état observable macroscopique, autrement dit, excluent une superposition d'état. Ces interactions, en raison de déphasages, font que la probabilité d'observer un état superposé au niveau macroscopique tend vers zéro.

2.4 Equation de Schrödinger (1926)

2.4.1 Opérateur Hamiltonien

Rappel : l'Hamiltonien $\hat{H}$ est un opérateur associé à l'observable « énergie » du système.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \hat{V}$$

$\hat{H}$ opérateur linéaire.

Pour un système donné, $\hat{H}$ connu formellement.

L'Hamiltonien dépend :

- du potentiel $\hat{V}$ du système (ex. particule libre, $V=0$; ex. atome de H : $V(r)$ énergie potentielle d'interaction électrostatique entre le noyau et l'électron)
- des dimensions du problème : à une, deux, trois dimensions (x ou x,y ou x,y,z de chaque particule)
- des coordonnées de toutes les particules du système (car le Laplacien Δ et V en dépendent)

Pour chaque problème, il faut donc écrire un hamiltonien différent.

2.4.2 Equation de Schrödinger

Cette équation fut introduite par Erwin Schrödinger en 1926⁷. En 1926, cette équation était un postulat. Erwin Schrödinger (1887-1981) est un physicien autrichien, dont les travaux lui valurent le Prix nobel de physique en 1933.

2.4.2.1 Equation dépendante du temps

(potentiel variable et solutions évoluant avec le temps) (*hors programme*) :

$$\hat{H}(t) |\Psi(\vec{r}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\vec{r}, t)\rangle$$

$$\hat{H}(t) |\Psi(\vec{r}, t)\rangle = \frac{\hat{p}^2}{2m} |\Psi(\vec{r}, t)\rangle + V(\vec{r}, t) |\Psi(\vec{r}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\vec{r}, t)\rangle$$

$$\hat{H}(t) |\Psi(\vec{r}, t)\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta |\Psi(\vec{r}, t)\rangle + \hat{V} |\Psi(\vec{r}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\vec{r}, t)\rangle$$

7. E. Schrödinger. *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*. Phys. Rev. 28, 1049 - 1070 (1926) [Issue 6 –December 1926]

NB : la notation $|\Psi(t)\rangle$ et de son complexe conjugué noté $\langle\Psi(t)|$ appelée notation de Dirac ou notation « bra » « ket », est utilisée pour désigner un état quantique, en l'occurrence la fonction d'onde décrivant cet état (*notation hors programme*). On omettra les bra et ket par la suite dans le cadre du programme.

Propriétés :

- équation différentielle (aux dérivées partielles).
- équation linéaire.
- toute combinaison linéaire de solutions est solution.

2.4.2.2 Equation indépendante du temps : une équation aux valeurs propres

On se limitera à la recherche des états dits *stationnaires* du système *i.e.* indépendants du temps. Pour cela on utilise l'équation de Schrödinger indépendante du temps : l'énergie potentielle V est constante et donc *l'Hamiltonien est constant*. Il s'agit d'états d'énergie *constante*.

Exemple : atome d'hydrogène isolé, non soumis à un champ variable.

Equation de Schrödinger indépendante du temps

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

$$\hat{H}\Psi = \frac{\hat{p}^2}{2m}\Psi + V\Psi = E\Psi$$

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + V\Psi = E\Psi$$

avec $\Psi = \Psi(\vec{r})$ où $\vec{r}$ désigne le vecteur position de la particule ou l'ensemble des $\vec{r}_i$.

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi(\vec{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi(\vec{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi(\vec{r})}{\partial z^2}\right) + V\Psi = E\Psi$$

Propriété supplémentaire de l'équation indépendante du temps :

C'est une *équation aux valeurs propres* (de l'opérateur Hamiltonien $\hat{H}$).

2.4.3 Ses solutions : fonctions d'onde et énergies

Solutions de l'équation de Schrödinger : les fonctions propres $\Psi(\vec{r})$ de l'hamiltonien, associées aux valeurs propres E .

Il existe une infinité de solutions Ψ et d'énergies E .

Une fonction d'onde permet de calculer la grandeur moyenne des opérateurs associée à cette fonction, grandeur qui est une des valeurs propres.

En particulier, dans le cas de l'opérateur H :

$$\int \int \int_{\text{espace}} \Psi^* \hat{H} \Psi dV = E$$

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E$$

E énergie totale du système, valeur propre de l'opérateur hamiltonien.

Etat quantique : caractérisé par la donnée de la fonction d'onde, qui peut être soit une fonction propre (si le système est dans un état propre) soit une combinaison linéaire de fonctions propres (toute fonction peut se décomposer sur une base de fonctions propres).

Propriété des solutions : toute combinaison linéaire de solutions, associée à une même énergie, est aussi solution.
(conséquence du fait que l'équation est linéaire).

2.4.4 Exemples de problèmes

2.4.4.1 Problèmes à une dimension

i.e. l'énergie potentielle du système dépend d'une seule coordonnée d'espace $V(x)$ donc l'hamiltonien aussi : $\hat{H}(x)$.

Exemples :

- particule (électron) libre de se déplacer sans force (potentiel nul $V=0$), en ligne droite suivant x ,
- particule dans une boîte unidimensionnelle : puit de potentiel infini ($V = \infty$ en $x=0$ et $x=L$ longueur de la "boîte"),
- particule dans un puit de potentiel parabolique.

Les solutions sont des fonctions $\Psi(x)$. Elles dépendent de la forme mathématique du potentiel.

L'équation de Schrödinger s'écrit pour un potentiel $V(x)$ quelconque :

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi$$

Cas particuliers :

-pour un potentiel nul (particule libre)

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} = E\Psi$$

Les fonctions propres sont des exponentielles complexes : *ondes planes sinusoïdales*, la particule étant décrite par une superposition d'ondes des diverses longueurs d'onde (paquet d'ondes).

N.B. : la version dépendante du temps de l'équation donne comme solutions des ondes planes sinusoïdales *progressives*.



FIGURE 2.11 – Particule libre

-pour un puit de potentiel infini (particule dans une boîte)
Les fonctions propres sont :

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

L'énergie est :

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

où n nombre entier positif strictement.

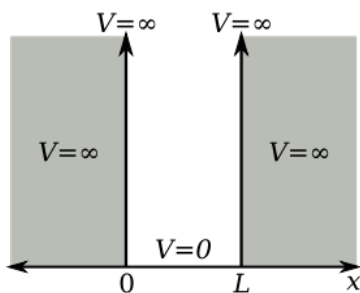


FIGURE 2.12 – Particule dans une boîte unidimensionnelle (puits de potentiel infini). Source : Wikimedia Commons/Bdesham/Domaine Public http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/27/Infinite_potential_well.svg

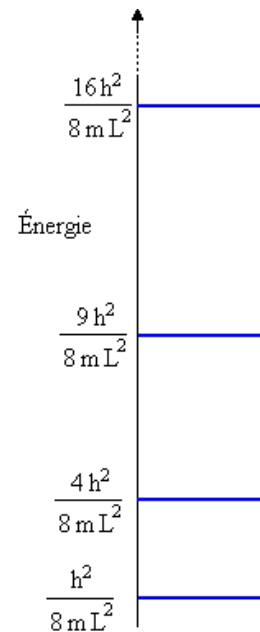


FIGURE 2.13 – Particule dans une boîte unidimensionnelle (puits de potentiel infini).

2.4.4.2 Problèmes à trois dimensions

L'énergie potentielle V du système dépend des trois coordonnées d'espace :
-coordonnées cartésiennes (x, y, z) : $V(x, y, z)$ donc $\hat{H}(x, y, z)$ et $\Psi(x, y, z)$
-coordonnées sphériques : $V(r, \theta, \phi)$ donc $H(r, \theta, \phi)$ et $\Psi(r, \theta, \phi)$
dont cas particulier d'un potentiel central : $V(r)$ (*cf. infra* atome d'hydrogène).

$$\boxed{\Psi(x, y, z) \text{ ou } \Psi(r, \theta, \phi)}$$

Exemple : puit de potentiel infini tridimensionnel (particule dans une boîte à 3 dimensions L_x, L_y, L_z) :

$$\psi_{n_x, n_y, n_z} = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right)$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left[\left(\frac{n_x}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z}\right)^2 \right]$$

2.4.4.3 Cas d'un système à plusieurs particules

Exemple : atomes polyélectroniques (plusieurs électrons, de vecteurs position $\vec{r}_i$)
 Le potentiel V peut dépendre des coordonnées de toutes les particules (ex. V électrostatique), le Laplacien en dépend, donc $\hat{H}$ en dépend et donc les fonctions propres de $\hat{H}$ dépendent de toutes les particules également.
 Solutions = fonctions des coordonnées de toutes les particules :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi(\vec{r}_i)$$

2.5 L'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes

2.5.1 Description du problème

Il s'agit d'un *problème à deux corps* : noyau (masse M) et un seul électron (masse m).
 H : noyau = proton chargé $+e$
 Ions hydrogénoïdes : noyau chargé $+Ze$
 Référentiel centré sur le centre de gravité du système noyau-électron : le problème est équivalent à celui d'une particule dite "réduite" tournant autour du centre de gravité, de masse réduite $\mu = \frac{mM}{m+M}$. Dans la résolution exacte de l'équation de Schrödinger, on traite donc le système comme une particule réduite tournant autour du centre de gravité.

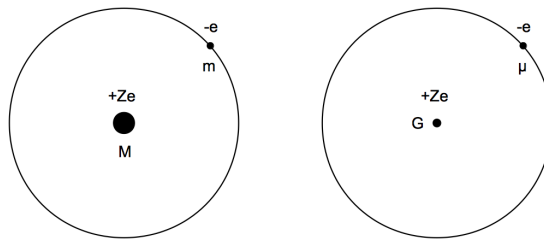


FIGURE 2.14 – L'atome d'hydrogène (à gauche) et le système équivalent, particule réduite de masse μ -centre de gravité (à droite).

Remarque : $M(\text{noyau}) \gg m(\text{électron})$ donc le centre de gravité se confond quasiment avec le noyau et μ avec m . On pourrait en première approximation considérer le noyau immobile (donc $E_c(\text{noyau}) = 0$) et l'électron, de masse m , en mouvement. Mais pour la

résolution exacte, on utilisera la masse de la particule réduite μ .

Energie totale : $E_c(\text{électron}) + V(\text{interaction électrostatique électron-noyau})$

Energie cinétique de l'atome d'hydrogène :

$$E_c = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \text{ où } \Delta \text{ est le Laplacien}$$

Energie potentielle V de l'atome d'Hydrogène :

$$\hat{V} = V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Energie potentielle V d'un ion hydrogénoïde :

$$\hat{V} = V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Potentiel central (dépend de la distance r au noyau) donc il est plus commode de travailler avec les coordonnées sphériques (r, θ, ϕ)

2.5.2 Hamiltonien de l'atome d'hydrogène ou des ions hydrogénoïdes

Atome d'hydrogène :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Ions hydrogénoïdes :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

μ étant la masse de la particule réduite.

2.5.3 Equation de Schrödinger

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

Atome d'hydrogène :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi = E\psi$$

Ions hydrogénoïdes :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi = E\psi$$

où $\psi = \psi(\vec{r})$ et $\vec{r}(r, \theta, \phi)$

La résolution n'est pas au programme : dans la suite, on admettra les solutions.

2.5.4 Les nombres quantiques orbitaux : n, l, m_l

Dans la résolution de l'équation de Schrödinger, on est amené à introduire des contraintes supplémentaires.

On recherche les états liés du système (*i.e.* d'énergie négative) et des solutions physiquement acceptables (qui s'annulent à l'infini)(normables), ce qui fait apparaître le n nombre quantique principal n . $n \in \mathbb{N}^*$.

Par ailleurs, on recherche des solutions qui soient non seulement fonctions propres de $\hat{H}$ mais aussi de l'opérateur moment cinétique $\hat{L}^2$ et sa composante $\hat{L}_z$ (c'est possible car $\hat{H}$ commute avec ces deux opérateurs $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$: en effet $V(r)$ et donc $\hat{H}$ est invariant par toute rotation autour de O).

Cela amène à introduire le nombre quantique secondaire l et le nombre quantique magnétique m_l (aussé noté m).

l et m sont des nombres quantiques qui apparaissent dans les fonctions propres de ces deux opérateurs, nommées *harmoniques sphériques* $Y_l^m(\theta, \phi)$ (cf. *infra*).

$$\hat{L}^2 Y_l^m = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m$$

$$\hat{L}_z Y_l^m = m_l \hbar Y_l^m$$

Nombres quantiques orbitaux :

nombre quantique principal n : $n \in \mathbb{N}^*$.

nombre quantique secondaire l : $0 \leq l \leq n-1$. l prend n valeurs.

nombre quantique magnétique m_l : $-l \leq m_l \leq l$. m_l prend $(2l+1)$ valeurs.

2.5.5 Fonctions propres : les orbitales atomiques (OAs)

Définition : Orbitales atomiques (OA)

Une fonction propre de l'Hamiltonien $\hat{H}$, solution de l'équation de Schrödinger, est appelée *orbitale atomique* par référence aux « orbites » des anciennes modélisations de l'atome.

Elles constituent la *partie « spatiale » ou orbitale* de la fonction d'onde totale, « spatiale » car dépendant des 3 coordonnées d'espace.

En effet, la fonction d'onde *totale* décrivant un système quantique comporte une autre fonction, la fonction de spin (cf. *infra*).

Remarque importante : sens physique des orbitales atomiques.

Le module au carré de la fonction d'onde (nommée dans ce contexte orbitale atomique) $|\psi|^2$, est la densité de probabilité de présence de l'électron, qui est une observable.

La connaissance des fonctions d'onde dans l'atome d'hydrogène, les orbitales atomiques, permet donc de connaître comment se répartit la *probabilité de présence de l'électron* décrit par l'une de ces fonctions - par exemple, en fonction de la distance électron-noyau ou de la direction dans l'espace.

Forme mathématique générale des OAs

La résolution permet de *séparer les variables* : cela signifie que les solutions s'écrivent comme produit d'une fonction R dépendant de r et d'une fonction Y dépendant de θ et ϕ .

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

Partie radiale $R_{nl}(r)$:

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_\mu}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]}} e^{-Zr/na_\mu} \left(\frac{2Zr}{na_\mu}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_\mu}\right)$$

où :

$$L_{n-l-1}^{2l+1}$$

sont des polynômes nommés polynômes de Laguerre.

$$a_\mu = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} = \frac{m_e}{\mu} a_0$$

Exemples de partie radiales : cf Annexe 2.B

Partie angulaire $Y_l^m(\theta, \varphi)$:

Ce sont des fonctions nommées *Harmoniques Sphériques*.

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2 \cdot (l-m)!}{(l+m)!}} \cdot P_l^m(\cos \theta) \cdot e^{im\varphi}$$

où : $P_l^m(\cos \theta)$ sont des polynômes nommés polynômes de Legendre.

Exemples d'harmoniques sphériques : cf Annexe 2.B

Dépendance des parties radiale et angulaire vis à vis des nombres quantiques :

$R_{nl}(r)$: partie radiale = (polynôme de degré n-1 en r) * $\exp(-\frac{Zr}{na_0})$.

$Y_l^m(\theta, \varphi)$: partie angulaire = (polynôme de degré l en $\sin \theta$ ou $\cos \theta$) * $\exp(im\varphi)$

Remarque : R dépend de l par le polynôme en r qui diffère suivant l

Propriétés :

- les fonctions propres sont normalisées. Elles tendent vers zéro quand r tend vers l'infini.
R et Y sont chacune normalisées.
- les fonctions propres sont orthogonales entre elles.
- l'ensemble des fonctions propres forme une base de fonctions orthonormales ^a.

^a. cf. cours d'algèbre linéaire

Exemples d'orbitales Atomiques : cf Annexe 2.B

Notation des OAs :

$$n(l)_m$$

où (l) est à remplacer par une lettre symbolisant le nombre quantique secondaire l (cf *infra* tableau des sous-couches).

Définitions :

Couche : ensemble d'orbitales atomiques ayant même valeur de n, donc même énergie.

Sous-couche : ensemble d'orbitales atomiques ayant même valeur de l.

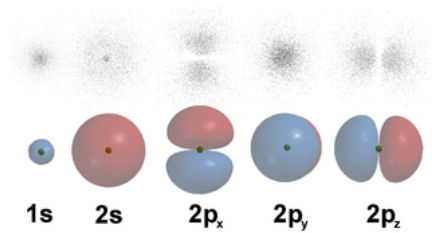


FIGURE 2.15 – Les premières orbitales atomiques

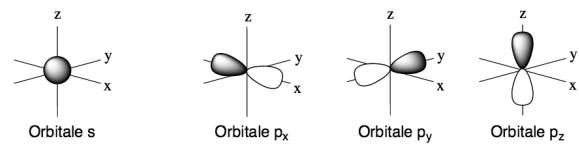


FIGURE 2.16 – Représentation conventionnelle des OAs de type s et des OAs de type p

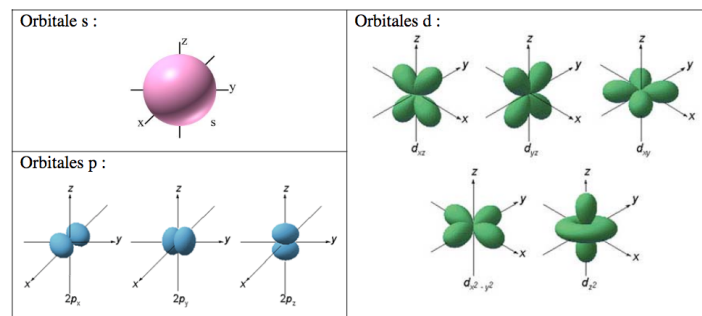


FIGURE 2.17 – Représentation conventionnelle des OAs de type s, des OAs de type p et des OAs de type d

nombre quantique principal n	1	2	3	4
couche	K	L	M	N

TABLE 2.2 – Nomenclature des couches électroniques (niveaux d'énergie)

nombre quantique secondaire l	0	1	2	3
sous-couche	s	p	d	f

TABLE 2.3 – Nomenclature des sous-couches

Propriété :

Nombre d'OAs par sous-couche : $2l + 1$ (nombre de valeurs de m_l)

Nombre d'OAs par couche : $\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$

2.5.5.1 Orbitales atomiques à valeurs réelles

Problème : beaucoup d'OA sont à valeurs complexes en raison de $\exp(im\varphi)$.
exemple : $2p_1$ et $2p_{-1}$.

Comme l'équation de Schrödinger est linéaire, toute superposition de solutions est aussi solution : on pourra donc utiliser à la place préfère utiliser une superposition bien choisie qui soit à valeurs réelles (en particulier pour tracer les graphes de ces OA). Par exemple, en combinant les OA à valeurs complexes $2p_1$ et $2p_{-1}$ de façon à éliminer la partie imaginaire, on obtient des OA à valeurs réelles, qui seront notées $2p_x$ et $2p_y$.

n	l	m _l	m _s	Nombre d'électrons	
				Sous-couche orbitale	Maximum par couche
1 (couche K)	0 (orbitale 1s)	0	+½ ou - ½	2	2
2 (couche L)	0 (orbitale 2s)	0	+½ ou - ½	2	8
	1 (orbitales 2p)	-1	+½ ou - ½	6	
		0			
3 (couche M)	0 (orbitale 3s)	0	+½ ou - ½	2	18
	1 (orbitales 3p)	-1	+½ ou - ½	6	
		0			
		1			
	2 (orbitales 3d)	-2	+½ ou - ½	10	
		-1			
0					
1					
	2				

FIGURE 2.18 – Nombres quantiques, nombre d'OAs et d'électrons par couche

Cas de $2p_1$ et $2p_{-1}$
(à valeurs dans C) :
on les combine pour former des
OA à valeurs dans R : $2p_x$ et $2p_y$

$2p_0$ est, elle, à valeurs dans R :

$$2p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_1 + 2p_{-1})$$

$$2p_y = \frac{1}{i\sqrt{2}}(2p_1 - 2p_{-1})$$

$$2p_z = 2p_0$$

FIGURE 2.19 – Exemple d'OA à valeurs réelles

2.5.6 Valeurs propres : les énergies

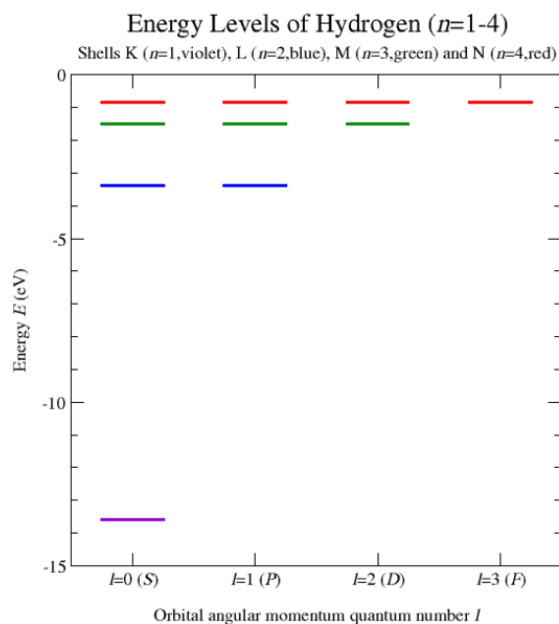
$$E_n = - \left(\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right) \frac{1}{n^2} = - \left(\frac{Z^2 \hbar^2}{2\mu a_\mu^2} \right) \frac{1}{n^2}$$

$$E_n = -R_y \frac{Z^2}{n^2}$$

La physique quantique retrouve les énergies du modèle de Bohr.

Dégénérescence (orbitale) d'un niveau d'énergie E_n : nombre d'OAs associées à une même énergie.

$$g_{n(\text{orbitale})} = n^2$$

FIGURE 2.20 – Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène : $E_n = -R_y \frac{1}{n^2}$

2.5.7 Etude et représentations des orbitales atomiques

2.5.7.1 Définitions et aperçu des différentes représentations

Différentes façons de représenter les OA

- OA = fonction d'onde = amplitude de probabilité $\psi(r, \theta, \varphi)$
- densité de probabilité volumique $|\psi(r, \theta, \varphi)|^2$
- densité de probabilité radiale $F(r) = r^2 R^2(r)$
- diagramme polaire
- surfaces d'iso-amplitude $|\psi(r, \theta, \varphi)| = C$ ($C = \text{constante}$)
- surfaces d'isodensité $|\psi(r, \theta, \varphi)|^2 = C$ ($C = \text{constante}$)

Amplitude de probabilité

Définition : l'*amplitude de probabilité* est la fonction orbitale atomique elle-même.

$$\psi(\vec{r}) = \psi(r, \theta, \varphi)$$

On ne peut pas tracer dans $\mathbb{R}^3$ une fonction de 3 variables, donc on trace soit la partie radiale seule, soit la partie angulaire seule ou le diagramme polaire visualisant la partie angulaire, qui est plus clair (cf. infra).

Certaines OAs sont à valeur dans $\mathbb{C}$: dans ce cas, on effectue une combinaison linéaire pour obtenir des fonctions à valeurs dans $\mathbb{R}$ afin de pouvoir les représenter plus facilement (cf. *infra* étude des orbitales p).

Dans le cas des OA de tpe ns,
l'OA ne dépend que de r :
car $Y_1^m = Y_0^0 = \text{constante}$

donc l'OA Ψ est
proportionnelle à
sa partie radiale $R_{nl}(r)$

donc la densité de
probabilité $|\Psi|^2$ est
proportionnelle à $|R_{nl}(r)|^2$

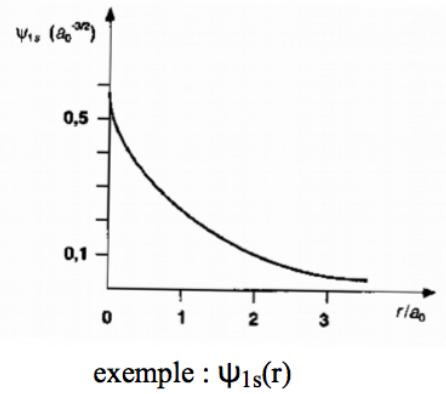
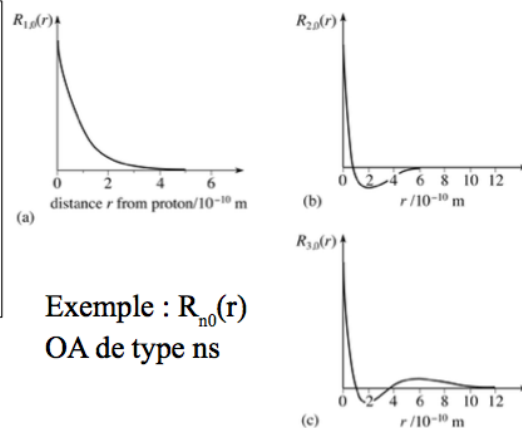


FIGURE 2.21 – Tracé des fonctions $\psi_{ns}(r)$, proportionnelles à leur partie radiale $R_{nl}(r)$ (partie angulaire constante)

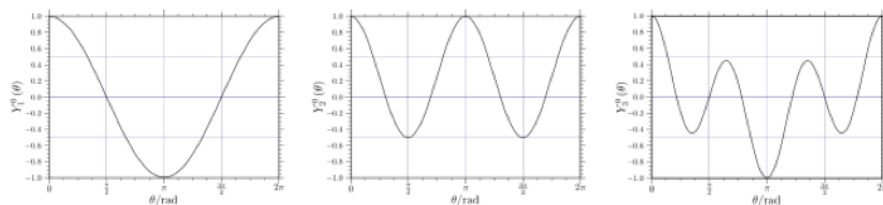
- Partie radiale de la fonction d'onde :
 $R_{nl}(r)$
- Partie radiale de la densité électronique :
 $|R_{nl}(r)|^2$



Crédits : The Open University FLAP/PPLATO

FIGURE 2.22 – Représentation des parties radiales des OA

Tracé de quelques **fonctions** $Y_l^m = f(\theta)$: Y_1^0, Y_2^0, Y_3^0
 (remarque : $Y_0^0 = C^{\text{te}}$ non tracée)



↑
 ici par exemple on
 reconnaît la courbe $\cos \theta$
 car $Y_1^0(\theta)$ est
 proportionnelle à $\cos \theta$

FIGURE 2.23 – Représentation de parties angulaires : harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$

Densité de probabilité

Définition : la *densité de probabilité (volumique)* est le module au carré de l'orbitale atomique.

$$|\psi(\vec{r})|^2 = \frac{dP(\vec{r})}{dV}$$

où dP est la probabilité élémentaire de trouver l'électron dans un volume élémentaire centré sur le point considéré $M(\vec{r}) = M(r, \theta, \varphi)$.

Mêmes remarques.

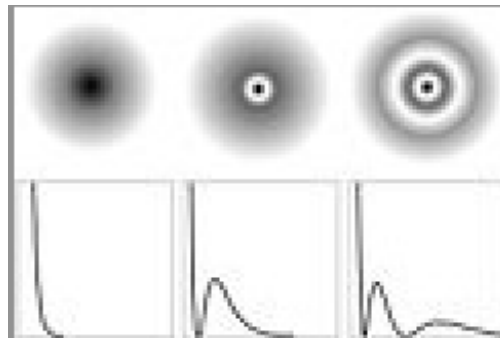


FIGURE 2.24 – Densités de probabilité des trois premières fonctions ns : $|\psi_{ns}(r)|^2$

Densité de probabilité radiale

Définition : la densité de probabilité radiale est la probabilité de présence de l'électron par unité de distance au noyau (r). C'est une fonction d'une seule variable, r.

$$F(r) = r^2 R^2(r) = \frac{dP'}{dr}$$

où dP' est la probabilité de trouver l'électron dans un volume défini par la couronne sphérique comprise entre les rayons r et r+dr.

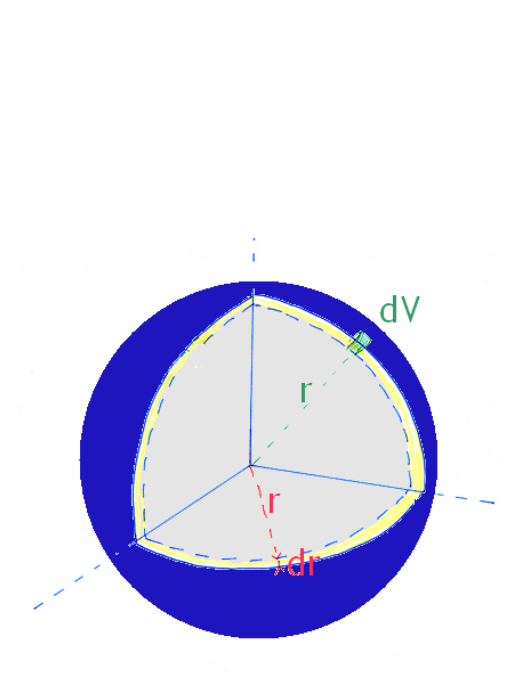


FIGURE 2.25 – Couronne sphérique comprise entre les sphères de rayon r et $r+dr$.

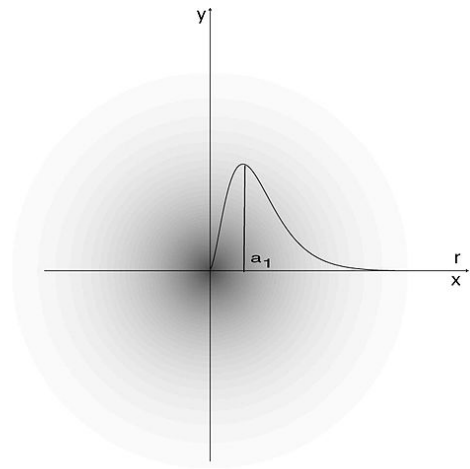


FIGURE 2.26 – Densité radiale de la fonction $1s$. La densité de probabilité radiale est maximale à une distance a_0 du noyau : $a_0 = 0,0529 \text{ nm}$ « rayon de la première orbite de Bohr »

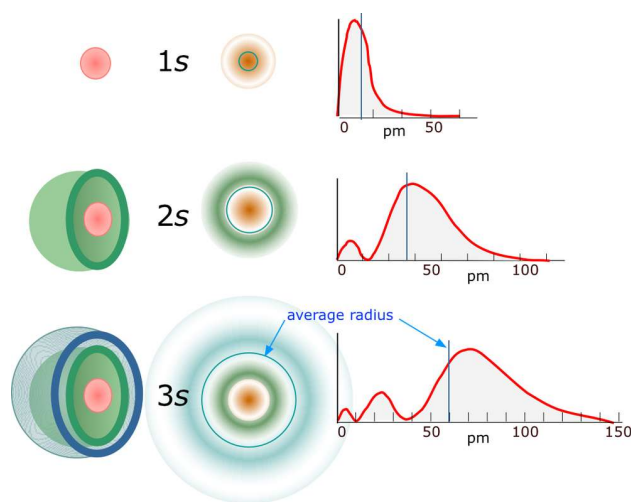


FIGURE 2.27 – Densité radiale $F(r)$ (exemple des OA ns)

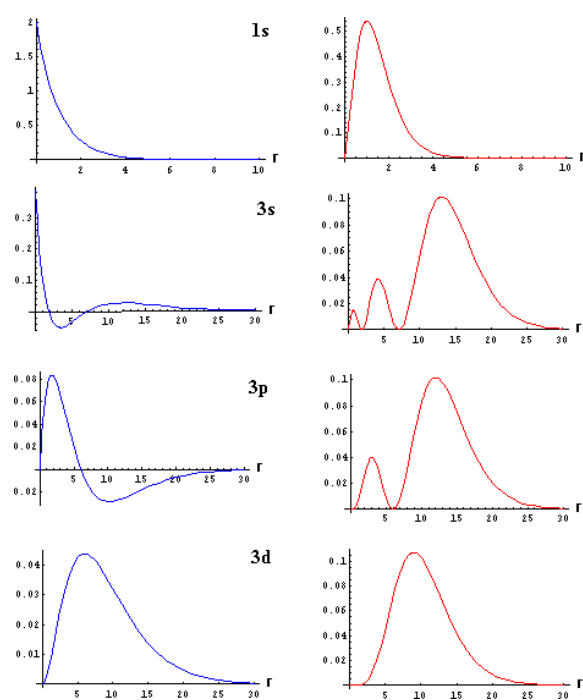


FIGURE 2.28 – Densité radiale d'OAs de type s, p et d

Diagramme polaire

Définition : ensemble des points M issus du tracé, dans chaque direction de l'espace, d'un segment OM *proportionnel* à $\psi(r_0, \theta, \varphi)$ ou à son carré $|\psi(r_0, \theta, \varphi)|$, dans cette direction, pour r_0 fixé.

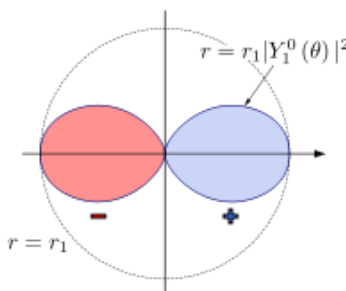


FIGURE 2.29 – Diagramme polaire pour une orbitale de type 2p.

Le diagramme polaire est utilisé pour les représentations conventionnelles des OA.

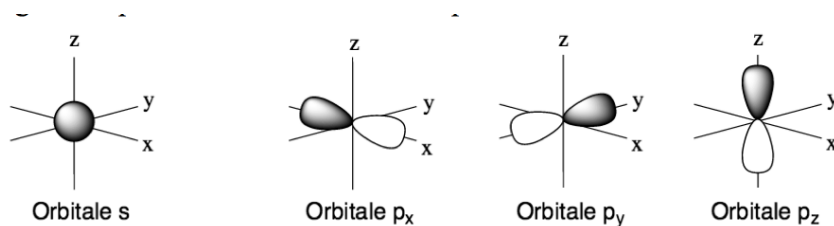


FIGURE 2.30 – Représentations conventionnelles de quelques OAs

Surfaces d'isoamplitude

Définition : une *surface d'isoamplitude* est l'ensemble des points de l'espace où l'amplitude de probabilité (en module) prend la même valeur, *i.e.* une surface telle que : $|\psi| = \text{constante} = C$

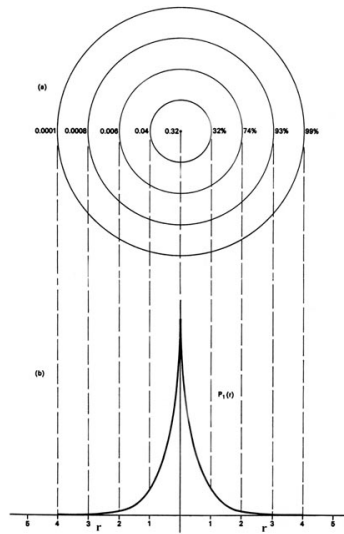


FIGURE 2.31 – Surfaces d'isoamplitude de l'orbitale 1s

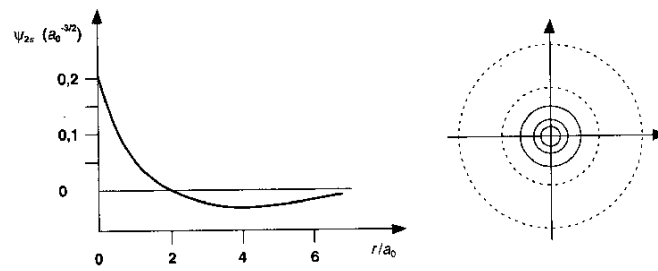


FIGURE 2.32 – Surfaces d'isoamplitude de l'orbitale 2s

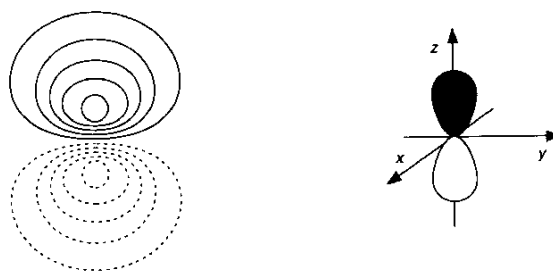


FIGURE 2.33 – Surfaces d'isoamplitude de l'orbitale $2p_z$

Surfaces d'isodensité

Définition : une *surface d'isodensité* est l'ensemble des points de l'espace où la densité de probabilité de présence de l'électron prend la même valeur, *i.e.* une surface sur laquelle on a :

$$|\psi|^2 = \text{constante} = C$$

Schémas : analogues aux précédents, mais les valeurs des constantes déterminant chaque surface sont toutes positives.

Conventions de représentation

Suivant la zone de l'espace, la fonction orbitale atomique est positive ou négative, ce qu'on représente par des signes + ou - ou des couleurs, ou du noir et blanc (y compris sur les figures représentant la densité, on indique le signe de l'OA sous-jacente).

2.5.7.2 Surfaces nodales

Définition : une *surface nodale* est un ensemble de points de l'espace conjoints où l'OA est identiquement nulle, *i.e.* où l'électron n'a aucune chance de se trouver. On trouve les surfaces nodales en résolvant l'équation :

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = 0$$

Exemples :

- Les OAs de type s admettent $n - 1$ surfaces nodales, qui sont des *sphères nodales* (car OA à symétrie sphérique) : la 1s n'en a pas, la 2s en a une, la 3s en a deux etc.
- Les OAs de type p admettent un plan nodal et $n - 1$ sphères nodales : une OA $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ admet un plan nodal, une OA $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$ admet un plan nodal et une sphère nodale.

2.5.7.3 Etude des OAs de type s

Remarque : ces OAs seront étudiées en détail en TD.

OAs de type s : $l=0$ donc $m_l = 0$.

La partie angulaire est donc Y_0^0 , qui est une constante !

Les OAs de type s ne dépendent que de r : elles sont à symétrie sphérique.

Fonction amplitude de probabilité $\psi_{ns}(= \text{OA})$:

Nombre de nœuds = de sphères nodales : $n-1$

Nombre de maxima : n (maximum absolu au noyau, mais l'équation de Schrödinger ne s'applique plus dans le noyau, donc il faut déduire que le maximum est aux environs du noyau)

1s : exponentielle décroissante, donc positive partout.

2s : $\exp \times \text{polynôme en } r$: elle admet un maximum (positif) au noyau et un minimum (négatif).

L'OA 2s a donc des valeurs >0 puis <0 .

Fonction de densité radiale $F_{ns}(r) = r^2 R^2$:

Nombre de noeuds : n (NB : le noyau est pour cette fonction un noeud)

Nombre de maxima : n (le maximum est ici en dehors du noyau, par exemple, pour la 1s de H, en $r = a_0$).

Les maxima représentent les distances auxquelles on a le plus de chances de trouver l'électron situé dans l'OA ns considérée.

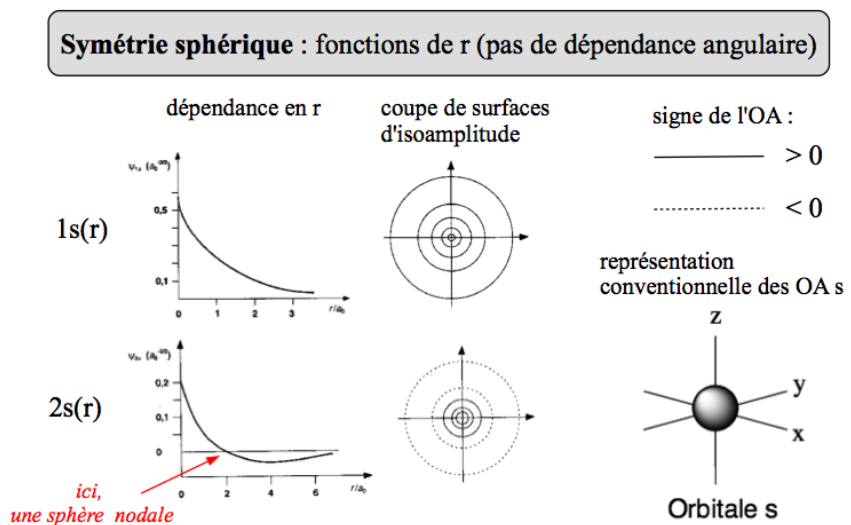


FIGURE 2.34 – OAs ns : récapitulatif

2.5.7.4 Etude des OAs de type p

Remarque : ces OAs seront étudiées en détail en TD.

Rappel : certaines des OAs de type p sont à valeurs dans $\mathbb{C}$. On introduit alors des combinaisons linéaires de ces OAs convenablement choisies pour qu'elles soient à valeurs dans $\mathbb{R}$. Exemple : orbitales p de la couche $n=2$.

orbitale p : $l=1$ donc $m_l = 0, 1$ ou -1 .

Notation : $2p_0, 2p_1, 2p_{-1}$

La $2p_0$ est déjà à valeurs dans $\mathbb{R}$ alors que les $2p_1$ et $2p_{-1}$ sont à valeur dans $\mathbb{C}$.

Combinaisons à valeur dans $\mathbb{R}$:

$$2p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_1 + 2p_{-1})$$

$$2p_y = \frac{1}{i\sqrt{2}}(2p_1 - 2p_{-1})$$

OAs de type p : $l = 1$ donc $m_l = 0, +1$ ou -1 .

Pour un n donné, il y a 3 OA np : np_0, np_1 et np_{-1} .

Les OAs de type p sont invariantes par rotation autour d'un axe. Elles sont donc à symétrie de révolution (ou symétrie cylindrique).

Axe de révolution : une OA np_z (respectivement, x, y) est invariante par rotation autour de l'axe des z (respectivement x, y).

Surfaces nodales :

Plans nodaux respectifs xy, yz, xz .

Auxquels s'ajoutent $(n-2)$ sphères nodales dues au polynôme en r de la partie radiale.

Ainsi les $2p$: ($n = 2, n - 2 = 0$) n'en n'ont pas, mais les $3p$ en ont une.

Fonction amplitude de probabilité $\psi_{np}(= \text{OA})$:

Etude en fonction de r : tracé de $R_n l(r)$ ou son carré $R_n l(r)^2$

Etude en fonction de θ : diagramme polaire.

Fonction de densité radiale $F(r) = r^2 R^2$

Attention, elle diffère de la densité radiale d'une ns car la partie radiale R_{nl} dépend de n ET de l , et justement l diffère pour une OA de type s ($l=0$) et pour une OA de type p ($l=1$). A étudier au cas par cas.

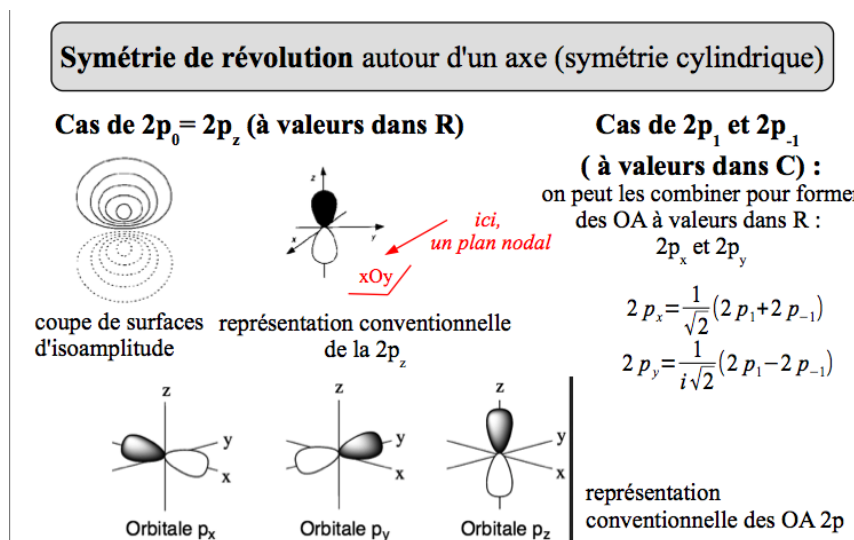


FIGURE 2.35 – OAs np : récapitulatif

2.5.8 Le spin et le nombre quantique de spin m_s . Les fonctions « spin-orbitales »

Introduction d'un quatrième nombre quantique nécessaire pour expliquer deux expériences :

- *Expérience de Stern et Gerlach* (1922). Interprétation : les atomes d'argent possèdent un électron célibataire donc un spin $=1/2$; par conséquent, existence d'un moment magnétique intrinsèque quantifié dû au spin, qui interagit avec le champ magnétique de l'électro-aimant et explique la présence de deux taches sur l'écran.
- *Structure fine du spectre de H (couplage spin-orbite) et effet Zeeman* (éclatement des niveaux d'énergie des atomes ou des molécules soumis à un champ magnétique, en raison du moment magnétique intrinsèque de spin).

Principe d'exclusion de Pauli (1925) : 2 électrons ne peuvent pas se trouver dans le même état quantique.

Spin (1925) : introduit par (Kronig, Uhlenbeck et Goudsmit)

« The Pauli principle was published early in 1925 [3]. I am convinced that although it is one of the most important publications in physics, who reads it now, of the younger generation, will find it hard to understand. Even that one will not understand it all. And I wrote a note in May [4] that the Pauli principle became easier to understand when introducing different quantum numbers. The quantum numbers I used for Pauli's principle

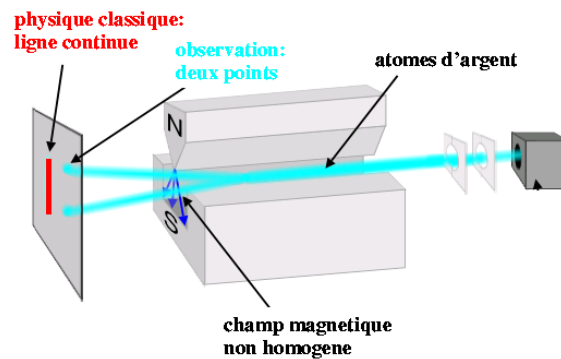


FIGURE 2.36 – Expérience de Stern et Gerlach. Source : Wikimedia Commons/Magnus Manske/CC BY-SA 3.0. http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Experience_de_Stern_et_Gerlach.png

were m_L and m_s ; m_s being always the same, plus or minus $1/2$. (In those days it was slightly different, one used 1 and 0, but that does not really matter.) » « When the day came I had to tell Uhlenbeck about the Pauli principle - of course using my own quantum numbers - then he said to me : "But don't you see what this implies ? It means that there is a fourth degree of freedom for the electron. It means that the electron has a spin, that it rotates" »

Initialement, l'électron a donc été comparé à une toupie -dotée d'un moment cinétique de rotation- mais cette image est fausse.

Le spin s est une propriété quantique intrinsèque des particules, décrite par un opérateur de spin $\hat{s}$. s est le nombre quantique de spin.
Son existence découle de la physique quantique relativiste ^a.

^a. Paul Dirac, 1928

Fermions : spin demi-entier. Exemple : électron spin $s = 1/2$

Bosons : spin entier. Exemple : photon spin $s = 1$

Pour une particule de spin s :

Fonctions de spin : $|s, m_s\rangle$ ou simplement $|m_s\rangle$

L'opérateur de spin $\hat{S}^2$ a pour valeurs propres $s(s+1)\hbar^2$.

L'opérateur de spin $\hat{S}_z$ (« projection du spin ») a pour valeurs propres $m_s\hbar$ (m_s varie de $-s$ à $+s$).

$$\hat{S}^2 |s, m_s\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m_s\rangle$$

$$\hat{S}_z |s, m_s\rangle = m_s\hbar |s, m_s\rangle$$

ex. électron $s = 1/2$: $m_s = \pm 1/2$

Fonctions de spin : $|\alpha\rangle = | + 1/2 \rangle$; $|\beta\rangle = | - 1/2 \rangle$

Le spin s confère à la particule un moment cinétique de spin et un moment magnétique de spin.

NB : ne pas confondre avec le moment cinétique orbital ($\hat{L}$, $\hat{L}_z$) qui, lui, confère un moment magnétique *orbital* à la particule.

Cas général : moment magnétique de spin

$$\hat{\mu} = g \frac{q}{2m} \hat{s}$$

où g est un scalaire nommé facteur de Landé de la particule.

Cas d'un électron : moment magnétique de spin (explique l'expérience de Stern et Gerlach)

$g=-2$.

$$\hat{\mu} = -2 \frac{e}{2m} \hat{s}$$

$$\mu = -2\mu_B m_s$$

où $\mu_B = \frac{q\hbar}{2m}$ est le « magnéton de Bohr » (unité de moment magnétique) et m_s varie de $-s$ à $+s$.

Expérience de Stern et Gerlach : interprétation à l'aide du moment magnétique de spin

Les atomes d'argent possèdent un électron célibataire donc un spin s qui peut prendre 2 valeurs $m_s = +1/2$ ou $m_s = -1/2$, de même leur moment magnétique de spin ne peut prendre que deux valeurs. L'interaction du moment magnétique avec le champ se traduit donc par une déviation vers le haut ou vers le bas, expliquant les deux taches observées.

Spin-orbitale : c'est la fonction d'onde complète de l'électron, produit d'une fonction orbitale par une fonction de spin :

$$\psi(\vec{r}) \otimes |\alpha\rangle \text{ ou } \psi(\vec{r}) \otimes |\beta\rangle$$

Un électron d'un atome est décrit par une fonction spin-orbitale, donc par la donnée de 4 nombres quantiques, les 3 nombres quantiques orbitaux n, l, m_l et le nombre quantique de spin m_s : $|nlm_l m_s\rangle$.

Retour sur la dégénérescence des niveaux d'énergie : dégénérescence complète d'un niveau, tenant compte du spin :

$$g_n = 2n^2$$

2.A Annexe : notation de Dirac (pour les physiciens !)

"ket" Ψ : vecteur de l'espace des états de la particule
 $|\Psi\rangle$ est tel que :

$$\langle \vec{r} | \Psi \rangle = \Psi(\vec{r})$$

"bra" Φ : vecteur de l'espace dual des états (espace dual : cf cours d'algèbre linéaire, non nécessaire ici!)

$\langle \Phi |$ est tel que :

$$\langle \Phi | \vec{r} \rangle = \Phi^*(\vec{r})$$

Produit scalaire des fonctions :

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \int \Phi^* \Psi dV$$

Pour des fonctions normalisées :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int \Psi^* \Psi dV = 1$$

Pour des fonctions orthogonales entre elles :

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \int \Phi^* \Psi dV = 0$$

2.B Annexe : expressions mathématiques des Orbitales Atomiques hydrogéoïdes

- Parties radiales
 - Parties angulaires (Harmoniques Sphériques)
 - Orbitales Atomiques
- cf. pages suivantes.

Radial Wave Functions in Hydrogen		
n	l	$P_n(r)$
1	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2r e^{-Zr/a_0}$
2	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2}} r \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr^2}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$
3	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{2}{3\sqrt{3}} r \left[1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] e^{-Zr/3a_0}$
3	1	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{8}{27\sqrt{6}} \frac{Zr^2}{a_0} \left(1 - \frac{Zr}{6a_0}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	2	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{4}{81\sqrt{30}} \frac{Z^2 r^3}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0}$
4	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{4} \left[1 - \frac{3Zr}{4a_0} + \frac{1}{8} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 - \frac{1}{192} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3\right] e^{-Zr/4a_0}$
4	1	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{16\sqrt{3}} \frac{Zr^2}{a_0} \left[1 - \frac{Zr}{4a_0} + \frac{1}{80} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] e^{-Zr/4a_0}$
4	2	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{64\sqrt{5}} \frac{Z^2 r^3}{a_0^2} \left(1 - \frac{Zr}{12a_0}\right) e^{-Zr/4a_0}$
4	3	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{768\sqrt{35}} \frac{Z^3 r^4}{a_0^3} e^{-Zr/4a_0}$

$$P_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)! Z}{n^2 [(n+l)!]^3 a_0}} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^{l+1} e^{-Zr/na_0} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

FIGURE 2.37 – Parties radiales. Attention, le tableau donne les polynômes $P_{nl}(r)$ tels que $R_{nl}(r) = \frac{P_{nl}(r)}{r}$. Source : Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloë. *Mécanique quantique*, vol. 1. Hermann, 1997. ISBN : 2705660747

Spherical Harmonics^a

l	m	$r^l Y_{lm}(x, y, z)$	$Y_{lm}(\theta, \varphi)$
0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} z$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
1	± 1	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (x \pm iy)$	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{4}} (3z^2 - r^2)$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{4}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	± 1	$\mp \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} z(x \pm iy)$	$\mp \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
2	± 2	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{8}} (x \pm iy)^2$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$
3	0	$\sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{4}} z(5z^2 - 3r^2)$	$\sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{4}} (2 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta \sin^2 \theta)$
3	± 1	$\mp \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{16}} (x \pm iy)(5z^2 - r^2)$	$\mp \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{16}} (4 \cos^2 \theta \sin \theta - \sin^3 \theta) e^{\pm i\varphi}$
3	± 2	$\sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{15}{8}} z(x \pm iy)^2$	$\sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{15}{8}} \cos \theta \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$
3	± 3	$\mp \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{16}} (x \pm iy)^3$	$\mp \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{16}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\varphi}$
4	0	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{64}} (35z^4 - 30z^2 r^2 + 3r^4)$	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{64}} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$
4	± 1	$\mp \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{16}} (x \pm iy)(7z^3 - 3zr^2)$	$\mp \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{16}} \sin \theta (7 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) e^{\pm i\varphi}$
4	± 2	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{32}} (x \pm iy)^2 (7z^2 - r^2)$	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{32}} \sin^2 \theta (7 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm 2i\varphi}$
4	± 3	$\mp \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{16}} z(x \pm iy)^3$	$\mp \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{16}} \sin^3 \theta \cos \theta e^{\pm 3i\varphi}$
4	± 4	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{128}} (x \pm iy)^4$	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{128}} \sin^4 \theta e^{\pm 4i\varphi}$

^a In spectroscopic notation, functions that are proportional to Y_{lm} with $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ are called s, p, d, f, ... functions.

FIGURE 2.38 – Parties angulaires : les Harmoniques Sphériques. Source : Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloë. *Mécanique quantique*, vol. 1. Hermann, 1997. ISBN : 2705660747

2.B. ANNEXE : EXPRESSIONS MATHÉMATIQUES DES ORBITALES ATOMIQUES HYDROGÈNE

n	l	m	Notation	Wave function	Energy (Ry)	Degeneracy (n^2)
1	0	0	1s	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr/a_0}$	$-Z^2$	1
2	0	0	2s	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$	$-\frac{Z^2}{4}$	4
	1	0	2p ₀	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos \theta$		
	1	± 1	2p _{± 1}	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$		
3	0	0	3s	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left[27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] e^{-Zr/3a_0}$	$-\frac{Z^2}{9}$	9
	1	0	3p ₀	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left[6 \frac{Zr}{a_0} - \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] e^{-Zr/3a_0} \cos \theta$		
	1	± 1	3p _{± 1}	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left[6 \frac{Zr}{a_0} - \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] e^{-Zr/3a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$		
	2	0	3d ₀	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1)$		
	2	± 1	3d _{± 1}	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$		
	2	± 2	3d _{± 2}	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$		
4	0	0	4s	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{1536\sqrt{\pi}} \left[192 - 144 \frac{Zr}{a_0} + 24 \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 - \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3\right] e^{-Zr/4a_0}$	$-\frac{Z^2}{16}$	16
	1	0	4p ₀	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2560\sqrt{\pi}} \left[80 \frac{Zr}{a_0} - 20 \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3\right] e^{-Zr/4a_0} \cos \theta$		
	1	± 1	4p _{± 1}	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2560\sqrt{2\pi}} \left[80 \frac{Zr}{a_0} - 20 \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3\right] e^{-Zr/4a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$		
	2	0	4d ₀	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{3062\sqrt{\pi}} \left[12 \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 - \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3\right] e^{-Zr/4a_0} (3 \cos^2 \theta - 1)$		
	2	± 1	4d _{± 1}	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{1536\sqrt{2\pi}} \left[12 \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 - \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3\right] e^{-Zr/4a_0} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$		
	2	± 2	4d _{± 2}	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{3072\sqrt{2\pi}} \left[12 \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 - \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3\right] e^{-Zr/4a_0} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$		
	3	0	4f ₀	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{3072\sqrt{5\pi}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3 e^{-Zr/4a_0} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$		
	3	± 1	4f _{± 1}	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{6144\sqrt{5\pi}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3 e^{-Zr/4a_0} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\varphi}$		
	3	± 2	4f _{± 2}	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{3072\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3 e^{-Zr/4a_0} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\varphi}$		
	3	± 3	4f _{± 3}	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{6144\sqrt{\pi}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3 e^{-Zr/4a_0} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\varphi}$		

* All the wave functions are written with a positive phase factor.

FIGURE 2.39 – Orbitales Atomiques. Source : Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Lalœ. *Mécanique quantique*, vol. 1. Hermann, 1997. ISBN : 2705660747