# Chapitre 2: La structure de l'atome

Le principe d'incertitude de Heisenberg

L'équation de Schrödinger

Les propriétés des fonctions d'onde

Applications
- particule en translation
- particule en rotation
- oscillateur harmonique

Atkins Chapitre 9: 9.3 à 9.7

1

## Bases théoriques de la mécanique ondulatoire

1. Principe d'indétermination (Heisenberg)
2. Equation de Schrödinger
3. Signification et propriétés de la fonction d'onde
4. Valeurs propres et fonctions propres

2

Le Principe d'indétermination
de Heisenberg (1926)

Atkins: 11-6

The day Heisenberg mailed out his Uncertainty Principle


Comment mesurer avec une précision infinie à la fois
la position et la vitesse d'une particule comme l'électron?

Impossible car toute technique mesurant la position
va modifier la vitesse et vice-versa.

3

Exemple:

utiliser un rayonnement pour mesurer la position de l'électron:
Il faut utiliser une radiation de courte longueur d'onde, sinon la position ne sera pas bien définie, mais les photons à haute énergie (courte longueur d'onde) changent le moment d'une particule

**Le principe:**
**Il est impossible de déterminer simultanément de façon précise la position et la vitesse d'une particule**

$\Delta x$: incertitude maximale sur la position
$\Delta(mv)_x$: incertitude maximale sur la quantité de mouvement (ou moment) dans la direction x

$$\Delta x \times \Delta(mv)_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\boxed{\Delta x \times \Delta v_x \geq \frac{\hbar}{2m}}$$

4

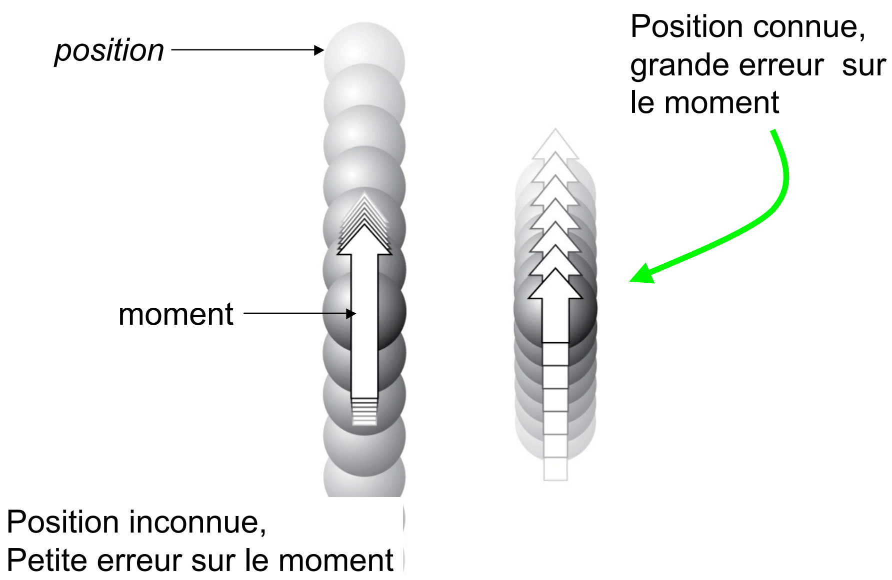



Figure 9-14
*Physical Chemistry for the Life Sciences, First Edition*




Soit une particule forcée à se déplacer le long d'un axe x,x'
La mécanique quantique ne donne pas la position précise de la particule à un instant donné, elle lui donne une «distribution» de positions caractérisée par une «largeur» $\Delta x$ qui traduit l'incertitude sur la position de la particule

La quantité de mouvement de la particule, $p_x$, est aussi entachée d'incertitude $\Delta p_x$
car les valeurs $p_x$ et $x$ dépendent l'une de l'autre

**Table 9.1 Constraints of the uncertainty principle***

| Variable 1: / Variable 2 | $x$ | $y$ | $z$ | $p_x$ | $p_y$ | $p_z$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $x$ | | | | | | |
| $y$ | | | | | | |
| $z$ | | | | | | |
| $p_x$ | | | | | | |
| $p_y$ | | | | | | |
| $p_z$ | | | | | | |

*Observables that *cannot* be determined simultaneously with arbitrary precision are marked with a white rectangle; all others are unrestricted.

Table 9-1
*Physical Chemistry for the Life Sciences, First Edition*

Pour une automobile de masse $10^3$ kg, roulant à la vitesse v= 100 ± 0.001 km $h^{-1}$( $\Delta v = 3x\ 10^{-4}$ m $s^{-1}$)

$$\Delta x = \frac{6.6625 \times 10^{-34}}{2\pi \times 10^3 \times 3 \times 10^{-4}} = 3.51 \times 10^{-33} m$$

Incertitude insignifiante !

Le produit des incertitudes diminue si la masse des particles augmente, donc le principe est important pour les particles de lumière, et beaucoup moins important pour les particles lourdes

7

Microscope électronique:observation de détails à l'échelle moléculaire (2-10 nm) longueur de liaison 0.2 nm. Les électrons émis ont une vitesse de 1.5 x $10^8$ m $s^{-1}$

Quelle est la longueur d'onde associée à cet électron ? Est-elle suffisante pour observer des détails à l'échelle atomique?

$$\lambda = \frac{h}{m\mathrm{v}} = \frac{6.626 \times 10^{-34} Js}{(9.109 \times 10^{-31} kg)(1.5 \times 10^8 ms^{-1})} = 4.85 \times 10^{-12} m$$

*Rappel: 1 J = 1 kg $m^2s^{-2}$*

$$\lambda = 4.85 \times 10^{-3} nm$$

8

La longueur d'onde de la particule détermine la résolution du microscope. On désire connaître avec une uncertitude de 1.0 angstrom, ou moins, la position de l'électron. Utiliser le principe d'incertitude pour déterminer quelle est l'incertitude acceptable du moment de la particule.

$$\Delta p = \frac{h}{2\pi} \times \frac{1}{\Delta \mathrm{x}} = \frac{6.626 \times 10^{-34} kg \cdot m^2 \cdot s^{-1}}{2\pi \times 10^{-10} m} = 10.54 \times 10^{-25} kg \cdot m \cdot s^{-1}$$

Voir exemple 9.3

9

La relation d'incertitude peut s'écrire également:

$$\boxed{\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}}$$

$$v_x = \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad \longrightarrow \quad \Delta x \cdot \Delta p_x = v_x \Delta t \cdot \Delta p_x = v_x \Delta t \cdot \Delta (m v_x)$$

$$\Downarrow$$

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = \Delta t \cdot \Delta \left( \frac{1}{2} m v_x^2 \right) = \Delta t \cdot \Delta E_c = \Delta E \cdot \Delta t$$

Car $E = E_c + U$,
l'incertitude ne porte que sur $E_c$ (énergie cinétique)

10

## Ce que nous savons:

L'hypothèse de de Broglie $\boxed{\lambda = \frac{h}{m\text{v}}}$

Le principe d'indétermination de Heisenberg

$$\boxed{\Delta \text{x} \times \Delta(\text{mv})_\text{x} \geq \frac{\hbar}{2}}$$

Exercices: 9-15 à 9-18

11

## L'équation de Schrödinger

Schrödinger, qui avait accepté l'hypothèse de de Broglie, a essayé de trouver une équation permettant de décrire le mouvement ondulatoire des particles atomiques

Il n'y a pas de preuve rigoureuse de la validité de l'équation, cependant elle est à la base de notre connaissance des atomes et des molécules…donc de la chimie

12

# Les fonctions d'onde

Soit Ψ(x,y,z,t) la fonction d'onde associée à une particule unique non relativiste (vitesse très inférieure à la vitesse de la lumière)
Ψ est un modèle mathématique, sans signification physique, non déterminable physiquement

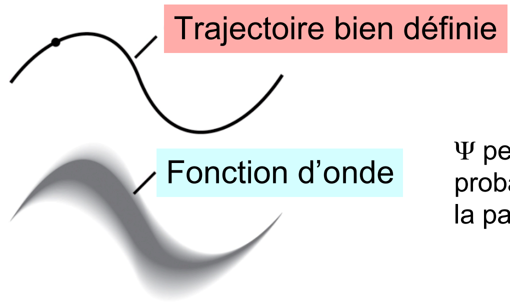



Figure 9-8
*Physical Chemistry for the Life Sciences, First Edition*


Ψ permet de déterminer la probabilité de distribution de la particule



Équation de Schrödinger pour une particule de masse **m** et d'énergie E

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + V\Psi = E\Psi}$$

V: énergie potentielle de la particule

Ψ: fonction d'onde

Particule se déplaçant librement: $\Psi = \sin x$

Particule oscillant autour d'un point: $\Psi = e^{-x^2}$

Électron de l'atome d'hydrogène: $\Psi = e^{-r}$

(r: distance électron-noyau)

Equation de Schrödinger pour une particule se propageant dans une direction quelconque dans tout l'espace:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right]+V\Psi = E\Psi}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi$$

15

Qu'est ce qu'une équation différentielle???

..toute équation qui comporte une ou plusieurs dérivées

Equation du premier ordre…
..la dérivée d'ordre le plus haut est une première dérivée

$$y' = 3x \qquad \frac{dy}{dx} = 3x$$

Equation du deuxième ordre…
..la dérivée d'ordre le plus haut est une dérivée secondaire

$$\frac{d^2y}{dx^2} = 4x$$

16

## Qu'est un opérateur ???

Il convertit une fonction en une autre en suivant un certain nombre de règles

opérateur

$$f \xrightarrow{\hat{A}} g$$

fonctions

$$\boxed{\hat{A}f = g}$$

Un opérateur agit sur la fonction à sa droite

$$f \xrightarrow{\hat{A}} g \xrightarrow{\hat{B}} h \qquad \hat{B}\hat{A}f = h$$

Produit: A agit sur f, puis B agit sur la fonction obtenue avec A

17

Note: L'équation de Schrodinger est souvent écrite sous une forme générale:

$$H\psi = E\psi$$

*H* est un opérateur (Hamiltonien)
*E*: énergie

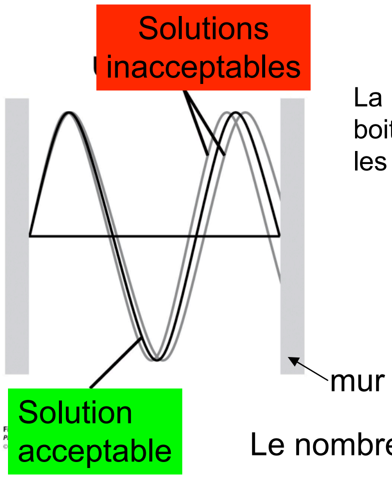
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{(Laplacien)}$$

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right] + V\Psi = E\Psi}$$

18

Une équation différentielle admet une infinité de solutions, mais seules quelques solutions sont acceptables, car elles doivent obéir à des conditions limites très strictes




La particule est confinée dans une boite, elle ne peut pas pénétrer dans les murs

Le nombre de solutions est limité



$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + V\Psi = E\Psi$$

Chaque solution de l'équation de Schrödinger correspond à une énergie donnée;
Comme le nombre de solutions est limité, seules certaines valeurs de l'énergie sont acceptables;

L'énergie d'un système satisfaisant l'équation de Schrödinger ainsi que les conditions limites est donc quantifiée

# Probabilité de présence de la particule

Si $\Psi(x,y,z)$ est la fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger, la probabilité de trouver la particule dans une région de l'espace $d\tau$ autour d'un point M(x,y,z), sera d'autant plus grande que le carré du module de $\psi$ sera plus grand

Probabilité de présence: $$\boxed{dP = |\Psi|^2 d\tau}$$

Densité de probabilité de présence
ou densité électronique autour de M:

Fonction d'onde conjuguée

$$\frac{dP}{d\tau} = |\Psi|^2 = \Psi.\Psi^*$$

21

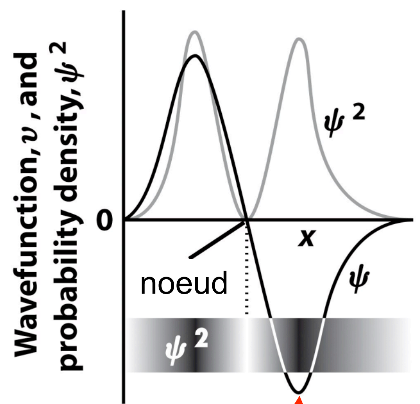



Figure 9-10
*Physical Chemistry for the Life Sciences, First Edition*
© 2006 W.H. Freeman and Company

Exercice 9.19

Probabilité élevée de trouver
la particule dans cet espace

22

Selon le type (la forme) de la fonction d'onde $|\psi|^2$ varie de façon différente, mais sa valeur diminue toujours quand on s'écarte du noyau. Elle n'est nulle qu'à l'infini.

La particule devant obligatoirement se trouver dans l'espace autour du noyau dans un domaine infini, il faut avoir:

Intégration de volume

$$\boxed{\int_\tau |\Psi|^2 d\tau = 1}$$

Condition de normalisation de la fonction d'onde

NB: en mécanique ondulatoire, l'électron perd sa personnalité. Il est remplacé par un nuage continu de densité égale à $|\psi^2|$

23

La dernière 'règle' quantique:
Les fonctions d'onde sont normalisées

La probabilité de trouver l'électron quelque part (dans le domaine décrit par la fonction d'onde) doit être égale à 1

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^2(x)\ dx = 1}$$

Exemple:
Normaliser la fonction $\Psi = e^{-ax^2}$

On calcule: $$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{2a}}}$$

24

Condition de normalisation: $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^2(x)\ dx = 1$

Exemple:
Soit la fonction: $\Psi = Ae^{-ax^2}$ A est une constante.

Déterminer A, telle que cette fonction soit normalisée

Sachant que: $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{2a}}$

On calcule: $\int_{-\infty}^{+\infty} \left(Ae^{-ax^2}\right)^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} A^2 e^{-2ax^2} dx$

25

Condition de normalisation: $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^2(x)\ dx = 1$

donc: $A^2 \times \sqrt{\frac{\pi}{2a}} = 1 \rightarrow A^2 = \sqrt{\frac{2a}{\pi}}$

$$A = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4}$$

26

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2ax^2}\,dx = \sqrt{\frac{\pi}{2a}}}$$

Constante $\neq 1$

Pour que l'intégrale soit égale à 1, il faut multiplier la fonction par:

$$\left[\sqrt{\frac{\pi}{2a}}\right]^{-1/2} = \left(\frac{\pi}{2a}\right)^{-1/4}$$

Donc la fonction normalisée est:

$$\boxed{\Psi(x) = \left(\frac{\pi}{2a}\right)^{-1/4} e^{-ax^2}}$$

Voir aussi p 351, exercice 9,20

27

**Les règles de la mécanique ondulatoire**

1. Pour tout système moléculaire, il existe une 'fonction d'onde" $\Psi$ qui contient tout ce que nous connaissons de ce système

2. La fonction d'onde $\Psi$ est une solution de l'équation différentielle de Schrödinger de ce système et elle dépend de toutes les coordonnées spatiales (x, y et z) de toutes les particules du système (*et elle dépend aussi du temps)*

3. $\Psi$ est une **fonction continue et uniforme** de toutes les coordonnées

4. $|\Psi|^2$ est proportionnelle à la probabilité que le système adopte la configuration donnée par la fonction

5. La fonction d'onde est normalisée

28

Note:
$\Psi$ est une fonction mathématique qui peut être positive ou négative (ou complexe), mais

$$|\Psi|^2 \geq 0$$

Exemple de la particule se propageant dans une dimension, les solutions en sinus et cosinus de l'équation oscillent et prennent des valeurs positives et négatives

29

Autre propriété des fonctions d'onde

**orthogonalité** $$\boxed{\int_0^L \Psi_n \Psi_m dx = 0}$$ Pour $n \neq m$

30

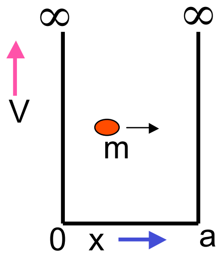
exemple d’une particule de masse m enfermée dans un puits de potentiel U, tel que:

Pour 0<x<a son énergie potentielle V = cte =0

Partout ailleurs V= ∞

La particule est forcée à se déplacer en ligne droite de x = 0 à x = a.

l’équation de Schrödinger est:




$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + V\Psi = E\Psi}$$

Par suite du mouvement de va-et-vient de la particule, l’onde associée est stationnaire. Son amplitude est de la forme:

$$\boxed{\Psi(x) = A\sin\frac{2\pi x}{\lambda}}$$

31

Comme la particule ne peut pas s’échapper de la boite (probabilité de la trouver à l’extérieur est nulle):

$\Psi(x) = 0$ Pour x < 0 et x > a

Pour des raisons de continuité, la fonction d’onde est nulle aussi en x= 0 et x = a

La longueur d’onde de l’onde associée est: $\lambda = \dfrac{h}{m\mathrm{v}}$

$$V = 0,\ E = \frac{1}{2}m\mathrm{v}^2 \text{ donc } (m\mathrm{v})^2 = 2mE$$

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}}$$

$$\Psi(x) = A\sin\frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE}\,x$$

$$\boxed{\Psi(x) = A\sin\frac{2\pi x}{\lambda}}$$

32

En fonction des conditions limites: Ψ (0) = Ψ (a) = 0:

$$\frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE_n}.a = n\pi \quad \Rightarrow \quad \boxed{E_n = n^2\frac{h^2}{8ma^2}}$$

*n*: entier non nul

Solution de l'équation de Schrödinger sous ces conditions:

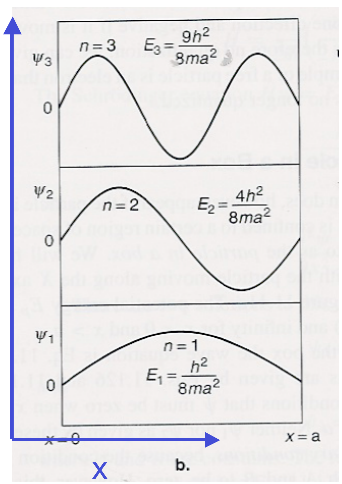
$$\boxed{\Psi_n(x) = A\sin\frac{n\pi x}{a}}$$

n doit être différent de 0, car dans ce cas, Ψ et |ψ² seraient nulles quel que soit x, donc la probabilité de trouver la particule serait nulle

Les valeurs permises de l'énergie sont appelées des valeurs propres de l'équation de Schrödinger; la fonction d'onde décrivant le corpuscule dans l'état correspondant constitue la fonction propre de l'équation



Représentation graphique des solutions de l'équation de Schrodinger pour une particule confinée dans une boite




Note:

lorsque l'énergie augmente,
la solution 'oscille' davantage
Longueur d'onde de l'oscillation:
(de Broglie)

$$\lambda = \frac{2\pi}{K} = 2\pi\sqrt{\frac{\hbar^2}{2mE}}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{h}{\sqrt{2m\left(\frac{1}{2}mv^2\right)}}$$

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

De Broglie !!

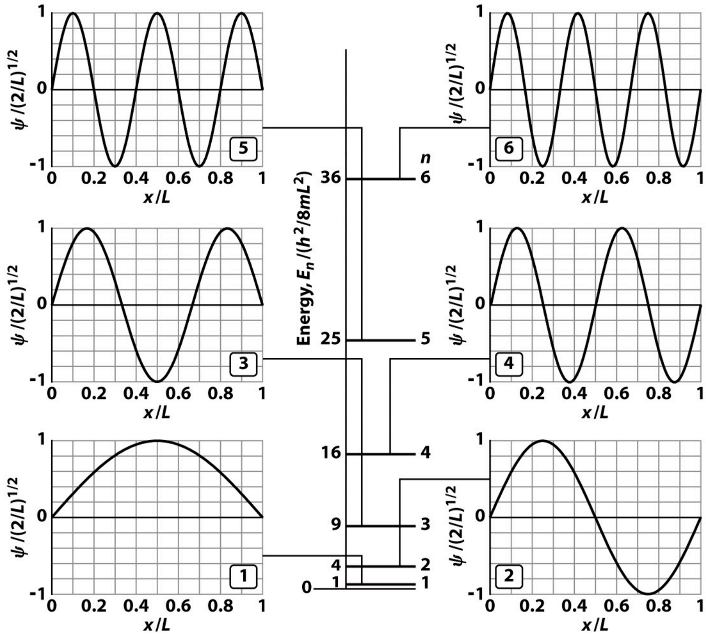


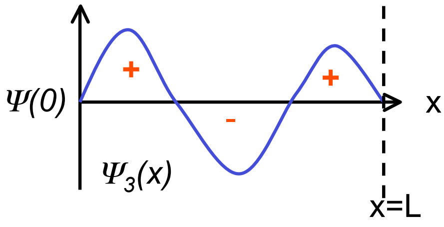

Figure 9-16
*Physical Chemistry for the Life Sciences, First Edition*


35

Note: le diagramme d'énergie contient deux types de graphes:

a) énergie en fonction de la distance
il montre les parois de la boite (où l'énergie potentielle tend vers l'infini) et les états d'énergie permis sont indiqués par des lignes horizontales

b) un graphe des valeurs de $\Psi_n(x) = y(x)$ en fonction de x, où les valeurs nulles de $\Psi_n$ se trouvent à l'énergie de l'état n




Note:
+ et - sont les signes 'mathématiques' de la fonction d'onde

(rien à voir avec la charge)

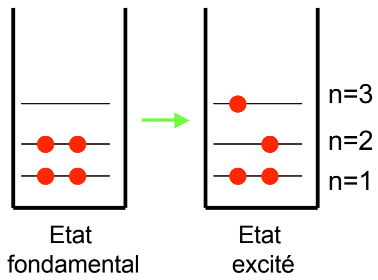
36

c) les points (ou régions  en 3D) où $\Psi$ = 0 sont les *noeuds* de la fonction d'onde
l'énergie augmente avec le nombre de noeuds

d) cette représentation en une dimension de fonctions d'onde dont l'énergie augmente s'applique aux vibrations des molécules ou au mouvement de l'électron de l'atome d'hydrogène

37

Modèle de la particule dans une boite à une dimension peut être utilisé comme modèle de la délocalisation des électrons $\pi$ des molecules conjuguées linéaires. Dans le cas du butadiène, il y a 4 électrons $\pi$ dans une boite de longueur 0.43 nm (longueur de la molécule). Prédire la longueur d'onde de la lumière nécessaire pour porter une molécule de butadiène de l'état fondamental au premier état excité valeur expérimentale: 217 nm




Note: principe de Pauli (uniquement deux électrons sur chaque niveau énergetique

Butadiène:
$CH_2{=}CH_2{-}CH_2{=}CH_2$

38

Energie de la fonction d'onde associée à n

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8 m_e L^2}$$

$L$ = 0.43 nm
$m_e$= 9.1095 x $10^{-31}$ kg
masse de l'électron

La différence d'énergie entre les deux états:

$$E_3 - E_2 = \frac{hc}{\lambda} \qquad \lambda = h\frac{c}{E_3 - E_2}$$

On trouve: $\lambda = 121.93 nm$

Voir p 354 (β-carotène)

39

Un noyau d'un atome dans une boite à une dimension dont la longueur correspond à une vibration est un modèle approximatif du mouvement de vibration moléculaire.
Soit le noyau d'un atome de carbone dans une boite de longueur 0.015 nm
Calculer la longueur d'onde de la lumière correspondant à l'absorption de l'état fondamental à l'état excité

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8 m_e L^2}$$

L= 0.015 nm

$$m = \frac{12.01 g mol^{-1}}{N_A}$$

$$\frac{hc}{\lambda} = E_2 - E_1 \qquad \lambda = -h\frac{c}{-E_2 + E_1} = 5.414 \times 10^{-6} m$$

(infra rouge)

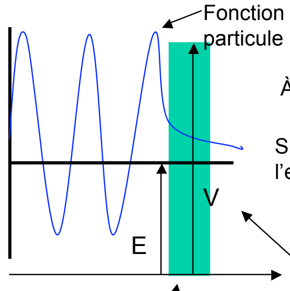
Exercice 9.21

40

## L'effet Tunnel:
## une conséquence du caractère ondulatoire de la matière

Propriété d'une particule quantique de franchir une barrière de potentiel

Fonction d'onde oscillante associée au mouvement de la particule




À l'intérieur de la paroi, la particule cesse d'osciller (E <V)

Si la paroi est fine, la fonction d'onde est non-nulle à l'extérieur de la paroi et les oscillations reprennent

Côté incident réfléchi

Barrière d'énergie finie (V)

Côté transmis

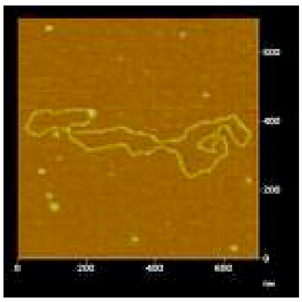
La probabilité de transmission T peut être prédite à l'aide de l'équation de Schrodinger

41

Pour une particule de masse *m:*

$$T \approx 16\varepsilon(1-\varepsilon)e^{-2\kappa L}$$

Où: $\kappa = \dfrac{\{2m(V-E)\}^{1/2}}{\hbar}$ $\quad \varepsilon = \dfrac{E}{V}$



T décroit exponentiellement avec L, l'épaisseur de la barrière et $m^{1/2}$

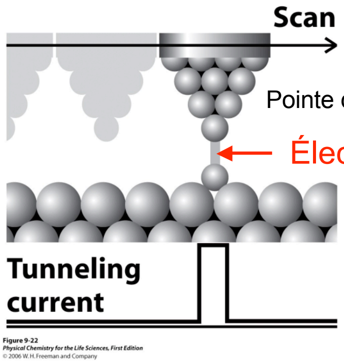
Donc les particules légères (électrons) sont plus aptes à traverser la barrière que les particules lourdes

L'effet tunnel est à la base du microscope à effet tunnel (STM) et de la microscopie à force atomique

Exercices 9,22 9,23

42

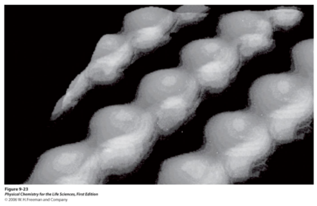
Scanning tunnel microscopy
(microscopie de balayage à effet tunnel




Pointe de rhodium/platine

Électrons

Solide conducteur



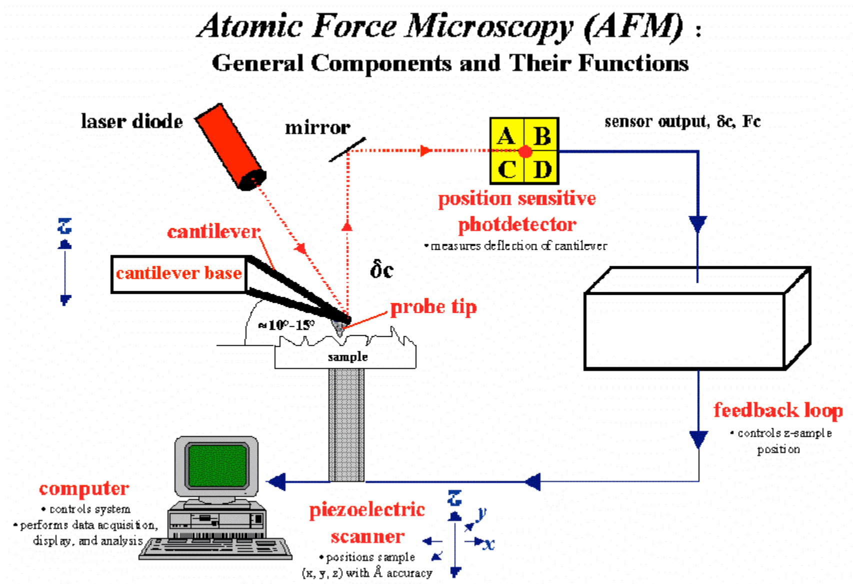
Arsenide de gallium
vu par STM

À courant constant: la pointe monte et descend selon la topographie de la surface

Si on fixe la position verticale de la pointe, on peut mesurer le courant électrique dû à l'effet tunnel



# Principe de fonctionnement de l'AFM



## Forces perçues par la sonde AFM

1. Forces entre la pointe et la surface.
   - ➲ interactions de type Van Der Waals.
   - ➲Forces de répulsion ou déformation.
   - ➲Forces de capillarité
   - ➲Forces magnétiques
   - ➲Forces électrostatiques

2. Forces de surface.
   - ➲Forces d'adhésion
   - ➲Forces de friction

3.Forces de déformation du micro levier.

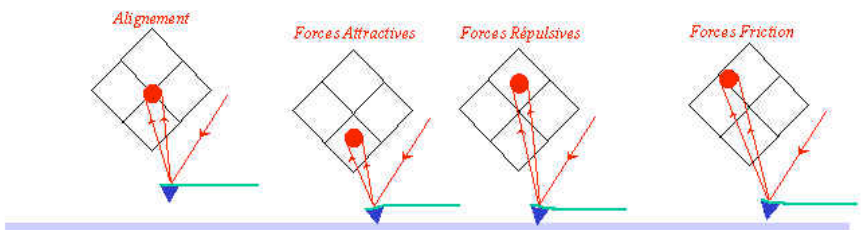
45

## Une mesure AFM

Les forces sont mesurées par la déflection du micro levier.

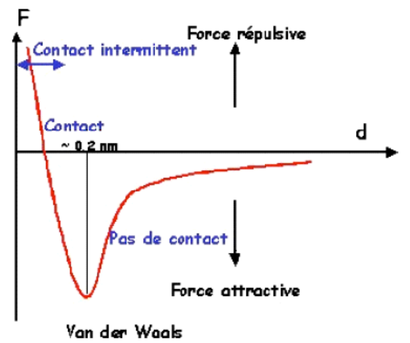
Un faisceau laser est réfléchit par le micro levier et est capté par un détecteur à photodiode.

la déflection est déterminée

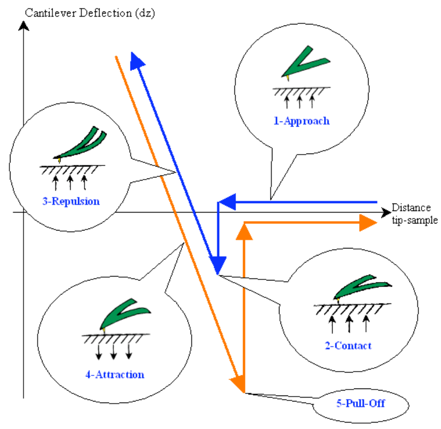



46

# Zone des champs de forces




Bilan des forces s'exerçant sur le micro levier de l'AFM en fonction de la distance pointe surface.




Voir exemple 9.4 p 357

47

**Conclusion:**
la quantification de l'énergie est une conséquence 'naturelle' du fait que les fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger satisfont les 'Règles' et ce pour certaines valeurs discrètes de l'énergie

a) pour une particule dans une boite, les Règles forcent $\Psi(x)$ à avoir un nombre intégral de noeuds dans la boite

Ex: électron de l'atome d'hydrogène confiné par un potentiel coulombique attractif

atomes liés dans une molécule par des forces intramoléculaires

48

b) si le nombre de noeuds augmente, l'énergie augmente

c) la 'forme' ou 'texture' des parois de la boite déterminent la forme des niveaux d'énergie

Pour une boite aux murs 'durs" et comme $E_n \propto n^2$, la distance entre les niveaux énergétiques augmente avec n

pour l'atome d'hydrogène, l'électron est lié par une paroi "coulombique" dont l'énergie est donnée par:

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

donc la distance entre niveaux décroit lorsque n augmente

49

A retenir…

Le principe d'incertitude de Heisenberg

L'équation de Schrödinger

Les propriétés des fonctions d'onde:
- montrer qu'une fonction d'onde est une solution de l'équation de Schrödinger
- calculer l'énergie d'un état dont on connaît la longueur d'onde

L'effet tunnel et ses applications

50

## Equations à retenir

La relation de de Broglie $\lambda = h/p$

L'équation de Schrodinger $H\Psi = E\Psi$ $\quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x)$

Energie de la particule dans une boite $E_n = \frac{h^2}{8mL^2}n^2$

Fonction d'onde de la particule dans une boite $\Psi(x) = A\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$

Principe d'incertitude de Heisenberg $\boxed{\Delta x\Delta(\mathrm{mv})_x \geq \frac{\hbar}{2}}$

51