

Cours n°2

Introduction à la mécanique quantique

Dualité onde/corpuscule

_ La lumière est constituée de photons.

$$p = h / \lambda \text{ et } E = h * \nu = h * c / \lambda$$

h est la constante de Planck, elle vaut $6,62 * 10^{-34}$ J.s

p est la quantité de mouvement.

ν (nu) est la fréquence de l'onde ($\nu = 1 / T$ et $T = \lambda / c$)

E représente l'énergie d'un photon.

_ La lumière est aussi un phénomène ondulatoire.

à En physique quantique, on ne peut pas parler de trajectoire. Il faut accepter le caractère aléatoire (ou probabiliste)

Louis De Broglie a étendu la dualité aux particules de matière :

$$m * \nu = h / \lambda$$

m est le poids de la particule (en kg)

v est la vitesse de la particule (en $m.s^{-1}$)

λ est la longueur d'onde.

è On peut considérer les particules de matière comme des ondes au niveau subatomique.

Quantification de l'énergie

_ Formule de l'énergie cinétique : $E_c = m * v^2 / 2$

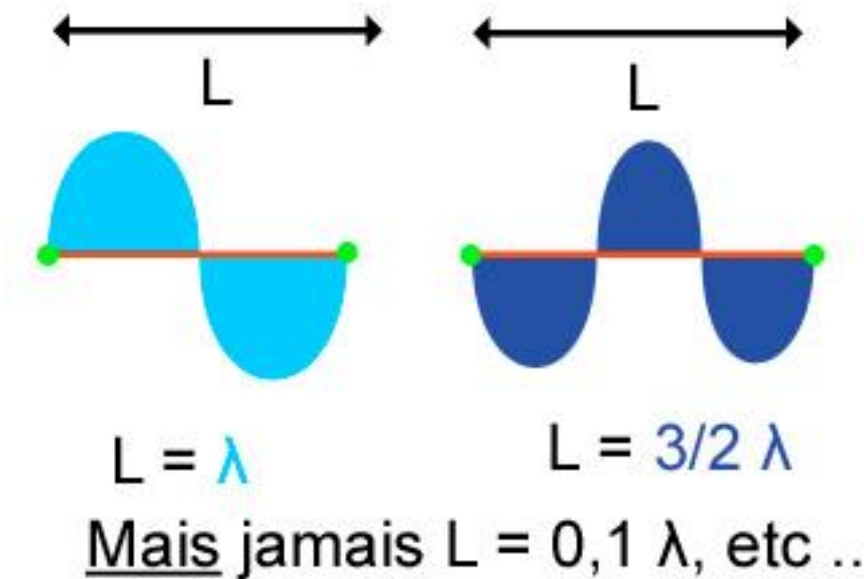
_ Formule de De Broglie : $m * \nu = h / \lambda$

è $E = h^2 / (2 * m * \lambda^2)$

_ Condition de stationnarité de l'onde : L'onde ne peut pas accepter n'importe quelle longueur d'onde. En allant d'un point à un autre, la particule doit effectuer un certain nombre de demi-longueurs d'onde.

On a donc $L = n * \lambda / 2$, n i λ è $E = (h^2 * n^2) / 8 * m * L^2$

à L'énergie est quantifiée à cause des conditions aux limites.



Mécanique quantique

- _ En mécanique classique : $F = m \cdot a$
- _ En mécanique quantique : $\hat{H} \psi_i = E_i \psi_i$

ψ_i est la fonction d'onde qui décrit la particule.

E_i est l'énergie de l'état de la particule décrite par la fonction d'onde.
 \hat{H} est un opérateur Hamiltonien.

Seulement ψ^2 a une réelle valeur physique. On obtient donc, si P est la probabilité de trouver une particule :

$$dP = \psi^2 d\vec{a}$$

Ce qui donne pour toutes les dimensions de l'espace :

$$P = \int dP = \int \psi^2 (x, y, z) dx dy dz = 1$$

è C'est la condition aux limites.

Cas des atomes hydrogénéoides :

Ce sont des atomes ne possédant qu'un seul électron. (H, He⁺, U⁹¹⁺, etc ...)

Leur énergie vaut :

$$E_n = -I \cdot \left(\frac{Z}{n} \right)^2$$

I est une constante qui vaut 13,6 eV soit 0,5 u.a (unités atomiques).

Qu'est-ce que l'énergie d'un atome ?

- _ l'énergie cinétique du noyau
- _ l'énergie cinétique des électrons
- _ l'énergie potentielle attractive entre électrons et noyau

Comme le noyau est beaucoup plus lourd que les électrons, leurs mouvements sont indépendants, et donc on peut séparer les variables (c'est l'approximation de Born-Oppenheimer)

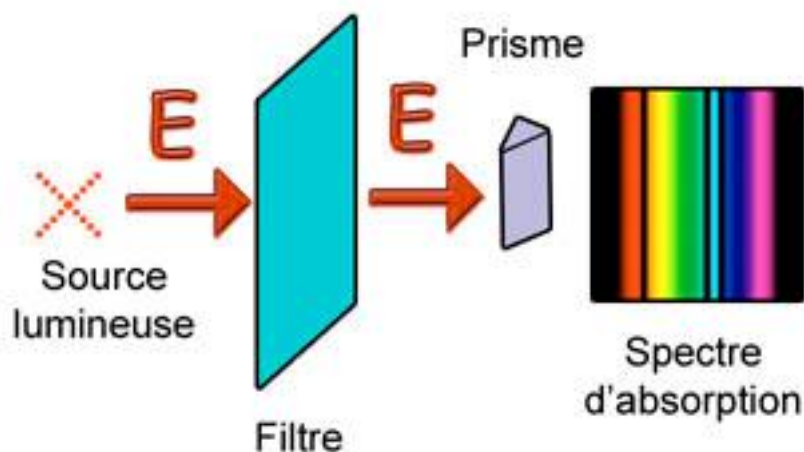
On considérera donc que l'énergie de l'atome vaut l'énergie de l'électron.

à Quand $n = 1$, c'est le niveau le plus bas (on l'appelle état fondamental).

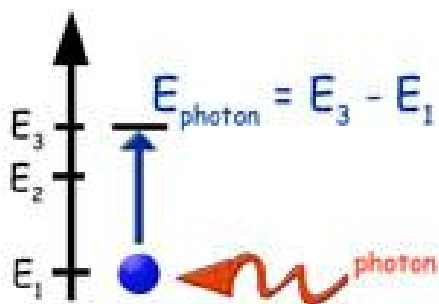
à Quand $n > 1$, l'atome a un état excité ($E < 0$).

à Quand $E \geq 0$, l'atome est à l'état ionisé.

Spectre d'absorption

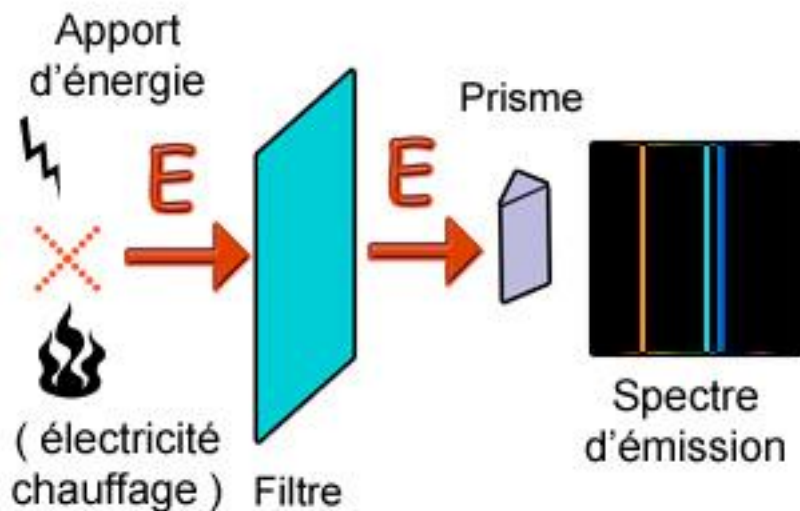


Il manque certaines longueurs d'onde.



à L'atome absorbe le photon seulement si son énergie lui permet de changer d'état.

Spectre d'émission



à L'atome renvoie des photons dont l'énergie vaut celle que doit libérer l'atome pour revenir à un état moins excité.

Fonction d'onde

Il y a trois coordonnées dans l'espace, on a donc trois nombres quantiques pour situer une particule.

n : nombre quantique principal ($n > 0$)

n a la valeur de la couche où se situe l'atome.

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

l : nombre quantique secondaire ou azimutal ($0 \leq l < n$)

l a la valeur de la sous-couche.

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

m : nombre quantique magnétique ($-l \leq m \leq l$)

m indique la dégénérescence spatiale.

Chaque état est donc décrit par trois nombres quantiques : $\psi_{n,l,m} = n \ll l \gg m$

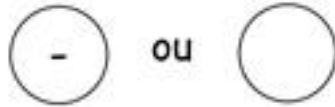
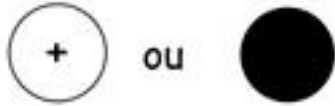
Représentation spatiale des fonctions d'onde

Ce sont des régions de l'espace où on a 99% de chances de trouver un électron.

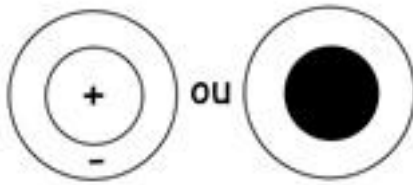
+ Z est élevé, plus la fonction est contractée

+ n est élevé, plus la fonction est diffuse

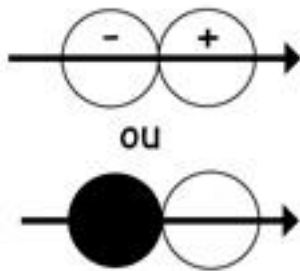
1s est une sphère autour du noyau.



_ 2s est une sphère plus grosse autour du noyau.

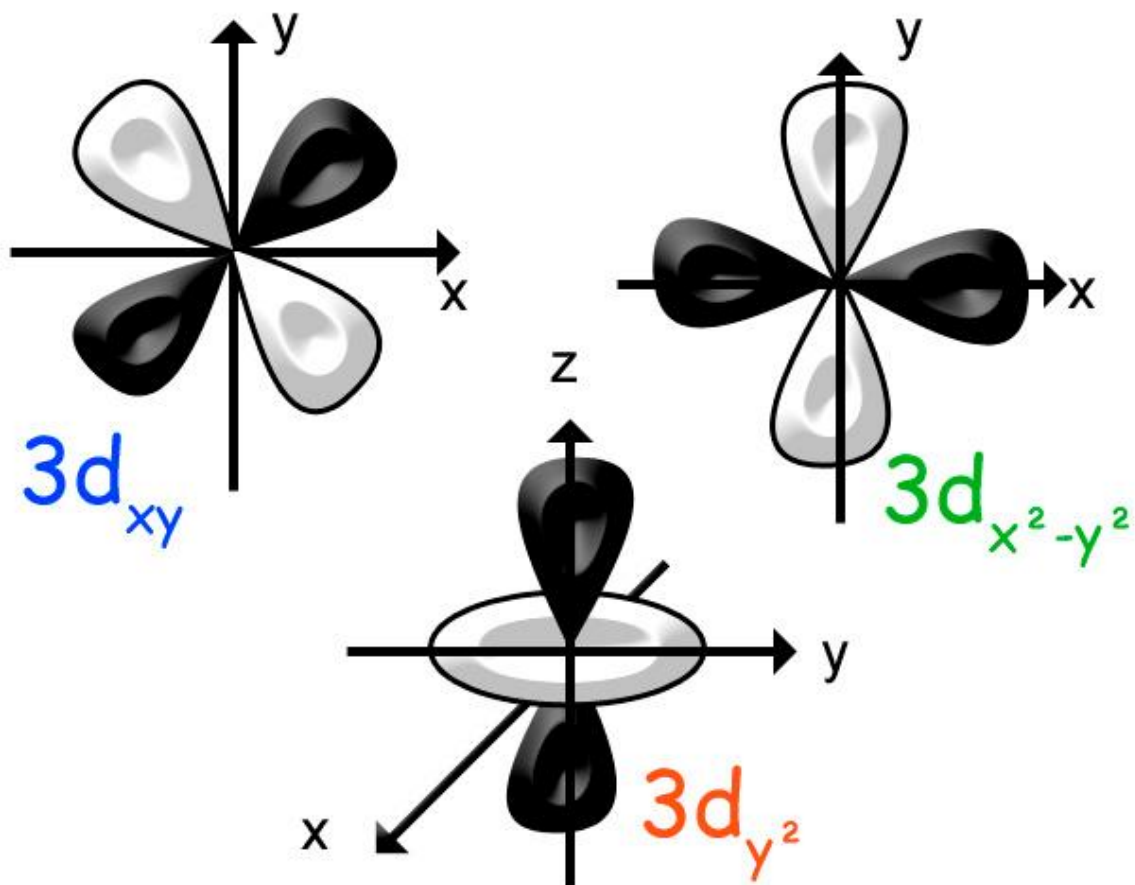


_ 2p₀ représente deux lobes l'un à côté de l'autre. On l'appelle aussi 2p_z.



Il existe une relation univoque entre {2p₋₁ ; 2p₀ ; 2p₁} et {2p_x ; 2p_y ; 2p_z}

_ Il existe une relation univoque entre {3d₋₂ ; 3d₋₁ ; 3d₀ ; 3d₁ ; 3d₂} et {3d_{xy} ; 3d_{xz} ; 3d_{yz} ; 3d_{x²-y²} ; 3d_{z²}}



Énergie d'un atome polyélectronique

L'énergie d'un tel système est la somme des énergies de chaque électron :

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_1 + \epsilon_1 \text{ etc ...}$$

On a besoin d'une quatrième dimension pour situer un électron, d'où un quatrième nombre quantique.

_ s spin de l'électron et m_s qui vaut soit $\frac{1}{2}$, soit $-\frac{1}{2}$

Orbitales électroniques

- Ce sont les mêmes que les pour les fonctions hydrogénoïdes
- Z/n devient Z^*/n car Z^* doit être ajusté.
- L'énergie de l'orbitale s'exprime :

$$\epsilon_i = -I * (Z^* / n)^2$$

Principe de Pauli :

Deux électrons ne peuvent avoir les quatre mêmes nombres quantiques dans le même système (= ne peuvent pas se trouver au même endroit).

è On a donc au maximum deux électrons par orbitales ($m_s = \frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$)

Principe d'Aufbau :

On remplit les niveaux par énergie croissante pour avoir l'état fondamental.

Règle de Klechkowsky :

L'ordre énergétique des orbitales correspond aux valeurs croissantes de $(n+l)$.
Pour une même valeur de $(n+l)$, on les classe par n croissants.

Règle de Hund :

Pour des orbitales dégénérées, on place les électrons avec des spins identiques en premier.

à Pour $1s2s2p3s3p$, la règle de Klechkowsky fonctionne. Sinon, les principes d'Aufbau et de Pauli sont en concurrence. (On essaie d'avoir des sous-couches totalement ou à moitié remplies).

Modèle de Slater : l'effet d'écran

Un électron « cache », avec plus ou moins d'efficacité, la charge électrique du noyau aux électrons des couches supérieures et de la même couche.

De telle manière que la charge du noyau Z^* que l'électron voit du noyau est :

$$Z_i^* = Z - \hat{a}_{ij} - \hat{a}_{ik} \text{ etc ...}$$

Où \hat{a}_{ij} est le coefficient d'écran, soit l'écran que fait un électron de j à un autre de i .

è $\hat{a}_{ij} = 0,35$ si i et j sont du même groupe ($0,31$ dans $1s$)

$\hat{a}_{ij} = 0,85$ si j est juste en dessous de i

$\hat{a}_{ij} = 1$ si j est dans un autre groupe

Particularités atomiques

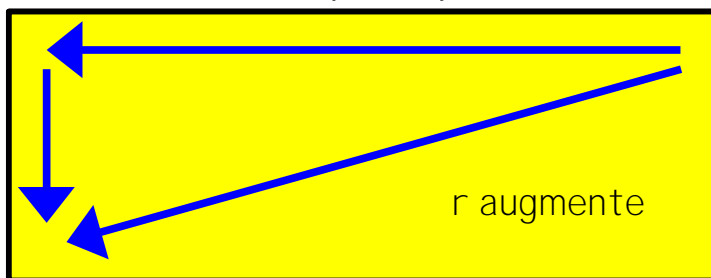
Rayon atomique :

On considérera que le rayon maximal de l'atome équivaut à celui des électrons de valence.

Celui-ci s'écrit r et se mesure en unités atomiques de distance :

$$r = n^2 / Z^*$$

Dans la classification périodique des éléments :



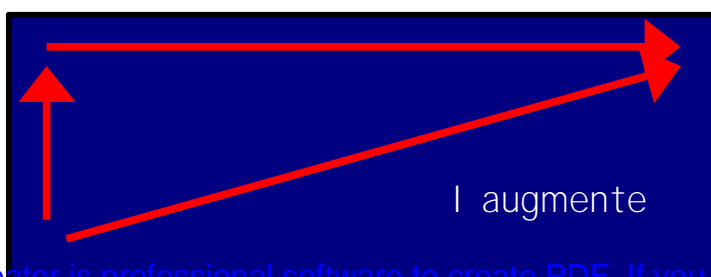
Potentiel d'ionisation :

Pour $X \rightarrow X^+ + e^-$

$$I_R = \zeta E = E_{X^+} + E_{e^-} - E_X = E_{X^+} - E_X$$

Cas particulier des hydrogéoïdes : $I_X = -E_X$

Dans la classification périodique des éléments :



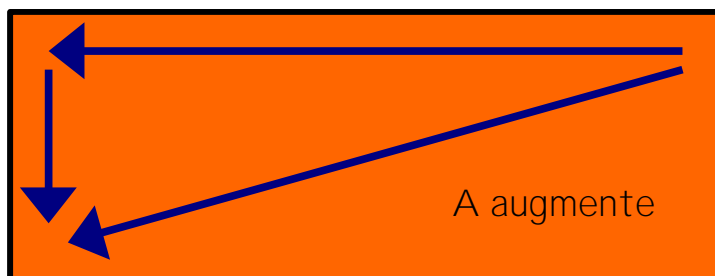
Affinité électronique :

Pour $X + e^- \rightarrow X^-$

$$A_X = \zeta E = E_{X^-} - E_{e^-} - E_X = E_{X^-} - E_X$$

Remarques : $I_{X^-} = -A_X$ et $A_{X^+} = -I_X$

Dans la classification périodique des éléments :



Électronégativité (Mullikan) :

$$\chi(X) = I_X - A_X$$