

# Introduction à la mécanique quantique

PAR ARTHUR BRULIN  
MELVIN GERKEN  
SUSIE THOLLOT

VICTOIRE DELAUNAY  
MARIE LE GUAY  
GRACE WOLEANG

MAEVA GARCIA CALERO  
RAPHAËL ROYEN  
SU YUXUAN.



## REMERCIEMENTS

*Tout d'abord, nous tenons à remercier chaleureusement Monsieur Guillaume DUVAL pour son aide précieuse à la rédaction de ce rapport de projet et son dévouement dans la matière P6 : « Introduction à la mécanique quantique ».*

## INTRODUCTION

Depuis très longtemps, les chercheurs se sont rendu compte que la mécanique classique ne permettait pas de comprendre tous les phénomènes physiques. En effet, lorsque l'on s'intéressait aux phénomènes atomiques, les particules ne suivaient pas les lois classiques. C'est ainsi que la mécanique quantique vit le jour. De la classification périodique des éléments de Mendeleïev jusqu'à l'équation de Schrödinger en passant par les découvertes de J.J. Thomson, Rutherford et Bohr, nous essaierons dans ce rapport d'introduire la mécanique quantique.

## Table des matières

<b>1 La découverte de l'électron</b>	<b>3</b>
1.1 Les prémices historiques	3
1.2 L'expérience de la découverte	4
1.3 La confirmation de la nature des rayons cathodiques et caractérisation	4
.....	4
<b>2 Rayonnement thermique</b>	<b>7</b>
2.1 Rayonnement thermique du corps noir avant Planck	7
2.2 Expérience et loi de Wien	8
2.3 La loi de Stefan-Boltzmann	10
2.3.1 La loi de Stefan-Boltzmann	10
2.3.2 Conséquences de la loi de Stefan-Boltzmann	11
2.4 La loi de Planck	11
2.4.1 Loi de Rayleigh-Jeans	11
2.4.2 Enoncé de la loi de Planck	12
2.5 Utilisation de la formule de Planck pour retrouver Wien et Boltzmann	12
2.5.1 Dédution de la loi de Wien	12
2.5.2 Dédution de la loi de Stefan-Boltzmann	13
2.6 Conclusion	14
<b>3 Ernest Rutherford : expérience de la feuille d'or et découverte du noyau</b>	<b>14</b>
<b>4 Bohr et le modèle de l'atome d'Hydrogène</b>	<b>16</b>
4.1 La spectroscopie et la relation de Planck-Einstein	16
4.1.1 La spectroscopie	16
4.1.2 Planck-Einstein	17

4.2	Le modèle de l'atome de Bohr	17
4.2.1	Les trajectoires circulaires de l'électron en mécanique classique	17
4.2.2	La quantification du moment cinétique par Bohr	18
4.3	Les séries de Balmer	19
4.4	Conclusion	20
<b>5</b>	<b>Louis de Broglie et les ondes</b>	<b>20</b>
5.1	La dualité onde-corpuscule	20
5.1.1	Les particules	20
5.1.2	Les ondes	21
5.2	Les fentes d'Young	21
5.3	L'hypothèse de de Broglie	22
5.4	Mise en évidence expérimentale de cette dualité	23
5.4.1	La découverte de la nature ondulatoire des rayons X comme inspiration	23
5.4.2	L'expérience de Davisson-Germer	24
		24
		25
		25
		25
<b>6</b>	<b>De la chimie à la mécanique quantique</b>	<b>25</b>
6.1	Naissance de la classification de Mendeleïev	25
6.2	Le modèle quantique de l'atome à un électron	26
6.2.1	Des découvertes révolutionnaires	26
6.2.2	Atome d'hydrogène et ions hydrogénoïdes	27
6.2.3	Les postulats de Niels Bohr : travaux sur les hydrogénoïdes	27
6.2.4	Le nombre quantique « $n$ » de Bohr et « $l$ » puis « $m_l$ » de Sommerfeld	28
6.2.5	Fonction d'onde et équation de Schrödinger	29
6.2.6	Récapitulatif de la caractérisation d'un atome hydrogénoïde	30
6.3	Approximation de l'équation de Schrödinger - les atomes polyélectroniques	30
6.4	Les atomes polyélectroniques	34
6.4.1	Complexité du problème : impossibilité de résoudre de façon exacte l'équation de Schrödinger	34
6.4.2	Les orbitales atomiques et leur énergie associée	35
6.4.3	Notation et représentation d'un électron dans un atome polyélectronique	36
6.5	Configuration électronique des atomes	36
6.5.1	Définition générale	36
6.5.2	Principes et règles de construction	37
6.5.3	Exemples et exceptions à la règle de Klechkowski	38
6.5.4	Exceptions à la règle de Klechkowski	38
6.6	Retour à la classification périodique	39
6.6.1	Blocs et familles chimiques	39
6.6.2	Intérêt et utilisation de la classification périodique	39
<b>7</b>	<b>L'équation de Schrödinger</b>	<b>42</b>
7.1	De De Broglie à Schrödinger	42
7.1.1	L'aspect matériel	42
7.1.2	Les ondes monochromatiques de Louis de Broglie	42
7.1.3	L'idée de Schrödinger	43
7.2	Que signifie résoudre (14) dans le cas général?	43
7.3	La contribution de Max Born	45
7.4	Démonstration de la fonction d'onde polyélectronique globale	46
<b>8</b>	<b>Résolution de l'équation de Schrödinger pour le cas analytique du Puits Infini</b>	<b>48</b>
8.1	Présentation du cas analytique du puits infini et son traitement classique	48
8.1.1	Introduction et présentation du puits infini	48

8.1.2	Traitement du cas classique du puits infini	50
8.2	Résolution de l'équation de Schrödinger : cas du puits infini	50
8.2.1	Les ondes stationnaires et caractérisation de $\Psi_n$	50
8.2.2	Analogie avec les modes de vibration d'une corde	51
8.2.3	Quantification des niveaux d'énergie	52
8.2.4	Normalisation des $\Psi_n$ et solution générale de l'équation de Schrödinger	52
8.3	Interprétation physique des résultats	53
8.4	Vérification du principe d'incertitude d'Heisenberg	54
8.4.1	Détermination de $\Delta x_n$	54
8.4.2	Détermination de $\Delta p_n$	55
8.4.3	Validité du principe d'incertitude d'Heisenberg	56
	<b>Bibliographie</b>	56
		57

La physique quantique est apparue comme la science de la matière au niveau atomique. Or, la composition et l'organisation de la matière à une telle échelle était presque complètement inconnue depuis la Grèce antique et ce jusqu'au XIX<sup>ème</sup> siècle. Ainsi avant le développement de ce domaine de la physique, la première découverte majeure fut la preuve de l'existence de l'électron par J.J.Thomson.

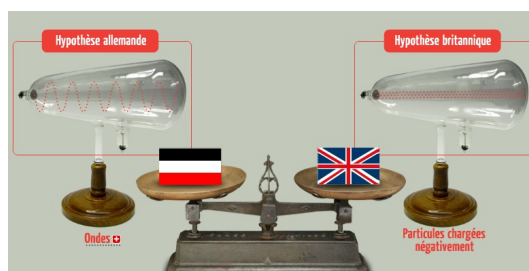
## 1 La découverte de l'électron

### 1.1 Les prémices historiques

Pendant l'antiquité grecque, il avait été remarqué que lorsque de l'ambre était frottée sur de la fourrure, celle-ci attirait de petits objets. Ce phénomène aujourd'hui appelé *triboélectricité* (du grec *tribein* qui signifie « frotter » et *ēlektron* qui signifie « ambre », est pour l'anecdote une des premières observations de l'électricité). Ils ont en fait observé un transfert de charges négatives depuis la fourrure à la surface de l'ambre au moyen des frottements. En observant cela, ils ont pu conclure que la matière était constituée en partie de charges négatives.

Bien plus tard, entre 1838 et 1851, Richard Laming fut le premier à promouvoir l'idée qu'un atome est composé d'un noyau de matière et qu'il est entouré de particules subatomiques (plus petites que l'atome) de charge électrique unité. Il suppose ainsi l'existence de l'électron qui sera découvert plus tard.

Au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle, deux physiciens allemands (Julius Plücker et Johann Wilhelm Hittorf) s'intéressent à la conductivité des gaz dans des ampoules de verres équipées d'une cathode et d'une anode. En 1869, ils découvrent par hasard qu'un faisceau chargé électriquement est diffusé depuis la cathode en direction de l'anode si le gaz est à basse pression. Ces rayons seront appelés "rayons cathodiques" mais leur nature reste alors inconnue et plusieurs versions s'opposeront alors. Selon les physiciens allemands, ces rayons sont des ondes alors que pour les britanniques c'est un faisceau de particules chargées négativement.



## 1.2 L'expérience de la découverte

Ce choix sera finalement tranché par Joseph John Thomson en 1897 lors de sa fameuse expérience. Dans celle-ci, il utilisa un tube hermétique inventé par William Crookes en 1875 dans lequel la pression du gaz (ici de l'air) était de 100 Pascal (0.1% de la pression atmosphérique) et contenant une cathode et une anode à une des deux extrémités.

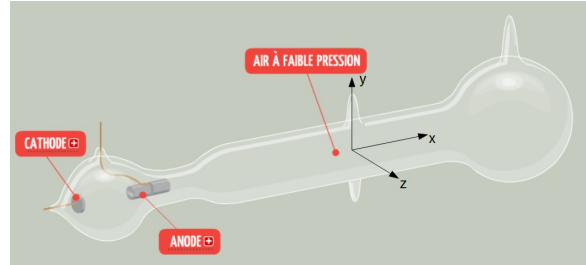
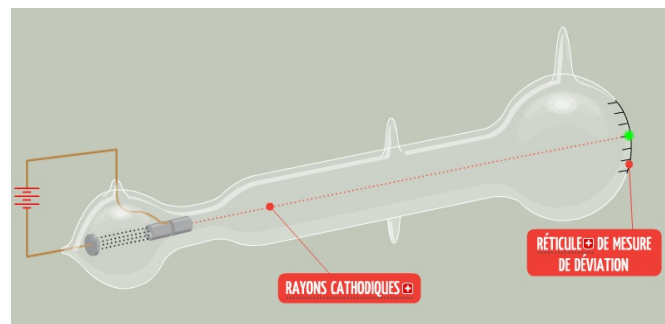


Figure 1.

En appliquant une haute tension de l'ordre de 10.000 Volts, les rayons cathodiques sont créés par la cathode et dirigés vers l'anode. Cependant, celle-ci comporte un trou la traversant permettant aux "rayons cathodiques" de se diriger vers l'autre bout du tube. Ainsi, un faisceau orienté est transmis et vient choquer l'autre extrémité en créant une lumière fluorescente verte à l'endroit de l'impact. A l'autre bout, l'échelle inscrite sur le verre permettra de mesurer par la suite la déviation des particules dont il prouvera l'existence.



Dans la partie de droite, sur le chemin des particules, Thomson plaça deux plaques métalliques parallèles afin de créer un champ électrique uniforme entre celles-ci et deux électroaimants pour générer un champ magnétique uniforme entre eux.

## 1.3 La confirmation de la nature des rayons cathodiques et caractérisation

Supposant que ce faisceau est composé de particules de charge  $e$  et de masse  $m$  constantes qu'importent les conditions expérimentales, Thomson applique une différence de potentiel entre les deux plaques ce qui crée un champ électrique et il observe la trajectoire des particules. La force s'appliquant alors sur les particules est la force de Lorentz qui s'applique à toute particule chargée en mouvement. Celle-ci s'exprime sous la forme suivante au point  $M$ :

$$\overrightarrow{F}(M) = q(\overrightarrow{E}(M) + \vec{v} \wedge \overrightarrow{B}(M)) \quad (1)$$

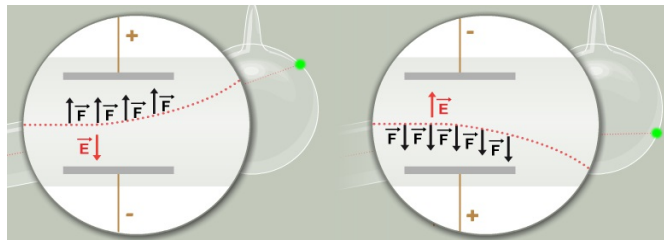
- Ici, comme il n'y a aucun champ magnétique, elle devient alors :

$$\overrightarrow{F}(M) = q\overrightarrow{E}(M) = qE\vec{U}_y,$$

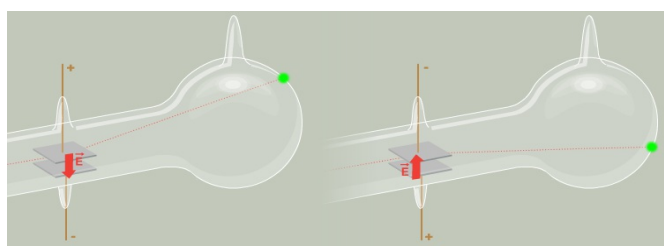
où  $E$  est la norme du champ électrostatique.

$\vec{E}(M)$  étant orienté dans le sens des potentiels décroissants par  $-\vec{U}_y$  (c'est-à-dire de la plaque chargée positivement à la plaque chargée négativement) et la particule étant déviée dans le sens des  $y$  positifs, on a :

$$\vec{F}(M) = +F\vec{U}_y$$



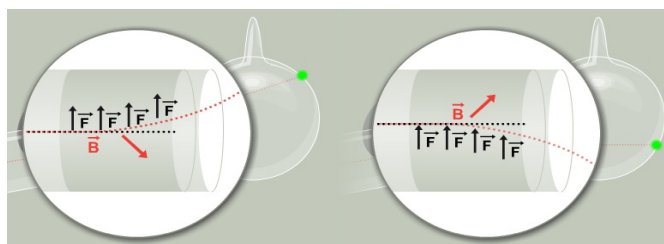
D'où la charge  $q$  est négative car  $-q > 0$ . De même, en inversant les potentiels (soit en inversant le sens de  $\vec{E}(M)$ ) les résultats s'inversent aussi.



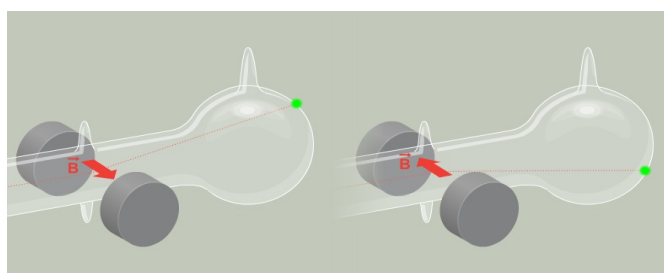
- Par ailleurs pour être sûr de son intuition, il vérifie aussi la déviation des particules par le champ magnétique uniquement. L'expression (1) se transforme alors ainsi, en plaçant le champ magnétique sur les  $z$  croissants :

$$\vec{F}(M) = q\vec{v} \wedge \vec{B}(M) = -qvB\vec{U}_y.$$

$B$  étant la norme du champ magnétique.

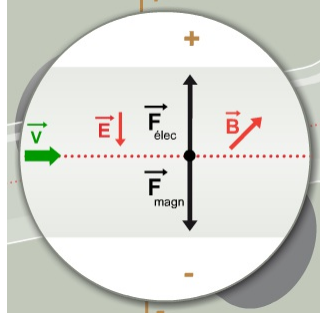


Il observe alors bien une déviation vers le haut ce qui confirme la nature corpusculaire chargée négativement de ce faisceau. De la même manière, cela fonctionne aussi pour un champ magnétique inversé.



- Finalement, il applique ces deux champs en même temps pour trouver le moment auquel les particules ne sont pas déviées (les deux forces dues respectivement à ces deux champs étant de sens opposés sur  $\vec{U}_y$ ). Cela correspond à l'équation suivante:

$$\vec{F}(M) = \vec{0} \Leftrightarrow \vec{E}(M) + \vec{v} \wedge \vec{B}(M) = \vec{0}$$



Sur  $\vec{U}_y$ , cela donne:  $E = vB$

$$\text{D'où: } v = \frac{E}{B}$$

En calculant cette vitesse, il trouve des valeurs de l'ordre de 5000 km/s, très inférieures à la célérité de la lumière, les "rayons cathodiques" sont donc des particules chargées négativement et non des ondes.

- A présent, il lui restait à déterminer les caractéristiques de ces particules jusque-là inconnues. Pour cela, il se replace dans le cas où seul le champ électrique est présent dans le sens des  $y$  négatifs. Il applique alors le principe fondamental de la dynamique à une particule considérée ponctuelle (ce qui est une très bonne approximation ici). Celui-ci nous dit:

$$m \vec{a} = \sum \vec{F}_{ext}$$

Dans la situation envisagée, nous avons donc l'expression suivante en considérant la gravité comme négligeable du fait de la taille de la particule (elle est invisible à l'oeil nu):

$$m \vec{a} = q \vec{E}$$

Décomposons à présent sur les vecteurs de la base:

$$m a_x \vec{x} + m a_y \vec{y} = -q E \vec{y}$$

Ainsi:

$$a_y = \frac{-qE}{m}; \quad a_x = 0$$

En intégrant à deux reprises sur  $x$ , on obtient:

$$v_x(t) = B_1 \quad (B_1 \text{ une constante})$$

$$x(t) = B_1 t + B_2 \quad (B_2 \text{ une autre constante})$$

Or, les conditions initiales sont telles que  $x(0) = 0$  et que  $v_x(0) = v_0 = v$  (le temps nul étant au point auquel la particule subit la première fois le champ électrique).

Ainsi :

$$B_1 = v \quad B_2 = 0$$

D'où

$$vt = x(t)$$

En intégrant à deux reprises sur  $y$ , on obtient:

$$y(t) = \frac{-qE}{m} \frac{t^2}{2} + C_1 t + C_2$$

Par ailleurs, les conditions initiales sont telles que  $y(0) = 0$  et que  $v_y(0) = 0$ .

$$\text{D'où: } C_2 = C_1 = 0,$$

- Ainsi les équations paramétriques et cartésiennes du mouvement sont :

$$\begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} vt \\ \frac{-qE}{m} \frac{t^2}{2} \end{pmatrix} \Rightarrow y = -\left(\frac{qE}{2mv^2}\right)x^2$$

Cependant, nous ne pouvons pas mesurer précisément le temps parcouru par les particules entre le temps 0 et le moment où elles arrivent sur l'échelle graduée. Il faut donc le mesurer par le biais d'un autre paramètre expérimental. La vitesse étant déjà connue, si nous mesurons la déviation verticale, nous devrions être capable de déduire l'expression de la variable  $t$  en fonction de cette déviation et de la vitesse par une relation entre leurs unités. Ainsi, de par l'équation cartésienne trouvée précédemment, et en considérant la longueur  $L$  entre le point d'application de la force de Lorentz ( $t = 0$ ) et le projeté du point fluorescent produit par le contact avec le verre à l'extrémité sensible sur l'axe  $\vec{x}$ , nous obtenons :

$$h = y(L) = -\left(\frac{qE}{2mv^2}\right)L^2$$

Ce qui devient :

$$\frac{q}{m} = -\frac{2hv^2}{EL^2}.$$

Ainsi, connaissant la vitesse de la particule (préalablement calculée), sa déviation verticale  $h$ , son angle de déviation  $\theta$  et la valeur du champ électrique  $E$ , J.J.Thomson a pu déterminer le rapport  $\frac{q}{m}$  (qui ne change d'ailleurs jamais qu'importent les conditions de l'expérience). Il trouva ainsi une valeur 2000 fois supérieure à celle déjà connue de l'ion hydrogène  $H^+$  et supposa que la masse de cette nouvelle particule était 2000 fois plus petite que celle de l'ion hydrogène. Quelques années plus tard, la mesure de la charge élémentaire de l'électron par Robert Andrews Millikan prouva définitivement qu'il avait raison.

A la même époque, un autre problème majeur était problématique pour les physiciens, celui du rayonnement des objets et en particulier des corps noirs lorsque l'on augmente leur température.

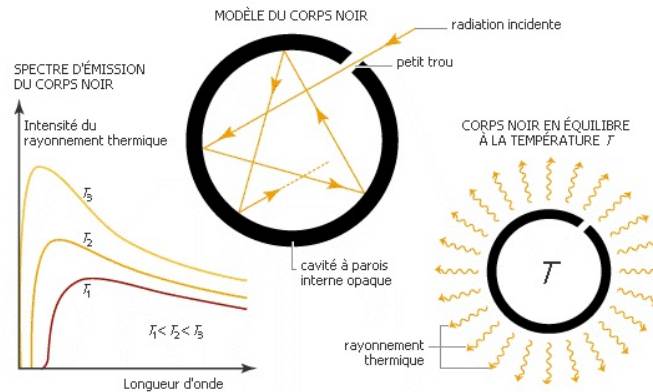
## 2 Rayonnement thermique

Dans cette partie, nous allons parler du rayonnement thermique introduit par différents scientifiques. Dans un premier temps, nous allons parler du rayonnement du corps noir à travers des expériences effectuées par Wien ou Boltzmann. Par la suite, nous verrons la loi de Planck, une avancée majeure dans la mécanique quantique. Pour finir, nous reviendrons sur les lois de Wien et Boltzmann en s'appuyant sur la loi de Planck.

### 2.1 Rayonnement thermique du corps noir avant Planck

Un corps chauffé émet de la lumière : chez un boulanger, les parois chaudes d'un four rayonnent de la lumière plutôt rouge et ainsi cuisent le pain. Ce constat, connu dès les premières civilisations humaines, n'a reçu d'explication qu'à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle. La description du rayonnement thermique par Max Planck, en 1900, donna naissance à la physique quantique.

Lord Kelvin identifie le rayonnement des corps noirs comme étant un problème majeur à résoudre. De quoi s'agit-il concrètement?



**Définition 1.** Un corps noir est un objet purement thermique qu'on peut approcher expérimentalement mais qui a une particularité : il absorbe absolument tous les rayonnements électromagnétiques (exemple: l'inverse d'un miroir, plaque peinte en noir ou encore une barre métallique).

Du fait qu'il ne reflète aucune lumière il apparaît comme étant parfaitement noir, d'où son nom.

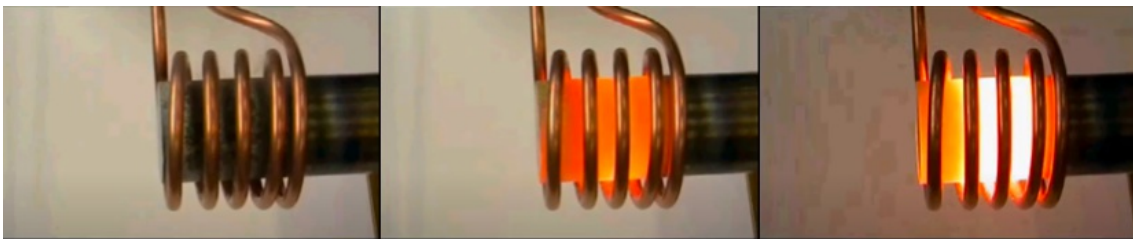
Il a quand-même une autre particularité, qui est quand on le chauffe suffisamment, il émet du rayonnement. Donc il n'émet du rayonnement qu'en fonction de sa température.

De ce fait, un corps noir n'est pas tout le temps noir, et une bonne approximation d'un corps noir est un four. D'ailleurs, les premières expériences qui sont faites sur les corps noirs, notamment celles de Wilhelm Wien, furent faites avec un four.

Quelques illustrations :

Prenons comme exemple un corps humain : la température de l'être humain est environ de 37° Celsius donc au même titre que la lampe, on devrait émettre des ondes électromagnétiques. C'est le cas, cependant la température du corps humain est beaucoup plus faible que la température du filament qui chauffe. Ainsi, le domaine des longueurs d'ondes émises est assimilable à celui émis par un corps noir (le corps humain). C'est pour cela que même avec une forte fièvre, on ne sera jamais visible dans l'obscurité. Cependant, les ondes électromagnétiques émises par le corps humain ont une longueur d'onde qui est beaucoup plus grande que celles visibles, dans le domaine des infrarouges. Alors, dans l'obscurité, un détecteur d'infrarouge peut nous apercevoir.

Prenons comme second exemple une barre métallique sombre. A la température ambiante, elle est noire et n'émet aucune lumière. Lorsque l'on augmente sa température, la barre devient d'abord rouge puis jaune et enfin blanche:



## 2.2 Expérience et loi de Wien

- Supposons que nous avons un corps noir et que nous le chauffons;
- Nous avons un thermomètre pour mesurer la température de ce corps noir et par ailleurs nous avons un capteur capable de mesurer la longueur d'onde du rayonnement émis (le moyen le plus courant étant celui de la spectrographie).
- Nous pouvons donc mesurer la longueur d'onde du rayonnement émis par le corps noir en fonction de sa température et de l'intensité de ce rayonnement.



Faire cette expérience revient à faire l'analyse spectrale du corps noir. Alors, les scientifiques s'appuient sur ce qu'ils savent de l'électromagnétisme et de la thermodynamique pour modéliser ce corps noir et être capable d'anticiper de quelle façon le rayonnement va être émis.

- Et ensuite, ils confrontent cela avec la réalité des observations des expériences.
- C'est ce qu'a fait Wien, et il va se rendre compte qu'il a des résultats expérimentaux qui sont conformes à ce qu'il attendait pour ce qui concerne les hautes fréquences (c'est-à-dire longueurs d'onde faibles)
- Mais plus on va baisser en fréquence, plus les longueurs d'onde vont être grandes, plus on va s'éloigner des résultats attendus grâce à la loi de déplacement Wien publiée en 1896, qui lui a permis de décrire ces résultats.

Pour Wien, ce fut le fait d'observer qu'à une température donnée la longueur d'onde  $\lambda_m = \lambda_{\max}$  donnant l'intensité maximale était reliée à la température par une relation du genre :

$$\lambda_m = \frac{W}{T} \text{ (label|wien)} \quad (2)$$

où  $W = 2.9 \times 10^3 \text{ m}\cdot\text{K}$  est une constante découverte par Wien.

Sur la figure suivante, on voit l'hyperbole reliant entre elles toutes les températures correspondant aux longueurs d'ondes  $\lambda_{\max}$ .

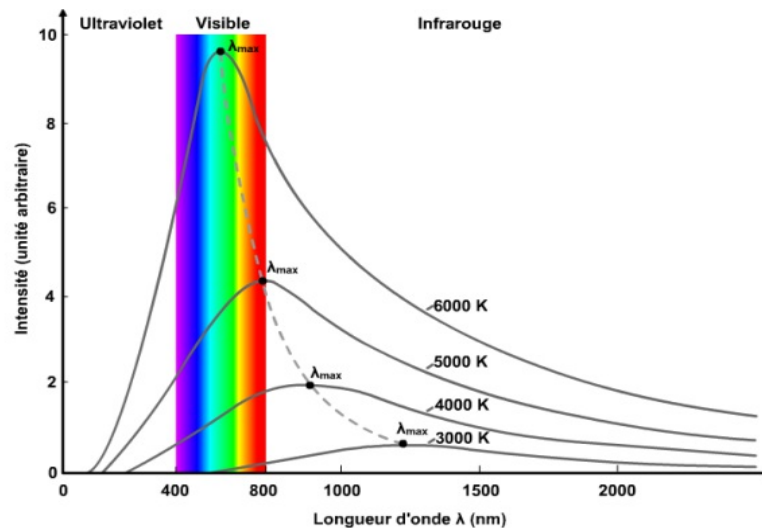


Figure 2.

En voici quelques illustrations :

Considérons un objet quelconque qui est capable d'émettre de la lumière sur certaines conditions et qui ne reflète aucune lumière.

Prenons l'exemple d'un filament de lampe classique à incandescence. Si on sous-alimente cette lampe, on constate que le filament s'éclaire mais très légèrement, il a une couleur dans les tons rouge-orangé et si on observe la nature de cette lumière au spectroscope on obtient un spectre qui a l'allure suivante :

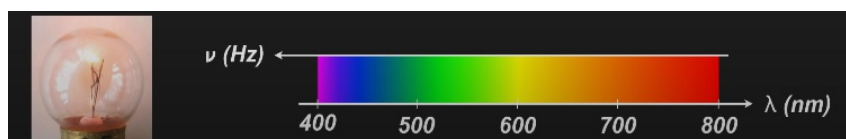
Il ne contient les radiations rouge et orange; les autres radiations sont absentes du spectre.



Si on augmente l'alimentation électrique, on constate que les filaments de la lampe brillent davantage et commencent à éclairer. De la même façon, nous avons analysé le spectre et nous constatons qu'il a gardé les radiations rouge-orangé mais il s'est enrichi en radiations de petites longueurs d'onde dans le domaine du vert :



Continuons à alimenter la lampe jusqu'à son fonctionnement optimal puis analysons le spectre, nous obtenons le spectre complet de la lumière blanche :



Plus un objet est chaud, par exemple un filament, plus il émet de radiations électromagnétiques et plus le spectre d'émission de cet objet est riche en radiations de petites longueurs d'onde, sans la disparition des radiations de grandes longueurs d'onde.

## 2.3 La loi de Stefan-Boltzmann

### 2.3.1 La loi de Stefan-Boltzmann

La loi de Stefan-Boltzmann a été découverte expérimentalement par Joseph Stefan en 1879 à partir de données expérimentales de John Tryndall. Ce fut un scientifique irlandais qui vécut de 1820 à 1893. Tryndall a fait des recherches sur la transparence des gaz et des vapeurs à la chaleur entre 1859 et 1871.

Cette loi de Stefan-Boltzmann définit la relation entre le rayonnement thermique et la température d'un objet considéré comme un corps noir. Elle établit que l'exitance (l'exitance ou émittance est une grandeur utilisée en photométrie et en radiométrie, désignant le flux d'énergie émis par unité de surface d'une source étendue.), ici en  $\text{W}/\text{m}^2$ , est liée à sa température  $T$ , ici en Kelvin par la relation :

$$I = \sigma \epsilon T^4$$

Où  $\sigma$  : constante de Stefan-Boltzmann ( $= 5,670\ 374\ \text{W}/\text{m}^2/\text{K}^4$ ).

$\epsilon$  : émissivité, coefficient sans unité compris entre 0 et 1.

On peut interpréter cette équation de manière simple : Pour une température fixée, on regarde la puissance émise par toutes les radiations d'un corps. Ainsi,  $I$  représente l'aire sous la courbe des spectres d'émission de la Figure 1.

### 2.3.2 Conséquences de la loi de Stefan-Boltzmann

La première conséquence importante de cette loi est qu'à cause du terme  $T^4$ , il devient très énergivore d'augmenter la température d'un corps chaud. Par exemple pour s'il faut beaucoup d'énergie pour chauffer du fer à 1000K il en faudrait  $5^4 = 625$  fois plus pour le porter à 5000K.

À partir de cette loi, Stefan détermine la température de la surface du soleil (5430°C). Ce fut la première estimation sérieuse de la température du Soleil : les valeurs précédemment avancées variaient entre 1800°C et 13.000.000°C en raison de relations rayonnement-température inadaptées.

Cette loi permet également aux astronomes d'estimer le rayon des étoiles lorsque la température est connue (par spectrographie). En effet, on fait l'approximation que le spectre d'émission d'une étoile est assimilable à celui d'un corps noir à une certaine température  $T$ , alors la luminosité  $L$  de l'étoile s'écrit :

$$L = 4 \pi \sigma R^2 T^4$$

Où  $\sigma$  : constante de Stefan-Boltzmann

$L$  : la luminosité

$R$  : le rayon de l'étoile

$T$  : la température de l'étoile

## 2.4 La loi de Planck

### 2.4.1 Loi de Rayleigh-Jeans

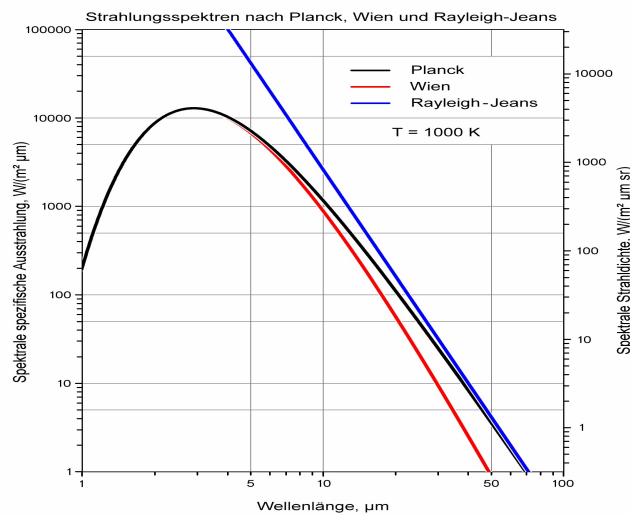
En 1900, John Rayleigh, spécialiste de la lumière, a mis au point la loi de diffusion de Rayleigh :

L'intensité diffusée est inversement proportionnelle à  $\lambda^4$  du rayonnement incident. Ainsi, les longueurs d'onde les plus courtes (bleu) sont davantage diffusées que les longueurs d'onde plus grandes (rouge) et cela explique notamment la couleur bleue du ciel.

Rayleigh va s'associer avec James Jeans, un mathématicien et un astronome spécialisé dans la mécanique statistique, pour étudier le rayonnement du corps noir. Ils vont aboutir ensemble, en se basant sur la thermodynamique et sur l'électromagnétisme, à une loi qui permet de décrire la longueur d'onde émise par un corps noir en fonction de sa température, appelée loi de Rayleigh-Jeans. Cette loi décrit très bien le lien entre la température et la longueur d'onde pour les grandes longueurs d'onde, donc pour les faibles fréquences.

Aux faibles fréquences, la loi de Planck est approchée par la loi de Rayleigh-Jeans par :

$$\varphi_{\nu_{\text{ég}}}(\nu, T) \rightarrow \frac{2 \pi k_b T}{c^2} \nu^2 \quad (\nu \rightarrow 0)$$



D'où la nécessité d'avoir une loi plus complète, ce sera le tour de force effectué par Planck.

### 2.4.2 Enoncé de la loi de Planck

Max Planck va utiliser ses connaissances en thermodynamique et en électromagnétisme et également en mathématiques pour essayer de comprendre quelle loi peut décrire les graphes de figures précédentes.

Il aboutit à une équation qui l'oblige à introduire une nouvelle constante, celle à son nom:

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

L'équation du rayonnement d'un corps noir fait intervenir la constante de Planck:

$$I(\lambda, T) = \frac{8\pi h c^2}{\lambda^5} \times \frac{1}{\left[ \exp\left(\frac{hc}{k_B \lambda T}\right) - 1 \right]} \quad (3)$$

## 2.5 Utilisation de la formule de Planck pour retrouver Wien et Boltzmann

Nous allons ici utiliser la formule de Planck pour retrouver sous forme théorique les formules de Wien et Stefan-Boltzmann.

### 2.5.1 Déduction de la loi de Wien

Ecrivons

$$\begin{aligned} I &= \frac{8\pi h c^2}{\lambda^5} \times \frac{1}{\left[ \exp\left(\frac{hc}{k_B \lambda T}\right) - 1 \right]} \\ &= 8\pi h c^2 \times \left(\frac{hc}{k_B \lambda T}\right)^5 \times \left(\frac{k_B^5 T^5}{h^5 c^5}\right) \times \frac{1}{\left[ \exp\left(\frac{hc}{k_B \lambda T}\right) - 1 \right]} \\ &= \frac{8\pi k_B^5}{h^4 c^3} \times T^5 \times g(x) \\ I &= a \times T^5 \times g(x) \end{aligned} \quad (4)$$

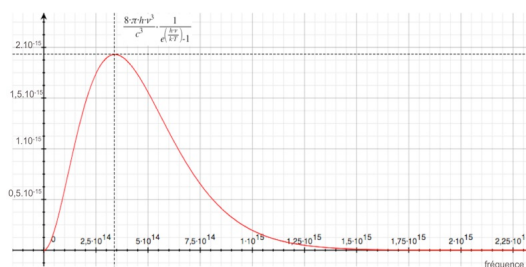
où  $a = \frac{8\pi k_B^5}{h^4 c^3}$  est une magnifique constante et où :

$$g(x) = \frac{x^5}{\left[ \exp(x) - 1 \right]} \quad \text{et} \quad x = \frac{hc}{k_B \lambda T} = \frac{b}{\lambda T} \quad (5)$$

est une fonction sans dimension. Donc, à une température donnée l'intensité sera maximale quand  $g(x)$  sera maximale pour valeur  $x_m > 0$  qui est une constante réelle calculable. Ainsi on aura :

$$x_m = \frac{hc}{k_B \lambda_m T} \Leftrightarrow \lambda_m = \frac{hc}{k_B x_m T} \times \frac{1}{T} = \frac{W}{T} \quad \text{où} \quad W = \frac{hc}{k_B x_m} \quad (6)$$

est une constante. Pour le calcul de  $x_m$  on procède ainsi :



Nous allons voir ici qu'il n'est pas possible d'obtenir une valeur exacte de cette constante mais seulement une valeur approchée au moyen du TVI.

La fonction  $g(x) = \frac{x^5}{\left[ \exp(x) - 1 \right]}$  ne prend que des valeurs positives pour  $x \in [0; +\infty[$ . Ses limites aux bornes du domaine valent 0, elle possèdera donc au moins un maximum. C'est ce qu'on voit sur la figure au dessus. Ce que nous devons voir est qu'elle ne possède qu'un seul maximum et être capable d'en faire une estimation aussi précise que possible.

La dérivée de  $g$  donne

$$g'(x) = \frac{x^4}{\left[ \exp(x) - 1 \right]^2} \times \varphi(x), \quad \text{avec} \quad \varphi(x) = (5 - x) e^x - 5.$$

Donc les variations de  $g$  seront gouvernées par le signe de  $\varphi$ . Des valeurs simples de cette fonction sont

$$\varphi(0) = 0, \quad \varphi(4) = e^4 - 5 \simeq 49, \quad \varphi(5) = -5 < 0$$

Il faut donc s'attendre à avoir l'encadrement

$$4 < x_m < 5,$$

Et la calculatrice donne alors

$x$	4.9	...	4.96	4.97	...	5
$\varphi(x)$	8.42	...	0.70	-0.67	...	-5

 $\Rightarrow 4.96 < x_m < 4.97.$ 

### 2.5.2 Dédution de la loi de Stefan-Boltzmann

Pour la loi de Stefan-Boltzmann : A une température donnée, l'intensité globale sur toutes les longueurs d'onde sera donnée par:

$$I_G(T) = \int_0^{+\infty} I(\lambda, T) d\lambda$$

Calculons plus précisément cette intégrale:  $x = \frac{b}{\lambda T} \Rightarrow \lambda = \frac{b}{xT} \Rightarrow d\lambda = \frac{-b}{x^2 T} dx$

$$\begin{aligned} I_G(T) &= \int_{\lambda=0}^{+\infty} a \times T^5 \times g(x) d\lambda \\ &= \int_{x=0}^{+\infty} a \times T^5 \times g(x) \times \frac{b}{x^2 T} dx \\ I_G(T) &= abT^4 \times \int_{x=0}^{+\infty} \frac{x^3}{[\exp(x) - 1]} dx \end{aligned}$$

Donc  $I_G(T)$  est bien proportionnel à  $T^4$  puisque  $\int_{x=0}^{+\infty} \frac{x^3}{[\exp(x) - 1]} dx$  est une constante.

De plus,

**Théorème 2.** (Riemann) Pour tout  $s > 0$ , on a

$$\int_{x=0}^{+\infty} \frac{x^s}{[e^x - 1]} dx = \Gamma(s+1) \zeta(s+1)$$

où

$$\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s}$$

en particulier

$$\int_{x=0}^{+\infty} \frac{x^3}{[e^x - 1]} dx = \Gamma(4) \zeta(4) = 3! \times \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}$$

Après, il n'y a plus qu'à remplacer :

$$\begin{aligned} I_G(T) &= abT^4 \times \frac{\pi^4}{15} \\ &= \frac{8\pi k_B^5}{h^4 c^3} \times \frac{hc}{k_B} \times T^4 \times \frac{\pi^4}{15}, \\ I_G(T) &= \frac{8\pi^5}{15} \frac{k_b^4}{h^3 c^2} T^4 \\ I_G(T) &= \sigma T^4, \end{aligned}$$

avec

$$\sigma = \frac{8\pi^5}{15} \frac{k_b^4}{h^3 c^2}.$$

## 2.6 Conclusion

Nous avons donc vu ici le rayonnement thermique, en particulier celui du corps noir. Nous avons remarqué qu'en chauffant, le corps noir passe par plusieurs couleurs et cela s'explique notamment par la loi de Wien. Planck a grandement travaillé sur le corps noir et a réussi à déterminer la loi de Planck, qui définit la distribution de luminance énergétique spectrale du rayonnement thermique du corps noir à l'équilibre thermique en fonction de sa température thermodynamique. Cela a permis à d'autres scientifiques comme Stefan et Boltzmann d'aboutir à des lois sur le rayonnement thermique. Ces deux scientifiques ont notamment établi une loi liant le rayonnement thermique d'un corps et sa température, une avancée considérable dans le monde scientifique. Par la suite, des scientifiques vont travailler sur les ondes en utilisant leurs propriétés. Louis De Broglie va même obtenir un prix Nobel pour ses découvertes sur l'électron et sa nature ondulatoire.

A la suite de ces découvertes majeures, les phénomènes plus ou moins complexe qui régissent la matière au niveau atomique étaient loin d'être expliqués convenablement. Il a donc fallu que les chercheurs inspectent plus en profondeur l'organisation et la composition de ces atomes contreversés à l'époque. Ainsi, Ernest Rutherford alla plus loin en définissant un nouveau modèle pour l'atome en prouvant l'existence du noyau atomique.

## 3 Ernest Rutherford : expérience de la feuille d'or et découverte du noyau

L'expérience de la feuille d'or de Rutherford, effectuée entre 1911 et 1913 n'est que la continuité des expériences opérées un an auparavant par Geiger et Mardsen. Cette expérience et surtout l'interprétation qu'en a fait Rutherford a permis de trancher la question du modèle de l'atome. En effet, jusque-là deux idées s'affrontaient:

- Le modèle planétaire de Perrin, qui décrivait l'atome comme un système composé d'un noyau et d'électrons qui tournaient autour de ce dernier.
- Le modèle de J.J. Thomson, ou « plumpudding » (voir Figure 3) qui décrivait l'atome comme une sorte de « pudding » c'est-à-dire que les électrons seraient immergés de manière égale dans une sphère, remplie continument, de charge positive.

Pour mettre en lumière cette concentration de charge positive au centre de l'atome, Rutherford a mis en place sa fameuse expérience de la feuille d'or. Son principe est simple: émettre perpendiculairement, grâce à une source de radium, des particules alpha (noyaux d'hélium,  $\text{He}^{2+}$ ) sur une feuille d'or ou d'aluminium très fine (6 000 Å). Ces particules sont en effet issues de la désintégration du radium par la réaction suivante:

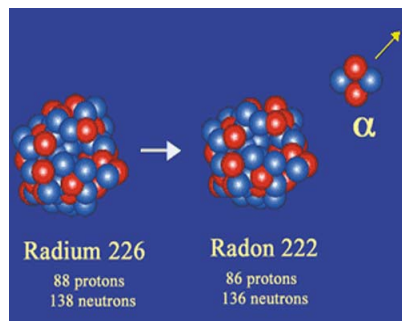


Figure 3.

Tout autour de la feuille d'or, il place un écran enrichi d'une substance chimique (du Sulfure de Zinc ou ZnS) qui permet de visualiser l'impact des particules  $\alpha$ .

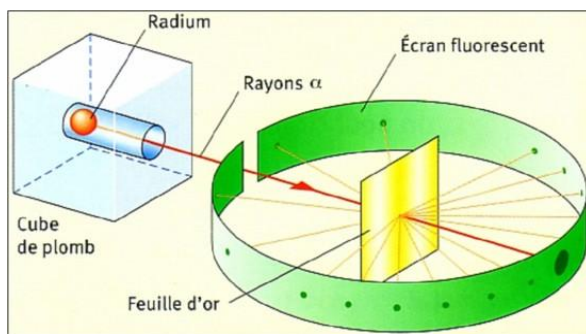


Figure 4.

De façon surprenante, ce compteur détecta des particules à d'autres endroits que dans l'axe d'émission des particules.

Rutherford montra que, même si la majorité des particules traversaient la feuille d'or sans être déviées, une partie de celles-ci l'étaient et certaines étaient même repoussées jusqu'à «faire demi-tour». C'est à ce moment que Rutherford s'écria: *«C'était la plus incroyable surprise de ma vie. C'était comme si un obus de 380mm tiré sur un morceau de papier de soie était revenu en arrière et avait touché l'artilleur».*

Rutherford en tira la conclusion que le modèle de Thomson n'était pas valide, car dans ce cas la déviation devrait toujours être faible. Le fait que certaines particules soient déviées fortement prouvait que la charge était concentrée dans un espace très faible, presque un point. Rutherford conclut alors, que durant la traversée de la feuille d'or, la majorité des particules alpha ne sont pas déviées, mais que lorsqu'une particule alpha passe à proximité d'une grande concentration de charges positives, celle-ci est déviée. Il approuva alors le modèle planétaire, qui voulait que la charge positive soit concentrée en un seul point de l'espace.

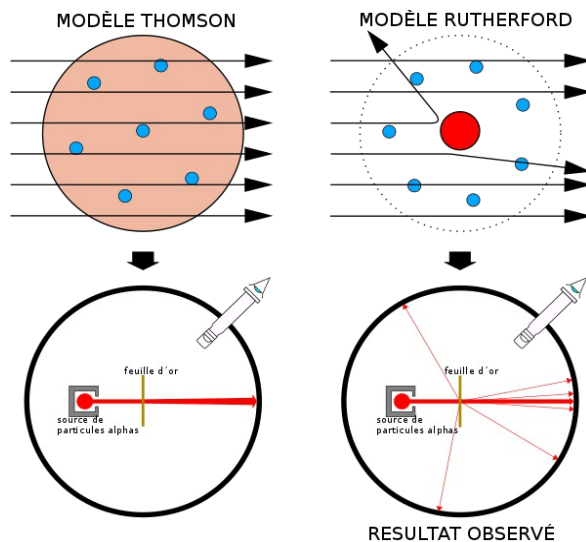


Figure 5.

Finalement, c'est le modèle planétaire qui sera retenu.

Ainsi les expériences de Rutherford ont permis un bond fabuleux dans la connaissance des atomes, notamment par la découverte de leur composition et de leur taille. Elles ont également permis de comprendre l'organisation spatiale des atomes. Toutes ces avancées permirent à Bohr, qui fut élève de Rutherford pour un temps, de développer son modèle atomique.

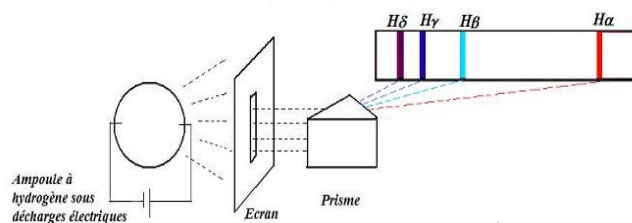
## 4 Bohr et le modèle de l'atome d'Hydrogène

Nous étudierons dans un premier temps la spectroscopie et notamment la relation de Planck-Einstein. Dans un deuxième temps, nous expliquerons le modèle de l'atome de Bohr. Enfin, nous ferons un retour sur les séries de Balmer.

### 4.1 La spectroscopie et la relation de Planck-Einstein

#### 4.1.1 La spectroscopie

Joseph Von Fraunhofer, opticien et physicien allemand, est le premier à découvrir les raies de Fraunhofer en 1814. Ces raies sont les discontinuités sombres observables sur le spectre solaire détecté sur Terre. Pour cela il se sert d'un télescope qu'il oriente vers un prisme de façon à faire converger les rayons du soleil vers ce prisme. Il place ensuite un détecteur à la sortie du prisme pour observer ces raies. L'année suivant sa découverte il invente le spectroscope qui est un appareil destiné à observer les spectres lumineux. Quelques années après, Anders Ångström, astronome et physicien suédois, établit un catalogue des raies de Fraunhofer et mesure leur longueur d'onde à une unité de  $10^{-10}$  m. Pour réaliser ces mesures, il se sert d'un spectromètre et de réseaux de 132 traits/mm. Il publie d'ailleurs un livre intitulé «Recherches sur le spectre solaire, Spectre normal du soleil», dans lequel il décrit plus en détail ses instruments de mesure et ses méthodes de calcul des longueurs d'onde. En 1862, il découvre les quatre raies caractéristiques de l'hydrogène allant de 410 nm à 656 nm.



À la suite de cette découverte, plusieurs formules mathématiques sont proposées pour essayer de relier ces longueurs d'ondes d'émission ou d'absorption de la lumière à travers certains gaz, puis de déterminer leur position. Par exemple, pour l'hydrogène, Johann Jakob Balmer trouva en 1885 la célèbre formule suivante :

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

avec  $R$  une constante et  $n > 2$ . Mais cette formule est-elle vraiment compatible avec les théories classiques du moment ?

#### 4.1.2 Planck-Einstein

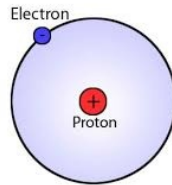
Par ailleurs, la relation de Planck-Einstein permet de faire le lien entre les spectres d'émission de l'hydrogène et les sauts d'énergie.



Un rayonnement électromagnétique interagit avec un atome si et seulement si l'énergie du photon permet à l'atome d'accéder à une valeur possible de son énergie. Pour mieux comprendre le fonctionnement des niveaux d'énergie, nous allons expliquer rapidement le principe d'absorption: soit un atome à un niveau d'énergie  $E$ . Lorsque cet atome reçoit une radiation de longueur d'onde  $\lambda$ , il reçoit un quantum d'énergie  $E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda}$ . Il absorbe le photon si et seulement si  $E_{\text{photon}} = E' - E$ ,  $E'$  étant une valeur possible de l'énergie propre de l'atome.

## 4.2 Le modèle de l'atome de Bohr

### 4.2.1 Les trajectoires circulaires de l'électron en mécanique classique



Prenons un électron en orbite autour d'un proton à une distance  $R$  et possédant une vitesse  $\vec{V}$ . L'électron est chargé négativement et le proton est chargé positivement, donc il existe une force électrique appelée force de Coulomb entre les deux. Celle-ci est dirigée de l'électron vers le proton et est portée par un vecteur  $\vec{u}_r$  unitaire. Nous déciderons d'appeler cette force  $\vec{F}_e$  pour la suite.

Si nous utilisons maintenant le principe fondamental de la dynamique nous obtenons :

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

avec

$$\sum \vec{F} = \vec{F}_e = \frac{Kq_e q_p}{R^2} \vec{u}_r$$

où  $K$  est la constante de Coulomb,  $q_e$  la charge de l'électron et  $q_p$  la charge du proton.

On néglige les forces de gravitation car elles sont extrêmement faibles par rapport aux interactions électriques.

De plus comme il s'agit d'un mouvement circulaire; nous obtenons aussi :

$$\vec{a} = \frac{-V^2}{R} \vec{u}_r$$

Or, l'électron et le proton possèdent la même charge mais de signe opposé, donc :

$$q_e q_p = -e^2$$

On obtient donc:

$$-\frac{K e^2}{R^2} \vec{u}_r = -\frac{m V^2}{R} \vec{u}_r$$

En projetant sur  $\vec{u}_r$ , nous obtenons:

$$\frac{K e^2}{R} = m V^2, \langle \text{label} | \text{eqbohr} \rangle \quad (7)$$

Donc

$$\frac{1}{2} \frac{K e^2}{R} = \frac{1}{2} m V^2 = E_c$$

Par ailleurs, classiquement les champs coulombiens sont conservatifs et dérivent d'une énergie potentielle :

$$E_p = -\frac{K e^2}{R} \Rightarrow E = E_p + E_c = -\frac{K e^2}{R} + \frac{1}{2} \frac{K e^2}{R} = -\frac{1}{2} \frac{K e^2}{R} = \frac{1}{2} E_p.$$

### 4.2.2 La quantification du moment cinétique par Bohr

Bohr pense qu'il faut obliger l'électron à rester sur son orbite circulaire discrète. Il décide donc de quantifier la façon dont l'électron tourne autour du proton en quantifiant le moment cinétique :

$$\vec{L} = \overrightarrow{OM} \wedge \vec{p} = r \vec{u}_r \wedge m v \vec{u}_\theta = m r v \vec{u}_\varphi \implies \|\vec{L}\| = m r v \implies m r v = n \times \hbar$$

Pour établir cette formule de quantification des niveaux d'énergie, Bohr s'est basé sur la formule de Planck-Einstein établie au tout début du siècle et résultant des travaux du physicien allemand Max Planck qui émet, en 1900, l'hypothèse de la quantification de l'énergie dans le phénomène du corps noir (*cf exposé traitant le sujet*) et de ceux de Einstein qui, en 1905, reprend cette hypothèse pour interpréter l'effet photoélectrique.

**Démonstration.**

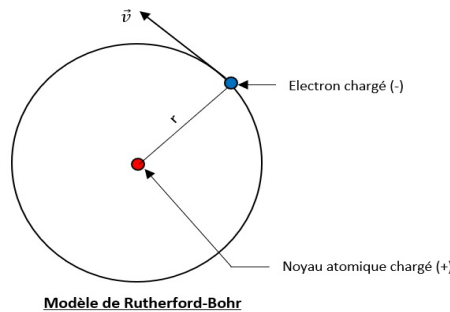
$$E = h \cdot \nu$$

□

$$\begin{aligned} [h] &= [E] \times [T] \\ &= [F] \times [L] \times [T] \\ &= \left[ \frac{ML}{T^2} \right] \times [L] \times [T] \\ &= [M] \times [L^2] \times [T]^{-1} \\ \Rightarrow n h &= m v (L) \end{aligned}$$

Au cours d'une révolution sur une orbite de rayon  $r$ , l'action devient:

$$\begin{aligned} n h &= m v (2\pi r) \\ &= m r v \times 2\pi \\ n h &= \|\vec{L}\| \times 2\pi \\ \|\vec{L}\| &= n \hbar \end{aligned}$$



**Figure 6.** Action complète de l'électron au cours d'une révolution

$$\text{Donc finalement } \|\vec{L}\| = n \times \hbar \quad \text{avec } \hbar \approx 1,055 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \quad (8)$$

De plus, en isolant  $V$  et en combinant l'équation (3.1), on arrive à trouver l'expression du rayon :

$$\left( \begin{array}{c} V = \frac{n \hbar}{m R} \\ \text{et} \\ \frac{K e^2}{R^2} = m \frac{V^2}{R} \end{array} \right) \Rightarrow \left( \begin{array}{c} V^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{m^2 R^2} \\ \text{et} \\ V^2 = \frac{K e^2}{m R} \end{array} \right)$$

D'où :

$$R = \frac{n^2 \hbar^2}{K m e^2} = n^2 r_1,$$

Où on a simplifié cette expression en notant  $R = n^2 r_1$  avec  $r_1 := \frac{\hbar^2}{K m e^2}$  le rayon de Bohr.

En faisant l'application numérique on trouve  $r_1 = 53\text{pm}$ .

- On avait  $E = -\frac{1}{2} \frac{K e^2}{R} \Rightarrow E = -\frac{1}{2} \frac{K e^2}{n^2 r_1} \Rightarrow E = \frac{E_1}{n^2}$  avec  $E_1 = -13,59\text{eV}$ .
- D'après Einstein et Planck  $\Delta E = \frac{h c}{\lambda}$ .
- Bohr rajoute deux équations :  $\Delta E = E_n - E_2$  si  $n \geq 2$  et  $E_n = \frac{E_1}{n^2}$
- En regroupant les équations on obtient la longueur d'onde de la raie d'émission d'un photon quand l'électron passe du niveau d'énergie  $n_1$  à  $n_2$ .

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_1}{h c} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

- En particulier, on retombe sur la formule de Balmer du départ avec la constante de Rydberg  $R_y = \frac{E_1}{h c}$  pour  $n_1 = 2$ .
- Le modèle de Bohr a ainsi permis d'expliquer la formule de Balmer et quantité d'autres.

### 4.3 Les séries de Balmer

Comme expliqué précédemment, l'énergie de l'atome est quantifiée. En effet, elle ne peut prendre que certaines valeurs bien définies et est entièrement définie par la donnée du nombre quantique principal  $n$ . Comme on peut le voir avec la formule, l'énergie  $E$  ne prend que des valeurs négatives car l'électron est attiré et non repoussé par le noyau. L'énergie de l'atome est alors définie par la formule suivante:

$$E_n = \frac{-Z^2 m e^4}{8 n^2 h^2 \varepsilon_0^2} = \frac{Z^2}{n^2} E_1(H)$$

(Avec  $E_1(H) = -13.59\text{eV}$ ).

### 4.4 Conclusion

Avec l'aide des travaux de nombreux physiciens (Rutherford, Planck, Ångström, Newton), Bohr a établi un modèle qui révolutionna la physique quantique et classique. Cependant, le modèle de l'atome de Bohr a ses limites puisqu'il n'est pas applicable aux atomes à plusieurs électrons.

Nous nous intéresserons dans la suite à la description des corps noirs et de leur rayonnement thermique. Là encore, les formules de Planck, cette fois-ci sur l'intensité de la lumière, aideront à trouver une modélisation pour ce modèle.

## 5 Louis de Broglie et les ondes

### 5.1 La dualité onde-corpuscule

#### 5.1.1 Les particules

En physique classique, le déplacement d'une particule dans l'espace est caractérisé par deux variables : sa position  $\vec{x}$  et sa vitesse  $\vec{v}$ . Ces deux variables sont fonctions du temps et sont liées par la relation :

$$\frac{d\vec{x}(t)}{dt} = \vec{v}(t)$$

Si l'on relie l'ensemble des positions prises par la particule pendant un certain temps, on obtient la trajectoire de cette dernière. Cette trajectoire peut, en physique classique, être calculée à partir du Principe Fondamental de la Dynamique qui dit que :

$$m \frac{d^2 \vec{x}(t)}{dt^2} = \sum \vec{F}_{\text{ext}}(t)$$

Ainsi, on remarque qu'en physique classique, chaque particule peut être décrite par sa position et sa vitesse, ce qui n'est pas possible en mécanique quantique.

Toute particule possède une énergie, qui est la somme de ses énergies cinétique et potentielle. Ainsi,

$$E_{\text{totale}} = E_c + E_p$$

Avec  $E_c = \frac{1}{2} m v^2$  pour une particule non-relativiste.

Et l'énergie potentielle dépend de la position de la particule, qui dépend elle-même des forces que subit la particule. Ainsi, on peut écrire que l'énergie potentielle est liée à la force qu'elle subit par la relation :

$$\vec{F} = -\vec{\text{grad}}(E_p)$$

### 5.1.2 Les ondes

« Une onde est une variation locale d'un paramètre physique qui se propage dans l'espace. Elle transporte de l'énergie mais pas forcément de la matière ».

Une onde unidimensionnelle peut être décrite par une fonction de  $(x - vt)$ . Par exemple, une onde sinusoïdale a pour fonction :

$$\Psi(x, t) = \Psi_0 \cos(kx - \omega t + \phi)$$

Avec :

- $\Psi_0$  l'amplitude
- $\Phi = kx - \omega t + \phi$  la phase de l'onde
- $k$  la norme du vecteur d'onde valant  $\frac{2\pi}{\lambda}$
- $\omega$  la pulsation valant  $\frac{2\pi}{T}$

Une représentation complexe est souvent plus pratique pour les calculs, notamment d'interférences. Ainsi, on peut aussi définir une onde sous la forme :

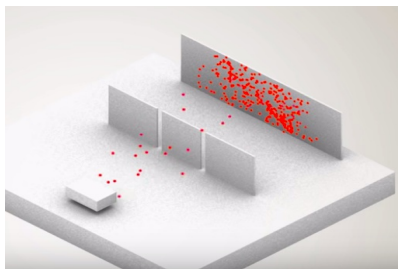
$$A e^{i\Phi} = A (\cos\Phi + i \sin\Phi)$$

A première vue, tous les objets que l'on observe dans la vie courante peuvent être définis comme une particule (balle, voiture, ...) ou comme une onde (vagues, ...).

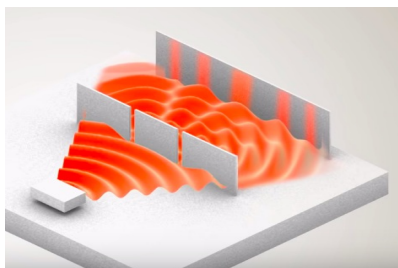
## 5.2 Les fentes d'Young

Thomas Young (1773-1829) est un physicien, médecin et égyptologue anglais. Il est notamment connu pour le module de Young en science des matériaux et pour ses expériences des fentes d'Young. En 1801, Young décide d'étudier la lumière. L'expérience des fentes d'Young se compose de deux fentes. On projette sur ces deux fentes différents objets et on regarde grâce à un écran situé derrière les fentes, les positions d'arrivée de ces objets. Les fentes ont des tailles similaires à celle de l'objet projeté, par exemple, elles sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres quand elles sont éclairées par un laser.

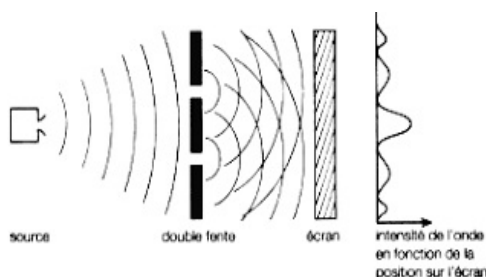
Dans le cas de particules utilisées comme projectiles, on observe qu'il n'y a pas de position d'arrivée privilégiée des particules, chacune arrive à un endroit différent :



Dans le cas d'une source lumineuse unique, les deux fentes se comportent comme des sources secondaires et on observe alors une figure d'interférence.



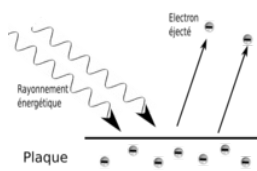
On retrouve l'explication sur le schéma suivant :



On peut alors observer que les fentes d'Young permettent de caractériser le comportement des corps : si la figure obtenue est une figure de diffraction, le corps propulsé est une onde. Sinon, c'est une particule.

### 5.3 L'hypothèse de de Broglie

En 1905, Einstein proposa une explication de l'effet photoélectrique. Il s'agissait d'expliquer pourquoi quand on bombardait des métaux par des photons d'une fréquence  $\nu$  donnée, il pouvait en résulter des courants électriques. Ce que nous avons symbolisé sur la figure suivante.



Einstein, à la suite des théories de Planck et de l'observation d'une fréquence, propose l'idée d'une énergie reliée à la longueur d'onde par la formule suivante:

$$E = h \nu \tag{9}$$

Ainsi, Einstein émet l'hypothèse que l'énergie apportée au métal est constituée de « paquets d'énergie » qui ont une énergie égale à  $E = h \nu$ . Ainsi, la communauté scientifique s'accorda à dire que la lumière avait parfois des propriétés ondulatoires, et parfois des propriétés particulières en fonction des expériences. Cette idée resta dans les esprits et, en 1924, Louis de Broglie soutenu sa thèse au sujet des propriétés des électrons. Il dit en effet: « *si la lumière, que nous croyions être une onde a des propriétés particulières, peut-être que les électrons que nous pensons être des particules peuvent se comporter comme des ondes.* » En d'autres termes, on pourrait leur associer une longueur d'onde qu'il définit de cette manière :

$$\lambda_e = \frac{h}{p} \quad (10)$$

Mais comment en est-il arrivé à cette hypothèse ? Concrètement, Louis de Broglie utilisa le fait que pour la lumière, la longueur d'onde était définie comme suit :

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (11)$$

En effet, dans le cas d'une particule de masse nulle, la quantité de mouvement définie comme  $p = m v$  devrait alors être nulle et la longueur d'onde  $\lambda$  infinie. En fait, Einstein montra que la relation  $p = m v$  n'était pas vérifiée dans le cas des vitesses proches de celle de la lumière. Cependant, l'énergie d'une particule est définie comme :

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4 \quad (12)$$

Ainsi, le photon ayant une masse nulle, on obtient la formule

$$\begin{aligned} E^2 &= p^2 c^2 \\ &\Leftrightarrow \\ E &= p c \end{aligned}$$

Or, Einstein et Planck avaient postulé que  $E = h \nu$

Donc :

$$\begin{aligned} h \nu &= p c \\ &\Leftrightarrow \\ \frac{c}{\nu} &= \frac{h}{p} \\ \lambda &= \frac{h}{p} \end{aligned}$$

Ainsi, pour prouver que les électrons possédaient une longueur d'onde, de Broglie expliqua simplement qu'il fallait refaire les expériences des fentes d'Young en bombardant les fentes avec des électrons plutôt qu'avec de la lumière. Si ceux-ci se comportaient comme des ondes, alors ils possèderaient une longueur d'onde.

#### 5.4 Mise en évidence expérimentale de cette dualité

Afin de pouvoir confirmer ou non cette théorie, il faut tout d'abord préciser que réaliser un faisceau d'électrons est possible depuis plus de 50 ans à l'époque via les tubes cathodiques (qui ont par ailleurs servi à la découverte de l'électron par J.J.Thomson). Cependant, à l'époque, de Broglie ne pouvait pas réaliser ces expériences et laissa à ses compères la réalisation de celle-ci.

Ainsi, les premiers à essayer de réaliser cette expérience furent Clinton Davisson et Lester Germer quelques années plus tard. Avant de présenter leur travail, il faut d'abord présenter une autre expérience réalisée 15 ans auparavant, en 1912.

### 5.4.1 La découverte de la nature ondulatoire des rayons X comme inspiration

Max von Laue découvrit en effet la nature ondulatoire alors inconnue des rayons X en les diffractant par un cristal. Celle-ci repose sur le principe suivant: une structure cristalline peut être assimilée à un réseau. Ce principe est par ailleurs un moyen très utilisé encore aujourd'hui et utile pour pouvoir estimer l'organisation des structures cristallines.

Dans leur expérience, ils projetèrent en incidence normale des rayons X sur ce cristal et visualisèrent sur une plaque photographique à l'arrière les tâches qu'ils interprétèrent comme dues à des interférences (du fait de l'assimilation du cristal à un réseau).

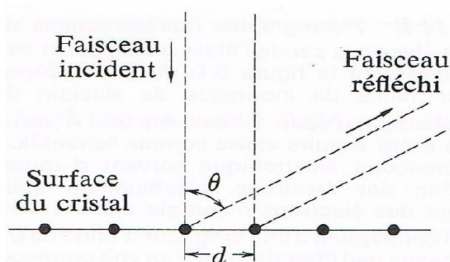


Figure 1: Diffraction des rayons X par un plan cristallin

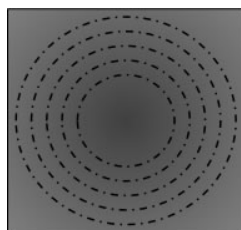


Figure de diffraction

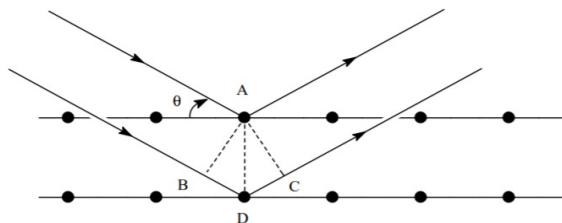
De cette figure, il a pu en déduire la longueur d'onde des rayons X grâce à la formule de Bragg:

$$2 d \sin(\theta) = n\lambda \quad (13)$$

avec  $\theta = \frac{1}{2}(\theta_i - \theta_{\text{capteur}})$  angle de Bragg,  $d$  la distance AD entre les plans cristallographiques et  $n$  l'ordre de diffraction.

Expliquons l'origine de cette formule:

- Voici la figure représentant le phénomène de diffraction



- Par construction, nous avons les angles BAD et DAC =  $\theta$
- La différence de marche entre les deux rayons est :

$$\delta = BD + DC$$

- Or, nous avons :

$$BD = CD = d \sin(\theta)$$

- Nous avons donc :

$$\delta = 2 d \sin(\theta)$$

- Cependant, il y a interférence constructive lorsque les ondes sont toutes deux à leur maximum, c'est-à-dire que :

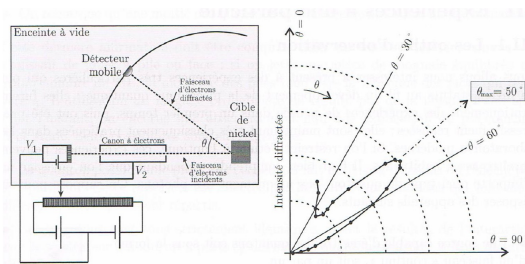
$$2 d \sin(\theta) = k \lambda,$$

où  $k$  est un entier naturel.

Ainsi, en connaissant la distance  $d$  et l'angle  $\theta$  auquel l'intensité des tâches lumineuses est maximale, il a pu en déduire l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des rayons X (environ 1000 fois plus petite que celle de la lumière visible).

#### 5.4.2 L'expérience de Davisson-Germer

En appliquant ce même principe, mais en envoyant des électrons à la place, ces deux physiciens allemands ont pu montrer la dualité onde-particule pour les électrons. Ces électrons d'énergie  $E = 54 \text{ eV}$  (fixée par la différence de potentiel du canon à l'électron de 54V soit l'équivalent de 4000 km/s en appliquant la formule de l'énergie cinétique «  $E = \frac{1}{2} m v^2$  » car leur vitesse est petite comparée à la vitesse de la lumière) furent envoyés en incidence normale sur un cristal de nickel pur ( $a = 0,215 \text{ nm}$ ). Ils prirent alors des mesures de l'intensité diffractée par une plaque photographique qu'ils déplacèrent en rotation afin de pouvoir couvrir la plupart des angles de diffraction et ainsi trouver l'angle  $\theta_{\text{max}}$  pour lequel il y a un pic d'intensité.



Finalement, lorsque les électrons sont projetés, en étant diffractés par la surface du cristal de nickel, ils se comportent « comme des ondes » en formant une figure de diffraction par l'addition au cours du temps de points de contact avec la plaque (avec des zones plus ou moins éclairées). Cette figure est par ailleurs de la forme suivante du fait de l'arrangement des cristaux de nickel.

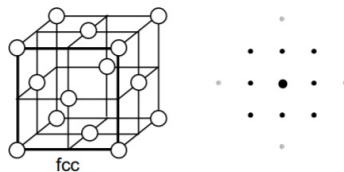


Figure 5 – figure de diffraction d'un réseau cubique faces centrées (CF)

Finalement, ils trouvèrent que les électrons se diffractait de la même manière que les rayons X et ainsi que les électrons se comportent bien à la fois comme des particules et des ondes selon les contextes. La théorie de de Broglie trouve dans ce résultat la preuve que l'on peut considérer ce qui était jusque-là des particules comme des ondes grâce à la formule de de Broglie. Le seul inconvénient de cette expérience est le fait les électrons soient envoyés en grand nombre continuellement. Or, les électrons sont chargés électriquement et peuvent ainsi se repousser entre eux. Il se pose donc la question de la précision de ces résultats. Cette imprécision sera levée au travers d'autres expériences réalisées plus tard, cette fois-ci avec un débit d'électrons beaucoup plus faible (presque un à un) et même récemment avec des véritables doubles fentes ce qui montre bien que de Broglie a eu du génie en énonçant sa thèse.



Les découvertes de de Broglie permirent l'explication de nombreux phénomènes physiques tels que le modèle atomique de Bohr-Sommerfeld et plus largement, elles furent l'une des premières pierres de la physique quantique. Ces avancées permirent également à Schrödinger de développer ses équations concernant la fonction d'onde d'une particule.

## 6 De la chimie à la mécanique quantique

### 6.1 Naissance de la classification de Mendeleïev

#### Introduction

Dimitri Ivanovitch Mendeleïev met en œuvre sa célèbre classification périodique des éléments en **1869**, soit 4 ans après sa thèse, seulement à l'âge de 35 ans, dans un contexte où nous n'avons pas réellement une conception précise de l'atome.

Tout d'abord, nous allons aborder la naissance de la classification périodique de Mendeleïev qui a fortement contribué à l'avancée scientifique avant de nous pencher sur ses conséquences sur la mécanique quantique et la recherche d'un modèle décrivant parfaitement l'atome.

En 1869, dans son « *Expérience d'une classification d'éléments basée sur leur poids atomiques et leurs similarités chimiques* », **Dimitri Mendeleïev** classe les éléments par ordre croissant de masse atomique et organise son tableau en période en fonction des similitudes de leurs propriétés qui se répétaient suivant un ordre régulier sans pour autant savoir que cela était dû à l'électron, découvert en 1897.

Pour résumer, voici comment Mendeleïev a fondé la classification qui porte aujourd'hui son nom :

1) Il a rangé les 63 éléments chimiques connus à l'époque selon leur masse atomique croissante, comme l'avait fait avant lui nombre de chimistes, mais lui prend également en compte les caractéristiques physico-chimiques de ces derniers et c'est cela qui fera toute la différence !

2) Il mit alors en évidence une répétition régulière de ces propriétés chimiques malgré le fait qu'il demeurait des cases vides dans sa classification. Il les justifia par l'existence de corps purs simples encore non découverts. Il utilisa ces « cases vides » pour prédire avec succès les propriétés des éléments alors inconnus.

3) Enfin, il décide d'organiser ses recherches en classant les éléments ayant des propriétés chimiques comparables dans une même colonne, ce qui le pousse à donner à sa classification la forme d'un tableau, devenu le **tableau périodique des éléments de Mendeleïev**.

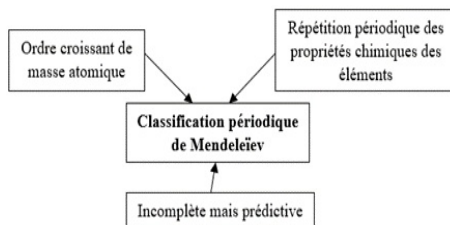


Figure 7. Schéma simplifié du génie de la classification de Mendeleïev

Cependant, il a fallu attendre 1875 et la découverte du Gallium par le chimiste français **Broisbaudran**, ainsi que celle du Germanium par **Winkler**, pour que ses contemporains s'aperçoivent qu'il avait vu juste.

	Prédictions de Mendeleïev	Propriétés réelles
Masse atomique (g/mol)	68,0	69,72
Point de fusion	Bas	29,8°C
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	5,9	5,90
Formule de l'Oxyde	X <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Formule du Chlorure	XCl <sub>3</sub>	GaCl <sub>3</sub>

Tableau 1. Exemple du Gallium montrant l'exactitude de la classification de Mendeleïev

## 6.2 Le modèle quantique de l'atome à un électron

### 6.2.1 Des découvertes révolutionnaires

La découverte de Mendeleïev va apporter au monde scientifique un gigantesque support de travail et ainsi accroître fortement le nombre de recherches et découvertes en chimie et mécanique quantique, et cela en l'espace de très peu de temps. En 1897, Joseph John Thomson découvre l'électron. Dès lors, l'atome n'est plus la plus petite unité indivisible de la matière. En 1911, une autre découverte révolutionnaire voit le jour grâce au génie d'Ernest Rutherford qui établit en grande partie le «modèle planétaire de l'atome» tel que nous le connaissons aujourd'hui.

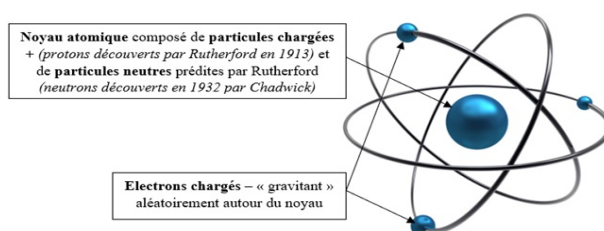


Figure 8. «Modèle planétaire de l'atome» selon Rutherford-Bohr

### 6.2.2 Atome d'hydrogène et ions hydrogénéoïdes

L'atome d'hydrogène est l'unique atome neutre possédant un seul électron. Puisque son noyau ne contient qu'un seul proton ( $Z = 1$ ), alors sa charge nucléaire vaut  $+e$ . On appelle **atome hydrogénéoïde** tout ion de numéro atomique  $Z$  possédant un unique électron (comme l'hydrogène).

Si le numéro atomique est  $Z$ , la charge nucléaire est  $+Ze$  et l'atome neutre possède  $Z$  électrons. Pour devenir un atome hydrogénéoïde, il doit perdre  $Z - 1$  électrons. Un hydrogénéoïde est donc un cation de charge  $q = +(Z - 1)e$

**Notation 3.**

$${}_Z X^{(Z-1)+}$$

**Exemple 4.** He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>, Be<sup>3+</sup>, B<sup>4+</sup>, etc.

### 6.2.3 Les postulats de Niels Bohr : travaux sur les hydrogénéoïdes

À la suite de cette découverte, en 1913, le physicien danois Niels Bohr, alors disciple talentueux de Rutherford, reprend les travaux de son aîné et l'aspect «planétaire» de son modèle quantique appliqué aux éléments hydrogénéoïdes, c'est-à-dire ne possédant qu'un seul électron sur leur couche électronique tout en le complétant; pour cela, il effectua 3 postulats principaux:

- Les orbites circulaires des électrons sont stables

Tout d'abord, il propose que les orbites circulaires des électrons soient stables, *ou stationnaires*, c'est-à-dire qu'une fois sur une des orbites, l'électron ne rayonne aucune énergie électromagnétique. Il définit alors la quantification énergétique des électrons en «**couches électroniques**».

- L'électron peut passer d'une orbite stable à une autre par émission ou absorption d'un photon

En effet, un électron peut changer de niveau énergétique par émission ou absorption d'un quantum d'énergie, appelé «photon». L'absorption d'un photon permet ainsi à l'électron de passer d'une orbite basse, proche du noyau et d'énergie faible, à une orbite haute, éloignée du noyau et par conséquent d'énergie plus importante. Quant à l'émission d'un photon, elle correspond à l'exacte opération inverse. Cela explique donc pourquoi nous observons un spectre d'absorption et un spectre d'émission et pourquoi les différentes raies qui les composent sont identiques, c'est-à-dire ont une même longueur d'onde d'un spectre à l'autre.

- Règle de quantification des niveaux d'énergie

Pour identifier les orbites stables parmi une infinité d'orbites possibles, il existe une formule permettant de quantifier ces niveaux énergétiques. Cette dernière découle étrangement et simplement de la quantification du moment cinétique :

$$L = n \times \hbar$$

avec  $L$  : la norme du moment cinétique de l'électron,  $n$  : entier positif désignant le nombre quantique principal,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  : constante de Planck réduite.

#### 6.2.4 Le nombre quantique « $n$ » de Bohr et « $l$ » puis « $m_l$ » de Sommerfeld

Le nouveau modèle atomique de Bohr expliquant notamment les raies spectrales des éléments hydrogénoïdes lui a permis d'obtenir le prix Nobel de physique en 1922. Le principe périodique prédit par Mendeleïev trouve une explication dans la mécanique quantique suite aux travaux de Rutherford et Bohr servant à justifier les quantifications des spectres des hydrogénoïdes mais ne prédit rien sur les autres éléments chimiques. Il faudra pour cela attendre une dizaine d'années avec l'équation de Schrödinger et les approximations appliquées aux atomes polyélectroniques, pour établir la configuration électronique des éléments du tableau périodique de Mendeleïev. Effectivement, Bohr et Rutherford ont seulement permis l'explication implicite du nombre quantique principal « $n$ », qui découle en fait d'une solution exacte à l'équation de Schrödinger. Les autres nombres quantiques seront mis en évidence plus tard et vérifiés à travers différentes résolutions de l'équation de Schrödinger.

En 1916, le modèle de Bohr sera repris puis perfectionné par Arnold Sommerfeld qui tentera une approche relativiste à ce dernier et le généralisera aux orbites elliptiques. L'inclusion des effets relativistes ne fera que rendre encore meilleure la comparaison avec les résultats expérimentaux. Il donnera alors deux degrés de liberté supplémentaires à l'électron :

- « $l$ » : permettre à l'électron de tourner sur des orbites elliptiques (*comme les planètes autour du Soleil*)
- « $m_l$ » : modifier la trajectoire de l'électron en présence d'un champ magnétique grâce à l'effet Zeeman normal. En effet, les orbites elliptiques subissent, d'après sa théorie, une précession autour du noyau de l'atome due à l'effet Zeeman, expliqué ci-dessous.

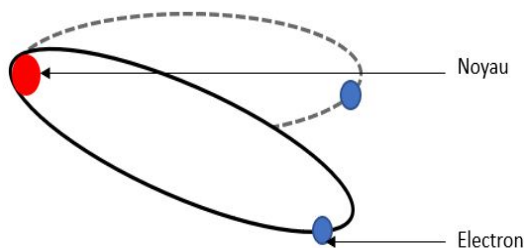


Figure 9. Schématisation du modèle de Sommerfeld

Zeeman a découvert qu'en présence d'un champ magnétique, l'énergie d'une même particule peut se mettre dans plusieurs états différents. En effet un électron peut être dans  $2s + 1$  états quantiques (donc deux états quand  $s = \frac{1}{2}$ ), avec  $s$  pour « spin ». Il y a alors **séparation en plusieurs niveaux d'énergie**, c'est-à-dire qu'un électron se met soit dans l'un, soit dans l'autre des états possibles.

**C'est donc ça l'effet Zeeman** : une augmentation des niveaux d'énergie possibles pour un électron en présence d'un champ magnétique. Pour un spin de  $\frac{1}{2}$ , l'un des niveaux a une énergie  $E_1 = \frac{\gamma h B_0}{4\pi}$ , et l'autre a une énergie  $E_2 = -\frac{\gamma h B_0}{4\pi}$  où  $\gamma = \frac{q}{2m}$  est appelée constante gyromagnétique et  $B_0$  est l'amplitude du champ magnétique statique.

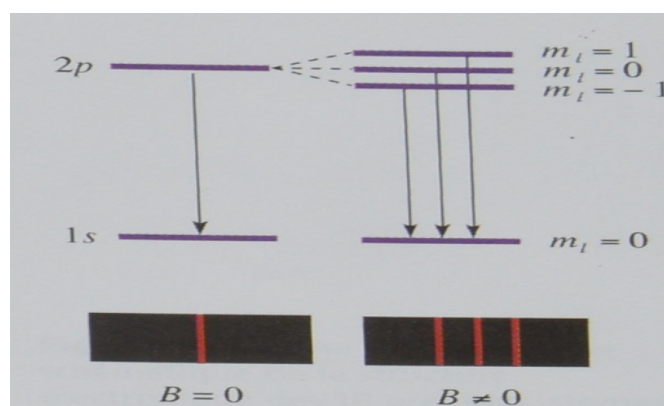


Figure 10. Représentation de l'effet Zeeman

Toutefois, cette configuration électronique, initiée par Rutherford, Bohr, Sommerfeld dans leurs modèles respectifs, sera appliquée à tous les atomes, non plus les seuls hydrogénoïdes, que bien plus tard. Par ailleurs, ces modèles s'avèreront par la suite insuffisants et seront requalifiés par l'équation de Schrödinger et la probabilité de présence des électrons dans une orbitale atomique.

### 6.2.5 Fonction d'onde et équation de Schrödinger

- Fonction d'onde caractéristique de l'atome

En mathématiques, une onde est représentée par une fonction d'onde la caractérisant parfaitement et contenant toutes ses informations (*position, vitesse, direction, etc.*). En mécanique quantique, du fait de la dualité onde-corpuscule existant à cette échelle (*De Broglie - 1924*), toute particule pourra être traitée comme une onde caractérisée par une fonction d'onde. À chaque instant, la fonction d'onde vérifie l'équation de Schrödinger (*abordée ci-dessous*) et prend une valeur qui dépend des coordonnées de la particule et du temps.

particule  $(m, v) \Leftrightarrow$  onde  $(\lambda) \Leftrightarrow$  fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}, t)$

En effet, appliquée à une particule dans un champ, l'équation de Schrödinger est très proche d'une équation d'onde dans l'espace et le temps, nous approximerons alors le vecteur d'état  $|\psi\rangle$  par la fonction d'onde  $\psi$  du système considéré, dans le but de nous simplifier le problème déjà complexe en somme.

- Equation de Schrödinger (1926)

Jusqu'à présent, l'électron est connu comme ponctuel et sans aucun degré de liberté interne. Par exemple, tous les degrés de liberté quantiques sont exprimables à l'aide des trois coordonnées d'espace  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Toute l'information sur l'état de l'électron à l'instant  $t$  est alors totalement contenue dans la connaissance de la fonction d'onde  $\Psi(x, y, z, t)$ , satisfaisant l'équation de Schrödinger (*un état initial étant supposé donné*):

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

Cette équation est considérée comme l'analogie du Principe Fondamental de la Dynamique de la mécanique classique au niveau microscopique et décrit alors le mouvement d'une particule à l'échelle quantique.

- Interprétation statistique de l'équation de Schrödinger par Max Born

La résolution de l'équation de Schrödinger, décrivant l'évolution des ondes-particules, permet d'obtenir les 3 premiers nombres quantiques. Cependant, c'est finalement **Max Born** qui, en 1926, en donna l'interprétation actuelle. Ainsi, Max Born associe donc à toute fonction d'onde, décrivant le comportement de l'électron, une densité de probabilité de présence permettant de définir précisément l'état quantique du système à travers les 3 premiers nombres quantiques.

Le génie de son interprétation a été de montrer que la fonction d'onde n'a pas de réalité physique, mais que le carré de son module  $|\psi|^2 = \psi \times \psi^*$  est une densité de probabilité, autrement dit une **densité de probabilité de présence**, de trouver la particule associée.

Ainsi, par son approche statistique de la chose, il montrera que la probabilité de trouver la particule, indépendamment du temps, dans un petit volume  $d^3\tau$  est donnée par :

$$d^3P(r) = |\psi(r)|^2 \times d^3\tau$$

Ainsi, si nous considérons une particule, la probabilité qu'elle soit présente dans un endroit de tout l'espace est de 100%. Donc cela implique que la densité de probabilité vérifie nécessairement la relation suivante, dite de normalisation :

$$\iiint |\psi|^2 d^3\tau = 1$$

**Remarque 5.** On ne peut calculer la densité de probabilité de présence d'une particule sans passer par la fonction d'onde,  $\psi$  peut être alors qualifiée d'amplitude de probabilité (par analogie avec celle de la lumière)

### 6.2.6 Récapitulatif de la caractérisation d'un atome hydrogénoïde

Pour un atome hydrogénoïde, **un électron est représenté par une fonction d'onde  $\Psi$**  qui dépend des trois nombres quantiques :  $n, l, m_l$ . Son énergie est entièrement définie par la donnée du nombre quantique principal. L'électron est caractérisé par la donnée de quatre nombres quantiques ( $n, l, m_l, m_s$ ). La définition, le rôle et l'importance de ces nombres quantiques sont précisément expliqués dans la seconde partie de la section 3.

- Energie :  $n$
- Sous-couche :  $(n, l)$
- Fonction d'onde :  $(n, l, m_l)$
- Electron :  $(n, l, m_l, m_s)$

## 6.3 Approximation de l'équation de Schrödinger - les atomes polyélectroniques

### A) Différences entre le modèle de Rutherford-Bohr et la mécanique quantique

Dans le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène, l'électron de l'atome d'hydrogène orbite autour du noyau selon donc une trajectoire circulaire à une certaine distance, notée  $r$ , de ce noyau: c'est le modèle de Rutherford-Bohr.

Quant à la version «*mécanique quantique*» de l'atome d'hydrogène, on ne sait pas exactement où se situe l'électron, et cela à cause du principe d'incertitude d'Heisenberg. L'électron a cependant une forte probabilité de présence dans une certaine région de l'espace, que l'on nomme **orbitale**. Nous pouvons la visualiser en imaginant une sphère autour du noyau d'hydrogène dans laquelle l'électron peut très probablement se trouver, quelle que soit sa position à l'intérieur de cette sphère.

Ainsi, nous voyons que le modèle de l'atome d'hydrogène de Rutherford-Bohr est plus un modèle de mécanique classique décrit comme précédemment. Aujourd'hui, nous savons donc que c'est le modèle actuel de la «*mécanique quantique*» qui explique pour le moment au mieux le comportement des atomes et des électrons à cette échelle atomique.

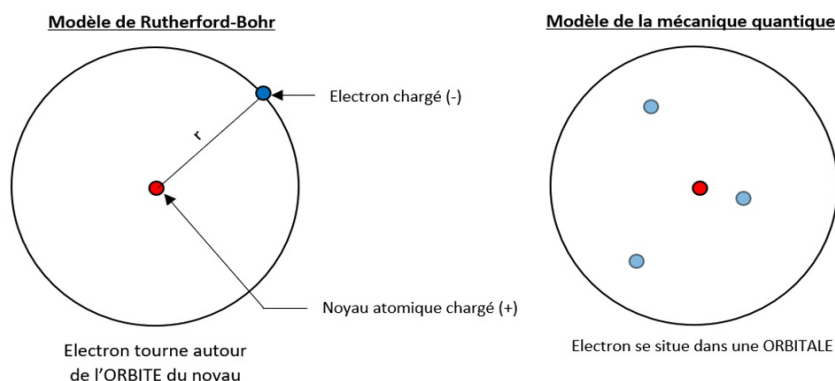


Figure 11. Comparaison du modèle de Rutherford-Bohr avec celui de la mécanique quantique.

### B) Les différents nombres du modèle quantique

Le modèle quantique repose essentiellement sur la description des couches électroniques des atomes en orbitales atomiques. En effet, nous pouvons alors caractériser ces électrons dans ces orbitales atomiques à l'aide de 4 nombres quantiques.

Le premier d'entre eux est le «**nombre quantique principal**» ( $n$ ). Il est représenté par un entier strictement positif (ex:  $n=1, 2, 3$ ) et indique le **niveau d'énergie principal occupé par l'électron**, c'est-à-dire la couche électronique sur laquelle il se situe. Quand  $n$  augmente, la distance de l'électron par rapport au noyau va également augmenter et par conséquent, l'énergie associée aussi. En effet, chaque ligne du tableau périodique, appelée période, correspond à une **couche électronique**, ou niveau d'énergie principal de l'atome, identifiée par  $n$ : il existe 7 couches électroniques connues à l'état fondamental.

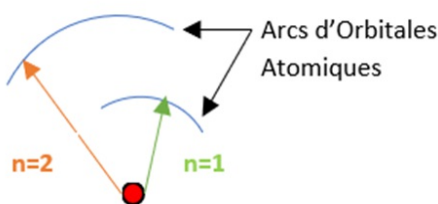


Figure 12. Illustration du nombre quantique principal « $n$ »

De plus, le «**nombre quantique azimutal**», ou **secondaire**, ( $l$ ) nous indique lui la **forme de l'orbitale**. Ce nombre quantique peut prendre différentes valeurs allant de 0 à  $n-1$  et ce nombre de valeurs est égal à  $n$ . Effectivement, chaque période du tableau périodique est elle-même scindée en 1 à 4 blocs correspondant aux **sous-couches électroniques** identifiées par  $l$  ( $0 \leq l \leq n-1$ ) : il existe 4 types de sous-couches connues à l'état fondamental, notées s, p, d et f.

#### Exemple 6.

- Si  $n=1$ ,  $n-1=0$  alors on a forcément  $l=0$  et donc seulement une orbitale s de forme sphérique pour les atomes ayant  $n=1$  pour couche électronique principale.

Ainsi la zone dans laquelle il est le plus probable de trouver l'électron d'un atome de la première période est une orbitale s ayant la forme d'une sphère.

- Si  $n=2$ ,  $n-1=1$  on a donc  $l=0$  et  $l=1$  donc on a toujours une orbitale s de forme sphérique à laquelle vient s'ajouter une orbitale p en forme de «sablier» (cf nombre quantique magnétique  $m_l$  ci-dessous).

Ainsi la zone dans laquelle il est le plus probable de trouver l'électron dans une orbitale p d'un atome de la seconde période correspond donc à un «sablier». De même, la zone dans laquelle il est le plus probable de trouver l'électron dans une orbitale s d'un atome de la seconde période correspond à une sphère. Toutefois, leur répartition dans l'orbitale s ou p est indépendante de la forme et dépend seulement des principes de répartition des électrons d'un atome dans les orbitales atomiques (cf partie «*Principes et règles de construction*» de la section suivante).

Par ailleurs, le **nombre quantique magnétique** « $m_l$ » représente l'**orientation de l'orbitale atomique** par rapport au noyau. Pour chacune des sous-couches électroniques mentionnées ci-dessus (s, p, d et f), il existe respectivement 1, 3, 5 et 7 orientations d'orbitales atomiques possibles identifiées par leur nombre quantique magnétique  $m_l$  ( $-l \leq m_l \leq l$ ).

#### Exemple 7.

- Si  $l=0$  alors  $m_l=0$

Il existe donc une seule orientation possible pour le niveau d'énergie  $1s \rightarrow 1s_0$

- Si  $l=1$  alors  $m_l = -1, 0$  ou  $1$   
Il existe donc trois orientations possibles pour le niveau d'énergie  $2p \rightarrow 2p_{-1} 2p_0$  et  $2p_1$

$$2p_{-1} \quad 2p_0 \quad 2p_1 \quad = \quad 2p_x \quad 2p_y \quad 2p_z$$

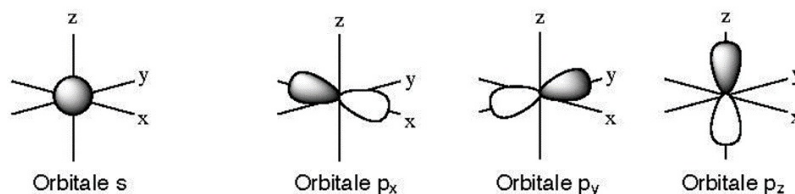


Figure 13. Orientation(s) des orbitales atomiques s et p

### C) Le « spin » de l'électron et son nombre quantique magnétique associé

Enfin, le dernier et le plus complexe nombre quantique abordé ici est le **«nombre quantique magnétique de spin»  $m_s$** , qui **représente, de façon très imagée, le mouvement de rotation de l'électron sur lui-même** autour de son axe propre. Ce nombre quantique, découvert expérimentalement en 1922, n'a pu être expliqué seulement par la connaissance de la fonction d'onde.

En effet, en 1922, l'expérience de Stern et Gerlach (*cf figure ci-dessous*), très réputée en mécanique quantique, a permis la mise en évidence de l'existence du « spin » de l'électron. Cette expérience consiste à émettre des atomes d'argent depuis un four puis à les faire traverser un champ magnétique non-uniforme de direction verticale. Les atomes d'argent n'étant pas excités, c'est-à-dire étant dans leur état fondamental, ils ne devraient pas subir l'influence du champ magnétique et le faisceau devrait alors atteindre la plaque sans déviation, symbolisé par une tâche d'impact centrale sur l'écran. Or, il n'en est rien : l'expérience montre que le faisceau se sépare en 2 parties identiques faisant ainsi apparaître 2 traces sur la plaque.

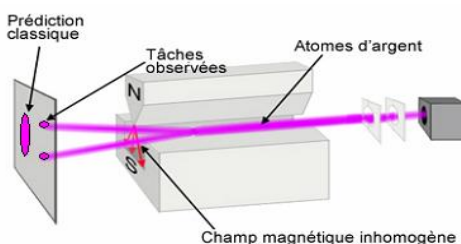


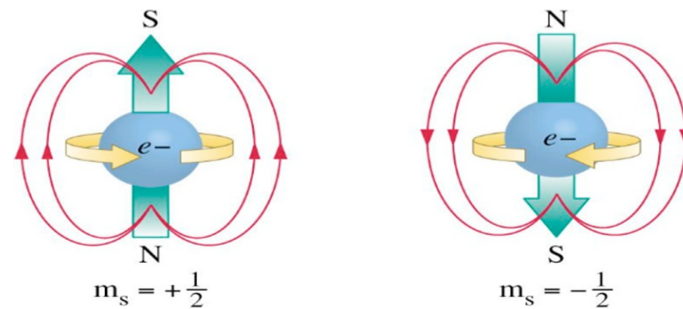
Figure 14. Schéma explicatif de l'expérience de Stern et Gerlach (1922)

En 1924, un jeune physicien autrichien nommé **Wolfgang Pauli**, considéré comme un prodige de son époque, propose le fait qu'en plus des 3 nombres quantiques qui caractérisent le mouvement extrinsèque de l'électron, son déplacement, ce dernier posséderait un quatrième degré de liberté. Ainsi, en 1925, **Uhlenbeck et Goudsmit** émettent l'hypothèse que l'électron possède un moment magnétique intrinsèque indépendant de son mouvement orbital, ou une sorte de rotation autour de son axe : c'est le « spin » de l'électron.

En réalité, il ne s'agit que d'une perception simpliste du phénomène. Dès 1924, Pauli avait déjà montré que ce qu'on allait appeler le spin ne pouvait pas être un mouvement de rotation des électrons sur eux-mêmes. Effectivement, si les électrons tournaient sur eux-mêmes, alors un point de leur équateur se déplacerait beaucoup plus vite que la lumière : ce qui n'est pas possible d'après la relativité d'Einstein (que Pauli a lui-même synthétisé à 21 ans).



Ainsi, la compréhension physique et totale du spin est actuellement hors de notre portée. Cette incompréhension s'ajoute au fait que c'est la seule observable quantique qui ne présente pas d'équivalent classique, contrairement notamment à la position ou l'énergie. Son interprétation est alors simplifiée: le spin est alors une propriété intrinsèque des électrons assimilables à de petits aimants ne pouvant prendre que deux directions verticales bien précises (*Nord-Sud et Sud-Nord*). Son moment magnétique associé désigne alors le fait que chaque orbitale atomique ne peut être occupée que par 2 électrons au maximum (*principe d'exclusion de Pauli*), qui se comportent comme des aimants possédant deux pôles magnétiques, et permet ainsi les distinguer :  $m_s$  vaut  $-1/2$  ou  $+1/2$  et les électrons correspondants sont couramment représentés par les symboles  $\downarrow$  et  $\uparrow$ .



**Figure 15.** Représentation imagée du  $m_s$  et analogie avec un aimant (*en rouge*)

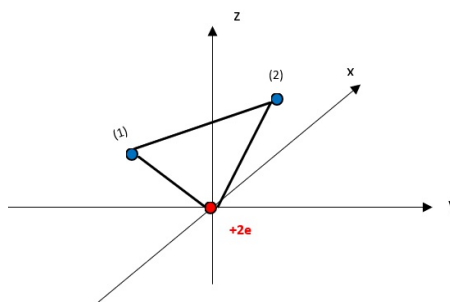
L'équation de Dirac (1928) sera la première à considérer le «spin» de l'électron et elle a prouvé l'existence de particules identiques mais de charge opposée : le positron, premier élément d'anti-matière.

## 6.4 Les atomes polyélectroniques

### 6.4.1 Complexité du problème : impossibilité de résoudre de façon exacte l'équation de Schrödinger

- Problème de résolution du modèle d'un atome à plus d'un électron

Considérons un atome d'hélium. Ce dernier est formé d'un noyau de charge  $+2e$  et par conséquent de deux électrons, notées sur la figure ci-contre (1) et (2). Chaque électron est ainsi repéré par ses coordonnées sphériques  $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ .



**Figure 16.** Modélisation schématique de l'atome d'hélium

Ces deux électrons sont caractérisés ensemble par une même fonction d'onde  $\Psi$  dépendant alors des coordonnées électroniques suivantes :  $(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2)$ .  $\Psi$  est donc une solution de l'équation de Schrödinger précédemment définie :

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \times \Delta\Psi + E_p\Psi = E\Psi$$

où  $E$  est l'énergie totale de l'ensemble des deux électrons et  $E_p$  l'énergie potentielle de l'ensemble tel que  $E_p = E_p(\text{attraction noyau} - (1)) + E_p(\text{attraction noyau} - (2)) - \mathbf{E}_p(\text{répulsion (1) - (2)})$

Or, le dernier terme de l'égalité précédente ( $E_p(1) - (2)$ ) s'exprime en fonction de la distance entre les deux électrons et mélange les coordonnées des deux électrons. Dans ces conditions, il est impossible de résoudre l'équation de Schrödinger de façon précise mais seulement d'en obtenir des solutions approchées en faisant des approximations. Par analogie, nous pouvons rapprocher le raisonnement précédent avec celui des « approximations newtoniennes » : deux planètes tournant autour de leur étoile et attirées par cette dernière en négligeant les forces d'interaction entre ces deux corps massifs.

- Approximation orbitalaire conventionnelle

Pour trouver des solutions approchées au problème posé, nous avons été obligés de simplifier le problème en considérant que chaque électron est décrit par une fonction d'onde indépendamment de l'autre électron : **l'orbitale**. De cette façon, nous négligeons toute sorte de répulsion entre l'électron (1) et (2) proposé par le modèle ci-dessus. Nous définissons alors  $|\Psi_i(r_i, \theta_i, \varphi_i)|^2$  comme étant la densité de probabilité de l'électron  $i$ , les électrons étant indépendants les uns des autres.

On appelle alors *orbitale atomique (O.A.)* la fonction d'onde monoélectronique qui ne dépend que des coordonnées d'un unique électron, solution approchée de l'équation de Schrödinger. L'intérêt réside dans le fait que cette fonction d'onde monoélectronique est connue exactement. La fonction d'onde globale  $\Psi_{\text{globale}}$  est donc le produit des deux orbitales :  $\Psi_{\text{globale}} = \Psi_1 \times \Psi_2$

Nous pouvons ainsi généraliser l'approche hydrogénoïde de telle sorte que la fonction d'onde « polyélectronique » globale est le produit des orbitales individuelles représentant chacune un électron de l'élément hydrogénoïde :

$$\Psi_{\text{globale}} = \prod_{i=1}^Z \Psi_i(r_i, \theta_i, \varphi_i)$$

Une démonstration de cette égalité sera proposée plus tard, avec l'équation de Schrödinger.

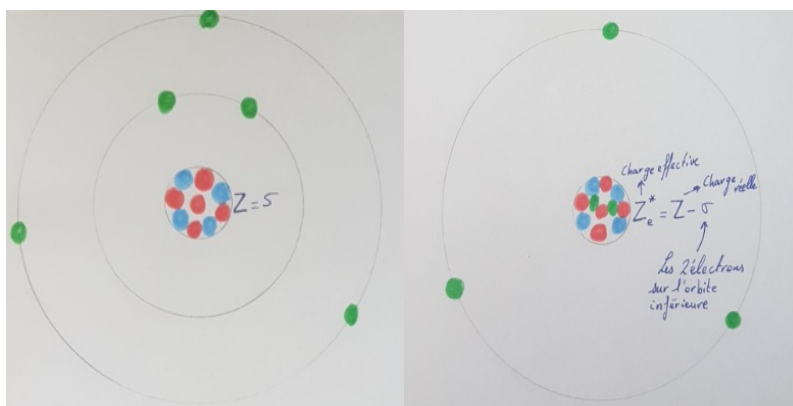
#### 6.4.2 Les orbitales atomiques et leur énergie associée

- L'orbitale atomique : solution d'un modèle simplifié

Comme précisé ci-dessus, la description individuelle des électrons est possible en résolvant l'équation de Schrödinger pour un **modèle simplifié** (*théorie de Slater*) : on considère un seul électron, l'électron d'étude, et le reste ne nous intéresse pas dans notre caractérisation individuelle de l'électron. Il s'agit alors d'étudier un atome à un électron, semblable à un atome hydrogénoïde de charge nucléaire effective  $Z_e^*$  : c'est la notion d'**écranage**.

En effet, pour s'approcher des valeurs établies expérimentalement on utilise les *règles de Slater* qui permettent de moyenner pour chaque électron la charge effective: c'est le deuxième niveau d'approximation. Les électrons de l'orbitale  $np$  sont plus éloignés du noyau que ceux de l'orbitale  $ns$  et ne ressentent donc pas autant l'attraction électrostatique exercée par le noyau. Les électrons des orbitales  $np$  sont par conséquent moins stabilisés par la présence du noyau que les électrons des orbitales  $ns$ . C'est comme s'ils n'étaient plus sous l'effet de la charge totale  $Z$  du noyau mais d'une charge partielle effective, notée  $Z_e^*$ , tenant compte de cette écrantage. On écrira alors :  $Z_e^* = Z - \sigma$ , où  $\sigma$  est appelée la constante d'écran qui dépend de la position des électrons étudiés par rapport au noyau. Plus les électrons sont éloignés du noyau, plus la constante d'écran est élevée et donc la charge partielle faible ; ces électrons ressentant moins la présence du noyau.

Ainsi, après avoir utilisé l'approximation orbitalaire consistant à considérer l'électron découplé des autres, nous avons *a posteriori* introduit le caractère polyélectronique de l'orbitale atomique à l'aide de charges effectives, prenant en compte l'écrantage électronique. Ainsi, nous pourrions conclure sur la représentation électronique de l'atome polyélectronique, quel qu'il soit.



**Figure 17.** Dessins représentant la notion d'écrantage.  
En rouge, les protons; en bleu, les neutrons; en vert, les électrons

Le dessin de gauche représente l'atome dans son état fondamental; celui de droite représente l'atome incluant l'écrantage: les électrons sur l'orbite basse sont « incorporés » au noyau qui a ainsi une charge effective plus faible.

« C'est comme si » le noyau était moins chargé, à cause de la répulsion des électrons des orbites inférieures.

- Energie des orbitales atomiques

L'énergie obtenue ne dépend pas ici uniquement du nombre quantique principal  $n$ , comme cela est le cas pour un atome hydrogénoïde, mais aussi du nombre quantique azimutal  $l$ .  $E = E(n, l)$ . Les orbitales atomiques de  $n$  et  $l$  identiques ont la même énergie. Comme vu avec l'explication des nombres quantiques, cela paraît cohérent puisqu'elles appartiennent à la même sous-couche électronique.

**Remarque 8.** (*Amorce de la règle de Klechkowski*)

- Pour un  $n$  donné, l'énergie est d'autant plus grande que  $l$  est grand :

$$E(2s) < E(2p) \text{ et } E(3s) < E(3p) < E(3d) \quad \text{par exemple}$$

- Pour un  $l$  donné, l'énergie est d'autant plus grande que  $n$  est grand :

$$E(1s) < E(2s) < E(3s) \quad \text{par exemple}$$

- Toutefois, on ne peut pas comparer l'énergie de plusieurs orbitales si ces dernières n'ont pas un  $n$  ou un  $l$  fixé.

### 6.4.3 Notation et représentation d'un électron dans un atome polyélectronique

Dans un atome polyélectronique, un électron est représenté par une orbitale atomique, solution stationnaire  $\Psi_{(n,l,m_l)}$ , de l'équation de Schrödinger qui dépend donc des nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m_l$ . Son énergie est entièrement définie par la donnée de  $n$  et de  $l$  comme mentionné ci-dessus. L'électron est caractérisé par la donnée de quatre nombres quantiques  $(n, l, m_l, m_s)$ .

- Energie et sous-couche :  $(n, l)$
- Orbitale atomique :  $(n, l, m_l)$
- Electron :  $(n, l, m_l, m_s)$

## 6.5 Configuration électronique des atomes

### 6.5.1 Définition générale

#### Définition 9.

On appelle configuration électronique d'un atome à l'état fondamental, la répartition des électrons de l'atome sur les niveaux d'énergie des Orbitales Atomiques, obtenue en appliquant les principes et règles de construction, détaillées ci-après.

**Exemple 10.** Configuration électronique de l'atome d'oxygène  ${}^{16}_8\text{O}$  :

$1s^2 2s^2 2p^4$  indique que l'atome d'oxygène dans son état fondamental a :

- 2 électrons décrits par l'O.A. ou sous-couche 1s
- 2 électrons décrits par des O.A. 2s
- 4 électrons décrits par des O.A. 2p

### 6.5.2 Principes et règles de construction

- Règle de remplissage de Klechkowski

Cette règle impose de classer toutes les orbitales atomiques (O.A) par ordre d'énergie croissante. L'occupation des niveaux d'énergie d'un atome à l'état fondamental se fait par valeurs de  $(n + l)$  croissant et, pour  $(n + l)$  donné, par  $n$  croissant. Ainsi, l'ordre de remplissage s'obtient en commençant par 1s puis en suivant les flèches comme illustré ci-dessous.

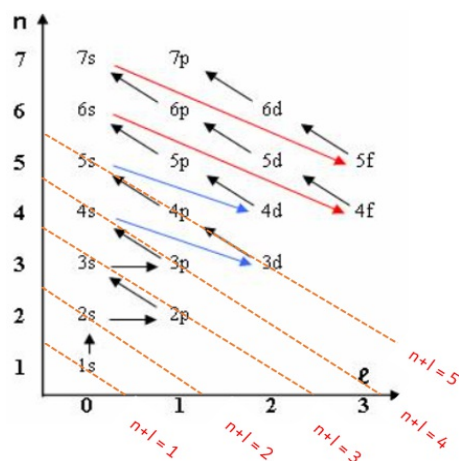


Figure 18. Illustration de la règle de Klechkowski

- Principe d'exclusion de Pauli

Ce principe fondamental de la chimie dit que 2 électrons d'un même atome ne peuvent avoir leurs 4 nombres quantiques identiques. Ainsi :

- Si deux électrons d'un même atome ont la même O.A., soit  $(n, l, m_l)$  identiques alors ils ont forcément un nombre quantique magnétique de spin  $m_s$  distincts. Une orbitale peut décrire au maximum 2 électrons et leurs spins sont opposés.
- S'ils possèdent un  $m_s$  identiques alors ils sont représentés par des O.A. différentes.

Sous-couche	ns	np	nd	nf
Nombre d'O.A.	1	3	5	7
Nombre maximum d'électrons	2	6	10	14

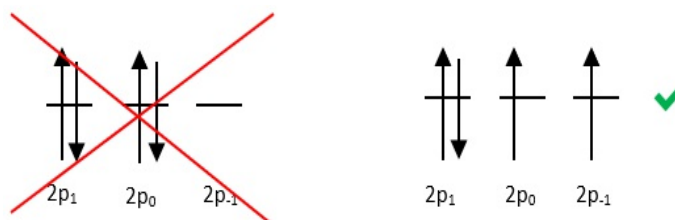
Tableau 2. Illustration du principe d'exclusion de Pauli

- Règle de Hund

Lorsque plusieurs électrons se placent sur un même niveau d'énergie dégénérée, la configuration électronique la plus stable est obtenue quand le nombre de même spin est maximum.

**Convention 11.** On placera ces électrons par  $m_l$  décroissant.

**Exemple 12.**



### 6.5.3 Exemples et exceptions à la règle de Klechkowski

- Exemples : configuration des atomes neutres

On donne ici la configuration des atomes neutres c'est-à-dire ceux dont le nombre d'électrons est égal au nombre de protons, soit  $Z$ .

- He ( $Z = 2$ ) :  $1s^2$
- Al ( $Z = 13$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
- Fe ( $Z = 26$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
- Zn ( $Z = 30$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$
- Ga ( $Z = 31$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$

#### 6.5.4 Exceptions à la règle de Klechkowski

$Z$	Symbole	Nom de l'élément	Structure électronique
24	Cr	Chrome	[Ar] $4s^1 3d^5$
29	Cu	Cuivre	[Ar] $4s^1 3d^{10}$
41	Nb	Niobium	[Kr] $5s^1 4d^4$
42	Mo	Molybdène	[Kr] $5s^1 4d^5$
43	Tc	Technétium	[Kr] $5s^1 4d^6$
44	Ru	Ruthénium	[Kr] $5s^1 4d^7$
45	Rh	Rhodium	[Kr] $5s^1 4d^8$
46	Pd	Palladium	[Kr] $4d^{10}$
47	Ag	Argent	[Kr] $5s^1 4d^{10}$
57	La	Lanthane	[Xe] $6s^2 5d^1$
58	Ce	Cérium	[Xe] $6s^2 4f^1 5d^1$
64	Gd	Gadolinium	[Xe] $6s^2 4f^7 5d^1$
78	Pt	Platine	[Xe] $6s^1 4f^{14} 5d^9$
79	Au	Or	[Xe] $6s^1 4f^{14} 5d^{10}$
89	Ac	Actinium	[Rn] $7s^2 6d^1$
90	Th	Thorium	[Rn] $7s^2 6d^2$
91	Pa	Protactinium	[Rn] $7s^2 5f^2 6d^1$
92	U	Uranium	[Rn] $7s^2 5f^3 6d^1$
96	Cm	Curium	[Rn] $7s^2 5f^7 6d^1$

Ces exceptions, rarement simples à démontrer, peuvent toutefois généralement s'expliquer par le fait qu'**un atome est plus stable avec des sous-couches complètes ou à moitié remplies**. De plus, ces exceptions se produisent sur des orbitales atomiques proches en énergie pour que l'électron n'ait pas un « gap » trop important à franchir pour passer d'un niveau à l'autre afin de stabiliser l'atome. Enfin, on remarque que plus  $Z$  est grand, plus il y a d'exceptions.

## 6.6 Retour à la classification périodique

Nous allons enfin voir ici l'aboutissement de tous ces travaux gigantesques et répondre aux questions longtemps posées et qui se posent encore aujourd'hui : comment est sectionné actuellement le tableau périodique de Mendeleïev? Quelles ont été ses modifications? A quoi sert-il? Est-ce que le numéro atomique, la périodicité et les colonnes de familles sont-ils toujours d'actualité? etc...

### 6.6.1 Blocs et familles chimiques

La classification périodique des éléments mise au point par Mendeleïev est aujourd’hui divisée en 4 blocs distincts suite aux recherches de Rutherford, Bohr, Schrödinger, etc. Chaque bloc correspond au remplissage d’un certain type d’orbitales atomiques.

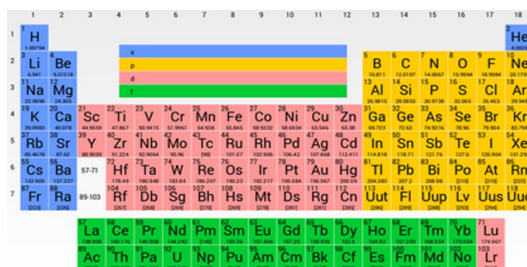


Figure 19. Tableau périodique des éléments divisé en 4 blocs apparents

Le tableau périodique est aujourd’hui représenté sous forme de colonnes comme Mendeleïev l’avait établi. Par ailleurs, ses intuitions s’avèreront bonnes puisque chaque colonne de sa classification correspond bien à une famille chimique et la périodicité qu’il avait prédite est exacte. En effet, les éléments ayant le même type de configuration des électrons de valence et par conséquent des propriétés chimiques voisines se superposent de manière périodique dans une même colonne. Les **électrons de valence** sont les électrons présents sur la dernière couche électronique, ou dernier niveau d’énergie, qu’elle soit complètement ou partiellement remplie. Ces derniers s’opposent donc chimiquement aux électrons de cœur qui sont très fortement liés à leur atome et ne contribuent donc pas à la liaison chimique.



Figure 20. Tableau périodique des éléments mettant en évidence les « familles » chimiques

### 6.6.2 Intérêt et utilisation de la classification périodique

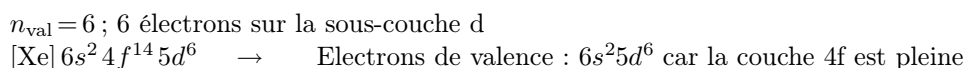
- Utilisation de la classification périodique

La place d’un élément dans le tableau permet de trouver sa configuration électronique. En effet, le numéro de la ligne donne la valeur de la couche de valence, soit du nombre quantique principal, et la place dans le bloc permet de connaître la dernière sous-couche utilisée et le nombre d’électrons concernés.

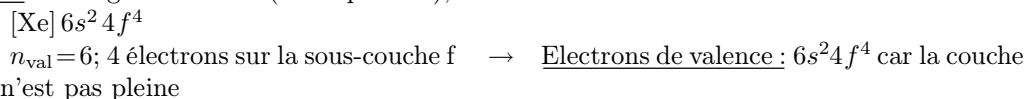
#### Exemple 13.

- Os : 6ème période ; 6ème colonne du bloc d.

On note sa configuration en utilisant celle du gaz noble précédent du tableau pour rendre moins fastidieuse son écriture.



- **Nd** : 1ère ligne du bloc f (6ème période), 4ème colonne du bloc f



**Remarque 14.** En ce qui concerne les exceptions, leurs places dans la classification sont celles qu'ils auraient s'ils satisfaisaient à la règle de Klechkowski.

- Evolution « logique » des propriétés des atomes

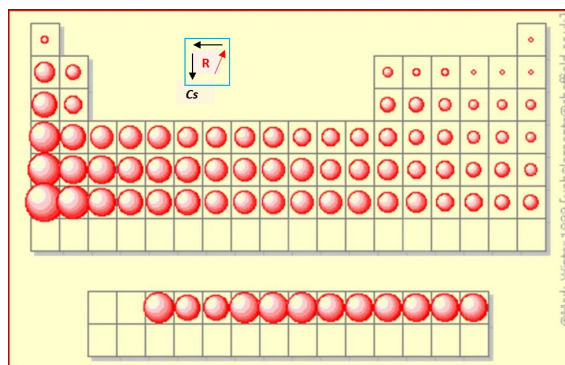
### 1) Le rayon atomique

L'expérience montre que les atomes se comportent les uns envers les autres comme s'ils étaient des sphères compactes et impénétrables. C'est le rayon de cette sphère qui permet de comparer leur taille à l'échelle microscopique. Toutefois, il est compliqué de définir de façon précise le rayon d'un atome du fait du principe d'incertitude d'Heisenberg qui nous dit brièvement que nous ne pouvons pas connaître à la fois la trajectoire et la position des électrons.

Ainsi, en prenant en compte le fait que lorsque les atomes s'approchent l'un de l'autre, leurs noyaux se repoussent ainsi que leurs électrons, la distance  $d$  entre les noyaux ne peut pas devenir inférieure à une certaine limite qui varie selon l'atome et sa nature.

**Définition 15.** On appelle le rayon de l'atome la moitié de la distance internucléaire minimale d'approche de 2 atomes identiques.

La valeur du rayon dépend du type d'interaction entre les atomes. On définit alors plusieurs rayons atomiques tels que : rayon de Van der Waals, rayon de covalence et rayon métallique.



**Figure 21.** Evolution du rayon atomique (hors métaux de transition)

**Remarque 16.**

- Les rayons sont de l'ordre de quelques centaines de pm.
- R augmente en descendant une colonne.
- R augmente de droite à gauche d'une période.

### 2) L'énergie d'ionisation



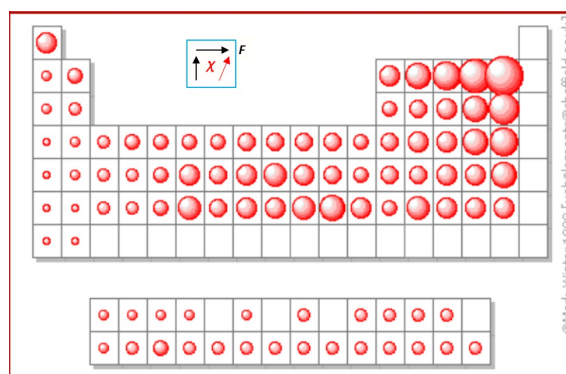
**Définition 17.** *L'énergie d'ionisation est l'énergie minimale qu'il faut fournir à l'atome isolé pris dans son état fondamental pour lui arracher un électron de plus haute énergie.*

**Remarque 18.**

- E.I. augmente quand on monte dans une colonne
- E.I. augmente de gauche à droite d'une période

### 3) L'électronégativité

**Définition 19.** *L'électronégativité  $\chi(X)$  d'un atome  $X$  est le nombre associé à cet atome qui représente son aptitude à attirer à lui les électrons de liaison lorsqu'il est engagé dans une liaison covalente avec un autre atome.*



**Figure 22.** Electronégativité (Pauling) des atomes proportionnelle à la dimension de la sphère de l'atome

- $\chi$  augmente de gauche à droite sur une période et diminue quand on descend dans une colonne
- Le comportement est nettement plus complexe concernant les blocs d et f

Pour conclure, nous pouvons dire que la théorie, décrivant l'organisation des électrons en couches successives au sein des atomes, a permis de montrer que les éléments appartenant à une même famille chimique ont une dernière couche électronique semblable! Tout bonnement sensationnel. Aujourd'hui, la mécanique quantique rend compte d'observations fondamentales, dont la stabilité même des atomes, que la physique classique ne peut expliquer. Elle constitue désormais le fondement même de la chimie, expliquant par exemple le tableau périodique de Mendeleïev et le comportement des éléments dans la liaison chimique. Ainsi, la mécanique quantique a une infinité d'applications à l'échelle microscopique, l'ensemble de ces applications sont initialement issues de la résolution de l'équation de Schrödinger dans un cas analytique particulier. L'équation de Schrödinger est donc l'équation permettant de décrire l'évolution d'un système à l'échelle microscopique, par analogie avec le Principe Fondamental de la Dynamique de Newton à l'échelle macroscopique. Nous allons par la suite établir cette relation fondamentale de mécanique quantique et la résoudre pour le cas du puits de potentiel infini.

## 7 L'équation de Schrödinger

### 7.1 De De Broglie à Schrödinger

La célèbre équation de Schrödinger est l'équation d'onde complexe suivante :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V(\vec{r}, t) \Psi = i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (14)$$

Ici,  $\Psi = \Psi(\vec{r}, t)$  est une onde de propagation attachée à une particule matérielle de masse  $m$  et subissant des forces dérivant d'un potentiel  $V(\vec{r}, t)$ . Le but de cette section est de donner des arguments simplifiés ayant conduit Erwin Schrödinger à poser cette équation d'onde à partir des idées de Louis de Broglie.

### 7.1.1 L'aspect matériel

Une telle particule de masse  $m$  et subissant des forces dérivant d'un potentiel  $V(\vec{r}, t)$ , possède au cours d'un de ses mouvements une impulsion instantanée

$$\vec{p} = m \vec{v},$$

et une énergie mécanique  $E$ . Ces deux grandeurs sont liées par la relation

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + V(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} m \left( \frac{\vec{p}}{m} \right)^2 + V(\vec{r}, t) = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}, t) \quad (15)$$

(Dans toute la suite, comme pour cet exemple, si  $\vec{X} \in \mathbb{R}^3$  est une grandeur vectorielle, la lettre  $X$  désignera sa norme euclidienne classique).

Bien entendu dans (15),  $E$  et  $p$  dépendent de la trajectoire particulière de l'objet. Ce sont des grandeurs extrinsèques à cette particule contrairement aux données fixées que sont la masse et le potentiel.

### 7.1.2 Les ondes monochromatiques de Louis de Broglie

Une onde monochromatique s'écrit en complexes sous la forme classique suivante

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0 e^{i\Phi} = \Psi_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)},$$

où la phase est donnée par :  $\Phi = \vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t$ , si  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde relié à la longueur d'onde par

$$k \times \lambda = 2\pi \Leftrightarrow \lambda = \frac{2\pi}{k},$$

Quant à la pulsation elle est elle liée aux périodes et fréquences par

$$\omega T = 2\pi \Rightarrow \omega = 2\pi \nu \Rightarrow \nu = \frac{\omega}{2\pi}.$$

La grande idée de Louis de Broglie fut de dire qu'à toute particule matérielle en mouvement devait être associée une onde de longueur d'onde

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

se propageant dans la direction de la particule. Calculons la phase d'une telle onde monochromatique en tenant compte de la relation supplémentaire de Planck-Einstein :  $E = h \nu$ .

Pour la pulsation :

$$E = h \nu = h \frac{\omega}{2\pi} = \frac{h}{2\pi} \omega = \hbar \omega \Rightarrow \omega = \frac{E}{\hbar}.$$

Pour le vecteur d'onde:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi}{k} \Rightarrow k = \frac{2\pi}{h} p = \frac{p}{\hbar} \Rightarrow \vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar},$$

puisque l'onde se propage dans le même sens que le mouvement. Ainsi les ondes de de Broglie associées à une particule en mouvement sont de la forme :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0 e^{i\Phi} = \Psi_0 e^{i \frac{(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}{\hbar}}.$$

### 7.1.3 L'idée de Schrödinger

Elle fut ni plus ni moins que de trouver une équation d'onde linéaire pour les fonctions d'onde de de Broglie. En se souvenant de l'équation de d'Alembert on doit faire intervenir les dérivées par rapport au temps et le laplacien de  $\Psi$ . Allons-y:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\partial \left( \Psi_0 e^{i \frac{(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}{\hbar}} \right)}{\partial t} = \Psi_0 \times \frac{-i E}{\hbar} \times e^{i \frac{(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}{\hbar}} = \frac{-i E}{\hbar} \times \Psi \quad (16)$$

En écrivant  $\vec{p} \cdot \vec{r} = p_x x + p_y y + p_z z$  on a aisément  $e^{i \frac{(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}{\hbar}} = e^{i \frac{(p_x x + p_y y + p_z z - Et)}{\hbar}}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial x} &= \frac{i p_x}{\hbar} \Psi \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} &= \left( \frac{i p_x}{\hbar} \right)^2 \Psi \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} &= \frac{-p_x^2}{\hbar^2} \Psi \\ \Delta \Psi &= \frac{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{\hbar^2} \Psi \\ \Delta \Psi &= \frac{-p^2}{\hbar^2} \Psi \\ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Psi &= \frac{p^2}{2m} \Psi \\ &= [E - V(\vec{r}, t)] \Psi \\ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Psi &= E \Psi - V(\vec{r}, t) \Psi \end{aligned}$$

l'avant-dernière équation ayant été obtenue grâce à (15).

Enfin pour obtenir une équation générale qui ne dépende pas de la valeur particulière de l'énergie mécanique de la particule, il suffit d'utiliser (16) pour obtenir  $E \Psi = i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$ . ce qui donne :

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

C'est-à-dire l'équation de Schrödinger (14).

## 7.2 Que signifie résoudre (14) dans le cas général?

En 1926, quand Erwin Schrödinger réalisa ce prodige d'imagination brillante, il calcula avec une dextérité remarquable les solutions de (14) pour l'atome d'hydrogène c'est-à-dire en posant

$$V(\vec{r}, t) = \frac{-e^2}{4\pi \epsilon_0 r}.$$

Pour ce faire Schrödinger chercha les solutions stationnaires c'est-à-dire de la forme :

$$\Psi(\vec{r}, t) = Y(\vec{r}) e^{-i \frac{Et}{\hbar}}. \quad (17)$$

Bien sûr tout le monde se dit que les ondes de de Broglie sont des ondes stationnaires solutions de (14). Alors à quoi bon faire ce travail ? La réponse est évidente bien entendu :

1. En trouver d'autres !
2. Puisque toute onde est en général la superposition d'ondes stationnaires pour différentes valeurs de  $E$ , et que (14) est linéaire, alors en trouvant les solutions stationnaires, il y a fort à parier qu'on trouve ainsi par superposition toutes les solutions de (14).

Remarquons au passage que les solutions stationnaires correspondent précisément aux solutions de (16). En effet,

**Proposition 20.** *Une fonction de la forme  $\Psi(\vec{r}, t) = Y(\vec{r}) e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$  satisfait (14) si, et seulement si, la fonction inconnue  $Y(\vec{r})$  est solution de (16). C'est-à-dire que :*

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta Y(\vec{r}) + V(\vec{r}) Y(\vec{r}) = E Y(\vec{r}). \quad (18)$$

Le nom classique de cette équation est : *l'équation de Schrödinger indépendante du temps.*

**Démonstration.** Remplaçons une onde stationnaire  $\Psi(\vec{r}, t) = Y(\vec{r}) e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$  dans l'équation :

$$\begin{aligned} \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V(\vec{r}, t) \Psi &= i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \\ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \left( Y(\vec{r}) e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \right) + V(\vec{r}, t) Y(\vec{r}) e^{-i\frac{Et}{\hbar}} &= i\hbar Y(\vec{r}) \left( \frac{-iE}{\hbar} \right) e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \\ \frac{-\hbar^2}{2m} (\Delta Y(\vec{r})) e^{-i\frac{Et}{\hbar}} + V(\vec{r}, t) Y(\vec{r}) e^{-i\frac{Et}{\hbar}} &= i\hbar Y(\vec{r}) \left( \frac{-iE}{\hbar} \right) e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \\ \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta Y(\vec{r}) + V(\vec{r}, t) Y(\vec{r}) \right] e^{-i\frac{Et}{\hbar}} &= E Y(\vec{r}) e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \\ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta Y(\vec{r}) + V(\vec{r}, t) Y(\vec{r}) &= E Y(\vec{r}) \end{aligned}$$

□

Remarque importante, on ne pourra trouver des solutions stationnaires de Schrödinger que pour des potentiels qui ne dépendent pas du temps.

C'est idiot ! Ce qui l'est beaucoup moins, c'est que Schrödinger qui était un excellent mathématicien découvrit et démontra le très surprenant résultat suivant :

**Théorème 21.** *Dans le cas particulier de l'atome d'hydrogène les solutions stationnaires de (14)  $\Psi(\vec{r}, t) = Y(\vec{r}) e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$ , peuvent être classées en deux familles suivantes :*

- A) *Celles pour lesquelles  $E$  est de la forme :  $E = E_n = \frac{E_1}{n^2}$ , avec  $E_1 = -\frac{m_e k^2 e^4}{2\hbar^2} \simeq -13.6\text{eV}$  et  $n \geq 1$  est un entier.*
- B) *Celles pour lesquelles  $E$  n'est pas du type précédent.*

La dichotomie entre ces deux familles étant : *Pour les solutions du type A :*

$$\iiint_{\mathbb{R}^3} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dx dy dz = \iiint_{\mathbb{R}^3} |Y(\vec{r})|^2 dx dy dz,$$

*est convergente. Alors que pour les solutions du type B, les mêmes intégrales sont divergentes.*

Il n'est évidemment pas le lieu de démontrer ce fabuleux théorème qui sera généralisé à tout type de potentiel par David Hilbert. Mais de l'interpréter physiquement :

1. Le théorème de Schrödinger permet de retrouver les quantifications de l'énergie découvertes par Bohr.
2. En fait Schrödinger découvrait un résultat plus précis que celui que nous avons énoncé. Il découvrait que les fonctions d'onde de l'hydrogène dépendaient de trois paramètres

$$(n, l, m_l) \rightarrow \Psi(\vec{r}, t) = \Psi_{(n, l, m_l)}(\vec{r}, t).$$

Et qu'en fait, les intégrales spatiales du théorème étaient convergentes si, et seulement si, les trois paramètres  $(n, l, m_l)$  étaient entiers et vérifiaient en plus les conditions vues dans l'exposé sur Mendeleïev.

3. Ainsi, les trois nombres quantiques principaux apparurent comme par magie, d'un théorème purement mathématique ! C'est à partir de cette époque que les mathématiques ont commencé à être considérées comme étant le langage de la Mécanique Quantique.

### 7.3 La contribution de Max Born

La magie précédemment évoquée, ne donnait pas de sens physique aux solutions de (14) pour l'atome d'hydrogène. C'est Max Born qui le donna. Son raisonnement si ingénieusement simple fut le suivant : Si une solution « physiquement acceptable » de (14) doit vérifier la condition de convergence :

$$\iiint_{\mathbb{R}^3} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dx dy dz < +\infty,$$

Imaginons que cette intégrale généralisée vaille 5 par exemple. Alors, si nous changeons  $\Psi$  en  $\Psi^* := \Psi/\sqrt{5}$ , nous aurons encore une solution de (14), pour laquelle cette fois

$$\iiint_{\mathbb{R}^3} |\Psi^*(\vec{r}, t)|^2 dx dy dz = \iiint_{\mathbb{R}^3} \left| \frac{\Psi(\vec{r}, t)}{\sqrt{5}} \right|^2 dx dy dz = 1. \quad (19)$$

Par ailleurs, à la même époque Max Born avait un étudiant fort brillant, Werner Heisenberg, qui avait démontré à 24 ans qu'il était impossible de localiser avec précision la position d'une particule quantique comme un électron et que par exemple les cercles de Bohr n'existaient pas. Alors, Born eut la merveilleuse idée de penser que les solutions de Schrödinger devaient être interprétées comme des densités de probabilité de présence. Sous réserve bien sûr que la condition de normalisation (?) soit satisfaite. Avec nos notations si  $\Psi^*$  est la fonction d'onde normalisée d'une particule alors pour tout domaine  $\mathcal{D} \subset \mathbb{R}^3$ , la probabilité que la particule soit à l'instant  $t$  dans  $\mathcal{D}$  sera donnée par :

$$P(\mathcal{D}) = \iiint_{\mathcal{D}} |\Psi^*(\vec{r}, t)|^2 dx dy dz.$$

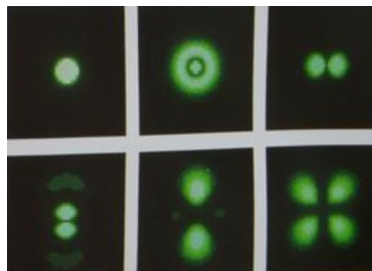
Cette formule montre que ce n'est pas la solution de Schrödinger qui est considérée comme une densité de probabilité (elle ne peut pas l'être puisque  $\Psi$  est à valeurs complexes), mais son module au carré.

Pour illustrer cela regardons à nouveau la Figure 24. Chacune des six images représente la fonction

$$|\Psi_{(n,l,m_l)}(\vec{r}, t)|^2 = |Y_{(n,l,m_l)}(\vec{r})|^2,$$

pour une valeur  $(n, l, m_l)$  précise. Sur la figure ci-après, on peut voir une illustration de l'interprétation probabiliste qu'en fait Max Born. On remarque que plus le vert devient intense, plus la densité de probabilité de présence de l'électron dans la zone est importante. Inversement, plus c'est noir plus la densité est faible. Par ailleurs, puisqu'il s'agit d'ondes stationnaires la densité ne dépend pas du temps, comme indiqué dans l'équation. Par exemple, la très belle image en bas à droite correspond aux valeurs suivantes des trois premiers nombres quantiques :

$$(n, l, m_l) = (3, 2, \pm 1)$$



**Figure 23.** Max Born et l'interprétation probabiliste de l'équation de Schrödinger

Maintenant que l'équation de Schrödinger a été étudiée plus profondément, nous allons revenir à la démonstration évoquée dans un précédent chapitre, pour montrer que l'on peut considérer la fonction d'onde globale comme le produit des fonctions d'ondes individuelles.

## 7.4 Démonstration de la fonction d'onde polyélectronique globale

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome polyélectronique est un problème délicat, car il devient un problème à  $Z + 1$  corps si on prend en compte les répulsions coulombiennes entre les électrons. Ce dernier problème comme son analogue classique est insoluble mathématiquement. Une bonne approximation de ce dernier consiste donc à négliger les répulsions coulombiennes entre électrons et à ne prendre en compte que les interactions avec le noyau, c'est-à-dire à considérer que le potentiel total  $V_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z, t)$  coïncide avec la superposition des potentiels individuels avec écrantage, c'est-à-dire :

$$V_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z, t) = \sum_{i=1}^Z V_i(\vec{r}_i, t),$$

où bien entendu chaque  $\vec{r}_i$  est le rayon vecteur de l'atome  $i$ . Si on pose en coordonnées cartésiennes  $\vec{r}_k = (x_k, y_k, z_k)$  et  $\Delta_k$  son laplacien correspondant, et de même  $\Delta_T$  le laplacien total pour  $\vec{r} := (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z)$ , alors les équations de Schrödinger individuelle et globale seront

$$i \hbar \frac{\partial \Psi_k(\vec{r}_k, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k \Psi_k(\vec{r}_k, t) + V_k(\vec{r}_k, t) \Psi_k(\vec{r}_k, t),$$

et

$$i \hbar \frac{\partial \Psi_T(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_T \Psi_T(\vec{r}, t) + V_T(\vec{r}, t) \Psi_T(\vec{r}, t)$$

Dans ce contexte on aura le résultat suivant :

**Théorème 22.** *Si pour tout  $1 \leq k \leq Z$ ,  $\Psi_k$  est une solution de l'équation de Schrödinger individuelle alors la fonction  $\Psi_T = \prod_k \Psi_k$  vérifie les deux propriétés suivantes :*

1. *Elle traduit bien le fait que les électrons individuels ont des probabilités de présence indépendantes.*
2. *Elle vérifie l'équation de Schrödinger globale.*

**Démonstration.** Supposons que

$$\Psi_T = \prod_k \Psi_k$$

On a alors  $|\Psi_T| = |\prod_k \Psi_k|$  donc sur n'importe quel domaine produit de la forme:  $\prod_k U_k \subset \mathbb{R}^{3Z}$ , où chaque  $U_k$  est un sous-domaine de  $\mathbb{R}^3$ , on a :

$$\begin{aligned} \int_{\prod_k U_k} |\Psi_T|^2 dV &= \int_{\prod_k U_k} \left| \prod_k \Psi_k \right|^2 dV \\ &= \int_{\prod_k U_k} \prod_k |\Psi_k|^2 dV \\ &= \prod_k \iiint_{U_k} |\Psi_k|^2 dx_k dy_k dz_k \end{aligned}$$

Ici le symbole  $\int_{\prod_k U_k}$  désigne l'intégrale multiple sur le produit des domaines  $U_k$ . S'il y a au total  $Z$  électrons c'est une intégrale multiple de "dimension"  $3Z$ .

Or d'après Max Born cela s'interprète comme une probabilité de présence d'électrons.

S'il y en a  $Z$ , alors sur le multidomaine  $\prod_k U_k \subset \mathbb{R}^{3Z}$ ,

$$\int_{\prod_k U_k} |\Psi_T|^2 dV = P_T \left( \prod_k U_k \right)$$

et

$$\prod_k \iiint_{U_k} |\Psi_k|^2 dx_k dy_k dz_k = \prod_k P_k(U_k)$$

On a alors:

$$P_T \left( \prod_k U_k \right) = \prod_k P_k(U_k)$$

Cela montre que les électrons peuvent être considérés indépendants!

Montrons maintenant que  $\Psi_T = \prod_k \Psi_k$  vérifie l'équation de Schrödinger globale.

On sait, par le principe de superposition, que le potentiel électrique total est la somme des potentiels individuels:  $V_T = \sum V_k$ . On a donc

$$V_T \Psi_T = \Psi_T \times \sum_k V_k$$

Calculons maintenant la dérivée par rapport au temps et le laplacien de la fonction d'onde globale.

Pour cela, utilisons les coordonnées cartésiennes:  $\Psi_T = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, z_Z, t)$  et pour dériver cela par rapport au temps on va utiliser la dérivée d'un produit de  $Z$  fonctions :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi_T}{\partial t} &= \frac{\partial \prod_k \Psi_k}{\partial t} \\ &= \left( \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} \times \Psi_2 \Psi_3 \dots \Psi_Z \right) + \left( \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} \times \Psi_1 \Psi_3 \dots \Psi_Z \right) + \dots + \left( \frac{\partial \Psi_Z}{\partial t} \times \Psi_1 \dots \Psi_{Z-1} \right) \\ \frac{\partial \Psi_T}{\partial t} &= \Psi_T \sum_k \left( \frac{\partial \Psi_k}{\partial t} \right) \frac{1}{\Psi_k} \end{aligned} \quad (20)$$

Maintenant calculons le laplacien. Puisque le rayon vecteur total est  $\vec{r} := (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z)$ , le laplacien total n'est autre que la somme des laplaciens individuels : il y a d'abord les dérivées par rapport à  $\vec{r}_1$ , puis  $\vec{r}_2$  etc ... jusqu'à  $\vec{r}_Z$ . En faisant la somme de toutes les dérivées secondes par rapport aux coordonnées  $x_k, y_k, z_k$  on a alors:

$$\Delta_T = \sum_k \Delta_k$$

C'est-à-dire :

$$\begin{aligned} \Delta_T \Psi_T &= \frac{\partial^2 \Psi_T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi_T}{\partial y_1^2} + \dots + \frac{\partial^2 \Psi_T}{\partial z_Z^2} \\ &= \left( \sum_k \Delta_k \right) \left( \prod_i \Psi_i \right) \\ &= \sum_k \Delta_k \left( \prod_i \Psi_i \right) \\ &= \sum_k \left( \prod_{i \neq k} \Psi_i \times \Delta_k \Psi_k \right), \text{ car si } i \neq k, \Psi_i \text{ ne dépend pas des variables } \vec{r}_k \\ &\quad \text{(Une simple dérivée de produit de fonctions } u'v + v'u) \end{aligned}$$

$$\Delta_T \Psi_T = \Psi_T \sum_k \frac{\Delta_k \Psi_k}{\Psi_k} \text{ car } \prod_{i \neq k} \Psi_i = \frac{\prod_i \Psi_i}{\Psi_k} = \frac{\Psi_T}{\Psi_k} \quad (21)$$

Vérifions que  $\Psi_T$  est solution de l'équation de Schrödinger globale :

$$i \hbar \frac{\partial \Psi_T(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_T \Psi_T(\vec{r}, t) + V_T(\vec{r}, t) \Psi_T(\vec{r}, t)$$

Chacune des  $\Psi_k$  vérifie l'équation de Schrödinger individuelle :

$$i \hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 \Psi_1 + V_1 \Psi_1 \quad (S_1)$$

$$i \hbar \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 \Psi_2 + V_2 \Psi_2 \quad (S_2)$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$i \hbar \frac{\partial \Psi_k}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k \Psi_k + V_k \Psi_k \quad (S_k)$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$i \hbar \frac{\partial \Psi_Z}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_Z \Psi_Z + V_Z \Psi_Z \quad (S_Z)$$

En multipliant chaque égalité  $(S_k)$  par  $\frac{\Psi_T}{\Psi_k}$ , cela donne:

$$i \hbar \left( \frac{\Psi_T}{\Psi_1} \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\Psi_T}{\Psi_1} \Delta_1 \Psi_1 \right) + V_1 \Psi_T$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$i \hbar \left( \frac{\Psi_T}{\Psi_k} \frac{\partial \Psi_k}{\partial t} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\Psi_T}{\Psi_k} \Delta_k \Psi_k \right) + V_k \Psi_T$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$i \hbar \left( \frac{\Psi_T}{\Psi_Z} \frac{\partial \Psi_Z}{\partial t} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\Psi_T}{\Psi_Z} \Delta_Z \Psi_Z \right) + V_Z \Psi_T$$

En sommant le tout, nous obtenons:

$$i \hbar \left[ \Psi_T \left( \sum_k \frac{\left( \frac{\partial \Psi_k}{\partial t} \right)}{\Psi_k} \right) \right] = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \Psi_T \left( \sum_k \frac{\Delta_k \Psi_k}{\Psi_k} \right) \right] + \left[ \Psi_T \left( \sum_k V_k \right) \right]$$

Or nous avons vu plus haut que les termes entre crochets (voir équations (20) et (21)) se simplifiaient pour donner :

$$i \hbar \frac{\partial \Psi_T}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_T + V_T \Psi_T$$

La fonction d'onde globale  $\Psi_T = \prod_k \Psi_k$  vérifie donc l'équation de Schrödinger globale!  $\square$

Il ne nous reste plus désormais qu'à tenter de résoudre l'équation de Schrödinger dans des cas particuliers.

## 8 Résolution de l'équation de Schrödinger pour le cas analytique du Puits Infini

### 8.1 Présentation du cas analytique du puits infini et son traitement classique

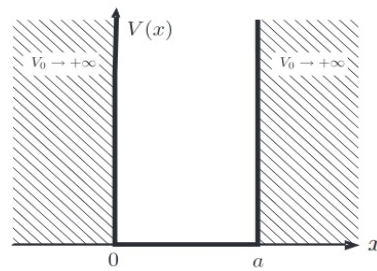
#### 8.1.1 Introduction et présentation du puits infini

Nous rappelons l'équation de Schrödinger dans un espace à 1 seule dimension, selon  $x$  :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t) = i \hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (22)$$

On prend alors un potentiel  $V(x)$  continu par morceaux. De plus,  $V(x)$  ne dépend pas du temps.





**Figure 24.** Schéma de présentation du cas analytique du puits infini

Dans le modèle du puits infini, une particule quantique de masse  $m$  est piégée dans  $[0; a]$  comme représenté sur la figure 25. Les puits infinis servent donc uniquement à confiner la particule dans une direction donnée entre deux points précis, puisque contrairement aux cas des puits finis, le potentiel n'a soit aucune influence sur l'énergie de la particule ( $V(x) = 0$ ) soit tellement d'influence que ça devient physiquement impossible de voir la particule se déplacer dans cet espace ( $V(x) \rightarrow +\infty$ ).

On va donc chercher des solutions stationnaires vérifiant l'équation de Schrödinger:

$$\Psi(x, t) = \varphi(x)\varepsilon(t) = \varphi(x) e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \quad (23)$$

**Avertissement 23.** Attention!  $\varphi(x)$  ne dépend en aucun cas du temps (*tout comme son module carré représentant la densité de probabilité de présence de la particule*) contrairement à  $\Psi(x, t)$  qui oscille dans le temps par son terme  $e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$ .

Ainsi la partie spatiale  $\varphi(x)$  de la fonction d'onde  $\Psi(x, t)$  vérifie l'équation différentielle suivante :

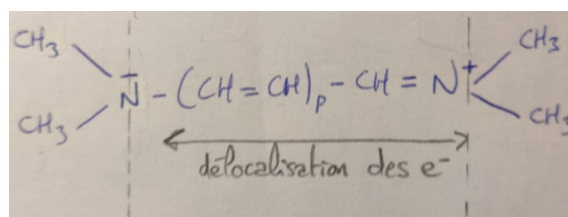
$$\varphi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))\varphi(x) = 0 \quad (24)$$

Dans le cas des potentiels infinis,  $\forall x \in ]0; a[, V(x) = 0$  et par la continuité par morceaux de l'énergie potentielle  $V(x)$  infinie des deux côtés du puits, cette dernière est également infinie au niveau des barrières. Ainsi,  $V(x) = +\infty, \forall x \in ]-\infty; 0] \cup [a; +\infty[$

Donc  $\forall x \in ]0; a[, V(x) = 0$ . Dans le cas où  $E > 0$ , nous avons le polynôme caractéristique suivant :

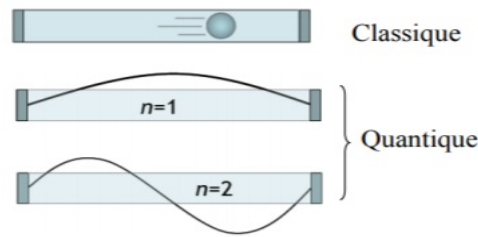
$$\begin{aligned} r^2 + \frac{2m}{\hbar^2}E &= 0 \\ \Leftrightarrow r^2 &= -\frac{2m}{\hbar^2}E \\ \Leftrightarrow r &= \pm i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E} = \pm i k \end{aligned}$$

Ainsi, la particule est astreinte à rester entre 0 et  $a$  et ne peut donc pas sortir de ce puits puisque l'énergie potentielle à des barrières infinies. Un exemple concret du puits infini est le **modèle de Kuhn** qui a des applications en chimie fine. En effet, dans une molécule comprenant beaucoup de délocalisations d'électrons, c'est-à-dire comportant  $p$  motifs du genre  $(\text{CH}=\text{CH})_p$  constituant la chaîne carbonée. Ainsi, les électrons délocalisés le long de cette chaîne carbonée, donc ceux engagés dans une double liaison de la chaîne carbonée, sont dans un puits de potentiel infini, donc ne peuvent pas sortir de cette chaîne carbonée. Ces derniers se trouvent sur différents niveaux d'énergie quantifiés du puits de potentiel, bien sûr.



**Figure 25.** Modèle de Kuhn avec délocalisation des électrons dans un puits quantique infini de dimension  $a$ .

### 8.1.2 Traitement du cas classique du puits infini

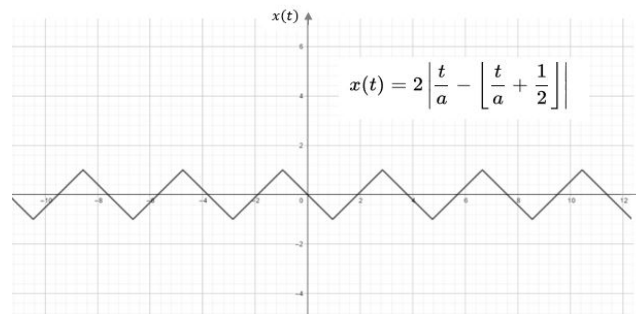


**Figure 26.** Différence dans la modélisation du mouvement du système d'étude entre le modèle classique et quantique

On remarque ci-dessus que le mouvement d'un objet d'après la mécanique classique est uniquement associé à sa quantité de mouvement  $\vec{p} = m \vec{v}$ . Or, pour une particule quantique, son déplacement extrinsèque est nettement plus complexe que celui d'une simple bille et est associée à une fonction d'onde stationnaire de la forme  $\Psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) e^{-i \frac{Et}{\hbar}}$ .

La particule rebondit périodiquement contre les parois infinies du puits. Cette dernière évolue dans le cas idéal, c'est-à-dire sans frottements, et donc avec une norme de sa vitesse constante au cours du temps, c'est-à-dire qu'elle conserve en norme et de façon permanente sa vitesse initiale.

Ainsi, en cherchant la description de la trajectoire dans le cas du traitement classique d'une particule dans le puits de potentiel infini, nous obtenons la représentation suivante :



**Figure 27.** Position de la particule dans le traitement «classique» du cas du puits infini en fonction du temps

## 8.2 Résolution de l'équation de Schrödinger : cas du puits infini

### 8.2.1 Les ondes stationnaires et caractérisation de $\Psi_n$

Nous rappelons que la partie spatiale  $\varphi(x)$  de la fonction d'onde  $\Psi(x, t)$  vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\varphi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))\varphi(x) = 0$$

Ainsi, après avoir choisi le référentiel du puits de potentiel  $V(x) = 0$ , l'équation différentielle à résoudre devient donc :

$$\varphi''(x) + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi(x) = 0$$

$$\varphi''(x) + k^2\varphi(x) = 0$$

comme  $E > 0$ , et avec

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = k^2 \tag{25}$$

Donc nous aurons des solutions de l'équation différentielle de la forme :

$$\varphi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx) \quad (26)$$

On remarque que la particule est libre, c'est-à-dire libérée de toute forme d'énergie potentielle, donc soumise à aucune force de ce type puisqu'elle dérive du potentiel. Ensuite, on impose les conditions aux limites de la fonction d'onde. La particule ne peut pas se trouver dans la région où  $V$  est infini sinon elle aurait une énergie infinie. La fonction d'onde sera donc choisie nulle en dehors du puits afin que sa densité de probabilité de présence y soit nulle. Donc  $\varphi(x) = 0$  si  $x < 0$  ou  $x > a$ . En outre, par continuité, la fonction d'onde doit s'annuler en 0 et  $a$  par analogie aux états de la corde de Melde qui serait fixée aux 2 bouts. Donc  $\varphi(a) = \varphi(0) = 0$ . En effet, lorsque  $V$  tend vers l'infini,  $\varphi$  tend vers 0 dans les barrières.  $\varphi'$  est continue à l'origine et en  $x = a$  et donc *a fortiori*  $\varphi$  est continue sur une discontinuité finie du potentiel.

**Note 24.** Ceci n'est pas choquant puisque Max Planck fut le premier à introduire la discontinuité dans la description de phénomènes physiques élémentaires, en 1900, dans sa « théorie des quanta » avec la célèbre formule  $E = h\nu$  pour représenter la discontinuité de l'énergie des rayons lumineux émis par un corps chauffé  $\Rightarrow$  spectre de raies. Dès lors, ce **concept de discontinuité** de phénomènes fondamentaux est à la base de la mécanique quantique.

Finalement,  $\varphi(x) = 0$  si  $x \leq 0$  ou  $x \geq a$ . De plus, comme le puits est infini, il n'y a pas de condition sur la dérivée de  $\varphi$ .

On cherche donc les solutions de la forme  $\varphi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx)$

$$C.L. \Rightarrow \varphi(0) = 0 = A$$

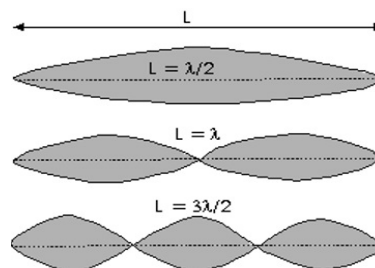
$$\begin{aligned} \varphi(a) = 0 &= B \sin(ka) \\ \Leftrightarrow k_n a = n\pi &= \frac{2\pi}{\lambda} a \quad \text{avec } \lambda: \text{longueur d'onde} \\ a &= \frac{n\lambda}{2} \end{aligned}$$

Alors, on a :

$$\varphi_n(x) = B \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \quad (27)$$

### 8.2.2 Analogie avec les modes de vibration d'une corde

Comme dans notre étude, les deux extrémités fixes d'une corde sont des noeuds de vibrations : les ondes stationnaires s'établissent si la longueur  $L$  de la corde est un multiple de la demi-longueur d'onde  $\lambda$ . Soit  $2L = n\lambda \Leftrightarrow 2a = n\lambda$  dans notre cas.  $n$  désigne d'une part le nombre de fuseaux stables sur la corde dans le modèle de la corde de Melde, puis le nombre quantique principal dans notre cas.



**Figure 28.** Schéma simplifié des modes de vibration d'une corde de Melde

Une corde tendue entre deux points fixes et soumise à une excitation sinusoïdale entre en résonance lorsque les fréquences excitatrices sont multiples d'une même fréquence  $f_0$ , appelée **mode fondamental**.

Les fréquences multiples de  $f_0$  sont appelées **harmoniques**.

$$f_n = n f_0$$

Observée à l'aide d'un stroboscope, la corde prend l'aspect d'un ou plusieurs fuseaux.

- les extrémités d'un fuseau sont immobiles : noeuds de vibration.
- le milieu d'un fuseau vibre avec une amplitude maximum : ventre de vibration.

Par exemple, nous pouvons nous servir de la formule de multiplicité des harmoniques pour déterminer le mode fondamental d'une particule dans le puits de potentiel infini.

$$\begin{aligned} \frac{\lambda}{T} &= v \\ \Leftrightarrow \lambda &= \frac{v}{f} \\ \Leftrightarrow f &= \frac{v}{\lambda} \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{2a}{n} \\ \Leftrightarrow f &= \frac{nv}{2a} \end{aligned}$$

Donc

$$\begin{aligned} f &= n f_0 \\ \Leftrightarrow f_0 &= \frac{f}{n} \\ \Leftrightarrow f_0 &= \frac{nv}{2a} \times \frac{1}{n} \end{aligned}$$

Ainsi,

$$f_0 = \frac{v}{2a}$$

Tout cela pour justifier que la représentation de  $\varphi_n(x)$  et celle des modes de vibration d'une corde sont extrêmement similaires et un analogie forte existe entre ces deux entités. Nous pourrions en quelque sorte parler de « modes de vibration d'une particule » dans le puits de potentiel infini.

### 8.2.3 Quantification des niveaux d'énergie

Comme  $\varphi_n(x) = B \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right)$ , on obtient ainsi  $\Psi_n(x, t) = B \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$ .

D'après (25) et (27), on en déduit directement la quantification des niveaux d'énergie  $E$ .

$$\varphi_n(x) = B \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \Rightarrow E_n = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2}{a^2} \times \frac{\hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2}{8m a^2}$$

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8m a^2}$$

- Lorsque  $n$  augmente, on remarque que les niveaux d'énergie s'éloignent les uns des autres de façon quadratique. Ils ne sont pas équidistants.  $E_n \propto n^2$
- De façon contraire,  $E_n \propto \frac{1}{a^2}$  donc lorsque  $a$  augmente, les niveaux d'énergie se resserrent. Lorsque  $a \rightarrow +\infty$ , la quantification de l'énergie disparaît.
- Il en est de même quand  $m$  augmente, même si cette fois la décroissance des niveaux d'énergie ne se fait pas de manière quadratique :  $E_n \propto \frac{1}{m}$ . C'est l'effet inverse quand  $a$  diminue ou  $m$  diminue.

Ainsi, la quantification de  $\Psi$  implique directement celle des niveaux d'énergie  $E_n$ .

### 8.2.4 Normalisation des $\Psi_n$ et solution générale de l'équation de Schrödinger

On souhaite ainsi définir la valeur numérique de la constante  $B$ . Pour cela, on utilise la condition de normalisation de Max Born en dimension 1 ici.

$$\begin{aligned} \int_{\varphi} |\Psi_n(x, t)|^2 dx &= \int_{\varphi} |\varphi_n(x)|^2 dx = 1 \\ \Leftrightarrow \int_0^a B^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{a} x\right) dx &= 1 \\ \Leftrightarrow B^2 \int_0^a \frac{1 - \cos\left(2\frac{n\pi}{a} x\right)}{2} dx &= 1 \end{aligned}$$

Or,  $\cos\left(2\frac{n\pi}{a} x\right)$  est une fonction périodique du type  $\cos(kx)$  avec  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  de période spatiale  $\lambda = \frac{a}{n}$ . Ainsi, cela ne sert à rien d'intégrer la fonction car elle est intégrée de 0 à  $a$ , soit d'un nombre entier de sa période, c'est-à-dire  $n\lambda$  donc  $\int_0^a \frac{\cos\left(2\frac{n\pi}{a} x\right)}{2} dx = n\frac{\pi}{a} \left[\sin\left(\frac{2\pi n}{a} x\right)\right]_0^a = 0$ .

Donc on obtient :

$$\frac{a}{2} B^2 = 1 \quad \Leftrightarrow \quad B = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad \forall n$$

Donc finalement, la résolution de l'équation différentielle, soit de la partie spatiale de l'équation de Schrödinger, donne :

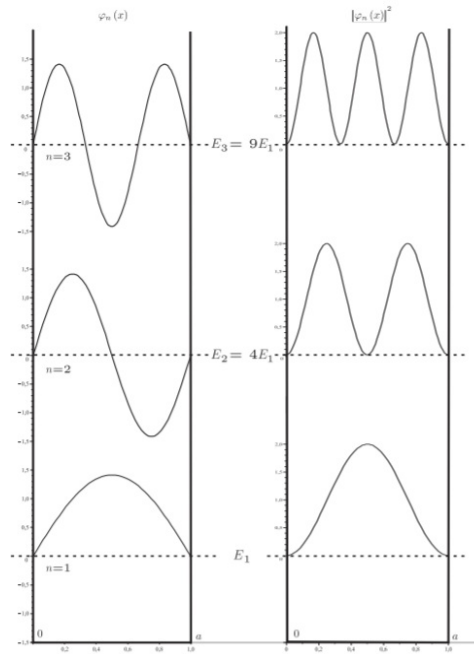
$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \quad (28)$$

Enfin, la solution générale de l'équation de Schrödinger dans le cas analytique des puits de potentiel infinis donne :

$$\Psi_n(x, t) = \varphi_n(x) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}$$

### 8.3 Interprétation physique des résultats

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m a^2} \quad (29)$$



**Figure 29.** Représentation à gauche de  $\varphi_n(x)$  et à droite de son module carré  
L'énergie (en meV)  $y$  est représentée en fonction de la position de la particule (en nm)

Il y a une quantité astronomique de choses à dire sur cette figure.

- **L'énergie  $E_n$**  est un nombre réel et il est strictement positif. En effet, en mécanique quantique, l'énergie du niveau fondamental n'est jamais nulle (« *énergie de point 0* ») contrairement en physique classique où toutes les énergies positives ou nulles seraient solutions. Cela est une conséquence du principe d'incertitude d'Heisenberg  $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ . Ce principe nous dit que si on limite l'extension spatiale de la fonction d'onde sur un certain intervalle, alors elle a forcément une certaine quantité de mouvement et donc une certaine énergie cinétique qui n'est donc pas nulle.
- L'intersection entre la courbe  $\varphi_n(x)$  et le niveau  $E_n$  est appelée **noeud** en référence à la superposition d'ondes stationnaires de Melde. Ainsi, à droite on remarque qu'une conséquence intéressante de ce phénomène est que la densité de probabilité  $|\varphi_n(x)|^2$  est nulle aux noeuds de la fonction d'onde. De plus, on remarque la présence de  $(n - 1)$  noeuds pour chaque fonction  $\varphi_n(x)$ .
- Cette même **densité de probabilité  $|\varphi_n(x)|^2$**  sera maximale au milieu de la distance entre chaque noeud. De plus, la valeur moyenne de la position de la particule est au milieu du puits puisque toutes les fonctions de densité sont symétriques par rapport à  $\frac{a}{2}$ .

En effet, si on effectue le calcul de la position moyenne de la particule (*qui n'est autre que l'espérance*) dans le puits de potentiel infini, on a :

$$\langle x \rangle_n = \int_{\mathbb{R}} x |\varphi_n(x)|^2 dx = \frac{2}{a} \int_0^a x \left( \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \right)^2 dx = \frac{a}{2}$$

- La particule oscille donc périodiquement sur des niveaux d'énergie quantifiée mais est bloquée par les deux barrières infinies de part et d'autre du puits de potentiel.

## 8.4 Vérification du principe d'incertitude d'Heisenberg

### 8.4.1 Détermination de $\Delta x_n$

Tout d'abord, la valeur moyenne de la position, comme donnée précédemment, est calculée de cette façon :

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_{\mathbb{R}} x |\varphi_n(x)|^2 dx \\ &= \int_0^a x \left( \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \right)^2 dx \\ &= \frac{2}{a} \times \int_0^a x \times \sin^2\left(\frac{n\pi}{a} x\right) dx \\ &= \frac{2}{a} \times \int_0^a x \times \frac{1 - \cos\left(2\frac{n\pi}{a} x\right)}{2} dx \\ &= \frac{1}{a} \times \left\{ \int_0^a x dx - \int_0^a x \times \cos\left(2\frac{n\pi}{a} x\right) dx \right\} \\ &= \frac{1}{a} \left\{ \frac{a^2}{2} - \int_0^a x \times \cos\left(2\frac{n\pi}{a} x\right) dx \right\} \\ &= \frac{a}{2} \end{aligned}$$

On souhaite déterminer  $\int_0^a x \times \cos\left(2\frac{n\pi}{a} x\right) dx$ . Nous proposons alors de travailler en nombres complexes de telle sorte qu'on cherche une primitive de  $x e^{iAx}$  sous la forme  $P(x)e^{iAx}$ , comme ceci :

$$\begin{aligned}
 x e^{iAx} &= (P(x)e^{iAx})' \\
 x e^{iAx} &= \{P'(x) + iAP(x)\} e^{iAx} \\
 x &= P'(x) + iAP(x) \\
 P(x) &= \frac{-i}{A}x + b \\
 P'(x) + iAP(x) &= x + iAb + \frac{-i}{A} \\
 x &= x + iAb + \frac{-i}{A} \\
 iAb &= \frac{i}{A} \\
 b &= \frac{1}{A^2} \\
 P(x) &= \frac{-i}{A}x + \frac{1}{A^2} \\
 \int_0^a x \times \cos\left(2\frac{n\pi}{a} x\right) dx &= \operatorname{Re}\{[P(x)e^{iAx}]_0^a\} \\
 &= \operatorname{Re}\{P(a) - P(0)\} \\
 &= \operatorname{Re}\left\{\frac{-i}{A}a + \frac{1}{A^2} - \frac{1}{A^2}\right\} \\
 &= \operatorname{Re}\left\{\frac{-i}{A}a\right\} \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

Par ailleurs, pour la valeur moyenne de  $x^2$ , nous aurons :

$$\begin{aligned}
 \langle x^2 \rangle &= \int_{\mathbb{R}} x^2 |\varphi_n(x)|^2 dx \\
 &= \int_0^a x^2 \left( \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \right)^2 dx \\
 &= \frac{2}{a} \times \int_0^a x^2 \times \sin^2\left(\frac{n\pi}{a} x\right) dx
 \end{aligned}$$

Comme l'intégrale est longue à calculer et surtout similaire à celle exposée ci-dessus, nous avons utilisé un logiciel de calcul formel pour déterminer  $\langle x^2 \rangle$ .

$$\langle x^2 \rangle = a^2 \left[ \frac{1}{3} - \frac{1}{2\pi^2 n^2} \right]$$

Cela nous permet alors de déterminer  $\Delta x_n$ .

$$\begin{aligned}
 \Delta x &= \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \\
 \Delta x_n &= a \sqrt{\frac{1}{12} - \frac{1}{2\pi^2 n^2}}
 \end{aligned}$$

qui tend très vite vers  $a \sqrt{\frac{1}{12}}$  lorsque  $n \rightarrow +\infty$  bien entendu.

#### 8.4.2 Détermination de $\Delta p_n$

De plus, afin de vérifier l'inégalité d'Heisenberg, il nous faut déterminer  $\Delta p_n$ .

Pour commencer,  $\langle p_n \rangle^2 = 0$ . Les valeurs positives de l'impulsion compensent les valeurs négatives. En effet, la symétrie du problème montre qu'on a autant de chances de mesurer la particule allant de droite à gauche que de gauche à droite. Toutefois, ceci signifie en aucun cas que la particule est immobile ! Il ne reste plus qu'à calculer la valeur moyenne de  $p_n^2$ .

$$p_n^2 = 2 m E_n = 2 m \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2 m a^2} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{a^2}.$$

Cette relation issue d'un traitement classique est fautive en mécanique quantique car  $E_n$  est constant est alors que  $p_n$  ne l'est pas ! En revanche ce qui est correct, c'est que cette égalité est vraie en moyenne ! On obtient donc :

$$\langle p_n^2 \rangle = \langle 2 m E_n \rangle = 2 m E_n = 2 m \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2 m a^2} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{a^2}$$

Ainsi dans l'état  $n$  on a

$$\Delta p_n = \sqrt{\langle p_n^2 \rangle - \langle p_n \rangle^2} = \frac{\hbar n \pi}{a}$$

### 8.4.3 Validité du principe d'incertitude d'Heisenberg

$$\begin{aligned} \Delta x_n \times \Delta p_n &= a \sqrt{\frac{1}{12} - \frac{1}{2 \pi^2 n^2}} \times \frac{\hbar n \pi}{a} \\ &= \hbar \pi n \sqrt{\frac{1}{12} - \frac{1}{2 \pi^2 n^2}} \\ &= \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{\pi^2 n^2 - 6}{3}} \\ \Delta x_n \times \Delta p_n &\geq \frac{\hbar}{2}, \quad \forall n \geq 1 \end{aligned}$$

Donc nous avons bien vérifié le principe d'incertitude d'Heisenberg dans ce cas particulier.

## CONCLUSION

Le XX<sup>ème</sup> siècle est une période révolutionnaire pour toute la communauté scientifique. En effet, les deux grandes découvertes qui sont la théorie de la relativité restreinte élaborée par Einstein et la mécanique quantique posent les bases d'une nouvelle science.

De J.J.Thomson et la découverte de l'électron à Schrödinger et son équation en passant par les recherches de Bohr, les prémices de la physique quantique furent un travail d'unification des découvertes.

Aujourd'hui, ces avancées permettent d'expliquer de nombreux phénomènes tels que l'effet photo-électrique ou le rayonnement du corps noir et ont eu des applications multiples telles que les semi-conducteurs ou les ordinateurs quantiques.

Cependant, il ne faut pas oublier que le monde quantique demeure encore très mystérieux; c'est pourquoi la mécanique quantique reste un domaine très complexe dont il reste une quantité importante d'éléments à découvrir.

## Bibliographie

- Joseph John Thomson  
<https://fr.wikipedia.org/wiki/Triboélectricité>



<http://www.cea.fr/multimedia/Pages/videos/culture-scientifique/physique-chimie/decouverte-electron.aspx>  
<https://fr.wikipedia.org/wiki/Électron>

- Ernest Rutherford  
Mécanique Quantique Tome 1, Claude Aslangul
  
- Niels Bohr  
[https://www.youtube.com/watch?v=9Uf\\_LNULgeo&feature=youtu.be](https://www.youtube.com/watch?v=9Uf_LNULgeo&feature=youtu.be)  
<https://fr.khanacademy.org/science/physics/quantum-physics/atoms-and-electrons/a/bohrs-model-of-hydrogen>  
[https://fr.wikipedia.org/wiki/Modèle\\_de\\_Bohr](https://fr.wikipedia.org/wiki/Modèle_de_Bohr)  
<https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-atome-bohr-4837/>  
 Cours C1 Insa Rouen - Isabelle Delaroche : l'atome d'hydrogène  
[https://fr.wikiversity.org/wiki/Introduction\\_à\\_la\\_mécanique\\_quantique/L%27atome\\_de\\_Bohr](https://fr.wikiversity.org/wiki/Introduction_à_la_mécanique_quantique/L%27atome_de_Bohr)
  
- Le rayonnement thermique  
<https://planet-terre.ens-lyon.fr/article/bilan-radiatif-terre1.xml>  
[https://www.sciences.univ-nantes.fr/sites/claude\\_saintblanquet/ray](https://www.sciences.univ-nantes.fr/sites/claude_saintblanquet/ray)  
<https://diren.s Mines-paristech.fr/Sites/Thopt/fr/res/M5-V2.pdf>  
[https://fr.wikipedia.org/wiki/Loi\\_de\\_Stefan-Boltzmann](https://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Stefan-Boltzmann)  
<https://www.techno-science.net/definition/5186.html>  
[https://www.wikizero.com/fr/Loi\\_de\\_Stefan-Boltzmann](https://www.wikizero.com/fr/Loi_de_Stefan-Boltzmann)  
<https://www.thermal-engineering.org/fr/quest-ce-que-la-loi-de-stefan-boltzmann-constante-de-stefan-boltzmann-definition/>  
<https://www.techno-science.net/definition/5194.html>  
<https://e-cours.univ-paris1.fr/modules/ued/envcal/html/rayonnement/3-rayonnement-atmosphere/3-3-diffusion-rayleigh.html>  
<https://www.ilephysique.net/sujet-loi-de-wien-269096.html>  
<https://www.youtube.com/watch?v=PPXDvhOub7s>  
<https://www.youtube.com/watch?v=HOrPuhuGgjc>
  
- Louis de Broglie  
<https://www.youtube.com/watch?v=ACQVqM0F8f8>  
[https://www.youtube.com/watch?v=Ho7K27B\\_Uu8](https://www.youtube.com/watch?v=Ho7K27B_Uu8)  
<https://studylibfr.com/doc/3253397/la-premiere-exp'perience-de-diffraction-des-rayons-x>  
[http://www.olympiades-de-chimie.org/docs\\_tp/bragg.pdf](http://www.olympiades-de-chimie.org/docs_tp/bragg.pdf)  
<https://cosmologie.wordpress.com/subatomique/quantique/ondulatoire/>  
[https://www.wikizero.com/fr/Exp'perience\\_de\\_Davisson-Germer](https://www.wikizero.com/fr/Exp'perience_de_Davisson-Germer)  
<https://sciencetonnante.wordpress.com/2018/04/13/lexperience-des-fentes-dyoung-en-mecanique-quantique/>
  
- Dimitri Mendeleïev  
 - *Rapport écrit* :  
 [1] Cours C1 INSA Rouen - Isabelle Delaroche  
 [2] Cours de « CHIMIE GÉNÉRALE » : [https://nanopdf.com/download/file-3441\\_pdf](https://nanopdf.com/download/file-3441_pdf)  
 [3] « Emergence des concepts quantiques » : [http://res-nlp.univ-lemans.fr/NLP\\_C\\_M04\\_G01/co/Contenu\\_027.html](http://res-nlp.univ-lemans.fr/NLP_C_M04_G01/co/Contenu_027.html)

[4] « Applications de la Mécanique Quantique - *De l'atome au solide* », Claude ASLANGUL, disponible en ligne : [https://www.lptmc.jussieu.fr/files/Aslangul/Apl\\_MQu\\_FIP.pdf](https://www.lptmc.jussieu.fr/files/Aslangul/Apl_MQu_FIP.pdf)

[5] « Théorie des Quanta » : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie\\_des\\_quanta](https://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_des_quanta)

[6] « Le tableau de Mendeleiev : 150 d'Histoire », CNRS : <https://lejournal.cnrs.fr/print/2098>

[7] Physique , Ondes Optiques et Physique Moderne, Hecht

[8] Mécanique Quantique Tome 1, Claude Aslangul

- **Figures :**

[1] Cours C1 INSA Rouen - Isabelle Delaroche

[2] [https://www.ilephysique.net/img/forum\\_img/0314/forum\\_314053\\_1.jpg](https://www.ilephysique.net/img/forum_img/0314/forum_314053_1.jpg)

[3] <https://idata.over-blog.com/2/50/75/80/classification-periodique-des-elements.png>

[4] <https://docplayer.fr/docs-images/63/50336386/images/75-0.jpg>

[5] <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/monde-quantique-experience-de-sterne-et-gerlach-771>

[6] Physique , Ondes Optiques et Physique Moderne, Hecht

[7] Mécanique Quantique Tome 1, Claude Aslangul

• Erwin Schrödinger

1. [http://alpha.univ-mlv.fr/meca/chap5\\_2014.pdf](http://alpha.univ-mlv.fr/meca/chap5_2014.pdf)

2. <https://www.youtube.com/watch?v=FfgbGFhQVA8&list=PLIIsLCejddaMAfG19BrEnzkyWk5S77LyY>

3. [https://perso.ensta-paris.fr/~perez/Enseignement/ENSTA/PC\\_PA101/corr\\_PC2.pdf](https://perso.ensta-paris.fr/~perez/Enseignement/ENSTA/PC_PA101/corr_PC2.pdf)