



شهادة إدارية

بناء على نتائج الخبرة الايجابية لأعضاء لجنة المعاينة المكونة من طرف اللجنة العلمية لقسم الكيمياء المنعقدة بتاريخ 2022/05/04 فإن رئيس اللجنة العلمية لقسم الكيمياء بكلية العلوم الدقيقة يشهد بأن مطبوعة الدروس الموسومة بعنوان " Cours et exercices corrigés de la Chimie Quantique " من انجاز الأستاذ: سويحي بلقاسم متطابقة مع البرنامج و تتماشى مع قدرات استيعاب طلبة سنة ثانية كيمياء.

سلمت هذه الشهادة للمعني ببناء على طلبه لاستعمالها في حدود ما يسمح به القانون.



جمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la
Recherche Scientifique
Université Hamma Lakhdar El-Oued
Faculté des Sciences exactes
Département des Chimie



Cours exercices corrigés de la
Chimie Quantique
2^{eme} année Licence

Filière : Chimie

Préparé par : Dr. SOUYEI Belgacem

2022

Préambule

Ce polycopié de cours, s'adresse aux étudiants qui préparent 2^{ème} année licence LMD en chimie. Le contenu de ce travail décrit et résume tout ce qu'un étudiant doit connaître l'ensemble des éléments clef de la chimie quantique. En plus de tous ceux qui s'intéressent à la mécanique quantique. Il porte essentiellement sur les notions fondamentales de la chimie quantique. Chaque chapitre comprend un résumé de cours et un ensemble d'exercices standard avec des réponses, pour servir de guide dans la résolution d'autres problèmes. Ce polycopié contient six chapitres.

Le chapitre I est comprenait les principes généraux de la mécanique quantique, Où nous abordons ce qui suit: les idées de base de la théorie quantique, l'état quantique, l'évolution temporelle d'un système quantique y compris équation Schrödinger dépendante et indépendante du temps en plus de mesure d'une propriété et principe d'incertitude,

Le chapitre II concerne au modèle de la particule libre dans une boîte qui comprend les concepts suivants: Boîte de potentiel à une dimension. Boîte de potentiel à 2 et 3 dimensions en plus de leur application sur toute la modélisation de la structure des électrons π des polyènes.

Le chapitre III se concentre sur Les atomes hydrogénoïdes où trouve-t-on les idées suivantes : Hamiltonien, équations de Schrödinger dépendante et indépendante du temps, analyse et interprétation des solutions de l'équation de Schrödinger. En outre le concept de spinorbitale

Le chapitre IV traite les méthodes d'approximation en mécanique quantique qui inclut la méthode des perturbations ainsi la méthode des variations.

Le chapitre V intéressé à étudier les atomes à plusieurs électrons, où cette étude comprenait plusieurs points (Hamiltonien, équation de Schrödinger, approximation orbitale, principe de Pauli, modèle de Slater et structure électronique des atomes). Le dernier chapitre est réservé a les molécules diatomiques.

Le chapitre VI est réservé aux idées suivantes : L'ion moléculaire H_2^+ , approximation CLOA, Interaction de deux orbitales atomiques identique et différentes en plus les molécules diatomiques hétéronucléaires.

Table des matières

Chapitre I: Principes généraux de la mécanique quantique	
I-1 La mécanique quantique	1
I-1-1 Introduction	1
I. 1. 2- Définition de la mécanique quantique	1
I. 2. - La Chimie quantique	2
I-3 État quantique	3
I-3-1- Les principaux postulats.	3
I-3-2 Postulats au point de vue historique	4
I. 4. Dualité onde-corpuscule et relation de Broglie	6
I. 5. Effet photoélectrique Hertz et Einstein	7
I. 5. 1. Les applications de cet effet	9
I. 6 Modèle de Rutherford	9
I. 6. 1 Insuffisance du modèle de Rutherford	10
I. 7. Model de Bohr	11
I. 7. 1. Rayon de l'atome d'hydrogène	12
I. 7. 2. Energie de l'atome d'hydrogène	13
I. 7. 3. Définitions	14
I. 8. Transition entre niveaux électronique	15
I.9. formulation mathématique de la mécanique quantique	15
I. 9. 1 Notion d'opérateurs	16
I. 9. 1. 1 type d'opérateurs	16
I. 9. 1. 2 Propriétés des opérateurs	18
I. 9. 1. 3 Opérateurs hermétiques ou auto-adjoints	18
I. 9. 1. 4 Propriétés des opérateurs hermitiens	18
I. 9. 2 Norme hermitique et orthogonalité	19
I. 9. 3 Opérateur linéaire et représentation matricielle	19
I. 9. 4 opérateurs Laplacien	20
I. 10 Équation de Schrödinger dépendante et indépendante du temps	21
I. 10.1 Équation de Schrödinger dépendante du temps	21
I. 10.2 Équation de Schrödinger indépendante du temps	23
I. 10.3 L'état fondamental	24
I. 10.4 L'état excité	24
I. 11. Le principe d'incertitude de Heisenberg	25
Exercices corrigés	28
Chapitre II : Modèle de la particule libre dans une boîte	
II. 1 Introduction	31
II.2.L'équation de Schrödinger	31
II.3.La particule dans une boîte de potentiel à une dimension	31

II.4.La particule dans une boite a 2ou 3 dimensions	31
Application : modélisation de la structure de des électrons π des polyènes (Butadiène)	36
Exercices corriges	36
Chapitre III : Les atomes hydrogénoïdes	
III.1 Introduction	38
III.2 Le comportement du système	38
III.2.1 Spectre des ions hydrogénoïdes	40
III.3 Référentiel du centre de masse	41
III.4 Équations de Schrödinger dépendante et indépendante du temps	42
III.4. 1.Équation de Schrödinger dépendant du temps	42
III.4. 2. Équation de Schrödinger indépendante du temps	43
III.5. Résolution de l'équation de Schrödinger pour L'atome d'hydrogène	44
III.5.1. Etude et représentation graphique de la partie radiale	51
III.5.2. Représentation des orbitales s, p et f	52
III.5.3. Notion d'orbitale	53
III.5.4 <u>le moment cinétique :</u>	53
III.6. Introduction du spin	54
III.7. Atomes quantiques et moment angulaire orbital	54
	55
III.8. spin-orbite	
	55
III.8.1 Interaction (Couplage) spin-orbite: mélange de L et S	
III.9 Règles de Hund	56
Exercices corriges	57
Chapitre IV : Les méthodes d'approximation en mécanique quantique	
IV.1 Approximation de Born-openheimer	60
IV.2 Approximation orbitalaire	60
IV.3 Methodes CLOA	60
IV.4 La notion d'écrantage	61
Exercices corriges	62
Chapitre V : Les atomes à plusieurs électrons.	
V.1 Introduction	66
V.2 <u>Atome d'hélium</u>	66
V.3 Fonctions polyélectroniques	69

V.4 Indiscernabilité des électrons (déterminant de SLATER)	69
V.5 Structure électronique des atomes	70
V.5.1 Production des spectres d'émission atomique	71
V. 5.2 Rayonnement électromagnétique	71
V. 5.4 Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène	72
V. 5.5 Description (cas de l'atome d'hydrogène)	72
Exercices corrigés	73
Chapitre VI: Les molécules diatomiques	
VI. 1 Molécules	75
VI. 1. 1 La méthode des orbitales moléculaires	75
VI. 1. 2 Calcul des Orbitales moléculaires (OM)	77
Exercices corrigés	81

I.1 La mécanique quantique

I.1.1 Introduction

La mécanique quantique est apparue lorsque de nombreuses difficultés telles que :

- l'explication du phénomène de rougissement du fer lorsqu'il est chauffé puis devenant blanc.
- La difficulté d'interpréter les observations liées aux raies spectrales (absorption ou émission lumineuse) caractéristiques des atomes, même le plus simple des atomes d'hydrogène figure I-1.

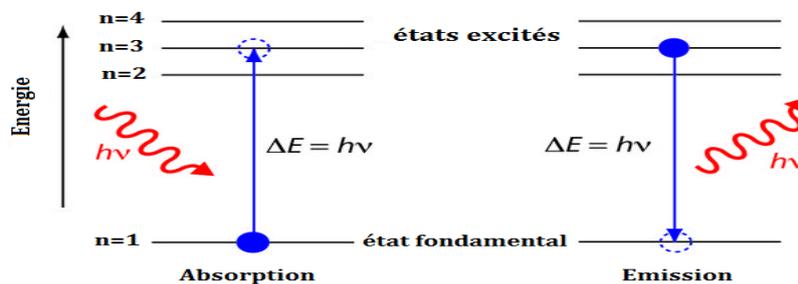


Figure I-1 absorption ou émission lumineuse

Il n'était pas possible d'expliquer ou de répondre à ces difficultés par la mécanique classique.

I.1.2 Définition de la mécanique quantique

La mécanique quantique est la théorie fondamentale des particules de matière constituant les objets de l'univers et des champs de force animant ces objets.

La mécanique quantique est la théorie mathématique et physique décrivant la structure et l'évolution dans le temps et l'espace des phénomènes physiques à l'échelle de l'atome et en dessous.

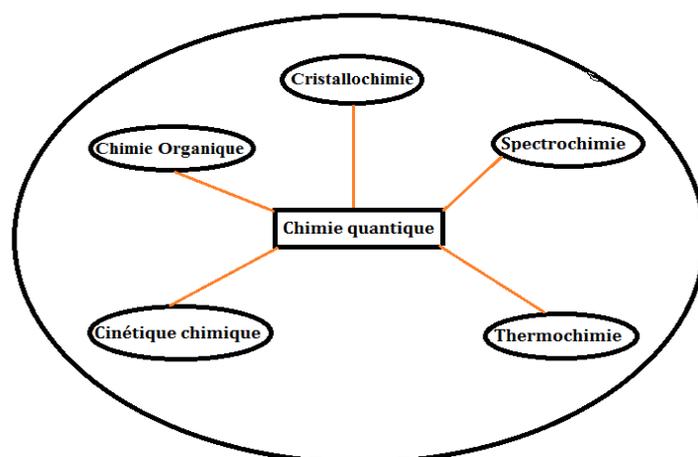
Planck et Einstein sont les premiers qui comprennent que les échanges d'énergie lumineuse, puis l'énergie elle-même, ne pouvaient exister que sous forme quantifiée à l'occasion de leurs travaux sur le rayonnement du corps et l'effet photoélectrique.

Bohr a étendu ces hypothèses de la lumière à la matière, en proposant un modèle reproduisant le spectre de l'atome d'hydrogène.

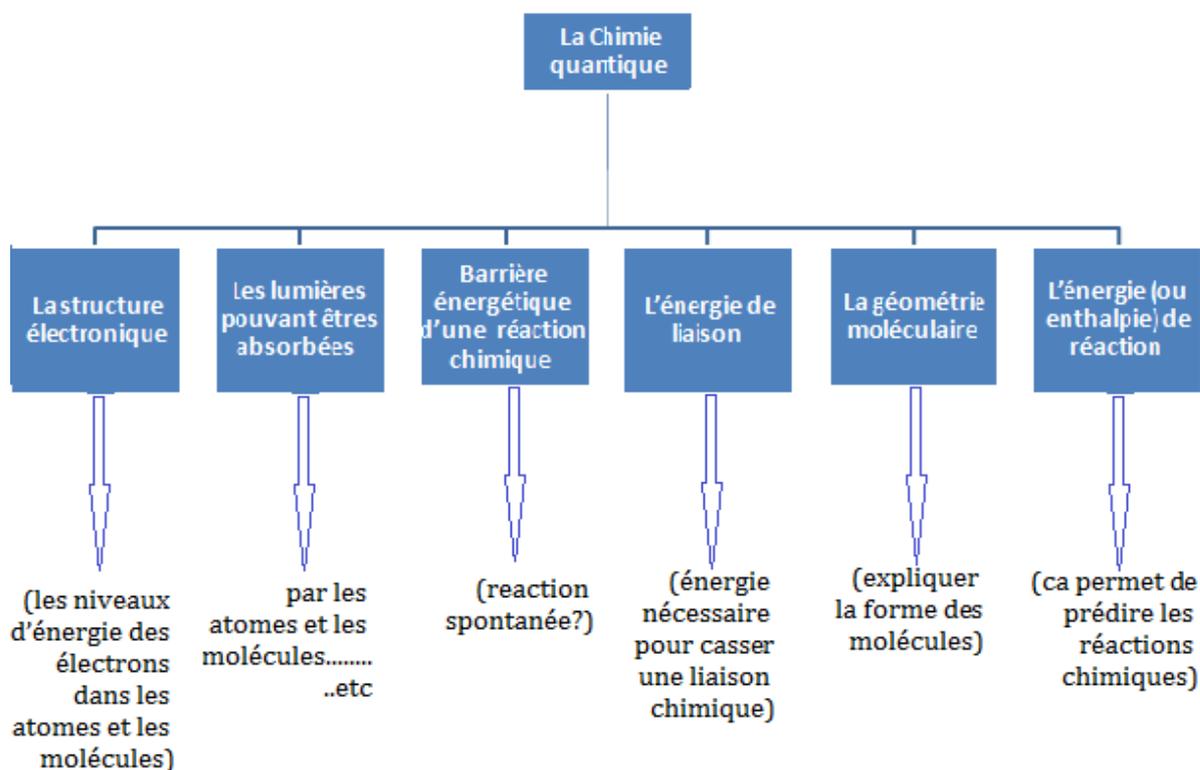
I. 2 La Chimie quantique

La chimie quantique est une discipline centrale de la chimie, elle fait partie de la chimie physique et plus précisément de la chimie théorique. La chimie quantique a pour objectif d'étudier et d'élucider les phénomènes chimiques à l'échelle microscopique (échelle des atomes et des molécules). La chimie quantique applique les lois d'une théorie physique, appelée théorie quantique, aux phénomènes microscopiques relevant de la chimie.

La Chimie quantique est reliée avec les disciplines chimiques suivantes:



La Chimie quantique permet de déterminer une multitude de propriétés relatives aux atomes et aux molécules, notamment:



I. 3. ÉTAT QUANTIQUE

I. 3. 1 Les principaux postulats.

Postulat 01: la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}, t)$.

Toute particule, ou plus généralement tout système quantique, est complètement défini à l'instant t par une fonction complexe $\Psi(\mathbf{r}, t)$ appelée fonction d'onde. Toutes les informations accessibles concernant le système à l'instant t se déduisent de la connaissance de ψ à cet instant.

Postulat 02: la densité de probabilité de présence de la particule.

$P(\mathbf{r}, t) = \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t)$ est la densité de probabilité de présence de la particule au point \mathbf{r} et à l'instant t . $P(\mathbf{r}, t) d\tau$ est la probabilité de trouver (si on effectue une mesure) la particule dans un élément de volume $d\tau$ autour du point \mathbf{r} .

$\Psi(\mathbf{r}, t)$ est aussi appelée amplitude de probabilité de présence.

Si une particule existe, elle est quelque part dans l'espace et donc la probabilité de la trouver en explorant tout l'espace est égale à 1. En d'autre terme, l'intégrale étendue sur tout l'espace de la densité de probabilité de présence est égal à 1.

$$\int_{\tau} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = 1 \quad \text{I.1}$$

Postulat 03: l'opérateur \hat{A} et leur valeurs propres

A chaque grandeur physique A (position, énergie, moment cinétique), correspond un opérateur \hat{A} agissant dans l'espace τ . Les seuls résultats de mesure possibles de la grandeur physique A sont les valeurs propres de l'opérateur \hat{A} .

Si \hat{A} est l'opérateur associé à A , les nombres a_n tels que:

$$\hat{A} \varphi_n(\mathbf{r}) = a_n \varphi_n(\mathbf{r}) \quad \text{I.2}$$

où $\varphi_n(\mathbf{r})$ est une fonction, sont les seuls résultats de mesure possibles.

(Les opérateurs sont à priori indépendants du temps)

On admettra assez facilement que les résultats de mesure de grandeurs physiques ne peuvent être que des grandeurs réelles. Cela impose aux valeurs propres des opérateurs associés d'être réelles. En conséquence, les opérateurs associés aux grandeurs physiques doivent être hermitiens.

- **Postulat 04:** la mesure de la grandeur physique A soit, à l'instant t , a_p est $|c_p(t)|^2$.

- Soit un système décrit par la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r},t) = \sum_n c_n(t) \varphi_n(\mathbf{r})$. La probabilité que le résultat de la mesure de la grandeur physique A soit, à l'instant t , a_p est $|c_p(t)|^2$.
- **Postulat 05 :** La fonction d'onde après la mesure devient la fonction propre φ_p associée à a_p .

La fonction d'onde après la mesure devient la fonction propre φ_p . Si le résultat de la mesure de la grandeur physique A effectuée à l'instant t_0 sur le système décrit par la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r},t_0)$ est a_p alors, immédiatement après la mesure, la fonction d'onde n'est plus $\Psi(\mathbf{r},t_0)$ mais elle est égale à la fonction propre φ_p associée à a_p .

- **Postulat 06 :** L'évolution spatio-temporelle de la fonction d'onde

L'évolution spatio-temporelle de la fonction d'onde obéit à l'équation:

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r},t) = i \hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} \quad \text{I.3}$$

Cette équation est appelée équation de Schrödinger

I. 3. 2 Postulats au point de vue historique

Max Planck expliquer le rayonnement du corps noir, il postule vers 1900 que seules certaines valeurs énergétiques (appelées quanta d'énergie) sont possibles dans les échanges matière-rayonnement figure I-2; les échanges se font par paquets de quanta. Pour une radiation de fréquence (émise ou absorbée), un quantum d'énergie ΔE et de longueur d'onde λ tel que :

$$\Delta E = h\nu = h \cdot c/\lambda.$$

Où h étant la constante de Planck calculée après plusieurs expériences et vaut: $h = 6,6253 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 4,14 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$

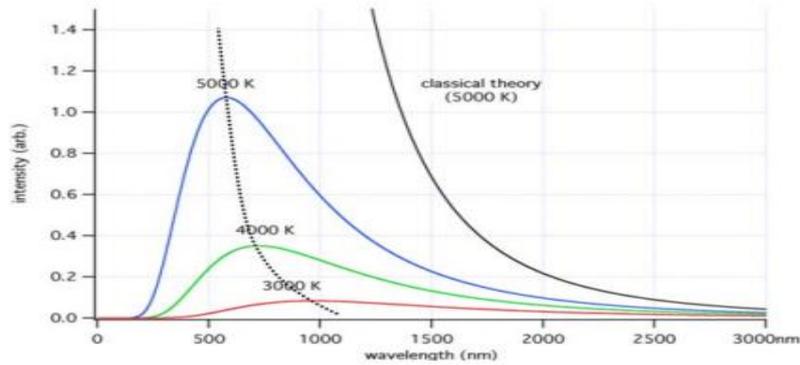


Figure I-2 .Spectres d'émission de corps noir.

La généralisation de ce postulat a permis de comprendre d'autres phénomènes que la physique classique n'a pu expliquer on cite entre autres, le rayonnement du corps noir et l'effet photoélectrique.

La crédibilité de l'hypothèse de Planck sur l'explication des changements de couleur pendant le chauffage du fer a été renforcé lorsqu'Einstein a démontré l'effet photoélectrique en 1905.

Louis de Broglie en 1924 postule le caractère ondulatoire des particules **figure I-3**: à toute particule d'impulsion p ($p = mv$), est associée une longueur d'onde λ telle que :

$$\lambda = h/p$$

I.4

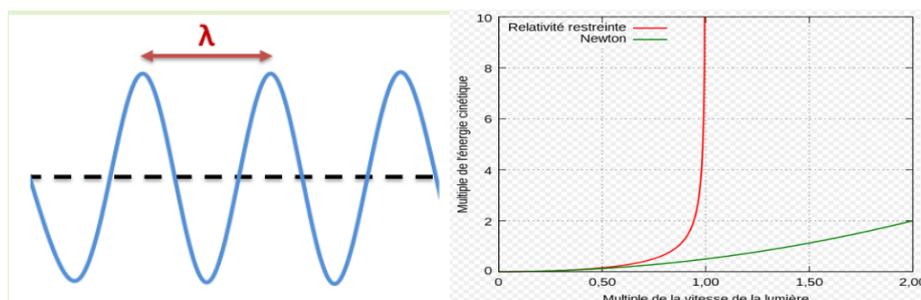


Figure I-3. Caractères ondulatoires des particules

En 1932 Werner Heisenberg obtient le prix Nobel se servant de cette hypothèse, montra ce qu'on appelle le principe d'incertitude :

Les incertitudes Δx et Δp sur respectivement la position de l'électron et sa quantité de mouvement, est égale a $h/2\pi$. Ce qui est sous-jacent derrière cette inégalité est qu'on ne peut pas connaître avec précision à la fois la position et la quantité de mouvement

d'une particule.

Erwin Schrödinger en 1926 qui a utilisé un formalisme différentiel pour travailler sur les mêmes problèmes de Heisenberg dans la même année postule l'existence des fonctions d'onde ψ ainsi que leur évolution temporelle, et formalisme ainsi la mécanique quantique figure I-4.

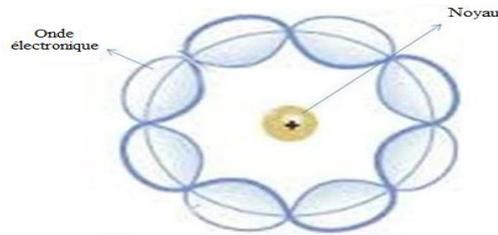


Figure I-4. Model atomique de Schrödinger

I. 4. Dualité onde-corpuscule et relation de Broglie :

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

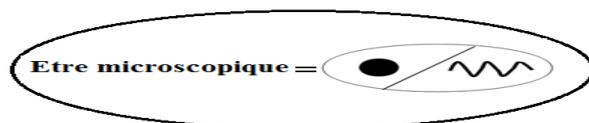
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \tag{I.5}$$

La lumière se manifeste principalement comme une onde, mais elle possède aussi un caractère corpusculaire ce qui se révèle notamment par sa quantification (équation de Planck). Broglie, proposa alors que non seulement la lumière, mais aussi la matière étaient régies par l'équation citée ci-dessus.

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \rightarrow mv = \frac{nh}{2\pi r} ; \lambda = \frac{nh}{2\pi} \rightarrow mv = \frac{h}{\lambda} \rightarrow \frac{nh}{2\pi r} = \frac{h}{\lambda} \rightarrow 2\pi r = n\lambda$$

Ou mv (kg) (m/s) est la quantité de mouvement de la particule, λ = longueur d'onde de Broglie, h = constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s).

Les êtres microscopiques ne sont donc pas des particules, ni des ondes, mais appartiennent à une nouvelle classe d'êtres physiques, que sont les Ondes/Particules: C'est le principe de dualité Onde/Corpuscule.



I. 5. Effet photoélectrique Hertz et Einstein

L'effet photoélectrique a été découvert par Hertz vers 1887. Si on éclaire une plaque métallique avec une lumière monochromatique de fréquence supérieure à la fréquence du seuil, l'excès d'énergie par rapport à l'énergie caractéristique du métal $E_0 = h\nu_0$ est dissipé sous forme d'énergie cinétique prise par les électrons expérience d'Hertz figure I-5.

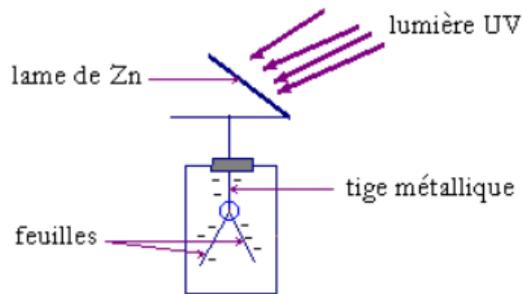


Figure I-5. Electroscopie à feuille

Seule la lumière de fréquence $\nu > \nu_0$ détermine une émission d'électrons ; Si un photon d'énergie ($E = h\nu \geq E_0 = h\nu_0$) est absorbé, l'électron émis atteindra une énergie cinétique E_c figure I-6.

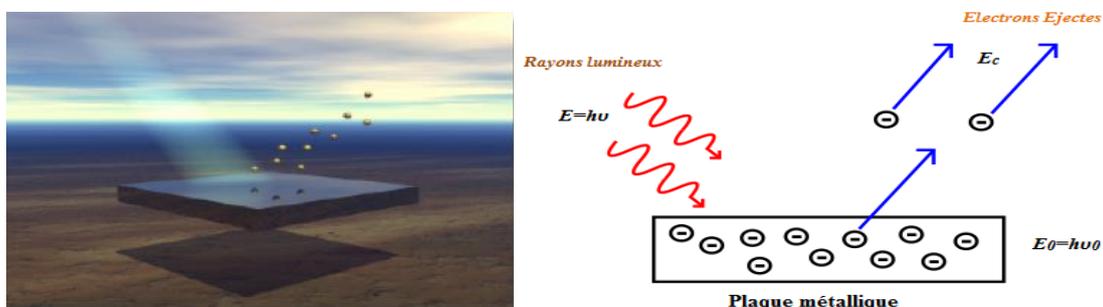


Figure I-6. Effet photoélectrique

Dans son interprétation du phénomène photoélectrique basée sur la généralisation de la théorie de Planck, Einstein a conclu en 1905 que lorsqu'un faisceau lumineux frappe la surface d'un certain métal, les électrons de ce métal émergent sous la forme d'une vue simplifiée que les électrons du métal sont piégés dans un puits de potentiel. Donc il faut faire du travail (l'énergie caractéristique du métal $w = E_0 = h\nu_0$) pour extraire l'électron. Chaque photon transporte un quantum d'énergie $E = h\nu$ sert à extraire un électron.

Dans ce contexte, il y a trois cas :

- 1- Si $h\nu < h\nu_0 \rightarrow$ pas d'effet photoélectrique.
- 2- Si $h\nu = h\nu_0 \rightarrow$ l'électron arraché reste à la surface du métal.
- 3- Si $h\nu > h\nu_0 \rightarrow$ l'électron est arraché puis accéléré pour arriver sur l'anode.

Dans ce dernier cas, l'électron interagit avec le photon et prend de l'énergie ($h\nu$). une partie ($h\nu_0$) de cette énergie est utilisée comme travail pour libérer l'électron du métal; Le surplus est économisé sous forme d'énergie cinétique E_c prise par les électrons.

$$E = h\nu$$

$$E - E_0 = E_c$$

$$h\nu - h\nu_0 = \frac{1}{2} m_e v^2$$

Avec $w = E_0 = h\nu_0$ travail (l'énergie caractéristique du métal)

Les électrons sont extraits des atomes métalliques à l'aide de rayons lumineux uniquement s'ils sont constitués d'une particule (photon) d'énergie supérieure au travail (énergie) d'extraction $h\nu_0$, c'est-à-dire:

$$h\nu > h\nu_0 \rightarrow \nu > \nu_0 \rightarrow \frac{c}{\lambda} > \frac{c}{\lambda_0} \rightarrow \lambda < \lambda_0$$

On empêche les électrons d'atteindre l'anode, leur vitesse (v_e) s'annule et ils retournent vers la photocathode, et c'est alors qu'on applique un potentiel d'arrêt U_0 en inversant les polarités d'où :

Le potentiel d'arrêt U_0 permet de mesurer l'énergie cinétique :

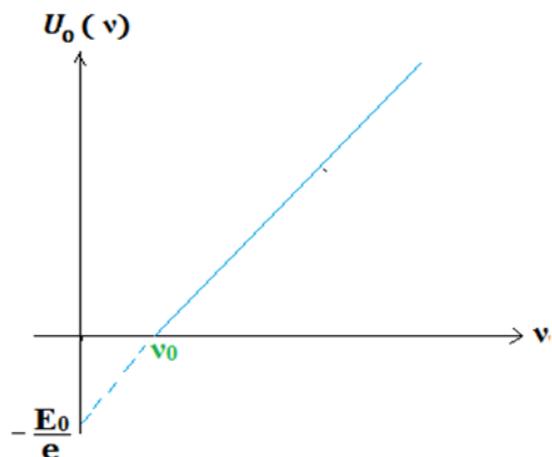
$$E_c = e \cdot U_0$$

$$e \cdot U_0 = \frac{1}{2} m_e v^2$$

Soit la loi expérimentale :

$$e \cdot U_0 = h\nu - h\nu_0$$

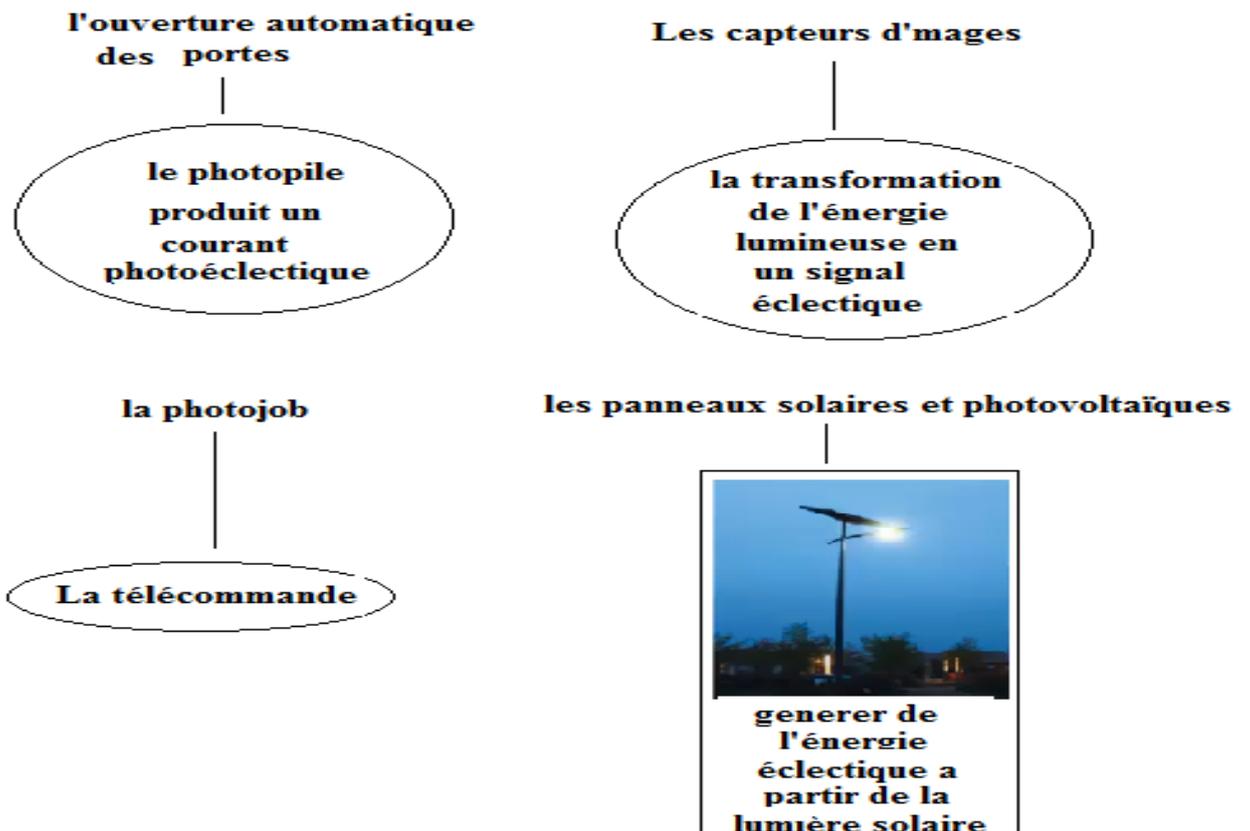
$$e \cdot U_0 = h\nu - E_0 \Rightarrow U_0 = \frac{h}{e} \nu - \frac{E_0}{e}$$



Selon la forme de l'équation de U_0 , c'est une ligne droite qui change en fonction de fréquence, ν c'est-à-dire $U_0 = f(\nu)$ de la forme $Y = a X + b$

Cette équation permet de mesurer graphiquement les valeurs suivantes : le travail (énergie) d'extraction E_0 , le potentiel d'arrêt U_0 , plus la fréquence seuil ν_0 .

I. 5. 1. Les applications de cet effet



I. 6 Modèle de Rutherford:

Le modèle de Rutherford est planétaire "classique" l'électron présente un mouvement circulaire uniforme de rayon " r " et vitesse " v "autre du noyau.

F_a = la force d'attraction coulombienne du proton e^+ et e^-

$$\|\vec{F}_a\| = \|\vec{F}_c\|$$

À l'équilibre la somme des forces est égale à zéro

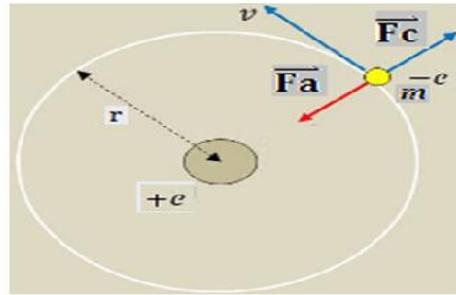
$$\vec{F}_a + \vec{F}_c = \vec{0} \Rightarrow |\vec{F}_a| = |\vec{F}_c|$$

$$F_a = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

$$F_c = \frac{mv^2}{r}$$

$$F_a = F_c \Rightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

$$F_a = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$



$$F_a = F_c \Rightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} F_c = \frac{mv^2}{r}$$

I. 6. 1 Insuffisance du modèle de Rutherford

- Les lois de l'électromagnétisme impose que l'électron en mouvement doit perdre de l'énergie sous forme de rayonnement par conséquent il finira par s'écraser sur le noyau d'une part.
- D'autre part, la diminution continue de la distance " électron noyau " implique la variation continue de la fréquence de rayonnement et un spectre d'émission de l'atome continue.

Ceci est contradictoire avec les résultats expérimentaux (spectre discontinue).

- Dés 1865, Balmera remarque que l'écartement entre les raies diminue régulièrement avec la longueur d'onde λ et qu'il existait une relation linéaire entre les quatre nombre d'onde est:

$$\frac{1}{n^2}$$

- Rydberg a proposé alors une équation empirique permet de relier la longueur d'onde λ aux niveaux d'énergie " n " par la relation

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{telque } n_2 > n_1 \quad \text{I.6}$$

n: numéro de la raie qui prend les valeurs successivement 3, 4, 5,6

R_H : constante de Rydberg pour d'hydrogène = 109677.6 cm^{-1}

- Ritz a généralisé cette équation

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{telque } n_2 > n_1$$

Tableau I. 1. Séries du spectre de l'atome d'hydrogène, transition et domaine spectral correspondant.

Serie	Transition	Domaine spectral
Lyman	$n_1=1 \quad n_2>1$	Ultraviolet
Balmer	$n_1=2 \quad n_2>2$	Visible
Paschen	$n_1=3 \quad n_2>3$	Infrarouge
Brackett	$n_1=4 \quad n_2>4$	Infrarouge
Pfund	$n_1=5 \quad n_2>5$	Infrarouge

I. 7. Model de Bohr

En 1913 pour remédier aux défauts du modèle Rutherford Elle est fondée sur les postulats suivants:

- L'atome ne peut pas subir de variation énergétique continue ; il ne peut exister que dans une suite d'états stationnaires correspondant a des niveaux d'énergie $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ sur les quels l'électron ne rayonne pas.
- Il ya quantification du moment cinétique orbital " **L** " de l'électron par rapport au centre de l'orbite. Ce moment est définie par le produit vertical du vecteur position **r** et du vecteur impulsion " **p** " relatif à l'électron suivant la relation:

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}; \quad \vec{L} = m(\vec{v}, \vec{r}) = mvr \sin(\vec{v}, \vec{r})$$

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}; \quad \vec{L} = m(\vec{v}, \vec{r}) = mvr \sin(\vec{v}, \vec{r}) = mvr \sin(90^\circ) = mvr$$

\vec{L} est perpendiculaire au plan de l'orbite

Le moment cinétique est quantifié :

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

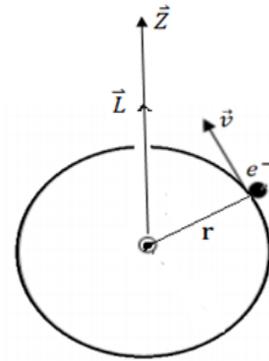
h : constante de planck = $6.623 \cdot 10^{-34}$ j.s

m : masse de l'électron en kg

n : nombre quantique principal définit l'orbite ou le niveau d'énergie ($n=1,2,\dots,\infty$)

v : vitesse de l'électron autour du noyau en m/s

r : rayon de l'orbite ou se trouve l'électron en mètre

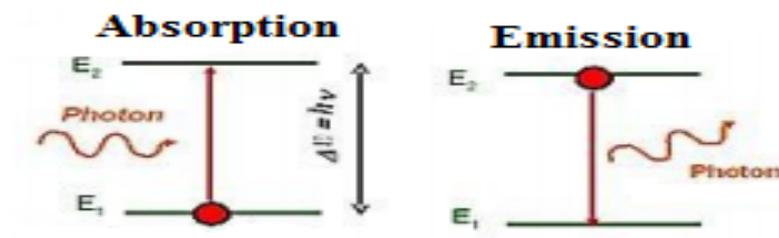


Au cours d'une transition entre deux états stationnaires d'énergies respectives

E_{n2} et E_{n1} il ya émission ou absorption d'une quantité d'énergie égale à :

$$|E_{n2} - E_{n1}| = h\nu = \Delta E$$

I.7



I. 7. 1. Rayon de l'atome d'hydrogène

$$\|\vec{F}_a\| = \|\vec{F}_c\|$$

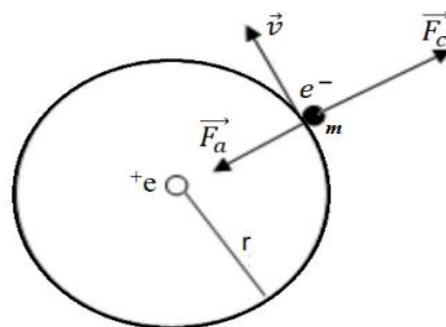
$$\vec{F}_a + \vec{F}_c = \vec{0} \Rightarrow |\vec{F}_a| = |\vec{F}_c|$$

Avec

$$\|\vec{F}_c\| = \frac{m v^2}{r}$$

$$\|\vec{F}_a\| = k \frac{|q| |q'|}{r^2} = \frac{k e^2}{r^2} \quad \text{Telque}(k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0})$$

$$\|\vec{F}_a\| = \|\vec{F}_c\| \Rightarrow \frac{m v^2}{r} = \frac{k e^2}{r^2} \quad \text{soit} \quad m v^2 = \frac{k e^2}{r}$$



I.8

D'après le deuxième postulat de Bohr décrivant la quantification du moment cinétique orbital on a :

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

I.9

Soit:

$$m^2 v^2 r^2 = \left(\frac{nh}{2\pi}\right)^2 \Rightarrow mv^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m r^2} \quad \text{I.10}$$

La combinaison des équations (I.8) et (I.9) conduit à l'expression du rayon de l'orbite:

$$r = \frac{h^2 n^2}{4k\pi^2 m e^2}$$

Et comme h , π , k , m et e sont des constantes alors r ne dépend que de la valeur du nombre positif n appelé nombre quantique principale soit :

$$r_n = \frac{h^2 n^2}{4k\pi^2 m e^2} \quad \text{I.11}$$

Pour $n=1$, $r_n=r_1=0.5290\text{\AA}=a_0$ 1^{ère} rayon de Bohr pour l'atome d'hydrogène avec

$$\left(k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) = 9.10^9 \left(\frac{Nm^2}{c^2}\right) m = 9.110\text{kg} \text{ et } e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Exemples

Pour $n=2$, 2^{ème} orbite de Bohr $r_2=4 a_0$

Pour $n=3$, 3^{ème} orbite de Bohr $r_3=9 a_0$

Pour $n=4$, 4^{ème} orbite de Bohr $r_4=16 a_0$

Donc l'électron ne peut trouver que sur une suite discontinue caractérisé par le nombre quantique n dont le rayon r est $4 a_0$, $9 a_0$, $16 a_0$ $n \cdot a_0$

I. 7. 2. Energie de l'atome d'hydrogène

E_t (totale) du système considère est la somme de l'énergie potentielle E_p et de l'énergie cinétique E_c .

$$E_t = E_p + E_c \quad \text{I.12}$$

Avec $E_c = 1/2 m_e v^2$ et $E_p = E_{\text{electrostatique}} = \int_{\infty}^r |\vec{F}_a| \cdot d\vec{r} = -\frac{k e^2}{r}$ ou

$$\|\vec{F}_a\| = k \frac{|q||q'|}{r^2} = \frac{k e^2}{r^2} \quad \text{D'où} \quad F_p = -\frac{k e^2}{r} \quad \text{I.13}$$

D'après l'équation (I.8) on a $\frac{m v^2}{r} = \frac{k e^2}{r^2}$ soit $m v^2 = \frac{k e^2}{r}$

L'énergie cinétique est alors :
$$E_c = 1/2 m_e v^2 = \frac{k e^2}{2r} \tag{I.14}$$

En remplaçant les équations (I.13) et (I.14) dans (I.12) on obtient l'expression de l'énergie totale de l'électron sur une orbite stationnaire :

$$E_t = E_c + E_p = \frac{k e^2}{2r} - \frac{k e^2}{r} \Rightarrow E_t = -\frac{k e^2}{2r} = 1/2 E_p, \quad E_t = -\frac{k e^2}{2r} \tag{I.15}$$

L'énergie totale du système en fonction de n sera donc par le remplacement de l'équation 3 dans 7 donne :

$$E_t = -\frac{k e^2}{2r} = -\frac{k e^2 4\pi^2 k m e^2}{2 h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{2\pi^2 k^2 m e^4}{h^2} \frac{1}{n^2} \tag{I.16}$$

E_t dépend uniquement de " n " elle est donc quantifiée et ne peut prendre que quelques valeurs particuliers en accord avec l'expression suivante :

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

Pour $n = 1, E_1 = -\frac{2\pi^2 k^2 m e^4}{h^2} = -21.76 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -13.6 \text{ eV}$

Cette Valeur présente l'énergie de l'état fondamentale de l'atome d'hydrogène. Ou

$$E_n = E_1 \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$$

$$E_n = E_1 \cdot \left(\frac{1}{n^2}, \frac{E_1}{4}, \frac{E_1}{9}, \frac{E_1}{16}, \frac{E_1}{25}, \dots, \frac{E_1}{n^2} \right)$$

I. 7. 3. Définitions

L'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite n_1 a une orbite n_2 telque ($n_2 > n_1$) .

L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite $n = 1$ à n que tend vers ∞ . Ce phénomène correspond à l'arrachement de l'électron de l'atome $H_g \longrightarrow H_g^+ + 1e^-$

Exemple : l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est :

$$E_i = E_\infty - E_1 = 0 - E_1 = - E_1 = +13.6 \text{ eV}$$

I. 8. Transition entre niveaux électronique

D'après le 3^{eme} postulat de Bohr, quand l'électron de l'hydrogène passe d'un niveau d'énergie E_{n_i} a un niveau d'énergie l'énergie mise en jeu a pour expression figure I -7:

$$|\Delta E| = |E_{n_f} - E_{n_i}| = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{2\pi^2k^2me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \tag{I.17}$$

La fréquence est le nombre d'onde correspondant a cette radiation sont données par:

$$\nu = \frac{|E_{n_f} - E_{n_i}|}{h} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{|E_{n_f} - E_{n_i}|}{hc} = \frac{1}{hc} \frac{2\pi^2k^2me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad \bar{\nu} =$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2k^2me^4}{ch^3} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \tag{I.18}$$

Donc

$$R_H = \frac{2\pi^2k^2me^4}{ch^3} = 10973740 \text{ m}^{-1}$$

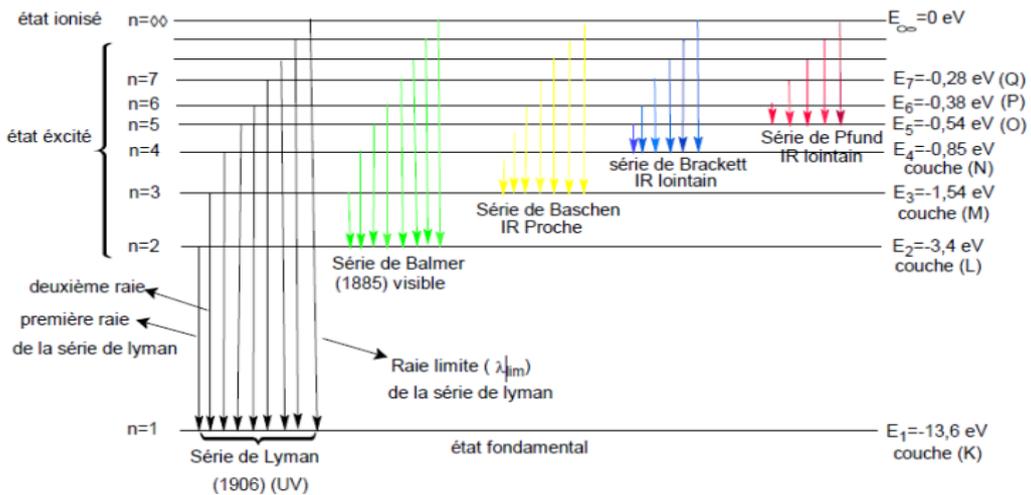


Figure I -7. Spectre d'émission de l'atome de l'hydrogène (diagramme énergétique)

I.9. formulation mathématique de la mécanique quantique

Les postulats 3-5 de la mécanique quantique énoncent la quantification de ces observables comme un fait général de la nature au niveau microscopique. Cette quantification s'exprime mathématiquement sous la forme d'une équation aux valeurs propres pour un opérateur hermitique associé à la grandeur physique concernée, postulats 3 et 4. La mesure de cette grandeur physique sur le système préparé dans un

état quelconque donne une de ces valeurs quantifiées avec une certaine probabilité. Le postulat 5 nous apprend comment la calculer.

I. 9. 1 Notion d'opérateurs

Soit un espace séparable \mathcal{H} de Hilbert. Les états sont les rayons projectifs de \mathcal{H} .

Un opérateur est une transformation linéaire d'un sous-espace dense de \mathcal{H} vers \mathcal{H} .

Définition

Un opérateur est un outil mathématique, généralement noté $\hat{\Omega}$ ou \hat{A} , qui transforme une fonction $\mathbf{f}(\mathbf{x})$ en une autre fonction $\mathbf{g}(\mathbf{x})$ en d'autres termes un opérateur agit sur une fonction pour engendrer une autre selon l'expression : $\hat{A} \cdot \mathbf{f}(\mathbf{x}) = \mathbf{g}(\mathbf{x})$

Ainsi on peut décrire les grandeurs par des opérateurs, on cite à titre d'exemple :

- L'opérateur position qui décrit une coordonnée : $\hat{x} \cdot = x \cdot$ ou $\hat{y} \cdot = y \cdot$ ou $\hat{z} = z \cdot$

- L'opérateur dérivée, racine carrée, logarithme, etc

-L'opérateur quantique impulsion

$$\hat{p} \cdot = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d \cdot}{dx}, \text{ ou l'hamiltonien } \hat{H} \dots \text{etc}$$

Remarque : Le point à droite de l'opérateur indique que celui-ci est simplement multiplicatif.

I. 9. 1. 1 type d'opérateurs

• Opérateur Zéro qui annule la fonction : $\hat{0} f(x) = 0$

• Opérateur identité qui laisse la fonction inchangée : $\hat{1} f(x) = f(x)$

Exemple

$$\hat{1} \text{Log}(x) = \text{Log}(x)$$

• Opérateur multiplicatif, son action consiste à multiplier la fonction par un réel ou par une autre fonction :

$$\hat{A} \cdot = g(x) \times \cdot \quad \text{ou bien} \quad \hat{A} \cdot = \lambda \times \cdot$$

Exemple :

- Soient $\hat{A} \cdot = 3 \times \cdot$ et $f(x) = 2x$
 $\hat{A} f(x) = 3 \times 2x = 6x$
- Soient $\hat{A} \cdot = (x + 2) \times \cdot$ et $f(x) = 3x$;
 $\hat{A} f(x) = (x + 2) \times (3x) = 3x^2 + 6x$

• Opérateur différentiel qui contient des opérations de dérivation

Exemple : Soit l'opérateur dérivé : $\hat{A} \cdot = \frac{d \cdot}{dx}$ et $f(x) = \sin(ax)$

$$\hat{A}(\sin(ax)) = \frac{d}{dx} \sin(ax) = a \cos(ax)$$

- Opérateur parité définit par $\hat{P}f(x) = f(-x)$

Exemple : Soit la fonction $f(x) = 2x$, l'opérateur parité donne $\hat{P}f(x) = f(-2x)$

- Opérateur unitaire : pour que \mathbf{D} soit un opérateur unitaire si \mathbf{D}^{-1} est égal à son adjoint \mathbf{D}^+ :

$$\mathbf{D}^+ \mathbf{D} = \mathbf{D} \mathbf{D}^+ = \mathbf{1}$$

Exemple:

Pour que l'opérateur $\mathbf{N} = e^{iA}$ soit unitaire, Il est nécessaire que A doit être est un opérateur hermitique sachant que

$$\mathbf{N}^+ = e^{-iA} = e^{-iA} \text{ et donc: } \mathbf{N}^+ \mathbf{N} = e^{-iA} e^{iA} = \mathbf{1}$$

$$\text{et : } \mathbf{N} \mathbf{N}^+ = e^{iA} e^{-iA} = \mathbf{1}$$

I. 9. 1. 2 Propriétés des opérateurs

- L'action du produit $\hat{G} \cdot \hat{F}$ de deux opérateurs \hat{G} et \hat{F} sur une fonction Ψ s'obtient en faisant agir \hat{F} puis \hat{G}

$$\hat{G} \cdot \hat{F} \Psi = \hat{G} (\hat{F} \Psi)$$

- L'action de la somme produit $\hat{G} + \hat{F}$ de deux opérateurs \hat{F} et \hat{G} sur une fonction Ψ s'obtient comme suite:

$$(\hat{G} + \hat{F}) \Psi = \hat{G} \Psi + \hat{F} \Psi$$

- On manipule des opérateurs linéaires.

Soit la combinaison linéaire $\Psi = a \cdot \Psi_1 + b \cdot \Psi_2$ de deux fonctions Ψ_1 et Ψ_2 , on a:

$$\hat{G} (a \cdot \Psi_1 + b \cdot \Psi_2) = a \cdot \hat{G} \Psi_1 + b \cdot \hat{G} \Psi_2$$

On manipule des opérateurs hermétiques:

$$\int_{\text{espace}} \Psi_1^* \hat{G} \Psi_2 \cdot dV = (\int_{\text{espace}} \Psi_2^* \hat{G} \Psi_1 \cdot dV) \quad \forall \Psi_1, \Psi_2$$

I. 9. 1. 3 Opérateurs hermétiques ou auto-adjoints

Définition : La condition nécessaire et suffisante pour qu'un opérateur soit hermitique encore dit hermitien ou auto-adjoints, est qu'il doit coïncider ou se superposer avec son opérateur adjoint donc il doit vérifier l'expression suivante

$$\int f^*(x) \cdot \hat{A} \cdot g(x) \cdot dx = \int f(x) \cdot \hat{A}^+ \cdot g^*(x) \cdot dx \quad \Leftrightarrow \quad \hat{A} = \hat{A}^+$$

\hat{A}^+ est l'opérateur conjugué de \hat{A} et $f^*(x)$ et $g^*(x)$ sont les fonctions imaginaires conjuguées des fonctions $f(x)$ et $g(x)$ respectivement.

I. 9. 1. 4 Propriétés des opérateurs hermitiens

La somme de deux opérateurs hermétiques est un opérateur hermétique

- Le produit d'un opérateur hermétique par un réel est un opérateur hermétique
- Le produit de deux opérateurs hermétiques n'est pas un opérateur hermétique sauf si les deux opérateurs de départ commutent entre eux.

- L'inverse d'un opérateur hermitien est hermitien

- En multipliant un opérateur hermitique par le nombre imaginaire “ i ” on obtient un opérateur anti-hermitique.
- Le commutateur de deux opérateurs hermitiques est hermitique
- Deux opérateurs hermitiques qui commutent possèdent un ensemble commun de fonctions propres.

Remarque : A l’aide d’opérateurs hermitiques, il est possible de faire toutes les opérations de l’algèbre ordinaire il suffit juste de respecter l’ordre d’intervention quand ils sont différents.

I. 9. 2 Norme hermitique et orthogonalité

- Le produit hermitique de deux fonctions est donné par l’expression:

$$\langle f|g\rangle = \int f^*(x) \cdot g(x) \cdot dx$$

- La norme hermitique d’une fonction est généralement notée N et s’écrit :

$$N = \langle f|f\rangle = \int f^*(x) \cdot f(x) \cdot dx$$

Si $N=1$, on dit que la fonction est **normée à l’unité**.

- L’orthogonalité de deux fonctions $f(x)$ et $g(x)$ est donné par l’expression suivante:

$$\langle f|g\rangle = \langle g|f\rangle = \int f^*(x) \cdot g(x) \cdot dx = \int g^*(x) \cdot f(x) \cdot dx = 0$$

I. 9. 3 Opérateur linéaire et représentation matricielle

— Un opérateur \hat{A} de l’espace vectoriel \mathcal{E}_N transforme un ket quelconque $|w\rangle$ de \mathcal{E}_N en un autre ket de \mathcal{E}_N noté $\hat{A}|w\rangle$.

— Dans la suite, tous les opérateurs que nous considérerons seront linéaires, c’est-à-dire qu’ils vérifient les relations suivantes :

$$\forall |v\rangle \in \mathcal{E}_N, \forall |w\rangle \in \mathcal{E}_N, \hat{A}(|v\rangle + |w\rangle) = \hat{A}|v\rangle + \hat{A}|w\rangle,$$

$$\forall \alpha \in \mathbb{C}, \forall |w\rangle \in \mathcal{E}_N, \hat{A}(\alpha|w\rangle) = \alpha\hat{A}|w\rangle.$$

— Du fait de sa linéarité, si l'on sait comment \hat{A} agit sur les kets de base

$\{|u_i\rangle\}_{i=1,N}$ alors on sait comment \hat{A} agit sur n'importe quel ket de \mathcal{E}_N et donc \hat{A} est parfaitement défini.

En effet, si $\hat{A}|u_j\rangle = \sum_{i=1}^N A_{ij} |u_i\rangle$ et $|w\rangle = \sum_{j=1}^N w_j |u_j\rangle$ alors $\hat{A}|w\rangle = \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^N A_{ij} w_j \right) |u_i\rangle$

— Représentation matricielle dans la base $\{|u_i\rangle\}_{i=1,N}$:

$$\hat{A} \rightarrow [\hat{A}] = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ A_{N1} & A_{N2} & \dots & A_{NN} \end{bmatrix}, \quad \hat{A}|w\rangle \rightarrow \begin{bmatrix} \sum_{j=1}^N A_{1j} w_j \\ \sum_{j=1}^N A_{2j} w_j \\ \vdots \\ \sum_{j=1}^N A_{Nj} w_j \end{bmatrix} = [\hat{A}] \begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_N \end{bmatrix} = [\hat{A}] \mathbf{w}$$

— **Notons** que la $j^{\text{ème}}$ colonne de la matrice $[\hat{A}]$ est tout simplement le vecteur colonne qui représente $\hat{A}|u_j\rangle$ dans la base $\{|u_i\rangle\}_{i=1,N}$.

I. 9. 4 opérateur Laplacien

Le laplacien est un "**opérateur**" qui agit sur les fonctions, c'est-à-dire qu'il transforme une fonction des variables $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ en une autre fonction de ces mêmes variables.

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Exemple: $\Delta [x^2y^3 + 7xy^2] = 2y^3 + 6yx^2 + 14x$: le laplacien a transformé la fonction $x^2y^3 + 7xy^2$ en la fonction $2y^3 + 6yx^2 + 14x$

Le laplacien est un "opérateur linéaire", i.e. $\Delta [f_1 + af_2] = \Delta [f_1] + a\Delta [f_2]$ où f_1 et f_2 sont deux fonctions et a un nombre complexe constant, arbitraire. On vérifie cette propriété sur l'exemple choisi avec $f_1 = x^2y^3$, $f_2 = xy^2$ et $a = 7$.

De façon générale nous considérons l'espace des états, \mathcal{E} , et les opérateurs linéaires agissant sur cet espace. Nous utilisons la notation vectorielle où $|\psi\rangle$ représente la

fonction d'onde $\psi(\vec{r})$.

Soit A un opérateur linéaire agissant sur E. Par définition, A satisfait les relations

$$|\psi\rangle \in \mathcal{E} \Rightarrow A|\psi\rangle \in \mathcal{E} \text{ avec } A(|\psi_1\rangle + a|\psi_2\rangle) = A|\psi_1\rangle + aA|\psi_2\rangle$$

Quel que soit le nombre complexe, a

Lorsqu'il existe, l'opérateur inverse de A est noté A^{-1} . Ces opérateurs satisfont

$$AA^{-1} = \mathbf{1} = A^{-1}A. \quad \text{I.19}$$

L'opérateur A étant donné, on appelle "vecteur propre" tout vecteur $|\psi\rangle$ satisfaisant la relation

$$A|\psi\rangle = a|\psi\rangle \quad \text{I.20}$$

où a est un nombre complexe appelé "valeur propre".

I. 10 Équation de Schrödinger dépendante et indépendante du temps:

I. 10.1 Équation de Schrödinger dépendante du temps

En mécanique classique, nous pouvons déterminer les équations horaires d'un objet en réalisant un bilan des forces et/ou énergies qui s'exercent sur la particule.

Si en connaissant l'état du système à t_0 , nous pouvons le connaître à l'instant t .

L'évolution temporelle d'une fonction d'onde est décrite par l'équation de Schrödinger dépendant du temps :

Remarque:

Dans un système quantique, la quantification ne concerne pas exclusivement l'énergie totale, mais concerne toutes les grandeurs physiques caractéristiques, telles que: l'énergie cinétique, l'énergie potentielle, la quantité de mouvement, le moment cinétique, ...etc.

$$\hat{H}\psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} \quad \text{I.21}$$

L'hamiltonien \hat{H} a des fonctions propres indépendantes du temps telle que :

$$\hat{H}\varphi(x) = E\varphi(x)$$

I.22

En supposant que l'on puisse écrire $\psi(x,t) = \varphi(x) \phi(t)$ on aura

$$\hat{H}\varphi(x)\phi(t) = i\hbar \frac{\partial \varphi(x)\phi(t)}{\partial t} = i\hbar \varphi(x) \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = E\varphi(x)\phi(t)$$

$$i\hbar \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = E\phi(t)$$

D'ou

Et donc

$$\phi(t) = \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right)$$

Donc si $\varphi(x)$ est une fonction propre de l'opérateur hamiltonien, pour l'énergie E , sons évolution temporelle sera

$$\psi(x,t) = \varphi(x) \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right)$$

I.23

Notons que :

$$|\psi(x,t)|^2 = \varphi^*(x) \exp\left(\frac{iEt}{\hbar}\right) \times \varphi(x) \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right) = |\varphi(x)|^2$$

La densité de probabilité ne dépend pas du temps, on a un état stationnaire.

Notons que l'exponentielle vaut toujours 1 à $t=0$ et que donc : $\psi(x,t=0) = \varphi(x)$

2) Evolution d'une fonction d'onde quelconque :

Soit φ_1 et φ_2 sont deux fonctions propres orthonormées de l'opérateur énergie, pour les valeurs propres E_1 et E_2

Soit $\psi(x,t=0) = a\varphi_1(x) + b\varphi_2(x)$

On a alors

$$\psi(x,t) = ae^{-i\frac{E_1t}{\hbar}}\varphi_1(x) + be^{-i\frac{E_2t}{\hbar}}\varphi_2(x)$$

I.24

Notons que la probabilité de mesurer le système dans chacun des états est constante au cours du temps.

$$\left|ae^{-i\frac{E_1t}{\hbar}}\right|^2 = |a|^2 = cste \quad \left|be^{-i\frac{E_2t}{\hbar}}\right|^2 = |b|^2 = cste$$

Pour alléger le calcul on suppose, que \mathbf{a} et \mathbf{b} sont des coefficients réels et que φ_1 et φ_2 sont des fonctions réelles. On a alors pour la densité de probabilité :

$$|\psi(x,t)|^2 = a^2|\varphi_1(x)|^2 + b^2|\varphi_2(x)|^2 + ab e^{-i\frac{(E_2-E_1)t}{\hbar}} \varphi_1(x)\varphi_2(x) + ba e^{-i\frac{(E_1-E_2)t}{\hbar}} \varphi_2(x)\varphi_1(x)$$

$$|\psi(x,t)|^2 = a^2|\varphi_1(x)|^2 + b^2|\varphi_2(x)|^2 + 2ab \cos\left(\frac{(E_2-E_1)t}{\hbar}\right) \varphi_1(x)\varphi_2(x)$$

Cette fonction dépend du temps. Il y a oscillation temporelle de la densité de probabilité, qui retrouve périodiquement la même forme avec une fréquence, f , égale à

$$f = \frac{(E_2 - E_1)}{2\pi\hbar} \quad \text{I.25}$$

Donc $\psi(x,t)$ n'est pas un état stationnaire, il évolue au cours du temps!

Et on peut dire:

Toute fonction d'onde $\psi(x)$ réelle, pourra donc être considérée comme une fonction $\psi(x,t=0)$, et l'évolution temporelle du système sera étudiée en projetant $\psi(x)$ sur la base des états propres de l'hamiltonien \hat{H}

I. 10.2 Équation de Schrödinger indépendante du temps

Lorsque l'on cherche une solution de Ψ qui ne dépend pas du temps (solution stationnaire), l'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad \text{I.26}$$

où :

- $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05457 \cdot 10^{-34}$ Js,
- ∇^2 est le laplacien,
- m la masse de la particule,
- $V(\mathbf{r})$ l'énergie potentielle de la particule au point \mathbf{r} .

Où E est l'énergie de la particule.

I. 10.3 L'état fondamental

L'état fondamental désigne l'état dans lequel tous les électrons d'un système (un atome, une molécule ou un ion) sont dans les niveaux d'énergie les plus bas possibles figure I-8.

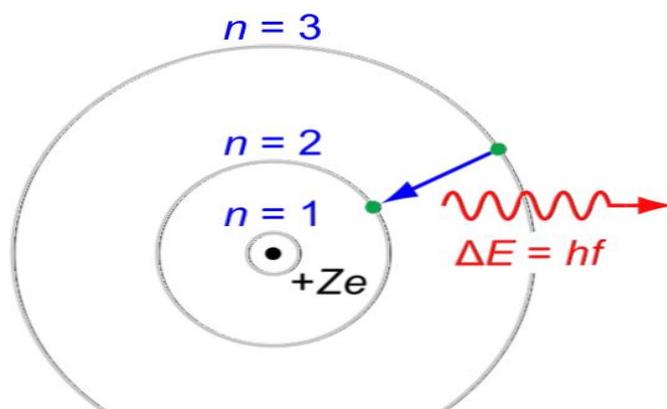


Figure I-8: Emission d'énergie absorbée

I. 10.4 L'état excité

Dans l'état excité, les électrons sont situés dans des niveaux d'énergie plus élevés figure I-9.

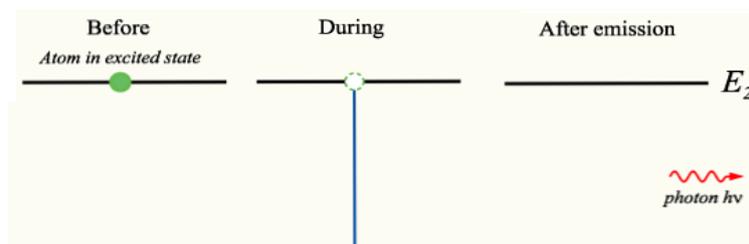


Figure I-9. Emission d'énergie absorbée par un état excité

TABLEAU I-2. DIFFERENCES ENTRE L'ETAT FONDAMENTAL ET L'ETAT EXCITE

	L'état fondamental	Etat excité
<i>ÉNERGIE</i>	énergie «zéro».	une énergie élevée.
<i>STABILITÉ</i>	très stable	très instable.
<i>DURÉE DE VIE</i>	longue durée de vie	courte durée de vie
<i>DISTANCE DU NOYAU ATOMIQUE</i>	la plus petite distance possible	plus grande que celle de l'état fondamental
<i>LOCALISATION DES ÉLECTRONS</i>	les électrons sont situés dans les niveaux d'énergie les plus bas possibles.	les électrons sont situés dans des niveaux d'énergie plus élevés

I. 11. Le principe d'incertitude de Heisenberg

Utiliser un rayonnement pour mesurer la position de l'électron:

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

Le principe:

Il est impossible de déterminer simultanément de façon précise la position et la vitesse d'une particule.

Δx : incertitude maximale sur la position

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

ΔE : incertitude sur la mesure de l'énergie

Δt : durée de la mesure de l'énergie

h: constante de Planck

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

La relation d'incertitude peut s'écrire également:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \qquad \text{I.27}$$

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



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

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

Les notions classiques de la position ou de la vitesse ou d'une façon générale de la trajectoire d'une particule se trouvent rejetées, par conséquent le concept de particule est remis en cause par la mécanique quantique. Ce principe donne une délimitation entre l'aspect corpusculaire et l'aspect ondulatoire. Cette constatation sera illustrée à travers les exemples suivants :

Objet macroscopique : Pour une voiture de masse de 1 tonne et de vitesse de 100 km/h à 0,001 km/h d'incertitude, l'incertitude sur la position est de $3,8 \times 10^{-34}$ m. Ceci n'a donc aucune conséquence pratique à notre échelle.

Objet microscopique : Le rayon de Bohr est connu à 0,005 nm près soit une précision de 10 %. L'incertitude sur la vitesse est de $2,32 \cdot 10^7$ m/s. Notons que la vitesse de l'électron de l'atome de Bohr, à l'état fondamentale, est de $v = 2,2 \cdot 10^6$ m/s. On trouve une incertitude sur la vitesse au moins 10 fois plus grande que la vitesse elle-même, d'où l'insuffisance du modèle de Bohr. On ne peut donc connaître simultanément la position et la quantité de mouvement d'une particule, mais on peut les mesurer séparément avec toute précision désirée.

Conclusion : Nous ne pouvons pas mesurer en même temps la position et la vitesse d'une particule quantique. La vitesse étant connue avec précision, la position est définie avec une grande incertitude. On décrira alors sa présence dans un domaine de probabilité de présence et non pas par sa position sur une orbite.

Exercice I. 1

La fréquence photoélectrique seuil du lithium est de $5,77 \cdot 10^{14}$ Hz. Calculer en eV l'énergie cinétique des électrons émis à partir de la cathode de lithium éclairée par une radiation de longueur d'onde $0,36 \mu\text{m}$. En déduire leur vitesse.

Solution

$$E = E_0 + E_c \Rightarrow E_c = E - E_0 = \frac{hc}{\lambda} - h\nu_0 \rightarrow E_c = h \left(\frac{c}{\lambda} - \nu_0 \right)$$

$$E_c = 6,62 \cdot 10^{-34} \left(\frac{3 \cdot 10^8}{0,36 \cdot 10^{-6}} - 5,77 \cdot 10^{14} \right) = 1,697 \cdot 10^{-19} \text{ J} \rightarrow E_c = \frac{1,697 \cdot 10^{-19}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 1,06 \text{ eV}$$

$$E_c = \frac{1}{2} m_e v^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2E_c}{m_e}} \rightarrow v = \sqrt{\frac{2 \cdot 1,697 \cdot 10^{-19}}{9,109 \cdot 10^{-31}}} = 6,1 \cdot 10^5 \text{ m/s}$$

Exercice I. 2

Admettons que $\{|\mathbf{u}_1\rangle, |\mathbf{u}_2\rangle, |\mathbf{u}_3\rangle\}$ est une base orthonormée de l'espace des états. On considère l'opérateur

linéaire, A ; défini par les relations :

$$A|\mathbf{u}_1\rangle = (1+i)|\mathbf{u}_1\rangle + 2|\mathbf{u}_2\rangle - |\mathbf{u}_3\rangle, \quad A|\mathbf{u}_2\rangle = |\mathbf{u}_1\rangle + 2|\mathbf{u}_2\rangle, \quad A|\mathbf{u}_3\rangle = 2|\mathbf{u}_1\rangle - 3|\mathbf{u}_3\rangle.$$

Donner la représentation matricielle de A dans les deux cas suivants.

1a- Les vecteurs $|\mathbf{u}_1\rangle, |\mathbf{u}_2\rangle, |\mathbf{u}_3\rangle$ (dans cet ordre) sont représentés par les matrices

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

1b- Les vecteurs $|\mathbf{u}_1\rangle, |\mathbf{u}_2\rangle, |\mathbf{u}_3\rangle$ (dans cet ordre) sont représentés par les matrices

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Solution

Pour le premier cas 1a

1a- Les vecteurs $|\mathbf{u}_1\rangle, |\mathbf{u}_2\rangle, |\mathbf{u}_3\rangle$ sont représentés par les matrices $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$.

On utilise le symbole \leftrightarrow qui se lit "est représenté par" dans l'expression $|\mathbf{u}_2\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ et les expressions

de même nature. Par contre dans l'expression $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \leftrightarrow |\mathbf{u}_2\rangle$ le symbole \leftrightarrow signifie "représente".

On en déduit $A|\mathbf{u}_1\rangle = (1+i)|\mathbf{u}_1\rangle + 2|\mathbf{u}_2\rangle - |\mathbf{u}_3\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} 1+i \\ 2 \\ -1 \end{pmatrix}$, $A|\mathbf{u}_2\rangle = |\mathbf{u}_1\rangle + 2|\mathbf{u}_2\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}$ et

$$A|\mathbf{u}_3\rangle = 2|\mathbf{u}_1\rangle - 3|\mathbf{u}_3\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ -3 \end{pmatrix}.$$

Posons $A = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{pmatrix}$. Il vient $\begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \leftrightarrow A|\mathbf{u}_1\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} 1+i \\ 2 \\ -1 \end{pmatrix}$ soit

$$\begin{pmatrix} 1+i \\ 2 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ c_1 \end{pmatrix}, \text{ ce qui détermine la valeur de } a_1, b_1 \text{ et } c_1,$$

soit $a_1 = 1+i$, $b_1 = 2$ et $c_1 = -1$.

De même $\begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \leftrightarrow A|\mathbf{u}_2\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}$.

On en déduit $\begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_2 \\ b_2 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}$ et par conséquent $a_2 = 1$, $b_2 = 2$ et $c_2 = 0$.

De même on détermine $a_3 = 2$, $b_3 = 0$ et $c_3 = -3$. Soit en résumé

$$A \leftrightarrow \begin{pmatrix} 1+i & 1 & 2 \\ 2 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & -3 \end{pmatrix}$$

Pour le deuxième cas 1b

Les vecteurs $|\mathbf{u}_1\rangle$, $|\mathbf{u}_2\rangle$, $|\mathbf{u}_3\rangle$ sont représentés par les matrices $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$.

On pose $|\mathbf{v}_1\rangle = |\mathbf{u}_2\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$, $|\mathbf{v}_2\rangle = |\mathbf{u}_1\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $|\mathbf{v}_3\rangle = |\mathbf{u}_3\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$.

On exprime alors $A\mathbf{v}_k$ en fonction de \mathbf{v}_k : $A|\mathbf{v}_1\rangle = A|\mathbf{u}_2\rangle = |\mathbf{u}_1\rangle + 2|\mathbf{u}_2\rangle = 2|\mathbf{v}_1\rangle + |\mathbf{v}_2\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$,

$A|\mathbf{v}_2\rangle = A|\mathbf{u}_1\rangle = (1+i)|\mathbf{u}_1\rangle + 2|\mathbf{u}_2\rangle - |\mathbf{u}_3\rangle = 2|\mathbf{v}_1\rangle + (1+i)|\mathbf{v}_2\rangle - |\mathbf{v}_3\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} 2 \\ 1+i \\ -1 \end{pmatrix}$.

De même on trouve $A|\mathbf{v}_3\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \\ -3 \end{pmatrix}$. On en déduit $A \leftrightarrow \begin{pmatrix} 2 & 2 & 0 \\ 1 & 1+i & 2 \\ 0 & -1 & -3 \end{pmatrix}$

Exercice I. 3

Une cellule photoélectrique ayant un potentiel d'extraction $W = 1.2 \text{ eV}$ est éclairée avec une radiation $\lambda = 5000 \text{ \AA}$.

1. Déterminer le seuil photoélectrique.
2. Calculer l'énergie cinétique et la vitesse des électrons arrachés.

Solution

1. Seuil photoélectrique : $W = h\nu_s \Rightarrow \nu_s = \frac{W}{h} = 1.82 \cdot 10^{14} \text{ hz}$.
2. $T_e = \frac{hc}{\lambda} - W = 1.28 \text{ eV} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2T}{m}} = c\sqrt{\frac{2T}{mc^2}} = 6.7 \cdot 10^5 \text{ m/s}$

Exercice I. 4

En appliquant le principe d'incertitude d'Heisenberg aux deux systèmes suivants, calculer l'incertitude sur la vitesse Δv :

1. d'un électron se déplaçant en ligne droite avec $\Delta x = 1 \text{ \AA}$.
2. d'une bille de masse 58g se déplaçant en ligne droite avec $\Delta x = 1 \text{ mm}$.
3. Conclure

Solution

1- L'électron se déplace suivant une ligne droite, on a :

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi} \quad \Longrightarrow \quad \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m \Delta x}$$

$$\Delta x = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m et } m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ Kg.}$$

$$\Delta v \geq \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{2 \times 3,14 \times 9,109 \cdot 10^{-31} \times 10^{-10}}$$

$\Delta v \geq 1,82 \cdot 10^{-30} \text{ m/s}$. Cette incertitude est trop faible et donc non mesurable.

En conclure que le principe d'Heisenberg n'a pas de sens physique à l'échelle macroscopique.

Exercice I. 5

Toute surface métallique frappée par un rayonnement de fréquence ν assez élevée émet des électrons : c'est l'effet photoélectrique.

1. Ecrire le principe de conservation de l'énergie

2. Dans une expérience, une plaque de sodium est éclairée par une radiation de longueur d'onde $\lambda = 3000 \text{ \AA}$. L'énergie cinétique des électrons émis est de $0,74 \text{ eV}$.

a- Calculer la vitesse maximale d'électrons émis

b- L'énergie d'extraction et la fréquence de seuil du sodium ν_0

Réps : $5 \cdot 10^5 \text{ m/s}$, $5,44 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, $8,21 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$

II. 1 Introduction

Les hamiltoniens pour les quelles on connait les solutions exactes de l'équation de Schrödinger, comme ceux de l'atome d'hydrogène de l'oscillateur harmonique et d'une particule dans une boîte de potentiel sont très idéalisées pour décrire les systèmes physique ils ne visent que des systèmes à une seule particule. En utilisant la théorie de perturbation, on peut utiliser les solutions connues de ces hamiltoniens simples comme premières approximations des solutions pour des systèmes plus complexes ainsi en ajoutant un champ électrique, on peut calculer les déplacements faibles des raies spectrales de l'atome d'hydrogène (effet Stark).

II.2.L'équation de Schrödinger : La fonction d'onde ψ déjà vue est solution d'une équation différentielle dite équation de **Schrödinger** qui s'écrit sous la forme générale

$$H \psi = E \psi \quad \text{II.1}$$

: l' opérateur Hamiltonien

E : énergie totale = $E_c + E_p$ où E_c : énergie cinétique et E_p : énergie potentielle

Dans le cas d' une particule de masse m , cette équation s' écrit :

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

$$\psi \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta^2 + E_p \right) = E \psi \quad \text{Avec } \Delta \text{ l' opérateur laplacien :}$$

$$\Delta^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{Cas à trois dimensions}$$

E_p : énergie potentielle

II.3.La particule dans une boîte de potentiel à une dimension.

Pour le cas unidimensionnel, par exemple dans la direction de l'axe x , l'équation de Schrödinger indépendante du temps peut-être écrite comme:

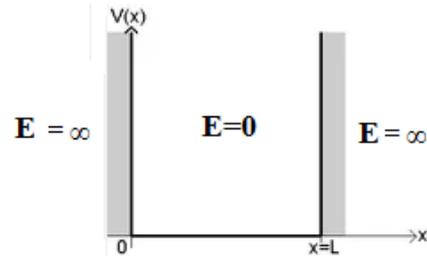
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad \text{II.2}$$

où

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

où h est la constante de Planck, m est la masse de la particule, ψ est la fonction d'onde (pouvant être complexe) que nous devons trouver, $V(x)$ est une fonction décrivant le potentiel pour chaque valeur de x et E est l'énergie, un nombre réel. Pour le cas de la particule dans une boîte unidimensionnelle de longueur L , le potentiel est zéro à l'intérieur de la boîte, et vaut l'infini en $x = 0$ et $x = L$. Pour la région à l'intérieur de la boîte $V(x) = 0$ et l'équation (II.2) se réduit à :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad \text{II.3}$$



Pour les valeurs propres dont la solution est connue, elle se présente sous la forme générale suivante.

$$\psi = A \sin(kx) + B \cos(kx) \quad \text{II.4}$$

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \quad \text{II.5}$$

où A et B sont des nombres complexes, et k est un nombre réel (k doit être réel parce que E est réel).

Pour trouver les solutions spécifiques pour le problème d'une particule dans un puits de potentiel, il faut spécifier les conditions aux limites et trouver les valeurs de A et de B qui satisfont ces conditions.

- Imposant que ψ égale zéro pour $x = 0$ et $x = L$. Ces conditions peuvent être interprétées comme une valeur infinie du potentiel en ces positions, donc il est impossible de retrouver la particule à ces endroits. Ainsi, la probabilité de

retrouver la particule, soit $|\psi|^2$, doit être petite dans ces régions et diminue lorsque le potentiel augmente. Dans le cas d'un potentiel infini, $|\psi|^2$ doit être nulle, d'où ψ doit être nulle dans cette région. En résumé,

$$\psi(0) = \psi(L) = 0 \quad \text{II.6}$$

- Reprenons maintenant la dérivation avec des conditions d'annulation à la frontière.

Pour trouver les solutions en remplaçant la solution générale de l'équation (II.5) dans l'équation (II.3) et en se plaçant en $x = 0$ ($\psi = 0$), nous trouvons que $B = 0$ (car $\sin(0) = 0$ and $\cos(0) = 1$). Il s'ensuit que la fonction d'onde doit être de la forme :

$$\psi = A \sin(kx) \quad \text{II.7}$$

et en $x = L$ nous trouvons :

$$\psi = A \sin(kL) = 0 \quad \text{II.8}$$

Une solution pour l'équation 6 est $A = 0$, cependant, cette "solution triviale" impliquerait que $\psi = 0$ en tout point (i.e. la particule n'est pas dans la boîte) et peut être mise à l'écart. Si $A \neq 0$ alors $\sin(kL) = 0$, ce qui est seulement vrai quand :

$$kL = n\pi \quad \text{avec} \quad n = 1, 2, \dots$$

Donc

$$k = \frac{n\pi}{L} \quad \text{II.9}$$

Remarque $n = 0$ ne convient pas car alors $\psi=0$ dans ce cas la particule n'est pas dans la boîte.

$n < 0$ sont aussi négligées, car elles changent simplement le signe de $\sin(nx)$.

Pour trouver A en sais que la probabilité de trouver la particule quelque part est égale à 1. D'où la valeur de l'intégrale de $|\psi|^2$ sur l'axe x :

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = |A|^2 \int_0^L \sin^2 kx dx = |A|^2 \frac{L}{2}$$

Ou

$$|A| = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad \text{II.10}$$

On choisit donc $A = \sqrt{2/L}$ pour simplifier.

En remplaçant les résultats de l'équation 7 et 8 dans l'équation 3 on obtient la solution complète pour le problème d'une particule unidimensionnelle dans une boîte :

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad \text{II.11}$$

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad \text{II.12}$$

Ainsi

- selon le principe d'incertitude la variance de l'impulsion (quantité de mouvement) de la particule ne peut être nulle, la particule possède donc une certaine quantité d'énergie qui augmente quand que la longueur de la boîte, L ,
- il y a des régions dans la boîte pour lesquels ψ et ainsi que ψ^2 sont égales à 0, indiquant ainsi que pour ces niveaux d'énergie, des nœuds existent dans la boîte où la probabilité de trouver une particule est nulle.

II.4. La particule dans une boîte a 2 ou 3 dimensions

Pour le cas bidimensionnel, la particule est confinée dans une surface rectangulaire de longueur L_x dans la direction x et L_y dans la direction y . Le potentiel est encore nul dans la "boîte" et infinie sur les murs. Pour la zone intérieure de la boîte, où le potentiel est nul, l'expression bidimensionnelle s'écrit:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right) = E\psi \quad \text{II.13}$$

Ψ est une fonction de x et de y , d'où $\Psi = \Psi(x, y)$. Pour résoudre cette équation, on utilise une méthode de séparation des variables. D'abord, nous supposons que Ψ peut s'exprimer comme un produit de deux fonctions indépendantes, la première dépendant seulement de x et la seconde seulement de y , i.e.:

$$\psi(x, y) = X(x)Y(y) \quad \text{II.14}$$

En remplaçant l'équation 12 dans l'équation 11 et en évaluant les dérivées partielles :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(Y \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + X \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} \right) = EXY \quad \text{II.15}$$

ce qui lors de la division par XY et en posant $d^2X/dx^2 = X''$ et $d^2Y/dy^2 = Y''$ devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{X''}{X} + \frac{Y''}{Y} \right) = E \quad \text{II.16}$$

D'après l'équation (II.16) faire varier Y''/Y sans faire varier X''/X , change aussi E , or E est constant, donc Y''/Y doit aussi être une constante indépendante de Y . Le même raisonnement peut être utilisé pour montrer que X''/X est indépendant de x . Puisque X''/X et Y''/Y sont constants, on peut écrire :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{X''}{X} = E_x \quad \text{et} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{Y''}{Y} = E_y \quad \text{II.17}$$

où $E_x + E_y = E$. En utilisant la notation précédente pour X'' et Y'' on obtient:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = E_x X \quad \text{II.18}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} = E_y Y \quad \text{II.19}$$

Chacune de ces équations est de la même forme que l'équation de Schrödinger unidimensionnelle (équation (II.3)).

$$X_{n_x} = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin \left(\frac{n_x \pi x}{L_x} \right) \quad \text{II.20}$$

$$Y_{n_y} = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin \left(\frac{n_y \pi y}{L_y} \right) \quad \text{II.21}$$

Finalement, puisque $\psi=XY$ et $E = E_x + E_y$, on obtient les solutions :

$$\psi_{n_x, n_y} = \sqrt{\frac{4}{L_x L_y}} \sin \left(\frac{n_x \pi x}{L_x} \right) \sin \left(\frac{n_y \pi y}{L_y} \right) \quad \text{II.22}$$

$$E_{n_x, n_y} = \frac{\hbar^2}{8m} \left[\left(\frac{n_x}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y} \right)^2 \right] \quad \text{II.23}$$

Les solutions du cas tridimensionnel sont comme suite:

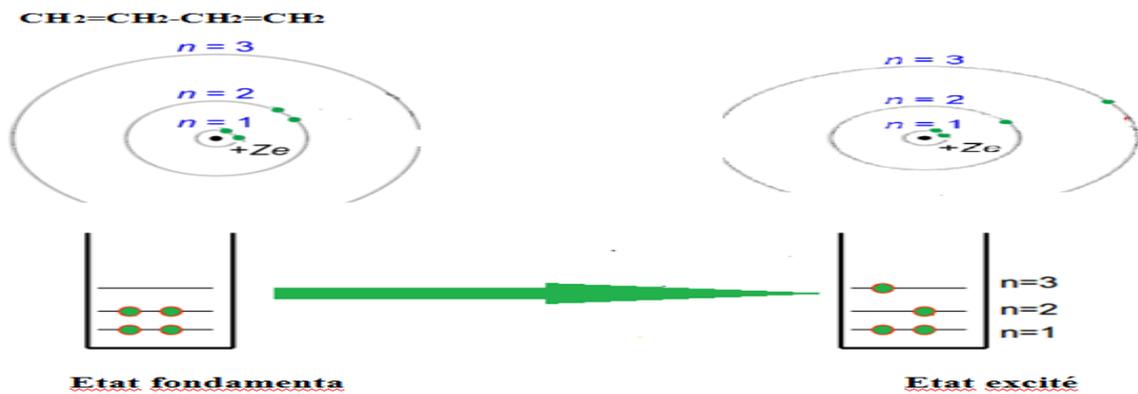
$$\psi_{n_x, n_y, n_z} = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right) \quad \text{II.24}$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left[\left(\frac{n_x}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z}\right)^2 \right] \quad \text{II.25}$$

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

Note: principe de Pauli (uniquement deux électrons sur chaque niveau énergétique).

Application : modélisation de la structure de des électrons π des polyènes (Butadiène)



Energie de la fonction d'onde associée à n

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

$L = 0.43 \text{ nm}$

$m_e = 9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$ masse de l'électron

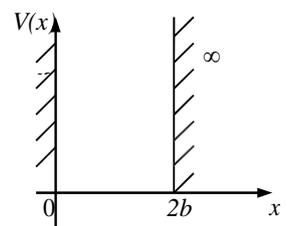
La différence d'énergie entre les deux états:

$$\Delta E = E_3 - E_2 = \frac{hc}{\lambda} \quad \lambda = h \frac{c}{E_3 - E_2}$$

On trouve: $\lambda = 121.93 \text{ nm}$

Exercice II.1

Une particule de masse m est confinée dans le puits infini décrit sur la figure ci-



contre.

1. Ecrire l'équation de Schrödinger dans les différentes régions de l'espace.
2. Déterminer les expressions de l'énergie et de la fonction d'onde correspondant à chaque état.

Solution

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0. \quad \psi_I(x) = \psi_{III}(x) = 0, \text{ la particule reste dans la boîte.}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2\psi_{II}(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi_{II}(x) = 0.$$

$$\text{On pose : } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \Rightarrow \frac{d^2\psi_{II}(x)}{dx^2} + k^2\psi_{II}(x) = 0.$$

Les solutions de cette équation différentielle sont de la forme :
 $\psi_{II}(x) = A\cos(kx) + B\sin(kx)$.

$$\text{Continuité de la fonction d'onde : } \begin{cases} \psi_I(0) = \psi_{II}(0) \\ \psi_{II}(2b) = \psi_{III}(2b) \end{cases}$$

Lorsque le potentiel subit une discontinuité infinie, il n'y a que la fonction d'onde qui doit être continue.

$$\text{Donc : } \psi_{II}(0) = A + 0 = 0 \Rightarrow A = 0 \Rightarrow \psi_{II}(x) = B\sin(kx).$$

$$\text{Et : } \psi_{II}(2b) = B\sin(2kb) = \psi_{III}(2b) = 0 \Rightarrow 2kb = 0, \pi, 2\pi, \dots = n\pi.$$

$$2kb \text{ est quantifié } \Rightarrow E \text{ est quantifiée : } E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{8mb^2}.$$

$$\psi_{II}(x) = B\sin\left(\frac{n\pi}{2b}x\right). \text{ On prend } n > 0 \text{ (} n=0 \Rightarrow \psi_{II}(x) = 0 \text{ à rejeter).}$$

III.1 Introduction

L'atome d'hydrogène constitue le système atomique le plus simple que l'on puisse imaginer. Il s'agit d'un système à deux corps, susceptible d'un traitement rigoureux, dont les résultats serviront de guides pour l'étude des systèmes plus complexes. Dans ce chapitre, le spin des particules sera ignoré. On considère un système composé d'un noyau de masse M et charge Ze et d'un électron de masse m . Comme l'interaction entre les deux particules ne dépend que de leurs coordonnées relatives, on peut découpler le mouvement du centre de masse et considérer un système de masse réduite $\mu = mM/(m+M)$ Exemple : He^+ ; Li^{++} ; Be^{+++} ...

III.2 Le comportement du système

Le comportement de ce système est décrit par une fonction d'onde Ψ qui satisfait l'équation de Schrödinger dépendante du temps.

Avec

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi \quad \text{III.1}$$

$$H = T + V \quad \text{III.2}$$

$$T = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \quad \text{III.3}$$

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad \text{III.4}$$

Le potentiel V étant indépendant du temps.

l'équation (III.1) admet des solutions de la forme

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi_E(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) \quad \text{III.5}$$

Où E ne dépend pas du temps et $\psi_E(\mathbf{r})$ satisfait l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$H\psi_E = E\psi_E. \quad \text{III.6}$$

On dit que ψ_E est une fonction propre de H , de valeur propre E . L'objectif de ce chapitre est de déterminer les valeurs propres (spectre d'énergie) et les fonctions d'onde des états liés des systèmes hydrogénoïdes.

Formule générale des hydrogénoïdes : ${}_Z X^{(Z-1)+}$. Par contre, contrairement à l'hydrogène, la charge de son noyau est $+Ze$ (où Z est le numéro atomique de l'élément chimique et e la charge élémentaire). L'énergie de l'électron d'un hydrogénoïde est donnée par l'expression :

$$E_n(\text{eV}) = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \quad \text{III.7}$$

Où n est le nombre quantique principal (entier positif non nul) qui désigne le numéro de la couche électronique dans laquelle se situe l'électron et $1\text{eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ figure

III.1.

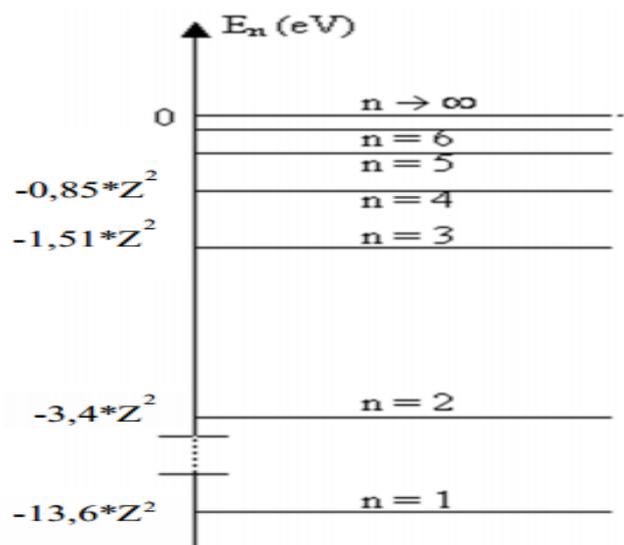


Figure III.1. Énergie d'ionisation des hydrogénoïdes

La réaction de première ionisation d'un hydrogénoïde s'écrit :



D'où : $E_{\text{ionisation}}({}_Z X^{(Z-1)+}) = \Delta E_{1 \rightarrow \infty} = |E_{\infty} - E_1| = |0 - E_1| = 13,6 Z^2 \text{ eV}$

III.2.1 Spectre des ions hydrogénéoïdes

Le calcul du rayon, de l'énergie et de la vitesse de l'électron d'un ion hydrogénéoïde sur une orbite n aboutit aux expressions suivantes:

$$r_n = \frac{h^2}{4k\pi^2 mze^2} \times n^2 = a_0 \frac{n^2}{Z} = 0,529 \times \frac{n^2}{Z} (\text{\AA})$$

$$v_n = \frac{2\pi kZe^2}{h} \times \frac{1}{n} = v_0 \frac{Z}{n} = 2,19 \cdot 10^6 \times \frac{Z}{n} (\text{m/s})$$

$$E_n = \frac{-2\pi^2 k^2 z^2 m e^4}{h^2} \times \frac{1}{n^2} = E_1 \times \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \times \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV})$$

Ces expressions peuvent être retrouvées en remplaçant, dans celles de l'atome d'hydrogène, la charge du noyau (+e) par (+Ze). Les nombres d'ondes des séries observées dans le spectre des ions hydrogénéoïdes sont données par :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{III.8}$$

Hamiltonien

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}_N^2}{2M} + \frac{\hat{p}_e^2}{2m_e} + V(\vec{r}_e - \vec{R}_N) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + V(\vec{r}_e - \vec{R}_N), \end{aligned} \quad \text{III.9}$$

\vec{r}_e et \vec{R}_N étant les vecteurs de position des deux particules e et N , respectivement.

Le potentiel $V(\vec{r}_e - \vec{R}_N)$ dépend des deux vecteurs \vec{r}_e et \vec{R}_N spécifiquement à travers la distance $|\vec{r}_e - \vec{R}_N|$. Un tel potentiel est Centro symétrique. Dans le cas de l'atome hydrogénéoïde, il est défini par

$$V(\vec{r}_e - \vec{R}_N) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0) |\vec{r}_e - \vec{R}_N|} \quad \text{III.10}$$

En unités S.I, ϵ_0 étant la permittivité du vide.

Dans le cas du rotateur rigide, le potentiel est

$$V(\vec{r}_e - \vec{R}_N) = \begin{cases} 0 & |\vec{r}_e - \vec{R}_N| = d \\ \infty & |\vec{r}_e - \vec{R}_N| \neq d \end{cases} \quad \text{III.11}$$

III.3 Référentiel du centre de masse

Les mouvements des deux particules sont corrélés car les deux corps interagissent à travers le potentiel $V(\vec{r}_e - \vec{R}_N)$. On ne peut donc pas effectuer une séparation de variables entre \vec{r}_e et \vec{R}_N . Par contre, une séparation de variables est possible entre la coordonnée du centre de masse.

$$\vec{R}_{CM} \equiv \frac{m_e \vec{r}_e + M \vec{R}_N}{m_e + M}, \quad \text{III.12}$$

et la coordonnée relative de l'électron par rapport au noyau est:

$$\vec{r}_{rel} \equiv \vec{r}_e - \vec{R}_N. \quad \text{III.13}$$

La disposition de ces nouveaux vecteurs de position, définis dans le système du centre de masse, par rapport aux anciens vecteurs de position, définis dans le système du laboratoire, est illustrée à la figure III-2.

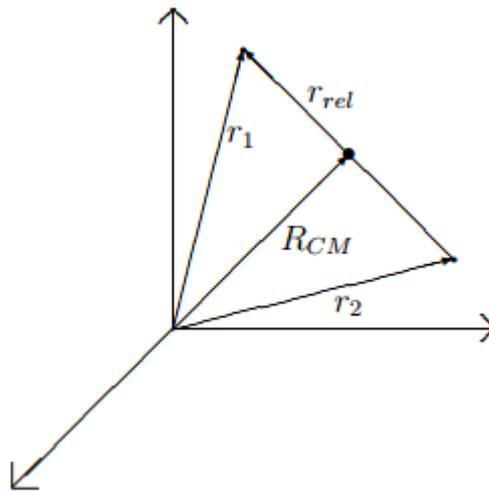


Figure III-2. Référentiel du centre de masse

En utilisant les relations (III.12) et (III.13), et les lois de transformations correspondantes des impulsions, qui sont données par (problème 1a)

– Impulsion du centre de masse

$$\vec{P}_{CM} \equiv \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{CM} = \frac{\hbar}{i} (\vec{\nabla}_e + \vec{\nabla}_N) = \vec{p}_e + \vec{p}_N, \quad \text{III.14}$$

– Impulsion relative

$$\vec{p}_{rel} \equiv \frac{M\vec{p}_e - m_e\vec{p}_N}{m_e + M}, \quad \text{III.15}$$

on obtient, a partir de (III.9), (problème 1b)

Ou'

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_{CM}^2}{2M_{tot}} + \frac{\hat{p}_{rel}^2}{2\mu} + V(\vec{r}_{rel}) \quad \text{III.16}$$

Et la masse totale du système est,

$$M_{tot} \equiv m_e + M \quad \text{III.17}$$

La masse réduite est.

$$\mu \equiv \frac{m_e M}{M_{tot}} \quad \text{III.18}$$

III.4 Équations de Schrödinger dépendante et indépendante du temps

Il y a deux types de l'équation de Schrödinger : l'équation de Schrödinger indépendante du temps (stationnaire) et l'équation de Schrödinger dépendante du temps (non stationnaire).

III.4. 1.Équation de Schrödinger dépendant du temps

C'est l'équation fondamentale, qui permet de déterminer les états quantiques possibles de la particule. Cette équation décrit comment la fonction d'onde se transforme au cours du temps.

La fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r})$ pour chaque valeur du temps t d'un système caractérisé par l'opérateur hamiltonien \hat{H} . On définit donc une fonction $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Attention, cette fonction n'est en aucun cas reliée à une densité de probabilité de mesure d'un temps ou quelque chose comme ça: $\int |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}$ (noter l'élément différentiel $d\mathbf{r}$) n'a aucune signification physique ! t est ici un paramètre et non un résultat de mesure. L'équation s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + E_p(\mathbf{r}) \Psi \quad \text{III.19}$$

où $\hbar = h/2\pi$, Δ est le laplacien et $E_p(\mathbf{r})$ est l'énergie potentielle de la particule (qui pourrait dépendre aussi du temps d'ailleurs).

Principe de superposition

On peut faire une constatation très importante en regardant l'équation de Schrödinger, c'est qu'elle est *linéaire*. Cette constatation anodine est à la base de méthodes puissantes de résolution de l'équation. D'abord qu'est-ce que ça veut dire linéaire ? Que si $\Psi_1(\mathbf{r}, t)$ et $\Psi_2(\mathbf{r}, t)$ sont deux solutions de l'équation (65), alors $\alpha_1 \Psi_1 + \alpha_2 \Psi_2$ est aussi solution de l'équation (α_1 et α_2 peuvent être deux constants complexes quelconques). C'est ce que l'on appelle le principe de superposition. Ceci permet d'essayer d'écrire la solution générale sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions ayant certaines propriétés qui simplifient l'équation. En particulier, on peut éliminer le temps de l'équation, et obtenir l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

III.4. 2. Équation de Schrödinger indépendante du temps

On suppose (comme c'est souvent le cas) que l'énergie potentielle est indépendante du temps.

On cherche les solutions sous la forme $\Psi(\mathbf{r}, t) = f(t) \psi(\mathbf{r})$. En injectant dans l'équation (III.19) et en divisant par Ψ on trouve:

$$i\hbar \frac{\dot{f}(t)}{f(t)} = \frac{1}{\psi} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + E_p(\mathbf{r}) \psi \right) . \quad \text{III.20}$$

Comme le membre de gauche ne dépend que du temps et que celui de droite ne dépend que de la position, ces deux membres sont nécessairement constants. On doit appliquer une condition qui vient de la physique. Nécessairement, tant que la particule existe, on doit pouvoir la trouver quelque part dans l'espace, ce qui fait que l'on a, quelque soit t :

$$\int d\mathbf{r} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |f(t)|^2 \int d\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2 = 1 \quad \text{III.21}$$

ce qui impose que $|f(t)| = \text{constante}$. On peut choisir cette constante égale à 1 (en la faisant rentrer dans Ψ , et donc $f(t) = \exp(i\phi(t))$). En reportant dans l'équation (66), on doit donc avoir $\dot{\phi} = \text{constante}$. On note cette constante $-\omega$, ce qui fait que la fonction $f(t) = \exp(-i\omega t)$,

et on trouve :

$$i\hbar\omega\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + E_p(\mathbf{r})\psi \right). \quad \text{III.22}$$

D'après la relation de Planck $E = h\nu$, où $\nu = \omega/2\pi$ est la fréquence, on voit que le membre de gauche de l'équation (III.22) fait intervenir l'énergie de la particule, et l'on obtient finalement l'équation de Schrödinger indépendante du temps (ou stationnaire) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + E_p(\mathbf{r})\psi = E\psi \quad \text{III.23}$$

Il se trouve que, dans beaucoup de cas, cette équation n'a de solution physiquement acceptable (c.-à-d. normalisable, que pour un ensemble discret de valeurs de E .

Toutes les valeurs de E ne sont pas nécessairement autorisées : c'est la quantification de l'énergie.

III.5. Résolution de l'équation de Schrödinger pour L'atome d'hydrogène :

L'équation de Schrödinger en système SI et cordones cartésiennes est :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(x, y, z) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z) \quad \text{III.24}$$

En unité atomique (u.a) : $-\frac{1}{2}\Delta\Psi(x, y, z) - \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$

Cette équation ne peut être résolue que par passage aux coordonnées sphériques, adaptées à la symétrie du système.

$$\begin{array}{ll}
 r \geq 0 & x = r \sin \theta \cos \phi \\
 0 \leq \theta \leq \pi & y = r \sin \theta \sin \phi \\
 0 \leq \phi < 2\pi & z = r \cos \theta
 \end{array}$$

Dans ce système, le laplacien s'écrit :

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

Et $L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$

Donc : $\Delta = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2} \right]$

La connaissance de l'opérateur associé à V nous permet d'écrire l'opérateur hamiltonien et l'équation de Schrodinger. En utilisant la forme du laplacien, et compte tenu des hypothèses faites, l'équation de Schrodinger s'écrit, pour une fonction d'onde Ψ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \Psi - \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \Psi = E \Psi \quad \text{III.25}$$

L'équation précédente peut s'écrire sous une forme plus condensée en utilisant l'opérateur L^2

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2} \right] \Psi - \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \Psi = E \Psi \quad \text{III.26}$$

Le problème mathématique revient à rechercher des fonctions $\Psi(r, \theta, \phi)$ physiquement acceptables, c'est-à-dire normables, et vérifiant cette équation.

Sous cette forme, on aperçoit une séparation de la variable r d'une part, des variables θ et ϕ d'autre part, qui n'interviennent que par l'intermédiaire de l'opérateur L^2 associé au carré de la norme du moment cinétique L . Ce dernier commute donc nécessairement avec l'opérateur hamiltonien et il en va de même pour l'opérateur L_z (

$$\hat{L}_z = -i \frac{\partial}{\partial \phi}$$

) qui ne contient pas la variable r et qui commute avec l'opérateur L^2 . On conclut de cette remarque que les fonctions propres de \hat{H} seront également fonctions propres de L^2 et de L_z . Ces dernières sont connues : ce sont les harmoniques sphériques $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ qui vérifient l'équation :

$$L^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) = \lambda \hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad \text{ou : } \lambda = l(l+1)$$

$$-i \frac{d\Phi(\phi)}{d\phi} = m\Phi(\phi)$$

On est donc amené à écrire les solutions de l'équation de Schrödinger (III.26) sous la forme :

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_n(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

$R_n(r)$: la partie radiale dépend de r

$Y_{l,m}(\theta, \phi)$: la partie angulaire dépend des angles (θ, ϕ)

Nous remplaçons $\Psi(r, \theta, \phi)$ par le produit $R_n(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi)$ dans l'équation (III.26) on aura donc :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2} \right] R_n(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi) - \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} R_n(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi) = E R_n(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

Divisons par le produit $R_n(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi)$, multiplions par $-\frac{2m_e r^2}{\hbar^2}$ et isolons la partie angulaire, on aura donc une équation différentielle avec des variables séparées sous la forme :

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left[\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} + E \right] r^2 = \frac{L^2 Y_{l,m}(\theta, \phi)}{\hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \phi)} = \lambda \quad \text{III.27}$$

Nous avons ajouté λ et $\lambda = l(l+1)$ car pour que deux fonctions de variables indépendantes (r d'une part et (θ, ϕ) d'autre part) soient égales, il faut et il suffit que chacune des fonctions soit égale à la même constante.

Donc la fonction $R_n(r)$ devant obéir à l'équation :

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left[\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} + E \right] r^2 = \lambda \quad \text{III.28}$$

Nous pouvons montrer que parmi toutes les fonctions $R_n(r)$ vérifiant cette équation, la nécessité d'obtenir des solutions normables, c'est-à-dire des fonctions $R_n(r)$ qui ne divergent ni à l'origine ni à l'infini, impose au paramètre E apparaissant dans l'équation (III.28) une condition qui s'écrit :

$$E_n = - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} \quad \text{III.29}$$

ou $Z=1$ pour l'atome d'Hydrogene et le nombre n est un entier que Ton appelle nombre quantique principal.

Pour une valeur de n donnee, il peut exister plusieurs solutions pour la fonction $R(r)$ selon la valeur du nombre l servant a definir les harmoniques spheriques, d'ou la notation $R_{nl}(r)$. Le nombre l soumis a la condition : $l \leq n-1$ est generalement appele nombre quantique azimutal.

Les fonctions relatives aux diverses valeurs de m permises par une valeur de l non nulle, ne se distinguent que par la partie angulaire de la fonction d'onde (harmonique spherique). Le nombre quantique m qui varie de $-l$ a $+l$ par valeurs entieres, porte ici le nom de nombre quantique magnetique. Les premieres fonctions $R_{nl}(r)$ sont donnees dans le tableau suivant Dans leur expression apparait une constante qui a la dimension d'une longueur :

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \quad \text{III.30}$$

Celle-ci se trouve etre le rayon de la premiere orbite obtenue dans le modele de Bohr ($a_0 = 5,29177 \cdot 10^{-11}$ m).

Afin d'obtenir des fonctions $\Psi(r, \theta, \varphi)$ normees, on prend la precaution de normer les fonctions spheriques $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ par rapport aux variables (θ et φ) et les fonctions radiales $R_{nl}(r)$ par rapport a la variable r Tableau III-1.

Tableau III-1. Fonctions radiales de l'atome hydrogénoïde, pour l'hydrogene $Z=1$

n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$R_{1,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2 e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	$R_{2,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
	1	$R_{2,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
3	0	$R_{3,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	1	$R_{3,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{6}} \frac{2Zr}{3a_0} \left(4 - \frac{2Zr}{3a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	2	$R_{3,2} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{30}} \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
4	0	$R_{4,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{96} \left(24 - \frac{18Zr}{a_0} + \frac{3Z^2r^2}{a_0^2} - \frac{Z^3r^3}{8a_0^3}\right) e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$
	1	$R_{4,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{32\sqrt{15}} \frac{Zr}{2a_0} \left(20 - \frac{5Zr}{a_0} + \frac{Z^2r^2}{4a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$
	2	$R_{4,2} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{96\sqrt{5}} \frac{Z^2r^2}{4a_0^2} \left(6 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$
	3	$R_{4,3} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{96\sqrt{35}} \frac{Z^3r^3}{8a_0^3} e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$

Concernant la partie angulaire $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ obeir a l'équation :

$$\frac{\mathbf{L}^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi)}{\hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi)} = \lambda \tag{III.31}$$

La resolution de cette equation est connus ce la forme :

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Phi_m(\varphi) \cdot \Theta(\theta)$$

ou $\Phi_m(\varphi)$ sont les fonctions propres de L_z donc :

$$Y(\theta, \phi) = \Phi_m(\phi) \Theta(\theta) = \Theta(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

Après les calculs on trouve les solutions de l'équation de shrodinger :

A l'état fondamental, $n = 1$, donc $l = 0$ et $m = 0$. Il n'existe qu'une seule fonction correspondant à cette énergie E_1 .

$R_{1,0}$	Θ	Φ
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-\frac{r}{a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	1

Fonction 1s

Cette fonction est appelée 1s, 1 correspondant à la valeur de n .

Pour $n=2$

Il lui sont associées deux valeurs de l , $l = 0$ et $l = 1$

Pour $l = 0, m = 0$; c'est la fonction 2s

$R_{2,0}$	$\Theta_{1,0}$	Φ_0
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	1

Fonction 2s

Pour $l = 1$, il y a trois valeurs possible de m : -1, 0 et +1, d'où trois fonctions 2p.

$R_{1,1}$	$\Theta_{1, (-1,0,1)}$	$\Phi_{(-1,0,1)}$
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta$	$e^{-i\phi}$
	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$	1
	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta$	$e^{i\phi}$

Fonctions 2p

Pour $n=3$

- avec $l = 0$ et $m = 0$, on trouve une fonction 3s

$R_{3,0}$	$\Theta_{3,0}$	Φ_0
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(6 - \frac{4r}{a_0} + \frac{4r^2}{9a_0^2}\right) e^{-\frac{r}{3a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	1

Fonction 3s

Avec $l=1$ et $m=-1, 0, 1$ on trouve les fonctions $3p$

$R_{1,1}$	$\Theta_{3,(-1,0,1)}$	$\Phi_{(-1,0,1)}$
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{6}} \frac{2}{3} \frac{r}{a_0} \left(4 - \frac{2r}{3a_0}\right) e^{-\frac{r}{3a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta$	$e^{-i\varphi}$
	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$	1
	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta$	$e^{i\varphi}$

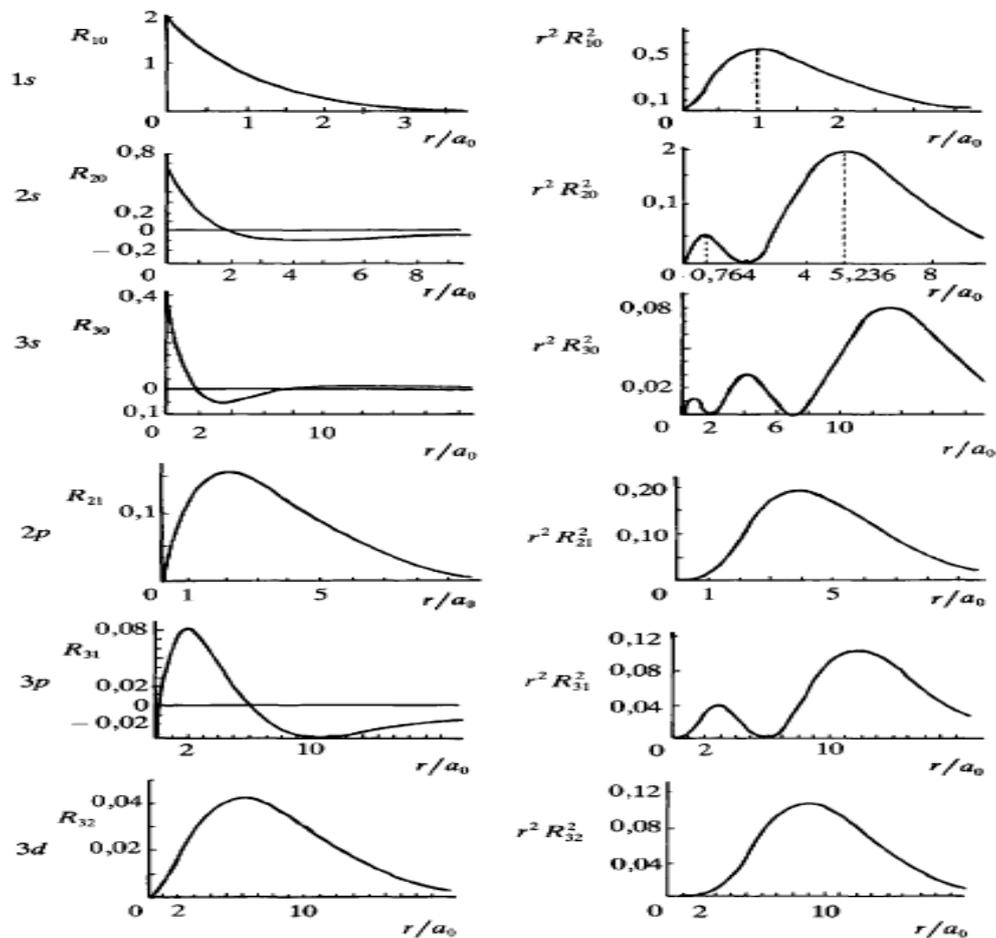
Fonctions $3p$

Pour $l=2$ et $m=-2, -1, 0, 1, 2$ on trouve 5 fonctions $3d$

$R_{3,2}$	$\Theta_{2,(0,\pm 1\pm 2)}$	$\Phi_{(0,\pm 1\pm 2)}$
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{30}} \frac{4r^2}{9a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2 \theta$	$e^{-2i\varphi}$
	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cos \theta$	$e^{-i\varphi}$
	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	1
	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cos \theta$	$e^{i\varphi}$
	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2 \theta$	$e^{2i\varphi}$

Fonctions $3d$

III.5.1. Etude et représentation graphique de la partie radiale :

Figure III-3. représentation graphique des fonctions $R_{n,l}(r)$ et $R_{n,l}^2(r)$

Le rôle de la distance r au noyau est exprimé par la partie radiale $R_{nl}(r)$ de la fonction d'onde. Mais la densité de probabilité de présence de l'électron est donnée par $|\varphi|^2$, c'est-à-dire qu'elle varie comme $R_{nl}^2(r)$. On peut aussi rechercher la probabilité de présence de l'électron entre la sphère de rayon r et celle de rayon $r + dr$, ce qui revient à intégrer $|\varphi|^2 d\tau$ par rapport à θ et χ . Les harmoniques sphériques étant normées, on voit que, compte tenu de l'expression de l'élément de volume, le résultat de l'intégration est $R_{nl}^2(r) r^2 dr$ et la densité de probabilité est $r^2 R_{nl}^2(r)$.

Ces différentes fonctions sont représentées sur la figure 2.1 dans le cas de l'hydrogène. On remarque que les états s et eux seuls conduisent à une densité de probabilité non nulle au niveau du noyau. Ce résultat surprenant est inconciliable avec l'ancien modèle planétaire de Bohr.

On constate également que la probabilité de trouver un électron entre les sphères de rayon r et $r + dr$, tend toujours vers zéro lorsque $r \rightarrow 0$ car le volume dans lequel se calcule cette probabilité est infiniment petit.

Enfin, on s'aperçoit que les fonctions R_{nl} peuvent s'annuler pour certaines valeurs de r , ce qui conduit à l'existence de plusieurs maximums de $r^2 R_{nl}^2$. Ces zones de probabilité maximale, dont le nombre dépend non seulement de n mais aussi de l , fournit un certain support intuitif à la notion classique de couche électronique.

III.5.2. Représentation des orbitales s, p et f Figure III-4

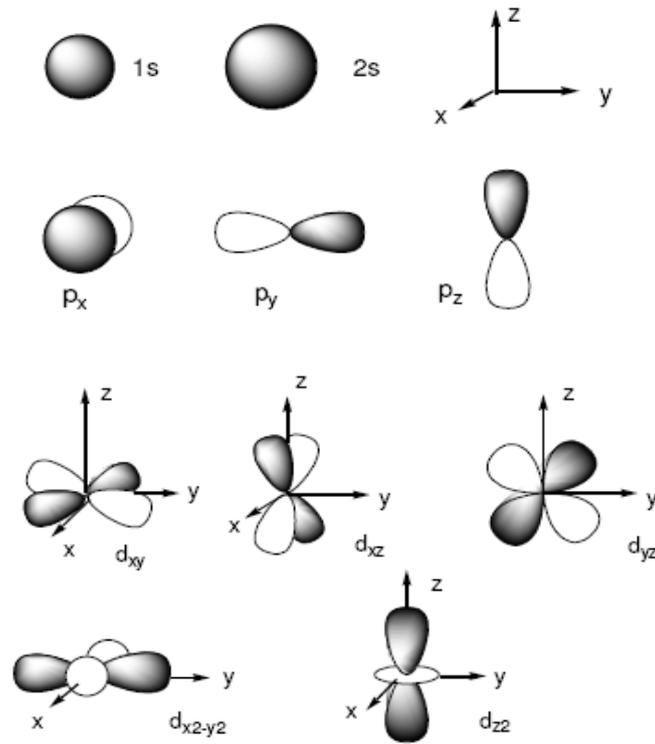
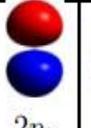
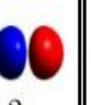
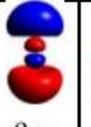
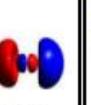
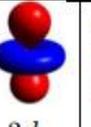
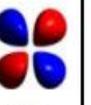
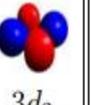
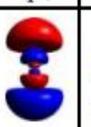
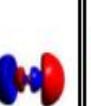
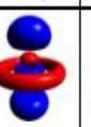
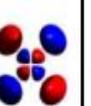
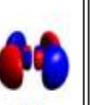
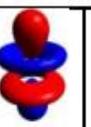
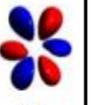
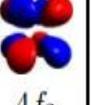
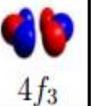


Figure III-4. Représentations graphiques des fonctions s, p et d

Tableau III-2. Représentation de certaines orbitales atomiques de 1s à 4f de l'atome d'hydrogène

	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$			$l = 3$				
$n = 1$	 1s									
$n = 2$	 2s	 2p ₀	 2p ₁							
$n = 3$	 3s	 3p ₀	 3p ₁	 3d ₀	 3d ₁	 3d ₂				
$n = 4$	 4s	 4p ₀	 4p ₁	 4d ₀	 4d ₁	 4d ₂	 4f ₀	 4f ₁	 4f ₂	 4f ₃

III.5.3. Notion d'orbitale

En toute rigueur, on appelle *orbitale*, abrégé de *fonction orbitale*, une *fonction d'onde monoélectronique* (exacte ou approchée), c'est-à-dire une fonction des coordonnées de position d'un seul électron. Une orbitale décrit donc les propriétés d'un électron dans un environnement donné. On parlera ainsi d'*orbitale atomique* ou d'*orbitale moléculaire* selon que l'électron se trouve dans un atome ou une molécule. En pratique, l'orbitale désigne souvent la représentation graphique de cette fonction telle qu'elle est donnée dans

III.5.4 le moment cinétique :

le moment cinétique étant une quantité vectorielle ($\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$) joue un grand rôle dans l'étude des systèmes animés d'un mouvement de rotation puisqu'elle est conservative (gyroscope). si l'on remarque que le vecteur impulsion

$$\vec{p} = \mu \vec{v} \text{ est ici orthogonal au rayon vecteur } r \text{ d'où } L = \mu v r$$

le moment cinétique étant une quantité vectorielle, il n'est bien défini que lorsque l'on connaît ses composantes dans un trièdre de référence. Dans un référentiel cartésien, celles-ci sont définies, en mécanique classique par :

$$L_x = y p_z - z p_y$$

$$L_y = z p_x - x p_z$$

$$L_z = x p_y - y p_x$$

Les opérateurs correspondants sont :

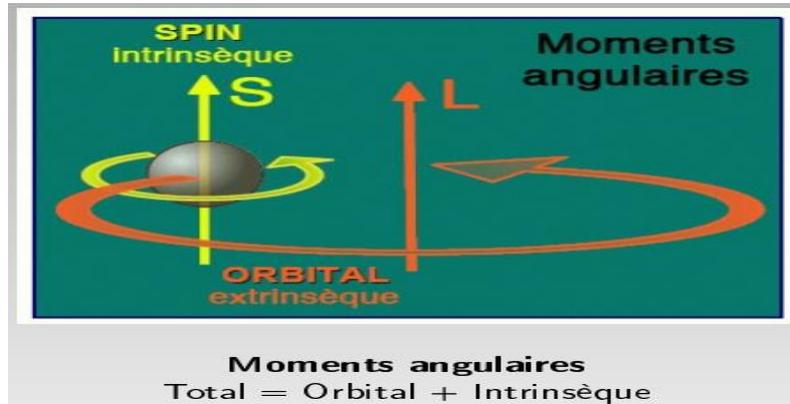
$$L_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$L_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

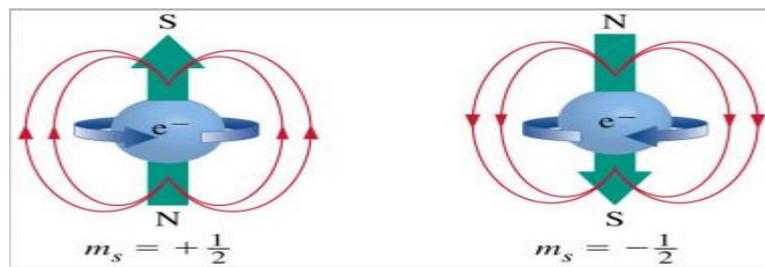
$$L_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

III.6. Introduction du spin

Le spin est le moment angulaire intrinsèque des particules quantiques : il définit l'orientation des particules dans un champ magnétique.

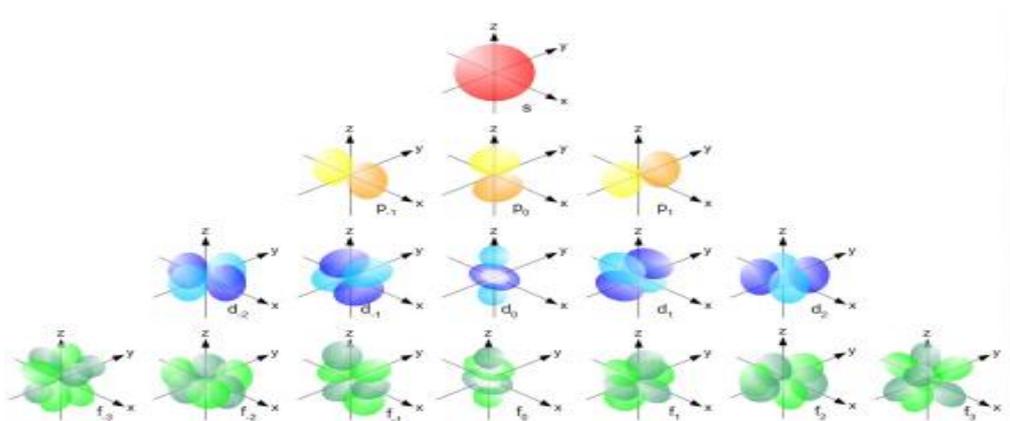


Le spin est une propriété quantique intrinsèque associée à chaque particule, qui est caractéristique de la nature de la particule, au même titre que sa masse et sa charge électrique. Comme la majorité des observables quantiques, sa mesure donne des valeurs discrètes et est soumise au principe d'incertitude.

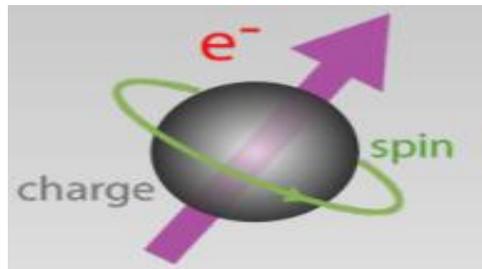


III.7. Atomes quantiques et moment angulaire orbital

Chaque orbitale atomique est définie par un triplet (n, ℓ, m_ℓ) unique de nombres quantiques qui représentent respectivement l'énergie de l'électron, son moment angulaire et la projection de ce moment angulaire sur un axe.



Toupies quantiques et moment angulaire intrinsèque



III.8. SPIN-ORBITE

La découverte centrale illustre une nouvelle méthode de contrôle des interactions magnétiques dans les matériaux en couches en utilisant une interaction spéciale connue sous le nom de couplage *spin-orbite* du ligand. Le couplage *spin-orbite* est une propriété d'un atome pour réorienter la direction des spins – les minuscules aimants sur les électrons – avec le mouvement orbital des électrons autour des atomes.

III.8.1 INTERACTION (COUPLAGE) SPIN-ORBITE: MELANGE DE L ET S

Le mouvement orbital de l'électron donne naissance à un champ magnétique interne proportionnel à \vec{L} , champ qui peut interagir avec l'aimantation (moment magnétique) intrinsèque associée au spin du même électron. On appelle cette interaction (faible), couplage spin-orbite. Elle est décrite par un potentiel d'interaction du type

$$\hat{V}_{so} \propto \vec{L} \cdot \vec{S} = \hat{L}_x \hat{S}_x + \hat{L}_y \hat{S}_y + \hat{L}_z \hat{S}_z \tag{III.32}$$

Quand l'on tient compte de cette très faible interaction, on doit classer les

$$\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$$

états atomiques en termes de valeurs propres de

$$\text{où } \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{III.33}$$

- et non en terme de $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z$ car ces deux derniers opérateurs (composantes 'z' de \vec{L} et \vec{S}) ne commutent pas avec \hat{V}_{so} . Si on dénote par \mathbf{J} et M_J , les nombres quantiques associés aux valeurs propres des

opérateurs \hat{J}^2, \hat{J}_z du moment angulaire total \vec{J} ,
 alors $J = L + S, \dots, |L - S|, \quad M_J = M + M_S$

les états électroniques sont maintenant identifiés par les quatre
 nombres (L, S, J, M_J) ,

un terme est un groupe de $(2J + 1)$ états et est identifié par (L, S, J) . Il est noté
 $(2S+1)(Lettre)_J$

Exemple1,

le terme 1D dérivant de la configuration np^2 correspond à $S=0, L=2$. Il donne donc
 lieu à une valeur de J unique, $J=2$. On écrira ainsi 1D_2 pour ce terme. Le terme 3P , lui,
 correspond à $S=1, L=1$; dans ce cas, J peut prendre trois valeurs: $J=0,1,2$, et on aurait
 donc trois termes différents 3P_0 (1 état), 3P_1 (3 états) et 3P_2 (5 états).

III.9 Règles de Hund

Quand l'on tient compte de δV (c.à d. de la vraie interaction coulombienne entre les
 électrons), les différents termes émanant d'une même configuration n'ont plus la
 même énergie. Les règles de Hund établissent que:

1. Le terme de plus basse énergie pour une configuration donnée est le terme de
 plus grande multiplicité de spin (caractérisé par la plus grande valeur de S).
2. Parmi les termes de même multiplicité de spin (de même S), le terme
 caractérisé par la plus grande valeur de L est de plus basse énergie.
3. Si l'on tient compte du couplage spin-orbite, alors, parmi les termes de
 même L et S , celui de plus basse énergie est
 - celui caractérisé par la plus petite valeur de J si la configuration
 contient une sous couche moins qu'à demi remplie.
 - celui caractérisé par le plus grand J dans le cas contraire.

Exemple2: Pour, np^2

Ordre des niveaux avant levée de dégénérescence due à V_{SO} :

$$E(^3P) < E(^1D) < E(^1S)$$

En tenant compte du couplage spin-orbite, on aura:

$$E(^3P_0) < E(^3P_1) < E(^3P_2) < E(^1D_2) < E(^1S_0)$$

Exercice III.1

L'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène a pour expression :

$$\psi_{1s} = N_{1s} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

r est la distance de l'électron au noyau et a_0 le rayon de l'orbite de Bohr : $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$.

1. En quel point la densité de présence de l'électron 1s est-elle maximum ?
2. Quel est le rayon R de la sphère sur laquelle la densité de présence électronique est maximum ?
3. quel est le rayon moyen de l'orbitale 1s ? Comparer ce résultat aux deux résultats précédents.

Solution

1. L'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène est $\psi_{1s} = N_{1s} e^{-\frac{r}{a_0}}$

La constante N_{1s} est obtenue par normalisation :

$$\int \psi_{1s}^* \psi_{1s} dv = 1 = \langle \psi_{1s} | \psi_{1s} \rangle = 1 \quad \text{selon Dirac.} \quad 1s \text{ est une sphère } V = \frac{4}{3} \pi r^3 \Rightarrow dV = 4\pi r^2 dr$$

On tient compte l'intégrale $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} (a > 0)$.

$$\int \psi_{1s}^* \psi_{1s} dv = 1$$

$$1 = 4\pi N_{1s}^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2\frac{r}{a_0}} dr$$

$$1 = 4\pi N_{1s}^2 a_0^3 \Rightarrow N_{1s} = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}$$

$$\text{Donc } \psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

2^{ème} méthode : On peut utiliser aussi $d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$

$$\langle \psi_{1s} | \psi_{1s} \rangle = 1 = N_{1s}^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2\frac{r}{a_0}} dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$1 = N_{1s}^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2\frac{r}{a_0}} [\cos\theta]_0^\pi [\varphi]_0^{2\pi} = 4\pi N_{1s}^2 \frac{2!}{(2Z)^3} = \frac{\pi N_{1s}^2}{Z^3}$$

$$\Rightarrow N_{1s} = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

1. La densité de présence (ou probabilité de présence) est donnée par :

$$p_{1s}(r) = \psi_{1s}^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2\frac{r}{a_0}}$$

$p_{1s}(r)$ est maximum pour $r = 0$, sur le noyau de l'atome

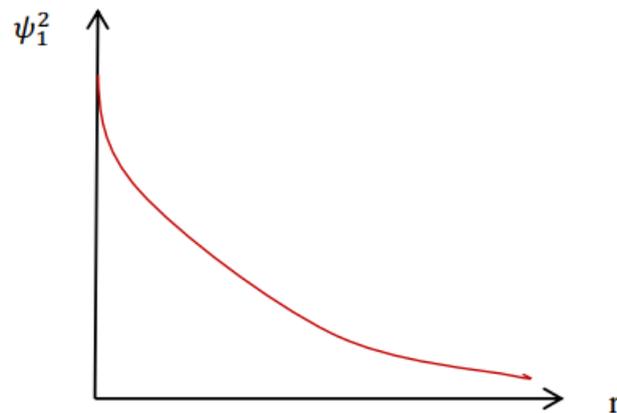


Fig 1. Variation de la densité de présence de l'électron 1s en fonction de r

2. le rayon R de la sphère sur laquelle la densité de présence électronique est maximum

La densité radiale de présence électronique $D_{1s}(r)$ sur une sphère de rayon r est donnée par :

$$D_{1s}(r) = 4\pi r^2 \psi_{1s}^2$$

$$= \frac{4r^2}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

La variation de $D_{1s}(r)$ en fonction de r est tracée sur la **fig. 2**

Le maximum de $D_{1s}(r)$ est obtenu pour :

$$\frac{dD_{1s}(r)}{dr} = 0$$

$$= \frac{4}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} \left(2r - \frac{2r^2}{a_0} \right)$$

Cette expression s'annule pour $r = 0$, ce qui correspond au minimum $D_{1s}(r) = 0$

et pour $r = a_0$, correspondant au maximum de $D_{1s}(r)$.

Le rayon R de la sphère sur laquelle la densité de présence électronique est maximum est

$$R = a_0$$

Cette sphère est l'orbite de Bohr.

3. le rayon moyen de l'orbitale 1s est donné par

$$\langle r_{1s} \rangle = \langle \psi_{1s} | r | \psi_{1s} \rangle$$

$$\langle r_{1s} \rangle = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr$$

$$\langle r_{1s} \rangle = \frac{4}{a_0^3} \cdot \frac{3a_0^4}{8} \Rightarrow \langle r_{1s} \rangle = \frac{3}{2} a_0$$

La comparaison :

Les résultats des trois questions ne sont pas contradictoires ; ils signifient que le noyau est le point de plus forte densité de présence électronique ; la sphère de plus forte densité de présence est l'orbite de Bohr de rayon a_0 . La probabilité de présence est plus forte à l'extérieur qu'à l'intérieur de cette sphère de sorte que le rayon moyen de l'orbitale est supérieur à celui de l'orbite de Bohr. En remarquera enfin que l'observable, c'est-à-dire la grandeur éventuellement accessible à l'expérience, est le rayon moyen de l'orbitale, soit $\frac{3}{2} a_0$.

IV.1 Approximation de Born-oppenheimer:

Born et Oppenheimer ont proposé une hypothèse simplificatrice qui consiste à considérer que les noyaux, beaucoup plus lourds que les électrons, peuvent être supposés immobiles pendant que les électrons se déplacent autour d'eux. Donc l'énergie cinétique des noyaux est nul.

$$\frac{\hbar^2}{2M_K} \Delta_K = 0$$

IV.2 Approximation orbitalaire :

De même qu'il n'était pas possible de résoudre exactement l'équation de Schrödinger pour un atome polyélectronique, il est impossible de trouver une expression analytique de la fonction d'onde électronique $\Psi(\mathbf{r})$ dès que la molécule étudiée a plus d'un électron. Comme dans le cas de l'atome polyélectronique, les répulsions interélectroniques seront modélisées par un champ moyen. Chaque électron voit alors un potentiel qui ne dépend que de sa position. L'hamiltonien électronique du système peut alors s'écrire sous la forme d'une somme d'hamiltoniens monoélectroniques. Les variables électroniques ainsi séparées permettent d'écrire $\Psi(\mathbf{r})$, fonction des coordonnées des n électrons (e_1, \dots, e_n), sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques $\Psi_i(e_i)$, chacune fonction des coordonnées du seul électron i :

$$\Psi(e_1, e_2, e_3, \dots, e_n) = \Psi(1) \cdot \Psi(2) \cdot \Psi(3) \cdot \dots \cdot \Psi(n).$$

IV.3 Methodes CLOA:

les orbitales atomiques forment une base de l'espace des fonctions d'onde. Dans le cas des molécules, l'ensemble des orbitales atomiques de chaque atome de la molécule forme par conséquent une base de l'espace des orbitales moléculaires. Toute orbitale moléculaire peut ainsi s'écrire sous la forme d'une Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (C.L.O.A.)

$$\psi_i = \sum_j c_j^A \phi_j^A + \sum_k c_k^B \phi_k^B \quad \text{IV.1}$$

Cette base est infinie, et ainsi difficilement utilisable. C'est pourquoi, nous ne retiendrons que les orbitales atomiques qui sont, dans les atomes isolés situés à l'infini, peuplées par des électrons, et celles qui leur sont proches en énergie.

Une justification simple de cette théorie est qu'à l'intérieur d'une molécule, un atome ne perd pas totalement son identité et conserve certaines caractéristiques de l'état

isolé. Dire qu'une OM est combinaison linéaire des OA des atomes constitutifs de la molécule, c'est dire qu'au voisinage de l'atome A, l'OM se confond pratiquement avec l'OA de A. C'est aussi dire que lors de l'approche de deuxièmes atomes, la formation d'une liaison n'est qu'une perturbation des orbitales atomiques de ces atomes.

IV.4 La notion d'écrantage

les électrons situés au sein d'une orbitale **ns** sont toujours plus confinés autour du noyau que ceux situés au sein d'une orbitale **np**. Ainsi, les électrons de l'orbitale **np** « voient » moins le 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^* , tenant compte de cette écrantage. On écrira alors : $Z^* = Z - \sigma$

où σ 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 Tableau IV-1.

L'équation de Schrödinger ne peut pas être résolue analytiquement en raison de l'interaction électron/électron V_{ee} . donc On néglige cette interaction V_{ee} pour résoudre cette équation.

Tableau IV-1. Règle de Slater (valeurs d'effet d'écran)

électron j/électron i	1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p	4d
1s	0,30					
2s 2p	0,85	0,35				
3s 3p	1	0,85	0,35			
3d	1	1	1	0,35		
4s 4p	1	1	0,85	0,85	0,35	
4d	1	1	1	1	1	0,35

Exemple :

Le chlore (Cl) dispose de $Z=17$ protons et donc 17 électrons, et possède la configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. On étudie un électron de valence (c'est-à-dire appartenant à la dernière couche électronique, ici $3s^2 3p^5$) : la charge effective pour chaque électron de la sous-couche $3s$ ou $3p$ sera : $Z^* = Z - \sigma$ avec une constante d'écran σ due à tous les autres électrons de la couche $3s/p$ et des couches inférieures. Sur la couche $3s/p$ il y a 7 électrons, un électron de la couche $3s$ ou $3p$ subira donc l'effet d'écran des 6 autres électrons de cette même couche, ainsi que celui des 8 électrons sur la couche $2s/2p$ et des 2 électrons de la couche $1s$. La constante d'écran σ est donc de :

$$\sigma = 6 \cdot \sigma_{3s,3p} + 8 \cdot \sigma_{2s,2p} + 2 \cdot \sigma_{1s} = 6 \cdot 0,35 + 8 \cdot 0,85 + 2 \cdot 1 = 10,9$$

ce qui donne une charge effective de : $Z^* = 17 - 10,9 = 6,1$

Exercice IV.1

1. Expliquer brièvement la démarche de la méthode des variations.
2. Donnez la définition: a) d'une orbitale atomique. b) d'une orbitale moléculaire
3. Donnez la définition de : c) fermion. d) boson.
4. pourquoi des bosons possèdent un spin entier tandis que des fermions possèdent des spin entiers?
5. Quelles sont les différentes méthodes de la chimie quantique.
6. Ecrire l'hamiltonien de l'atome d'hélium pour la méthode de perturbations dans le cadre d'approximation orbitélaire.

Solution

La méthode de variation consiste à déduire l'énergie minimale.

OA : indique la probabilité de présence d'un électron autour d'un noyau d'un atome isolé.

OM: la combinaison linéaire des orbitales atomiques.

Fermions: sont les particules dont la fonction d'onde antisymétrique de spin demi-entier.

Posons : sont les particules dont la fonction d'onde antisymétrique de spin entier.

Fermion : elle obéit à la statistique de fermi- Dirac.

Boson : elle obéit à la statistique de Bose – Einstein.

Les méthodes de la chimie quantique

1.Hartree Fock

2. DFT (la théorie fonctionnelle de la densité)

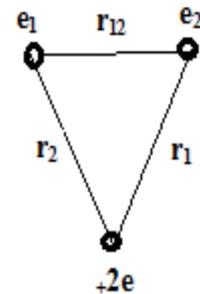
3. TDDFT (la théorie fonctionnelle de la densité de pendent du temps)

4. ab intis

$Z= 2e$

$$H= 1/2(D_1+D_2)-2/r_1-2/r_2+1/r_{12}$$

$$= \underbrace{(-1/2D_1-2/r_1)}_{H_1} + \underbrace{(-1/2 D_2-2/r_2)}_{H_2} + \underbrace{1/r_{12}}_V = H_1 + H_2 + V$$



Hamiltonien électromagnétique

Exercice IV.2

Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaire de CH_4 ; C_2H_4 et C_2H_2 .

Solution

Dans la molécule ; CH_4 ;, le carbone est hybridé sp^3 .

Dans la molécule C_2H_4 ;, le carbone est hybridé sp^2 .

Dans la molécule C_2H_2 ;, le carbone est hybridé sp .

Diagrammes énergétiques des orbitales moléculaires de CH_4 ; C_2H_4 et C_2H_2

C ($Z = 6$) : $1s^2 2s^2 2p^2$

H ($Z = 1$) : $1s^1$

Diagramme énergétique des orbitales moléculaire de CH_4

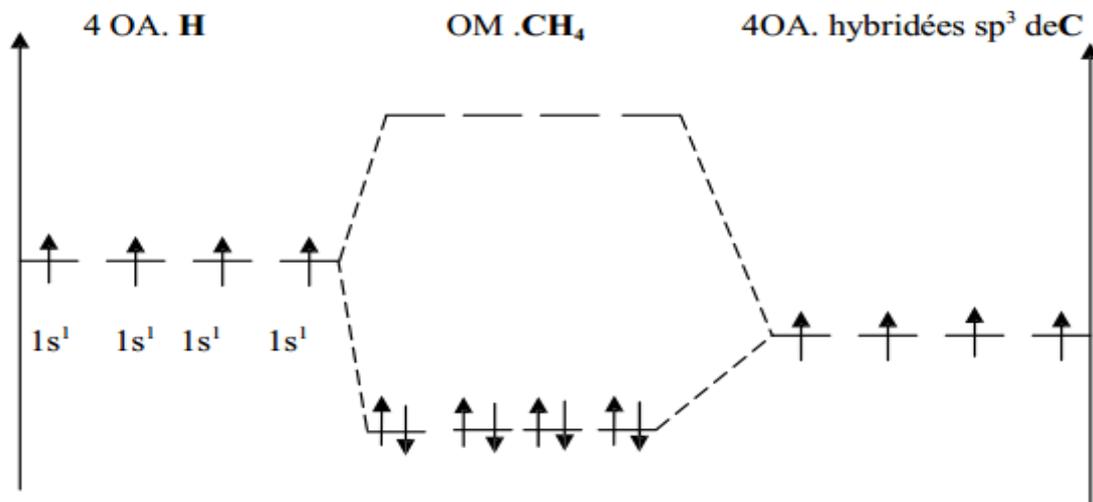


Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de C_2H_4

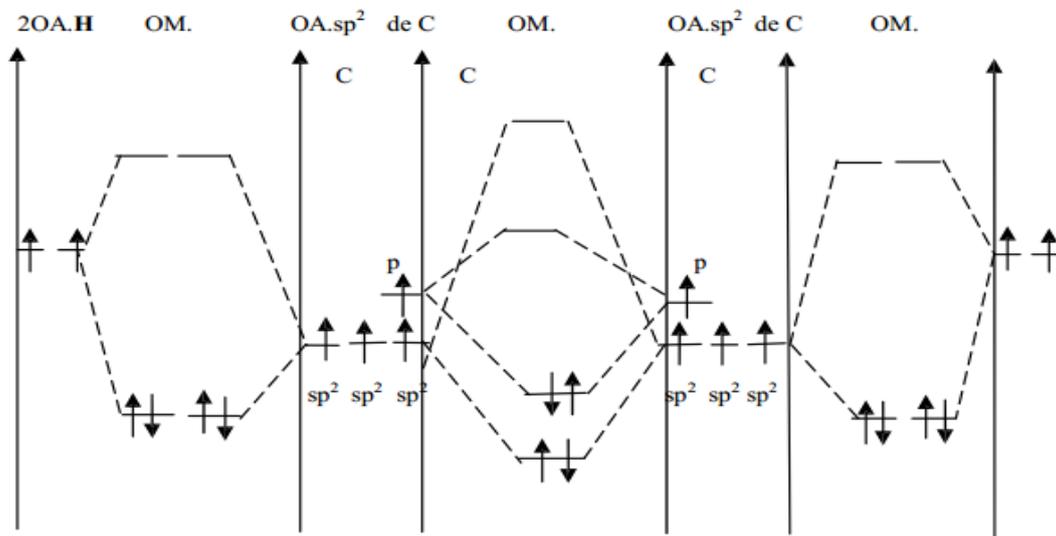
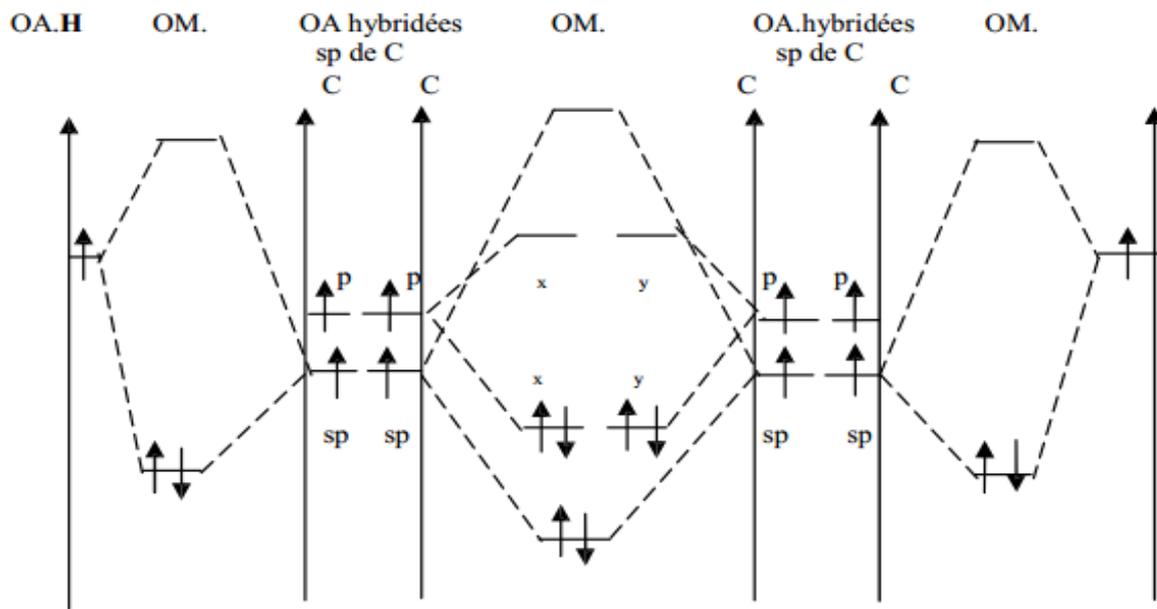


Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de C_2H_2



V.1 Introduction

Dans ce chapitre, on considérera un système générique à plusieurs électrons. Ce système peut être un atome ou une molécule où les mouvements nucléaires sont ignorés, c'est-à-dire que les noyaux sont figés. Certaines propriétés générales caractérisent ce genre de systèmes et ne dépendent que de leur caractère multi-électronique. Que l'on parle d'un atome ou d'une molécule à plusieurs électrons, on fait face en effet aux mêmes problèmes: l'inséparabilité intrinsèque des électrons qui interagissent à travers des forces de répulsion coulombienne, et la symétrie permutationnelle qui découle de l'indiscernabilité des électrons.

V.2 Atome d'hélium :

Considérons un atome d'hélium : il est formé d'un noyau de charge $+2e$ et de deux électrons notés (1) et (2). Chaque électron est repéré par les variables \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 voir figure V-1.

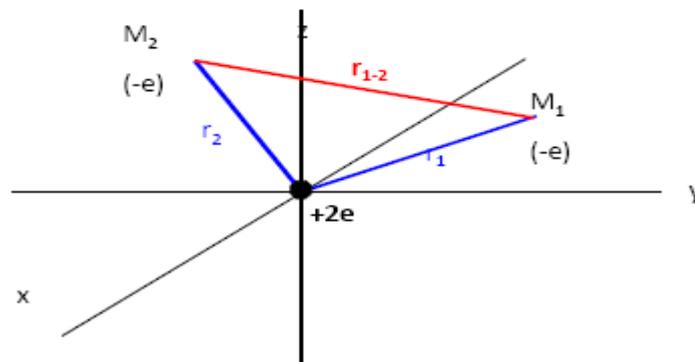


Figure V-1. Variables décrivant l'atome d'hélium

L'hamiltonien H s'écrit comme la somme des énergies cinétiques des deux électrons dans les coordonnées sont symbolisé M_1 et M_2 par \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 respectivement et des trois particules énergie potentielle comporte :

- L'attraction (électron - noyau) $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$ ou r_i la distance entre le noyau et l'électron
- termes d'interaction mutuelle des électrons (répulsion) $+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$ désignant distance inter électronique entre les électrons

L'opérateur hamiltonien s'écrit donc, dans l'hypothèse où la masse du noyau est supposée infiniment grande devant celle de l'électron, et en négligeant les effets liés au spin :

$$H = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \tag{V.1}$$

Ou encore, en utilisant les unités atomiques :

$$H = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \tag{V.2}$$

La condition $i < j$ dans le dernier terme est nécessaire pour ne pas compter l'interaction électronique deux fois.

Donc l'équation de Schrödinger peut être explicitée dans le cas de l'hélium ($Z = 2$). En négligeant le spin électronique, la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ est une fonction des variables d'espace définissant la position de deux points représentant les électrons 1 et 2. On peut donc écrire, en utilisant les unités atomiques :

$$-\frac{1}{2} \Delta \Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \frac{2}{r_1} \Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \frac{1}{2} \Delta_2 \Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \frac{2}{r_2} \Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \frac{1}{r_{12}} \Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = E \Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \tag{V.3}$$

Si nous faisons l'hypothèse (pas du tout justifiée a priori) que nous pouvons négliger le dernier terme du membre de gauche de l'équation précédente, celle-ci s'écrit :

$$-\frac{1}{2} \Delta \Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \frac{2}{r_1} \Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \frac{1}{2} \Delta_2 \Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \frac{2}{r_2} \Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = E \Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \tag{V.4}$$

Il apparaît une séparation des variables 1 et 2 et nous constatons que les solutions de l'équation (84) peuvent se mettre sous la forme :

Donc :

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \Psi(\mathbf{1}) \cdot \Psi(\mathbf{2}) \dots \dots \dots \tag{V.5}$$

$$-\frac{1}{2} \Delta \Psi(\mathbf{1}) - \frac{2}{r_1} \Psi(\mathbf{1}) = E_1 \Psi(\mathbf{1}) \dots \dots \dots (1)$$

$$-\frac{1}{2} \Delta \Psi(\mathbf{2}) - \frac{2}{r_2} \Psi(\mathbf{2}) = E_2 \Psi(\mathbf{2}) \dots \dots \dots (2)$$

Les deux équations 1 et 2 sont l'équation de Schrödinger de He^+ , l'énergie E valant alors : $E = E_1 + E_2$.

Physiquement, l'hypothèse faite revient à supposer les électrons sans interaction entre eux. Le caractère inacceptable de cette hypothèse est facile à vérifier en comparant les résultats obtenus avec ceux de l'expérience. L'état de plus basse énergie

correspondrait au cas où $\Psi(1)$ et $\Psi(2)$ sont deux fonctions de type 1s. Dans ce cas, $E_1=E_2=4.(-13,6) \text{ eV} = -2 \text{ u.a.}$

L'énergie électronique totale de l'atome d'hélium serait donc - 4 u.a soit :

(- 108,8 eV) au lieu de - 2,905 u.a (- 78,98 eV).

Il est cependant possible de considérer la fonction $\Psi(1,2)$ définie par la relation (V.5) d'un autre point de vue : solution exacte de l'équation (V.4), on peut l'utiliser pour calculer une valeur approchée de l'énergie en utilisant l'opérateur hamiltonien complet de l'atome d'hélium, tel qu'il intervient dans l'équation (83). On calcule alors :

$$\langle E \rangle = \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle = E_1 + E_2 + \left\langle \Psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi \right\rangle$$

$$\left\langle \Psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi \right\rangle = \int_1 \int_2 \Psi^*(1) \Psi^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi(1) \Psi(2) d\tau_1 d\tau_2 = \langle V' \rangle$$

Où l'intégration porte sur les 6 variables d'espace. Les intégrales de ce type sont d'un usage courant en chimie quantique. Leur calcul, quoique long, ne présente aucune difficulté particulière lorsque les fonctions $\Psi(1)$ et $\Psi(2)$ sont exprimées en harmoniques sphériques comme c'est le cas ici.

Nous nous intéressons au cas où $\Psi(1)$ et $\Psi(2)$ sont du type 1S correspondant à $Z \neq 1$, c'est-à-dire, en unités atomiques :

$$\Psi_i = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr_i}$$

On obtient alors :

L'énergie totale de l'atome d'hélium devient donc, avec $Z = 2$:

$$E = -4 + 5/8.2 = -4 + 5/4 = 11/4 = 2,75 \text{ u.a} (-74,8 \text{ eV})$$

Cette valeur est beaucoup plus proche de valeur expérimentale. La démarche que nous venons d'accomplir relève d'une méthode d'approximation connue sous le nom de méthode des perturbations. Elle s'applique lorsqu'on connaît les fonctions propres d'un hamiltonien et que l'on recherche les solutions d'un problème dont l'hamiltonien se déduit du précédent par adjonction d'un terme supplémentaire appelé perturbation et qui est ici $\frac{1}{r_{12}}$. Le calcul au premier ordre consiste à évaluer les valeurs approchées de l'énergie en calculant les valeurs moyennes de l'hamiltonien perturbé à l'aide des fonctions propres de l'hamiltonien de référence. L'approximation est d'autant meilleure que la perturbation est d'un ordre de grandeur plus petit devant l'énergie

totale. Dans le cas présent, cette perturbation (1,25 u.a.) est loin d'être petite devant la valeur absolue de l'énergie. La démarche n'est donc pas entièrement justifiée mais nous indique une voie pour une meilleure approximation.

V.3 Fonctions polyélectroniques:

Une fonction polyélectronique doit encore tenir compte du spin des électrons. Chaque fonction monoélectronique d'un électron i dans l'approximation orbitalaire est prise sous la forme d'un produit de la fonction des coordonnées spatiale Ψ de l'électron et d'une fonction de spin σ constituant une spin-orbitale : $\chi(i) = \Psi(i) \cdot \sigma(i)$

V.4 Indiscernabilité des électrons (déterminant de SLATER) :

Une fonction d'onde multiélectronique doit encore satisfaire à la condition *d'indiscernabilité des particules*. Selon ce principe, on ne peut distinguer deux particules appartenant à un même système, comme deux électrons d'un atome ou d'une molécule. Il en résulte que si dans la fonction d'onde on permute les coordonnées i et j de deux particules, l'état physique du système doit être inchangé. En particulier, il doit donc correspondre en tout point à la même densité de probabilité. Ceci implique, en supposant une fonction Ψ réelle :

$$|\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N)|^2 = |\Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)|^2$$

$$\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \pm \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$$

- pour des fermions : $\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = - \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$

- pour des bosons : $\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$

Les électrons étant des fermions, leur fonction d'onde doit respecter le Principe d'antisymétrie.

Pour deux électrons, le produit de spin-orbitales n'est pas convenable au sens de l'indiscernabilité : $\chi_1(1) \cdot \chi_2(2) \neq - \chi_1(2) \cdot \chi_2(1)$

Pour construire cette fonction d'onde antisymétrique dans le cas de deux particules, il suffit de retrancher au produit des deux spins-orbitales ci-dessus, le même produit dans lequel les coordonnées des deux électrons ont été permutes. En tenant compte de la constante de normalisation, la fonction d'onde s'écrit alors :

$$\Psi(1,2) = 1/\sqrt{2} (\chi_1(1) \cdot \chi_2(2) - \chi_1(2) \cdot \chi_2(1))$$

Dans ce cas, on a bien :

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$$

Cette fonction peut s'écrire sous la forme du déterminant d'une matrice dont les lignes et les colonnes contiennent les spin-orbitales :

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) \end{vmatrix}$$

Ce type de fonction est appelé déterminant de Slater.

Par construction, le déterminant de Slater respecte la propriété d'antisymétrie de la fonction d'onde, à condition que toutes les spin-orbitales occupées soient différentes.

Dans le cas contraire, le déterminant s'annule.

De manière générale, pour N électrons, le déterminant représentant la fonction d'onde est construit en plaçant les spin-orbitales par colonne et les électrons par ligne, ou inversement :

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix}$$

Les déterminants de Slater sont notés de manière abrégée à l'aide des seuls symboles des spin-orbitales :

$$\Psi(1,2,\dots,N) = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N|$$

V.5 Structure électronique des atomes

La résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire pour les électrons dans les atomes **figure V-2** donne un certain nombre de solutions ψ , qu'on peut indexer par quatre entiers, **n,l,m,s**.

- **Le nombre principal n** prend des valeurs entières et correspond au numéro de la couche. Il détermine donc le numéro de la couche quantique à laquelle appartient l'électron.

- **Le nombre secondaire l** peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et n-1. Il détermine la sous-couche correspondante. Les sous-couches sont désignées par des lettres : s, p, d, f (pour croissant depuis 0).
- **Le nombre magnétique m** peut prendre toutes les valeurs comprises entre -l et +l. Il détermine le moment orbital de l'électron.
- **Le nombre de spin s** ne peut prendre que les valeurs 1/2 et -1/2 et détermine la valeur du moment de Spin de l'électron.

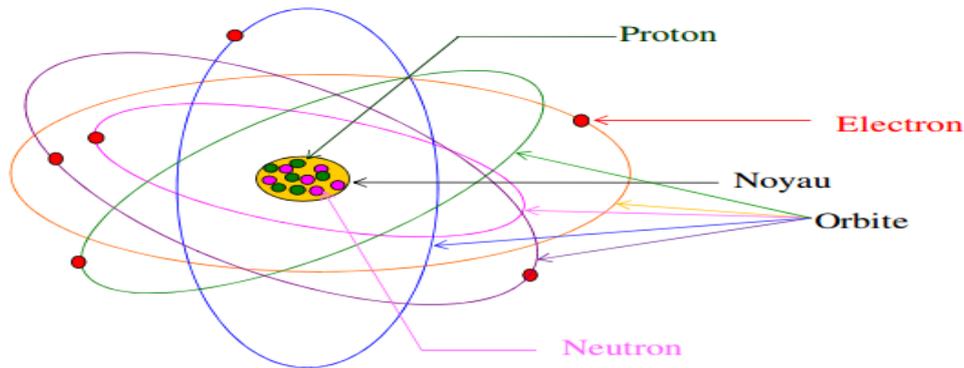


Figure V-2. Structure de l'atome

V.5.1 Production des spectres d'émission atomique

En excitant suffisamment (électriquement ou thermiquement) des éléments ou leurs sels (composés ioniques), ils émettent de la lumière (visible ou non) qui seront analysée par un spectroscope, d'où il nous donne toujours un spectre de raies monochromatiques discrètes (et en plus, éventuellement, un spectre continu).

V. 5.2 Rayonnement électromagnétique

Les rayons lumineux sont caractérisés par la propagation d'une onde électromagnétique à la vitesse de la lumière ($c = 3.108 \text{ m/s}$). Cette onde est caractérisée par sa longueur d'onde λ ou par son nombre d'onde σ : $\lambda = 1/\sigma = c/\nu \dots$
 ν : la fréquence

On distingue différentes familles de radiations électromagnétiques figure V-3.

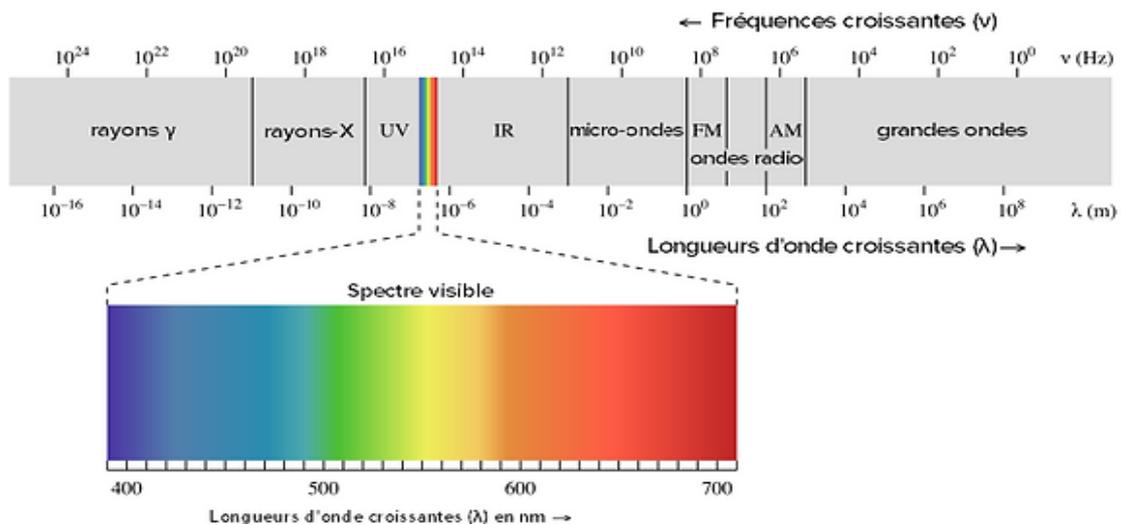


Figure V-3. Familles de radiations électromagnétiques

V. 5.4 Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Le **spectre de l'hydrogène** est l'ensemble des longueurs d'onde présentes dans la lumière que l'atome d'hydrogène est capable d'émettre.

Ce spectre lumineux est composé de longueurs d'onde discrètes dont les valeurs sont données par la formule de Rydberg :

où :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \mathbf{V.6}$$

λ est la longueur d'onde de la lumière dans le vide ;

- R_H est la constante de Rydberg de l'hydrogène ;
- n_1 et n_2 sont des entiers tels que. $n_1 < n_2$.

V. 5.5 Description (cas de l'atome d'hydrogène)

- le noyau est immobile alors que l'électron de masse m se déplace autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon r .
- L'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie ; on les appelle "orbites stationnaires".

- Lorsqu'un électron passe d'un niveau à un autre il émet ou absorbe de l'énergie :

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad \text{V.7}$$

- Le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières (quantification du moment cinétique) :

$$mvr = n \cdot h / 2\pi \quad \text{V.8}$$

h : constante de Planck et **n** : entier naturel.

Exercice V. 1:

On donne le numéro atomique des atomes suivants : aluminium, Al (Z = 13) ; Néon, Ne (Z = 10)

1) Que représente la lettre Z pour l'atome ?

.....

2) Combien d'électrons possède chaque atome ? Justifier.

.....

3) Etablir la structure électronique de chaque atome dans son état fondamental. Justifier votre réponse.

.....

4) Déterminer le nombre d'électrons sur la couche externe pour chaque atome.

.....

5) L'un des atomes est susceptible de former un ion. Lequel ? Quel est alors cet ion ? Justifier votre réponse.

Solution V. 1

1) La lettre Z représente le nombre de protons pour l'atome

2) L'aluminium a 13 électrons et le néon 10 électrons car dans un atome il y a autant

d'électrons que de protons.

3) aluminium, Al ($Z = 13$) soit (K)2(L)8 (M)3 ; néon, Ne ($Z = 10$) soit (K)2(L)8 La couche K est saturée avec 2 électrons et la

couche L est saturée avec 8 électrons

4) Pour l'aluminium, il y a 3 électrons sur la couche externe ; pour le néon, il y a 8 électrons sur la couche externe

5) L'atome d'aluminium est susceptible de former un ion en perdant 3 électrons. On obtient alors l'ion Al^{3+} qui a comme structure électronique $(\text{K})^2(\text{L})^8$ comme celle d'un gaz rare ou noble.

Exercice V. 2

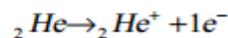
L'énergie de première ionisation de l'atome d'hélium est 24,6 eV.

1. Quelle est l'énergie du niveau fondamental ?

2. Un atome d'hélium se trouve dans un état excité. Un de ses électrons se trouve alors au niveau d'énergie égale à -21,4 eV. Quelle est la longueur d'onde de la radiation émise quand cet électron retombe au niveau fondamental ?

Solution V. 2

1. L'énergie de première ionisation de l'atome d'hélium est 24,6 eV :



Lors d'une ionisation, l'électron passe de l'état fondamental à l'état excité : $I = E_\infty - E_1$

$$E_\infty = 0, \text{ donc } E_1 = -24,6 \text{ eV}$$

2 L'énergie émise est: $\Delta E_{2 \rightarrow 1} = E_1 - E_2$

$$\Delta E_{2 \rightarrow 1} = -24,6 + 21,4 = -3,2 \text{ eV} = -5,12 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$|\Delta E| = \frac{hc}{\lambda}$$

La longueur d'onde la radiation émise est:

$$\lambda = \frac{hc}{|\Delta E|} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{5,12 \cdot 10^{-19}} = 3,88 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 388 \text{ nm}$$

VI. 1 Molécules

VI. 1. 1 La méthode des orbitales moléculaires:

Les molécules obéissant aux lois de la physique quantique, le calcul de la fonction d'onde d'une molécule devrait consister, en toute rigueur, à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un système à N noyaux et n électrons. C'est bien entendu impraticable, de sorte que l'on est amené à faire un certain nombre d'approximations fondamentales.

L'hamiltonien pour un système à N noyaux et n électrons s'écrit sous la forme :

Où:

$$H_G = \underbrace{\left(-\sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_k^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right)}_{E_c} + \underbrace{\left(-\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} + \sum_{\substack{i=1 \\ j>i}}^{n-1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{\substack{k=1 \\ i>k}}^{N-1} \frac{Z_k Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ki}} \right)}_{E_{pot}}$$

- * $-\sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_k^2$ est l'énergie cinétique des K noyaux de masse M_k de la molécule.
- * $-\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$ est l'énergie cinétique des n électrons de masse m_e
- * $-\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}}$ est l'énergie potentielle due à l'attraction électron(-)/noyaux(+)
- * $\sum_{\substack{i=1 \\ j>i}}^{n-1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$ est l'énergie potentielle de répulsion électron(-)/électron(-)
- * $\sum_{\substack{k=1 \\ i>k}}^{N-1} \frac{Z_k Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ki}}$ est l'énergie potentielle de répulsion noyau(+)/noyau(+)

La première approximation est tellement justifiée dans les cas qui nous intéressent que ce n'en est pratiquement pas une : c'est la séparation de Born-Oppenheimer. Elle consiste à remarquer que le mouvement des électrons est à tel point plus rapide que celui des noyaux que ces derniers apparaissent comme pratiquement immobiles vis-à-vis des électrons. Bien sûr, le mouvement des noyaux n'est pas négligeable puisqu'il est responsable des spectres de vibration infra-rouge des molécules, mais les électrons ont mille fois le temps d'adapter leurs mouvements aux changements de position des noyaux durant le temps d'une vibration : la position et la dynamique des électrons dépendent bien sûr de la position des noyaux mais pas de leur vitesse. Le mouvement des électrons étant ainsi découplé de celui des noyaux,

on pourra, pour chaque géométrie d'une molécule, calculer une fonction d'onde $\Psi^{\text{él}}$ purement électronique, décrivant le mouvement des électrons dans le champ électrique des noyaux considérés comme fixes. La fonction d'onde $\Psi^{\text{él}}$ et l'énergie $E^{\text{él}}$ qui lui est associée seront calculées par la résolution d'une équation de Schrödinger équation (1), dans laquelle l'hamiltonien $H^{\text{él}}$ est appelé hamiltonien électronique "à noyaux fixes". Cet hamiltonien, effectivement établi comme si les noyaux étaient immobiles, dépend cependant de leurs coordonnées qui interviennent comme paramètres.

$$H^{\text{él}} \Psi^{\text{él}} = E^{\text{él}} \Psi^{\text{él}} \dots\dots\dots \text{VI. 1}$$

$$E^{\text{TOT}} = E^{\text{él}} + \text{répulsion nucléaire}$$

L'énergie totale de la molécule dans une conformation géométrique donnée sera l'énergie électronique ainsi calculée, augmentée de la répulsion électrostatique entre les noyaux (terme classique trivial).

Cette première simplification n'est cependant pas suffisante puisqu'on a encore à résoudre un problème à n corps. Il faut donc aller plus loin et remplacer l'hamiltonien $H^{\text{él}}$ par un hamiltonien effectif H^{eff} séparable en une somme d'hamiltoniens électroniques $H(i)$, chacun d'eux ne s'appliquant qu'à un seul électron i .

$$H^{\text{eff}} = \sum H(i) \dots\dots\dots \text{VI. 2}$$

La simplification est alors considérable. La fonction d'onde électronique prend la forme d'un produit de fonction monoélectroniques φ_i (appelées orbitales), lesquelles sont fonctions propres des hamiltoniens $H(i)$ avec les valeurs propres E_i , et l'énergie propre du système est simplement la somme des E_i :

$$H(i) \varphi_i = E_i \varphi_i \dots\dots\dots \text{VI. 3}$$

$$\Psi^{\text{él}} = \varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdot \varphi_3 \dots \varphi_n \dots\dots\dots \text{VI. 4}$$

$$E^{\text{él}} = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \dots\dots\dots \text{VI. 5}$$

Ceci suppose que les électrons soient considérés comme des particules "indépendantes" les unes des autres.

Le sens physique de l'approximation ci-dessus est le suivant : Chaque électron i ressent le champ créé par les noyaux et le champ moyen créé par les autres électrons. Ce champ détermine pour cet électron une fonction propre ϕ_i et une énergie E_i . L'orbitale ϕ_i fixe les limites spatiales dans lesquelles l'électron i se trouve, et l'énergie E_i est l'énergie de liaison entre cet électron et le reste de la molécule.

Que manque-t-il à cette description pour être exacte? Ce qu'on appelle la "corrélacion électronique" : le fait que lorsque notre électron s'approche des autres, ceux-ci devraient s'écarter dynamiquement pour diminuer la répulsion alors que dans notre modèle les autres électrons représentent une sorte de nuage inerte. Ainsi, le terme "particules indépendantes" signifie que le mouvement d'un électron est considéré comme indépendant du mouvement des autres électrons.

L'approximation des particules indépendantes est à la base du modèle des orbitales moléculaires. Sa validité peut-être appréciée par un chiffre : dans la plupart des cas, pour des molécules dans leur géométrie d'équilibre, la fonction d'onde $\Psi^{\text{él}}$ ci-dessus représente 95 à 98% de la fonction d'onde exacte.

VI. 1. 2 Calcul des Orbitales moléculaires (OM) :

Le principe de calcul des orbitales moléculaires (OM) est le même que celui des (OA), la seule différence étant que le potentiel attractif ne provient plus d'un noyau unique mais d'un groupe de noyaux. Une orbitale moléculaire (OM) est donc elle aussi une fonction d'onde monoélectronique. Sa connaissance permet de calculer l'énergie ainsi que la probabilité de présence en chaque point de l'espace de l'électron qui l'occupe. Une fois les OM calculées, les électrons y sont répartis en respectant les principes de construction et d'exclusion et la règle de Hund. Chaque répartition est une configuration qui peut être soit la configuration fondamentale (configuration d'énergie la plus basse) soit une configuration excitée. Bien entendu les OM n'ont plus aucune raison d'être centrées sur un atome unique comme les OA, mais sont en général délocalisées spatialement sur l'ensemble de la molécule. Il se trouve qu'on peut toujours les exprimer avec une excellente précision comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (CLOA). En conséquence, l'approximation CLOA est universellement utilisée, et nous servira de cadre pour calculer les OM et leurs énergies.

Exemple :

Calcul des OM d'une molécule de type A_2 :

Soit une molécule A_2 formée de deux atomes A identiques. Nous supposons pour simplifier que chaque atome utilise une OA de valence et une seule. Ces OA, notées φ_1 et φ_2 , seront choisies réelles et supposées connues. Le calcul des OM est alors très simple :

Soit Ψ l'OM dont nous cherchons l'expression et l'énergie. On commence par exprimer Ψ comme combinaison linéaire des OA, selon l'approximation CLOA.

$$\text{Donc : } \Psi = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2$$

Puis on écrit l'équation de Schrödinger pour l'électron considéré, multiplie à gauche par Ψ et intègre dans tout l'espace :

$$\mathbf{H} \Psi = E \Psi \dots \dots \dots \text{VI. 6}$$

$$\dots \dots \dots \text{VI. 7} \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle = E \langle \Psi | \Psi \rangle$$

Il s'agit donc d'un simple problème de recherche de vecteur propre Ψ et de valeur propre E dans un espace vectoriel généré par des vecteurs de base φ_1 et φ_2 . Remplaçant Ψ dans (7) par son expression CLOA, il vient :

$$\langle c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 | \mathbf{H} | c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \rangle = E \langle c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 | c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \rangle \dots \text{VI. 8}$$

Tenant compte de la linéarité des intégrales, le premier membre de (97) s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 | \mathbf{H} | c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \rangle &= \langle c_1\varphi_1 | \mathbf{H} | c_1\varphi_1 \rangle + \langle c_1\varphi_1 | \mathbf{H} | c_2\varphi_2 \rangle + \dots \\ &= c_1^2 \langle \varphi_1 | \mathbf{H} | \varphi_1 \rangle + c_1c_2 \langle \varphi_1 | \mathbf{H} | \varphi_2 \rangle + \dots \end{aligned}$$

Pour simplifier l'écriture, on pose :

$$\langle \varphi_i | \mathbf{H} | \varphi_i \rangle = \alpha_i$$

$$\langle \varphi_i | \mathbf{H} | \varphi_j \rangle = \beta_{ij}$$

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = S_{ij}$$

α_i est appelée intégrale coulombienne, β_{ij} intégrale de résonance et S_{ij} intégrale de recouvrement. Les OA étant normées, $S_{ii} = 1$.

Les deux atomes étant identiques : $\alpha_1 = \alpha_2$, $\beta_{12} = \beta_{21}$

L'équation (VI. 8) s'écrit alors :

$$\dots (c_1^2 + c_2^2)\alpha + 2c_1c_2\beta - E(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S) = 0$$

VI. 9

Dans cette équation α , β et S sont des paramètres, c_1 , c_2 et E les inconnues.

Choisissons maintenant c_1 et c_2 de façon à minimiser E (méthode des variations).

On différentie (VI. 9) et, après annulation des dérivées partielles

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$$

On obtient le système d'équations séculaires :

$$\begin{aligned} (\alpha - E)c_1 + (\beta - ES)c_2 &= 0 \\ \dots\dots\dots \text{VI. 10} \quad (\beta - ES)c_1 + (\alpha - E)c_2 &= 0 \end{aligned}$$

Ces équations sont linéaires et homogènes en c_i . Pour qu'il existe une solution non triviale, il faut que le déterminant séculaire soit nul :

$$\dots\dots \text{VI. 11} \quad \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

Les solutions de (11) sont évidentes :

$$\dots\dots \text{VI. 12} \quad E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad \text{et} \quad E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

E_1 et E_2 sont les deux seules énergies possibles pour un électron appartenant à la molécule A_2 . A chaque énergie E_i correspond une orbitale moléculaire Ψ_i dont les

coefficients CLOA s'obtiennent en résolvant les équations (VI. 10) pour $E = E_i$, en tenant compte de la condition de normalisation :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S = 1$$

Les solutions sont :

$$\text{..... VI. 13} \quad \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\varphi_1 + \varphi_2) \quad \text{et} \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\varphi_1 - \varphi_2)$$

La figure VI-1 résume les équations (VI. 12) et (VI. 13).

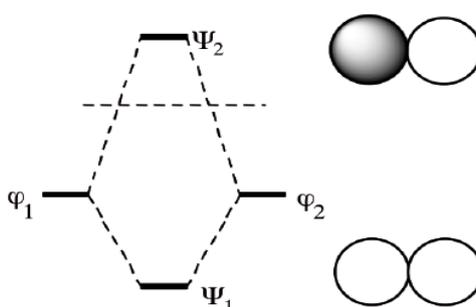


Figure VI-1 : OM de A_2 notez que la déstabilisation de Ψ_2 est plus grande que la stabilisation de Ψ_1 .

Les molécules diatomiques hétéronucléaires de type AB

Les molécules diatomiques hétéronucléaires, de type AB se distinguent des molécules A_2 par le fait que leurs niveaux atomiques ns et np ne sont plus à la même énergie. Les OM ne sont plus symétriques et sont polarisées sur l'atome le plus électronégatif quand elles sont liantes et sur le moins électronégatif quand elles sont antiliantes.

On donne à titre d'exemple les OM calculées du monoxyde de carbone CO figure VI-2.

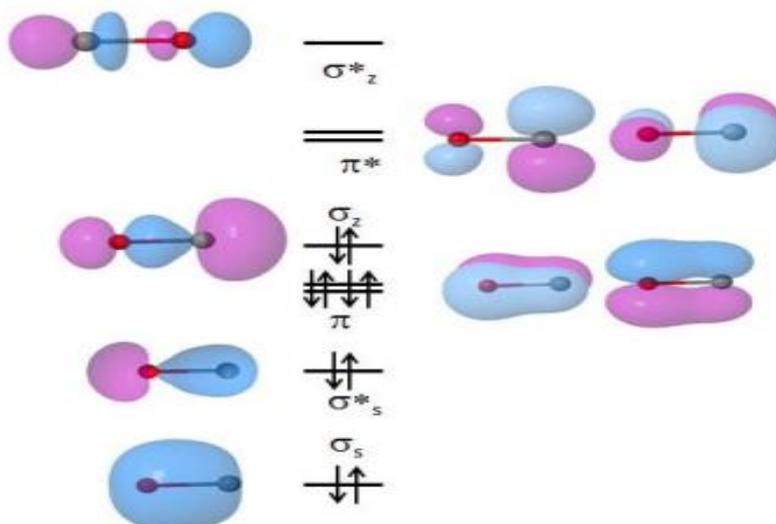


Figure VI-2. Isovaleurs calculées de la molécule CO.

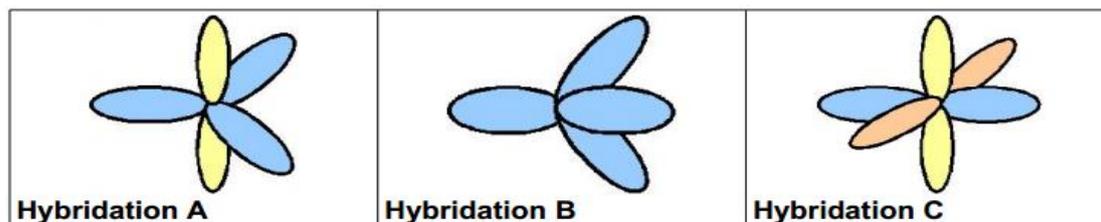
On note ici le caractère marqué de « paires non-liantes » des OM notées σ_s^* et σ_z , localisées respectivement sur l'oxygène et sur le carbone, de sorte qu'une notation alternative n_o et n_c est également pertinente. Ceci est confirmé par les propriétés chimiques de CO. De nombreux complexes métalliques de transition impliquent une liaison donneur-accepteur où CO engage cette paire électronique n_c . Le bilan de liaison de CO est de trois ($D_0 = 1072$ kJ/mol, $R_e = 1.13$ Å), comme N_2 dont il est isoélectronique. La formule de Lewis la plus représentative est donc $|C \equiv O|$.

Exercice 1 :

Les trois représentations symboliques A, B et C correspondent à divers états d'hybridation de l'atome central, sp, sp^2 et sp^3 .

1) Attribuer son type d'hybridation à chaque représentation

Solution



Références bibliographiques

1-CHM-13212 Chimie quantique par T. Tung Nguyen-Dang Département de chimie, FSG Université Laval, QuébecA-2005.

2-Roland lissillour., Chimie théorique Application à la spectroscopie cours et exercices, Dunod, Paris, 2001.

3-MESSAADIA Lyamine COURS ET EXERCICES CORRIGIES CHIMIE QUANTIQUE Université Mohamed Seddik Ben Yahia Jijel 2015.

4-Promotion 2005 Année 2 Enseignement diversifié 1 CHI431 Introduction à la chimie quantique Philippe Hiberty Édition 2006 3e trimestre 2006 N° ISBN 2 – 7302 – 1337 – 6

5-P. Chaquin (LCT-UPMC) Pratique de la Chimie Théorique Les fonctions d'ondes moléculaires. Comment les calculer ? Pour quoi faire ?
Chapitre IV Fonctions d'ondes moléculaires Méthode de <https://www.lct.jussieu.fr> › pagesperso › chaquin.

6-DJEMIL Rayenne Cours de la Chimie Informatique Master 2016.

7-R. Houdré Optique II, Bachelor, Physique Chapitre 3 Rayonnement du corps noir 2011-2012.

8 -ECPM, Strasbourg, France Page 8. Page 9. Les outils mathématiques de la mécanique quantique.

<https://dpt-st.univ-boumerdes.dz> › chimie1 › chap3

<https://www.techno-science.net/definition/8010.html>

http://alpha.univ-mlv.fr/meca/chap6_2014.pdf