

## 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.

$\nu$  (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  $m.s^{-1}$  )

$\lambda$  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 :  $E_c = m * v^2 / 2$

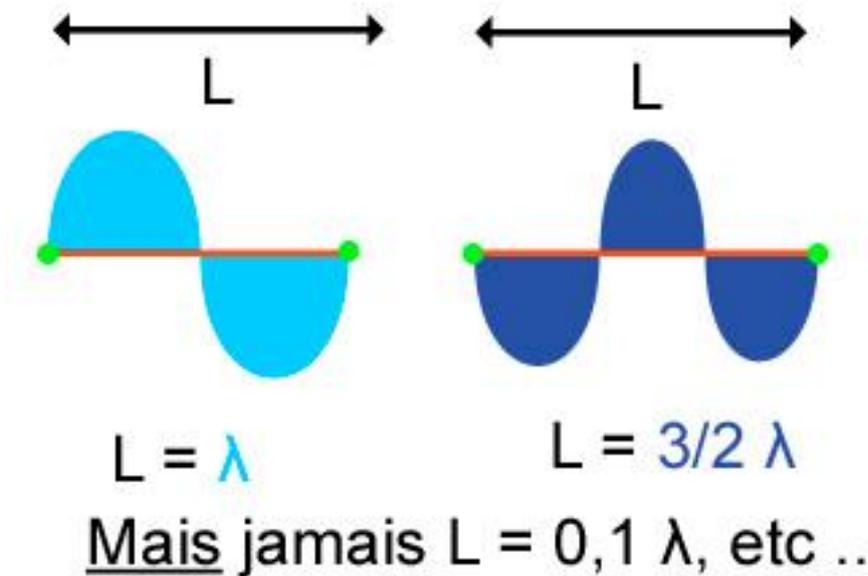
\_ Formule de De Broglie :  $m * \nu = h / \lambda$

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  $\lambda$  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 :  $\hat{H} \psi_i = E_i \psi_i$

$\psi_i$  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  $\psi^2$  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 hydrogénoïdes :

Ce sont des atomes ne possédant qu'un seul électron. ( H, He<sup>+</sup>, U<sup>91+</sup>, 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 )

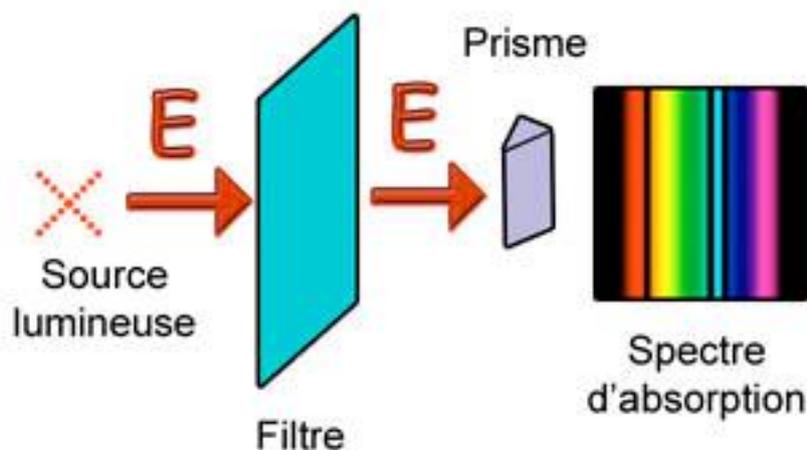
On considérera donc que l'énergie de l'atome vaut l'énergie de l'électron.

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

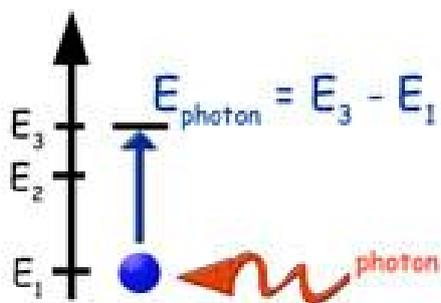
à Quand  $n > 1$ , l'atome a un état excité (  $E < 0$  ).

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

## Spectre d'absorption

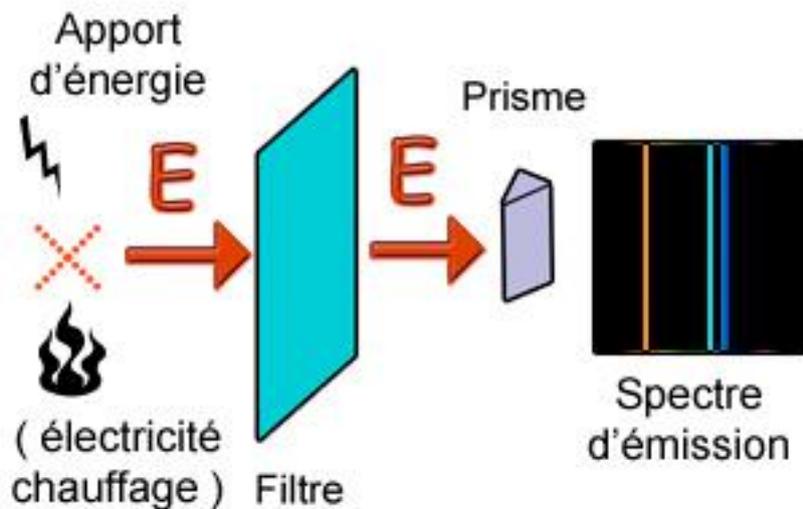


Il manque certaines longueurs d'onde.



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 :  $\psi_{n,l,m} = n \ll l \gg m$

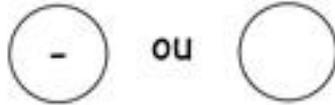
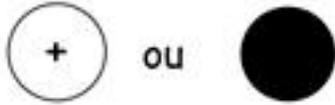
### Représentation spatiale des fonctions d'onde

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

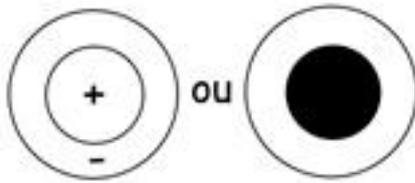
+  $Z$  est élevé, plus la fonction est contractée

+  $n$  est élevé, plus la fonction est diffuse

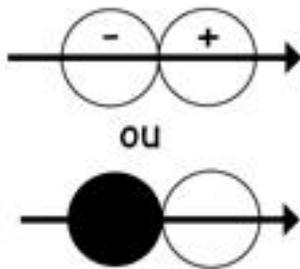
$1s$  est une sphère autour du noyau.



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

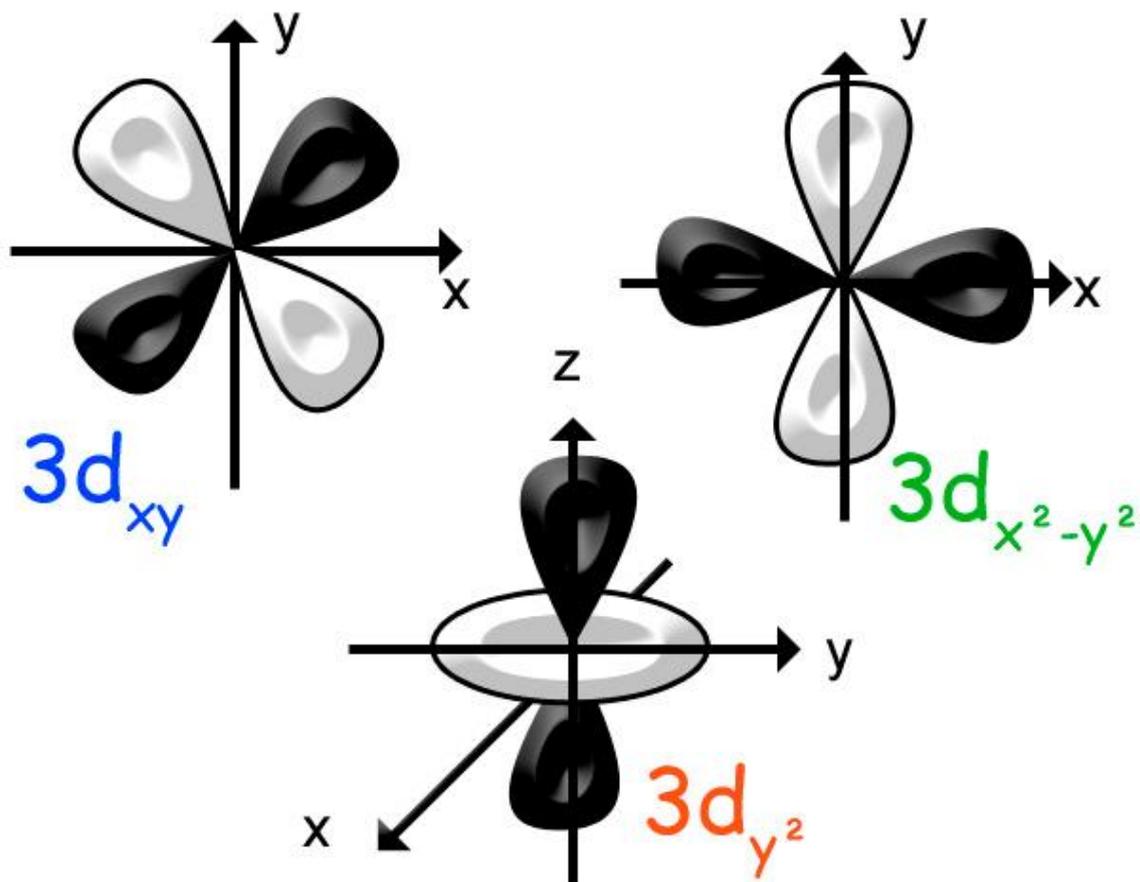


\_ 2p<sub>0</sub> représente deux lobes l'un à côté de l'autre. On l'appelle aussi 2p<sub>z</sub>.



Il existe une relation univoque entre {2p<sub>-1</sub> ; 2p<sub>0</sub> ; 2p<sub>1</sub>} et {2p<sub>x</sub> ; 2p<sub>y</sub> ; 2p<sub>z</sub>}

\_ Il existe une relation univoque entre {3d<sub>-2</sub> ; 3d<sub>-1</sub> ; 3d<sub>0</sub> ; 3d<sub>1</sub> ; 3d<sub>2</sub>} et {3d<sub>xy</sub> ; 3d<sub>xz</sub> ; 3d<sub>yz</sub> ; 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> ; 3d<sub>z<sup>2</sup></sub>}



## 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

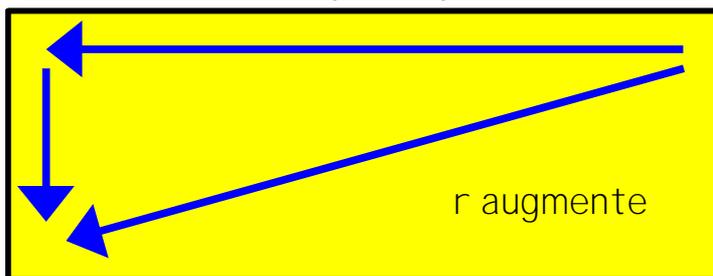
### Rayon atomique :

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 :



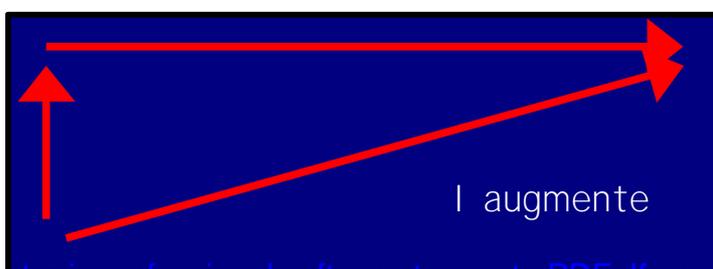
### Potentiel d'ionisation :

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

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

Cas particulier des hydrogénéoïdes :  $I_X = -E_X$

Dans la classification périodique des éléments :



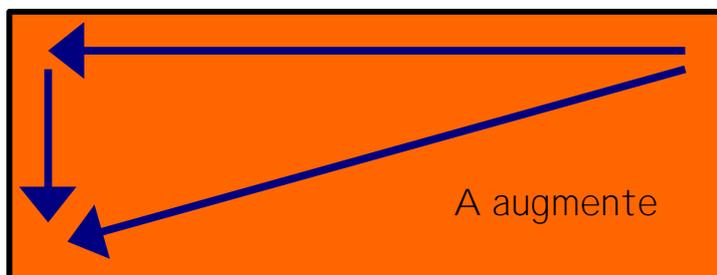
Affinité électronique :

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 ) :

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