

Chapitre 3 : Modèle quantique de l'atome

Le modèle de Bohr basé sur la mécanique classique ne permet pas de décrire correctement le comportement des atomes. En effet, la physique classique, qui nous permet de connaître l'évolution au cours du temps d'un système à l'échelle macroscopique, se révèle insuffisante pour rendre compte des phénomènes à l'échelle atomique. Au début du 20^{ème} siècle, une nouvelle théorie mécanique, appelée mécanique ondulatoire ou mécanique quantique capable d'étudier des systèmes microscopiques a été créée.

3.1. Hypothèse de Louis de De Broglie

En 1924 Louis de De Broglie émet l'hypothèse que la dualité onde-corpuscule est une propriété générale de la physique. Il énonça qu'à toute particule en mouvement est associé une onde dite "onde associée" de longueur d'onde λ :

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{ou} \quad \lambda = \frac{h}{mv}$$

m et v représentent, respectivement, la masse et la vitesse de la particule. Cette onde a les caractéristiques mathématiques d'un mouvement périodique, mais n'a pas de réalité physique. Elle n'est pas équivalente à une onde traditionnelle car elle ne transporte pas d'énergie, à l'inverse de l'onde électromagnétique. Il s'agit d'une grandeur purement quantique.

La loi de De Broglie permet de retrouver la condition de quantification utilisée par Bohr :

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

En effet, la relation de Louis de De Broglie donne : $\lambda = \frac{h}{mv}$. On déduit que le périmètre d'une trajectoire de rayon r : $2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{mv}$, soit un multiple entier d'onde d'électron λ : $mvr = n \frac{h}{2\pi}$

Exemple 1 : Cas d'une particule macroscopique

Une balle de tennis de masse 0,05 kg et de vitesse 40 m/s.

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34}}{0,05 \cdot 40} = 3,3 \cdot 10^{-34} \text{ m}$$

Cette longueur d'onde est très faible par rapport à la taille d'un noyau atomique. Elle n'a alors aucun sens.

Exemple 2 : Cas d'une particule microscopique

Un électron de masse $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg et de vitesse $v = 10^7$ m.s⁻¹.

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 10^7} = 0,736 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

La valeur de λ est tout à fait mesurable et correspond à la longueur d'onde des Rayons X.

3.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg

Selon ce principe, il n'est pas possible de connaître simultanément et avec précision la position x et la quantité de mouvement p d'une particule.

Le calcul d'incertitude sur ces deux grandeurs est donné par relation :

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} = \hbar$$

Cette relation admet une relation équivalente : $\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{2\pi} = \hbar$

Δx : incertitude sur la position

Δp : incertitude sur la quantité de mouvement

ΔE : incertitude sur la mesure de l'énergie

Δt : durée de la mesure de l'énergie

h : constante de Planck

Exemple 1 : Cas d'une particule macroscopique

Une balle de plomb de masse 1 g et de vitesse $v = 30$ m.s⁻¹, $\Delta v/v = 10^{-5}$

$$\Delta x = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{10^{-5} \cdot 10^{-3} \cdot 30} = 2,2 \cdot 10^{-27} \text{ m}$$

Ce résultat est insignifiant à notre échelle.

Exemple 2 : Cas d'une particule microscopique :

L'électron de l'atome d'hydrogène de masse $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg et de vitesse $v = 3 \cdot 10^6$ m.s⁻¹, $\Delta v/v = 10^{-5}$

$$\Delta x = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

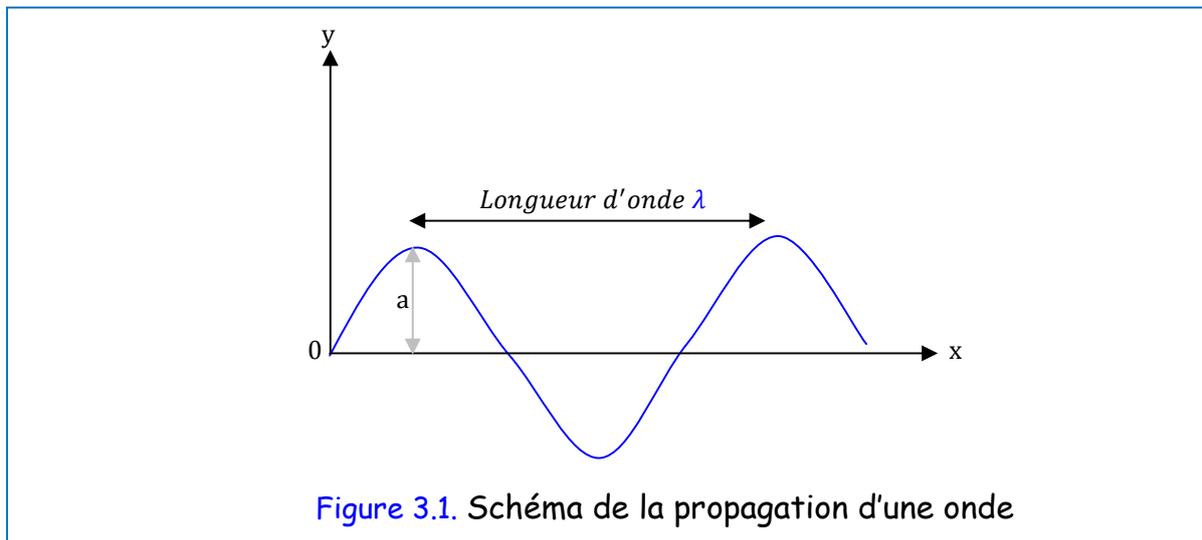
Du fait que le rayon de l'atome d'hydrogène $a_0 = 0,53 \cdot 10^{-10}$ m est largement inférieur à l'erreur sur la position ce résultat est très significatif à l'échelle atomique.

Les exemples précédents montrent que si la masse m est grande, le produit des incertitudes est très petit. C'est le cas pour tous les phénomènes qui se produisent à l'échelle macroscopique et qui font l'objet de la mécanique classique.

Cependant, dans le cas d'un électron, on ne peut plus ignorer les deux termes Δx et Δv . Ceci conduit à la conception probabiliste de l'électron et nous permet de passer de la notion de trajectoire à la notion de probabilité de présence. On peut donc associer à l'électron une onde de De Broglie qui est décrite par une fonction mathématique appelée fonction d'onde (ou orbitale) solution de l'équation de Schrödinger notée Ψ .

3.3. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger (Nobel 1933) peut être déterminée à partir de l'équation du mouvement d'une particule. On considère le mouvement vibratoire de l'électron qui se trouve sur une orbite stationnaire (même amplitude a et même longueur d'onde λ , Figure 3.1).



L'équation de propagation d'une onde est donnée par : $\Psi(x) = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} x$

Les dérivées première et seconde de cette équation donnent :

$$\frac{d\Psi(x)}{dx} = A \frac{2\pi}{\lambda} \cos \frac{2\pi}{\lambda} x$$

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} A \sin \frac{2\pi}{\lambda} x = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi(x)$$

On obtient une équation différentielle du second ordre :

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi(x) = 0$$

Soit E l'énergie totale de la particule, E_c son énergie cinétique et E_p son énergie potentielle :

$$E = E_c + E_p \Rightarrow E - E_p = \frac{1}{2} mv^2 \Rightarrow 2m(E - E_p) = m^2 v^2$$

$$\frac{4\pi^2}{\lambda^2} = 4\pi^2 \left(\frac{m^2 v^2}{h^2} \right) \Rightarrow \frac{4\pi^2}{\lambda^2} = 8\pi^2 m \left(\frac{E - E_p}{h^2} \right)$$

D'où : $\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p)\Psi(x) = 0$ (Equation de Schrödinger à une dimension)

En généralisant aux trois dimensions de l'espace et en introduisant l'opérateur laplacien Δ :

$$\begin{aligned} \Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p)\Psi &= 0 \\ \hat{H} &= \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + E_p = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_p \\ \Delta &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ E_p &= E_x + E_y + E_z \text{ et } \hbar = \frac{h}{2\pi} \end{aligned}$$

Nous admettons que la fonction d'onde associée à un électron de l'atome doit satisfaire à cette équation. Les solutions de l'équation de Schrödinger sont des fonctions d'onde stationnaires.

Ce sont donc des orbitales de l'atome. En fait, les fonctions d'ondes stationnaires sont des fonctions qui s'écrivent :

$$\begin{aligned} \Psi(x, y, z, t) &= \Psi(x, y, z) \cdot e^{-2\pi i\nu t} \\ e^{i\theta} &= \cos\theta + i\sin\theta \end{aligned}$$

La fonction $\Psi(x, y, z)$ s'appelle fonction d'amplitude, Ψ est une fonction complexe. La fonction $\Psi(x, y, z)$ est solution de l'équation de Schrödinger, elle sera alors une orbitale de l'atome, le temps n'intervenant pas dans la détermination des états stationnaires de l'atome.

Position du problème

Dans le cas d'une particule de masse m , pour déterminer la fonction d'onde $\Psi(x, y, z)$ associée à son état quantique, il faut connaître l'énergie potentielle E_p qui peut être déterminée à partir des données du problème (champs de force) alors :

La fonction $\Psi(x, y, z)$ et l'énergie totale E constituent les inconnues.

Les couples (Ψ, E) sont alors déterminées par la résolution de l'équation de Schrödinger. Seules certaines fonctions d'onde Ψ satisfaisant à des conditions aux limites précises sont solutions du problème physique.

L'équation de Schrödinger s'écrit habituellement d'une manière condensée :

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

H : opérateur hamiltonien : $\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta + E_p$

Ψ : fonction propre de l'hamiltonien

E : valeur propre associée.

Dans le cas du problème des électrons d'un atome, la résolution de l'équation de Schrödinger permettra donc de déterminer les fonctions d'onde et les niveaux d'énergie E. Nous devons retrouver les spectres d'énergie mis en évidence dans le modèle de Bohr.

Interprétation physique de $\Psi(x, y, z)$ et conditions aux limites

Une fonction d'onde est une fonction mathématique $\Psi(x, y, z, t)$ caractérisant le comportement de l'électron en un point M(x, y, z) à l'instant t.

Seul son carré Ψ^2 a un sens physique :

$$\Psi^2 = \frac{dP}{dV} = \Psi^* \Psi : \text{densité de probabilité de présence}$$

Dans le cas d'un électron, $\Psi(x, y, z)$ est une orbitale de l'atome, E la valeur propre associée est le niveau d'énergie de l'électron dans l'état quantique défini par Ψ .

Dans le cas d'un état stationnaire :

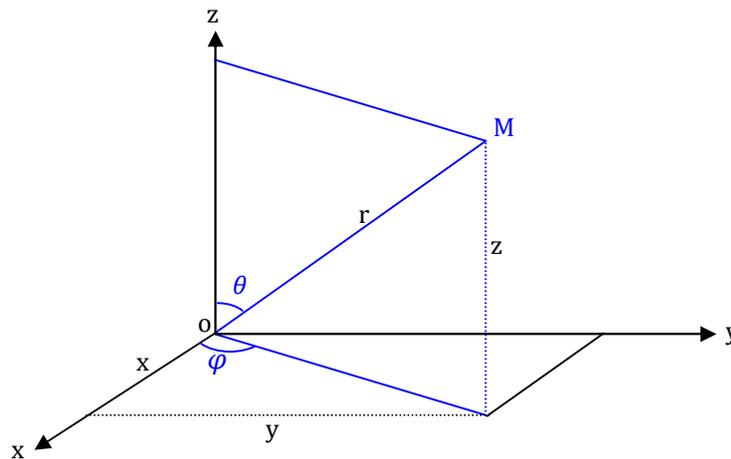
$$E = 0, \Delta t \rightarrow \infty : \Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2\pi}$$

La fonction d'onde ne permet pas de déterminer la position et la vitesse de la même particule avec précision. Elle peut cependant, donner une connaissance statistique de la position. En un point de l'espace, la probabilité de trouver la particule est proportionnelle au carré de $\Psi(x, y, z)$.

Densité de probabilité de présence de l'électron

La probabilité élémentaire dP de trouver l'électron dans un volume élémentaire $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ est déterminée à partir du carré de la fonction d'onde en un point de l'espace de coordonnées x, y, z. Elle est donnée par la relation :

$$dP = |\Psi|^2 dV.$$



Le rapport : $\frac{dP}{dV} = |\Psi|^2$ est appelé densité de probabilité de présence de l'électron au point considéré. De cette manière, la somme de toutes les probabilités élémentaires dans un volume quelconque V permet de calculer la probabilité de présence dans le volume considéré :

$$P = \int_V dP = \int_V |\Psi|^2 dV$$

Condition de normalisation

Pour un électron à l'état fondamental où sa durée de vie est infinie, son amplitude est donc constante en un point donné quelque soit le temps ; l'onde est dite stationnaire.

La probabilité de trouver l'électron dans tout l'espace est égale à 1. C'est la condition de normalisation. Nous dirons que Ψ doit être normée :

$$P = \int_{\text{espace}} dP = 1$$

C'est la première condition mathématique que doit satisfaire une fonction Ψ solution de l'équation de Schrödinger.

Autres conditions aux limites :

$\Psi(x, y, z)$ doit être continue en tout point

$\Psi(x, y, z)$ doit être finie en tout point

$\Psi(x, y, z) \rightarrow 0$ quand x ou y ou $z \rightarrow \infty$

Résolution de l'équation de Schrödinger dans le cas de l'atome d'hydrogène

L'équation de Schrödinger relative aux états stationnaires traduit la conservation de l'énergie du système :

$$\text{Soit : } \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) - \frac{ke^2}{r} \Psi = E_t \Psi$$

$\Psi(x, y, z)$ décrit le comportement de la particule soumise à des forces représentées par leur énergie potentielle $E_p = -\frac{ke^2}{r}$ et dont l'énergie totale est E_t .

L'équation de Schrödinger peut s'écrire sous une forme simplifiée en remplaçant par \hat{H} (opérateur Hamiltonien qui est l'opérateur énergie totale) et $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ par Δ (opérateur Laplacien) telle que :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta - \frac{ke^2}{r} = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_p$$

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{ke^2}{r}$$

$$\text{Soit : } \hat{H}\Psi = E\Psi$$

Expression en coordonnées cartésiennes

L'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes sera donnée en faisant l'approximation que le noyau constitue le centre de gravité du système où il est immobile. Ce qui revient à négliger son énergie cinétique, du fait que la masse du noyau est 1830 fois plus importante que celle de l'électron.

L'énergie cinétique de l'atome se réduit donc à celle de l'électron ; il lui est associé l'opérateur : $\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$

L'énergie potentielle de l'atome, de nature purement électrostatique, s'écrit en fonction de la distance r de l'électron au noyau : $E_p = -\frac{ke^2}{r}$. L'opérateur associé est la multiplication par E_p .

L'équation de Schrödinger en coordonnées cartésiennes est :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(x, y, z) - \frac{ke^2}{\sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)}} \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$$

Cette équation est résolue en utilisant les coordonnées sphériques adaptées à la symétrie du système car l'énergie potentielle du système est d'origine électrostatique et ne fait intervenir que la distance noyau/électron ($E_p = E_p(r)$). Le système est donc confiné dans un champ central et possède une symétrie sphérique.

Passage aux coordonnées sphériques

Pour couvrir l'espace entier, il suffit que : $r \geq 0$; $0 \leq \theta \leq \pi$; $0 \leq \varphi \leq 2\pi$

Les relations entre les coordonnées cartésiennes et les coordonnées sphériques sont :

$$x = r \sin \theta \cos \varphi ; \quad y = r \sin \theta \sin \varphi ; \quad z = r \cos \theta$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 ; \quad dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

r : distance à l'origine (longueur de la distance oM)

θ : angle de oM avec l'axe oz

φ : angle de projection de oM dans les plans xoy avec l'axe ox (schéma ci-dessous).

Sachant que $E_p = -\frac{ke^2}{r}$, l'équation de Schrödinger s'écrira :

$$\Delta \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{ke^2}{r} \right) \Psi = 0$$

La résolution rigoureuse de cette équation différentielle est possible. Une infinité de solutions (Ψ, E) existe.

On trouve alors que Ψ peut s'exprimer comme le produit de trois fonctions dépendant chacune d'une seule variable:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

Les conditions mathématiques du calcul des orbitales introduisent trois nombres entiers n, l et m . Par conséquent, la fonction solution de l'équation de Schrödinger prend la forme suivante :

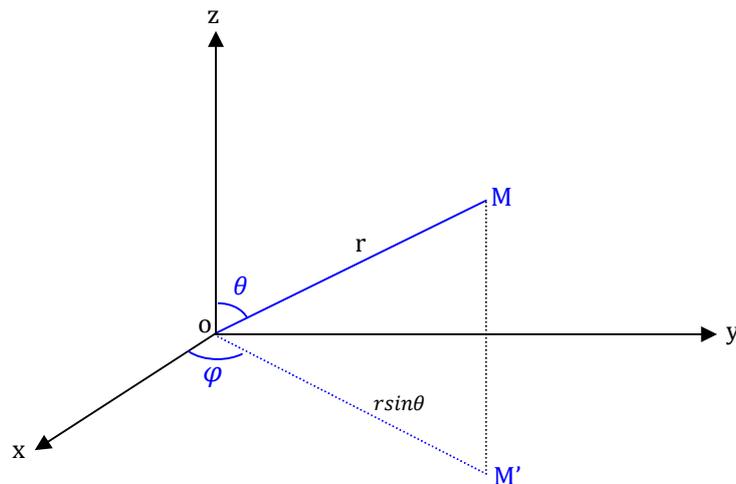
$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$$

$R_{n,l}(r)$: partie radiale de la fonction $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$. Elle ne dépend que de r .

$\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi) = Y_{l,m}(\theta, \varphi)$: partie angulaire de la fonction $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$. Elle dépend de θ et de φ .

n, l et m : nombres quantiques tels que : $n \in \mathbb{N}^*$; $l \in \mathbb{N}, 0 \leq l \leq n-1$; $m \in \mathbb{Z}, -l \leq m \leq +l$

Chaque orbitale Ψ solution de l'équation de Schrödinger est alors représentée par un triplet (n, l, m) et correspond à une valeur propre $E_{n,l,m}$.



3.4. Nombres quantiques

A tout groupe de ces trois nombres n, l, m_l correspond une seule fonction d'onde bien définie et des valeurs uniques des paramètres mécaniques tel que : $E_l, \|\vec{L}\|$ et \vec{L}_z .

Nombre quantique principal n

C'est un nombre entier positif : $n = 1, 2, 3 \dots$ Il définit la couche électronique. Les couches sont désignées par un symbole tel que représentées sur le tableau ci-dessous:

Tableau 3.1. les valeurs de n et couches correspondantes.

n	1	2	3	4	5	6	7
Couche	K	L	M	N	O	P	Q

Nombre quantique secondaire ou azimutal l

Ce nombre caractérise la sous-couche (ou le sous niveau) occupée par l'électron. Il définit la forme du volume dans lequel se trouve l'électron, c'est-à-dire la forme des orbitales. l est un entier et prend des valeurs de 0 à $n - 1$:

Tableau 3.2. les valeurs de l et sous couches correspondantes.

l	0	1	2	3	4	...
Sous couche	s	p	d	f	g	...

Les sous niveaux nous renseignent sur la forme des orbitales atomiques (s, p, d,...).

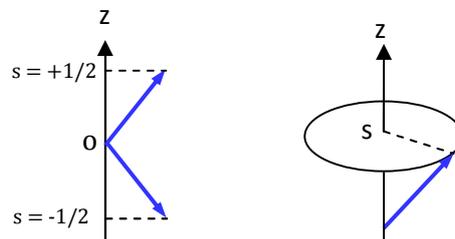
Nombre quantique magnétique m

Ce nombre définit le nombre d'orientations dans l'espace que peut prendre l'électron lorsqu'il est soumis à l'action d'un champ magnétique. Il caractérise la case quantique occupée par l'électron. m prend $2l + 1$ valeurs différentes, soit :
 $-l \leq m \leq +l$

Pour symboliser les différentes formes de l'orbitale, on utilise une case quantique représentée par un rectangle □

Le nombre de spin s

Diverses expériences montrent que l'électron possède un moment magnétique intrinsèque et donc un moment cinétique propre : spins de valeur $\frac{1}{2}$. On postule donc qu'il existe une valeur maximale, de la projection de s sur l'axe oz qu'on appelle nombre quantique s ou nombre de spin qui ne peut prendre que deux valeurs $\frac{+1}{2}$ et $\frac{-1}{2}$.



La fonction d'onde complète d'un électron de l'atome d'hydrogène est obtenue en multipliant la fonction $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ par la fonction de spin appropriée $s = \pm \frac{1}{2}$, qui en l'absence de champ magnétique, ont la même énergie. On représente symboliquement ce nombre de spin par :

Une flèche vers le haut (\uparrow) : un électron dans l'état de spin $s = +\frac{1}{2}$

Une flèche vers le bas (\downarrow) : un électron dans l'état de spin $s = -\frac{1}{2}$

Par convention, l'électron de spin $= +\frac{1}{2}$ (\uparrow) est placé à gauche et l'électron de spin $-\frac{1}{2}$ (\downarrow) à droite.

3.5. Degré de dégénérescence

Pour une même sous couche les orbitales atomiques, qui sont au nombre de $2l+1$, ont la même valeur d'énergie. On montre que pour l'atome à un électron, le degré de dégénérescence du niveau n est n^2 . On les dénombre à partir des inégalités :

$$-l \leq m \leq +l ; 0 \leq l \leq n - 1 ; n \geq 0$$

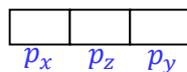
Exemple : Si $n = 3$, le degré de dégénérescence est 9 : $0 \leq l \leq 2$

n	3								
l	0	1			2				
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2

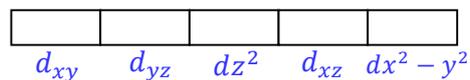
Nomenclature des états

On a : $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ orbitale, pour une couche n , lorsque :

$l = 1, m = -1, 0, +1$; à ces trois valeurs de m sont associés les symboles x, y et z . On a donc les trois orbitales np_x, np_z et np_y qu'on représente par trois cases quantiques dégénérées :



$l = 2, m = -2, -1, 0, +1, +2$; à ces cinq valeurs de m sont associés les symboles xy, yz, xz, x^2-y^2 et z^2 . On a donc les cinq orbitales $nd_{xy}, nd_{yz}, nd_z^2, nd_{xz}, nd_{x^2-y^2}$ qu'on représente par cinq cases quantiques dégénérées :



Nombre l	0	1			2				
Orbitale	s	p_x	p_z	p_y	d_{xy}	d_{yz}	d_z^2	d_{xz}	$d_{x^2-y^2}$
Fonctions d'onde associées	$\Psi_{n,0,0}$	$\Psi_{n,1,-1}$	$\Psi_{n,1,0}$	$\Psi_{n,1,1}$	$\Psi_{n,2,-2}$	$\Psi_{n,2,-1}$	$\Psi_{n,2,0}$	$\Psi_{n,2,+1}$	$\Psi_{n,2,+2}$

Expressions mathématiques des solutions

Les expressions des solutions de l'équation de Schrödinger sont données par ordre d'énergie croissante et les constantes de normalisation sont regroupées pour les deux fonctions de la partie angulaire.

Pour l'état fondamental : $n = 1, l = 0$ et $m = 0$.

Il n'existe qu'une seule fonction propre correspondant à cette énergie E_1

Fonction	Orbitale	$R_{1,0}$	$\Theta_{0,0} \times \Phi_0$
$\Psi_{1,0,0}$	1s	$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2e \left(\frac{-r}{a_0}\right)$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$

Pour le premier état excité : $n = 2$, c'est un état d'énergie supérieur : $E_2 = \frac{E_1}{4}$; il lui est associé 2 valeurs de l ($l = 0$ et $l=1$).

l	Fonction	Orbitale	$R_{2,0}$	$\Theta_{0,0} \times \Phi_0$
0	Ψ_{200}	2s	$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e \left(\frac{-r}{2a_0}\right)$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	Fonction	Orbitale	$R_{2,1}$	$\Theta_{1,(-1,0,1)} \times \Phi_{(-1,0,1)}$
	Ψ_{21-1}	$2P_x$	$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e \left(\frac{-r}{2a_0}\right)$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \cos\varphi$
	Ψ_{210}	$2P_z$		$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$
Ψ_{21+1}	$2P_y$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \sin\varphi$		

Représentations graphiques des orbitales atomiques ns et np

Dans le cas d'une orbitale ns, le volume correspondant à une probabilité de présence maximale est sphérique ($l = 0$). La fonction d'onde $\Psi_{n,0,0}$ ne dépend ni de θ ni de φ mais elle dépend de r . Sa valeur est la même dans toutes les directions.

La probabilité de présence est elle aussi indépendante de la direction. Les orbitales seront sphériques.

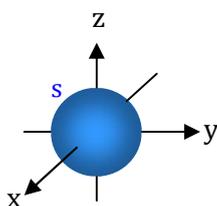
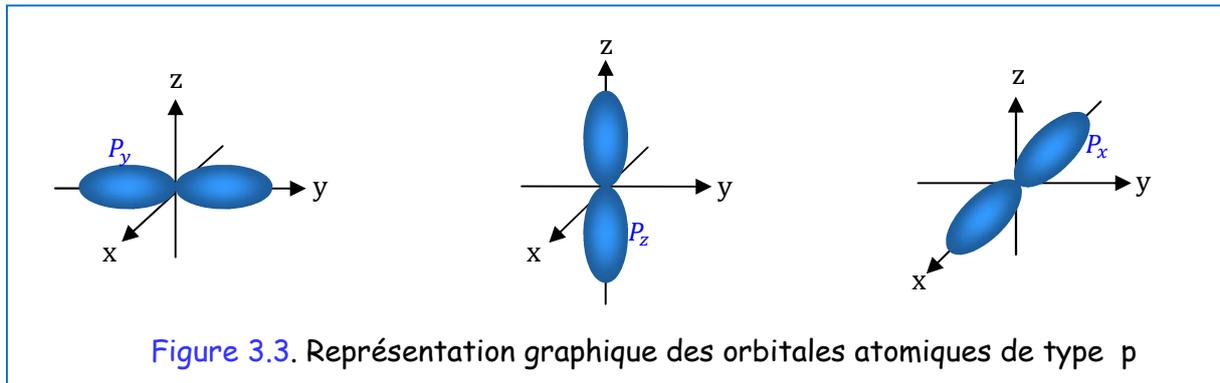


Figure 3.2. Représentation graphique de l'orbitale atomique s

Dans le cas des orbitales np, nd, ..., la fonction d'onde dépend des grandeurs angulaires $\Theta(\theta)$ et $\Phi(\varphi)$.

La probabilité de présence prend des valeurs différentes en fonction de la direction. La symétrie de ces orbitales n'est plus sphérique.

Pour représenter cette forme géométrique, on utilise le carré de leur partie angulaire. On obtient alors une enveloppe sous forme de lobe (figure 3.3) :

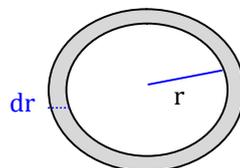


Description physique des orbitales atomiques

Une orbitale $\Psi_{n,l,m}$ est une fonction mathématique $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ solution de l'équation de Schrödinger. Son interprétation physique est donnée par la formule probabiliste : $dP = |\Psi|^2 dV$

Exemple : cas des orbitales s

Les orbitales s possèdent la symétrie sphérique. On considère la probabilité de trouver l'électron dans un volume dV situé à une distance r du noyau et d'épaisseur dr :



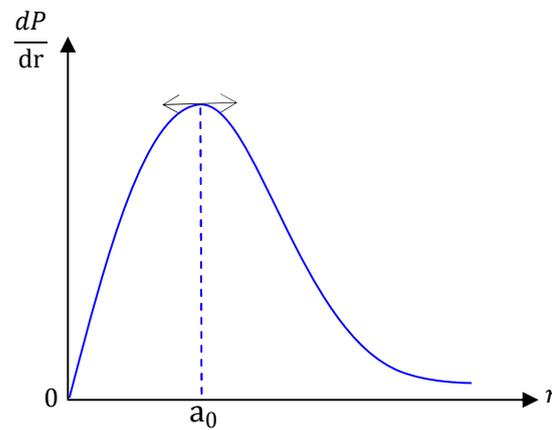
Dans tout le volume dV infiniment petit, la valeur de Ψ est la même et égale à $\Psi_{n,l,m}(r)$.

$$\frac{dP}{dV} = |\Psi_{n,l,m}(r)|^2 ; dV = 4\pi r^2 dr ; dP = 4\pi r^2 |\Psi_{n,l,m}(r)|^2 dr$$

La probabilité de trouver l'électron dans des volumes sphériques définits par r et $r + dr$ est donnée par :

$$P = \int_r^{r+dr} dP = \int_r^{r+dr} 4\pi r^2 |\Psi_{n,l,m}(r)|^2 dr$$

Application à l'orbitale 1s : $\Psi_{1,0,0}(r) = k e^{-r/a_0}$; $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$



Le maximum de la densité de probabilité de présence correspond à $r = a_0$ (rayon de l'atome de Bohr). L'électron est alors réparti dans l'espace suivant un nuage électronique dont la densité maximale se situe à $r = a_0$. La densité est nulle pour : $r = 0$ et $r \rightarrow \infty$.

3.6. Cas des ions hydrogénéoïdes

Comme pour l'atome d'hydrogène, les fonctions d'onde pour l'électron des ions hydrogénéoïdes ont une expression:

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

Les nombres quantiques : n , l et m satisfont aux mêmes relations que pour l'atome d'hydrogène.

Les valeurs analytiques des orbitales atomiques d'un ion hydrogénéoïde se déduisent de celle des orbitales de l'atome d'hydrogène en remplaçant a_0 par $\frac{a_0}{Z}$. Le facteur Z affecte la partie radiale et non la partie angulaire. Les orbitales ont donc une représentation analogue à celle proposée pour l'atome d'hydrogène sauf que la taille de l'orbitale devient de plus en plus petite lorsque Z croît du fait du terme exponentiel de la partie radiale. Les valeurs propres de l'énergie sont multipliées par Z^2 :

$$E_n = \frac{-2\pi^2 k^2 z^2 m e^4}{h^2} \frac{1}{n^2} = \frac{Z^2}{n^2} E_1$$

Z : numéro atomique de l'ion hydrogénéoïde

E_1 : énergie de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

Pour une même valeur de n , l'électron d'un ion hydrogénoïde est plus fortement lié au noyau que celui de l'atome d'hydrogène.

La mécanique quantique décrit le comportement des objets microscopiques (atomes, électrons, ions, ...). A chaque particule matérielle est associée une fonction d'onde dont le carré représente la probabilité de présence de la particule. Elle repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette équation n'est rigoureusement résolue que dans le cas de l'atome d'hydrogène ou des ions hydrogénoïdes. Les résultats obtenus pour l'hydrogène seront supposés généralisables aux atomes polyélectroniques.

On ne peut plus parler d'orbite pour l'électron mais seulement de probabilité de présence en un point de l'espace.

Si l'on suppose que l'on peut photographier une infinité de fois l'atome d'hydrogène dans son état fondamental par exemple, « l'atome de Bohr » conduirait à la visualisation d'une orbite circulaire. Par contre, « l'atome quantique » conduit à un nuage électronique dont l'intensité est une représentation de la densité de probabilité de présence de l'électron (Ψ^2).

3.7. Cas des atomes polyélectroniques

Tous les atomes dans leur état stable ont plus d'un électron (Z protons et Z électrons) à l'exception de l'atome d'hydrogène. Chaque électron est soumis à la fois à l'attraction du noyau $+Ze$ et à la répulsion des autres électrons.

Approximation monoélectronique de Slater

Les électrons d'un atome sont regroupés sous forme d'un nuage électronique autour du noyau tout en isolant un seul électron. Dans ce cas, on peut calculer l'énergie de cet électron isolé. Le potentiel auquel il est soumis est un potentiel central moyen. Il est constitué par le potentiel du noyau corrigé par la présence des autres électrons. En effet, le nuage électronique fait écran entre le noyau et l'électron isolé, ce qui ramène au modèle de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes :

$$E_p(r) = \frac{-kZ^*e^2}{r}$$

Z^* : charge nucléaire effective relative à l'électron qui tient compte à la fois de l'attraction noyau-électron et des répulsions électron-électron : effet d'écran.

Effet d'écran

Dans un atome polyélectronique, chaque électron est attiré par le noyau mais repoussé par les autres électrons. En conséquence, l'attraction réellement perçue par un électron est inférieure à celle qu'il percevait s'il était seul. On dit que les autres électrons font écran entre lui et le noyau. Afin de tenir compte de cet effet d'écran, on définit pour le noyau une charge effective Z_j^* différente de sa charge réelle Z . La charge nucléaire effective Z_j^* est ;

$$Z_j^* = Z - \sigma_j \text{ avec } \sigma_j = \sum_i \sigma_{ij}$$

Cette formule s'appelle l'attraction mono-électronique de Slater

σ_j : constante d'écran qui dépend de la position des $(Z-1)^{\text{èmes}}$ électrons de l'atome par rapport au $Z^{\text{ème}}$ électron j .

$\sum_i \sigma_{ij}$ Etant la somme des contributions individuelle due à chacun des autres électrons, conformément aux règles suivantes :

- Ecrire la configuration électronique de l'élément en formant des groupes d'électrons comme indiqué ci-après par les parenthèses :

(1s), (2s 2p), (3s 3p), (3d), (4s 4p), (4d), (4f), etc.

- Les électrons appartenant à un groupe situé à droite de celui de l'électron considéré n'apportent pas de contribution à l'effet d'écran exercé sur celui-ci ($\sigma = 0$).

- Les autres électrons du même groupe apportent chacun une contribution égale à 0,35 ($\sigma = 0,35$).

- pour calculer la contribution des électrons appartenant à un groupe situé à gauche de celui de l'électron considéré, deux cas sont à distinguer :

✓ l'électron considéré de nombre quantique principal n , se trouve dans un groupe (s p) : les électrons de la couche précédente ($n-1$) apportent alors chacun une contribution de 0,85 ($\sigma = 0,85$) et ceux des couches plus internes ($n-2, n-3, \dots$) une contribution de 1 ($\sigma = 1$).

✓ l'électron considéré est dans un groupe (d) ou (f) : chacun des électrons de tous les groupes situés à gauche de celui-ci apportent une contribution de 1 ($\sigma = 1$).

- Pour un électron situé dans une sous couche 1s, l'effet d'écran produit par l'autre électron est $\sigma = 0,31$.

Le tableau 5 donne les valeurs des coefficients σ_{ij} exercés sur l'électron j par un électron i , pour les trois premières couches.

Tableau 3.3. les valeurs des coefficients σ_{ij} exercés sur l'électron j par un électron i

Groupe d'origine de l'électron	Contribution des autres électrons					Electrons des couches $n+1, n+2, \dots$
	Electrons des couches $n-2, n-3, \dots$	Electrons des couches $n-1$	Autres électrons de la couche n			
			s p	d	f	
s p	1	0,85	0,35	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

L'énergie de cet électron sera alors : $E_n = Z_j^{*2} \frac{E_1}{n^{*2}}$

$$\begin{array}{cccccc}
 n: & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\
 n^*: & 1 & 2 & 3 & 3,7 & 4 & 4,2
 \end{array}$$

Exemple

Soit l'atome de sodium Na : $Z=11$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

L'électron $3s$ se comporte comme l'électron d'un ion hydrogénoïde possédant $11 - \sigma_j$ charges positives avec $\sigma_j = 2,1 + 2,0,85 + 6,0,85 = 8,8$

$$Z_j^* = 11 - 8,8 = 2,2$$

$$E_{3s} = (-13,6) \frac{2,2^2}{3^2}$$