

Chimie théorique : Atomistique

Histoire de la mécanique :

- "Catastrophe ultraviolette" : Max Planck propose en 1900 la q^e de l'énergie. Dans le rayonnement du corps noir, modèle $E \propto \nu$ qd. λ , mais pas en UV.
- "Effet photoélectrique" : 1905 par Einstein : radiation électromag = quanta localisés
 $\Rightarrow E_c = h\nu - W_0$ avec W_0 le travail de sortie. \Rightarrow Nobel 1921
- "Modèle de Bohr" : 1913 : quantification du moment cinétique de l'électron
 $L = m \vec{r} \wedge \vec{v} \Rightarrow L = n \hbar$ Ry cot de Rydberg = 13,6 eV
- "Dualité onde-corpuscule" 1924 : De Broglie : $\lambda_{dB} = \frac{h}{p}$ so $\vec{p} = \hbar \vec{k}$
- "Principe d'Heisenberg" : 1927 : $\Delta \vec{r} \Delta \vec{p} \geq \frac{\hbar}{2}$

Fonction d'onde : $\Psi(r_1, \dots, r_N, t)$ décrit l'état quantique d'un système à N partic.

interprétation de Copenhague : $|\Psi(r_1, \dots, r_N, t)|^2 = \frac{dP}{dV}$: densité de probabilité de présence dans dV

Opérateurs : application ^{hermi} linéaire agissant sur les fonctions d'onde.
Observable : opérateur correspondant à une propriété observable hermitien \Rightarrow vp réelle.

$$\hat{A} |a_n\rangle = a_n |a_n\rangle \text{ avec } a_n \text{ vps de } \hat{A}$$

Valeur moy : $\langle a \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$

Commutateur : $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$

Si on mesure A puis B, pas possible que B puis A. or $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, la base orthonormée des vp de A est celle de B.

Equation de Schrödinger : $\boxed{\hat{H} |\Psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle}$

Cas stationnaire : $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \phi(t)$ car \hat{H} indépendant de t
 $\Rightarrow \phi(t) [\hat{H} \psi(\vec{r})] = i\hbar \psi(\vec{r}) \frac{d\phi}{dt} \Rightarrow \frac{\hat{H} \psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} = \frac{i\hbar \frac{d\phi}{dt}}{\phi(t)} = E$
 $\Rightarrow \boxed{\hat{H} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})}$ et $\boxed{i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = E \phi(t)} = \psi(\vec{r}, t) = \psi_0(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar}$

Atomistique

nucléide : ${}^A_Z X$ ensemble des atomes dont les noyaux contiennent le \tilde{m} nb de protons et de neutrons.
élément chimique : $\tilde{m} Z$ (atome et ions)
isotopes : nucléides $\tilde{m} Z$, A différents.

Atome hydrogénoïde: un seul électron.

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2m_N} \Delta_N}_{\hat{T}_N} - \underbrace{\frac{1}{2} \Delta}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{i=1}^Z \frac{Z}{r_i}}_{\hat{V}_{Ne}} \quad \text{en u.a.}$$

\hat{T}_N : énergie cinétique du noyau

\hat{T}_e : énergie cinétique électron

\hat{V}_{Ne} : interaction coulombienne entre électron et chacun des protons.

$$\Rightarrow \Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

$R_{n,l}(r)$: partie radiale
 $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$: harmonique sphérique.

$$E_n = -R_y \frac{Z^2}{n^2}$$

dégénérescence d'un niveau d'énergie: nb de fonctions d'onde correspondant à E_n

unités atomiques:

longueur \rightarrow multiples de a_0 rayon de Bohr $= \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{\pi m_e} = 52,9 \text{ pm}$

masse \rightarrow masse de l'électron m_e

moment cinétiques $\rightarrow \hbar$

énergie en Hartree $\rightarrow 1 \text{ H} = \frac{m_e^4}{4 \epsilon_0^2 \hbar^2} = 2 R_y = 27,2 \text{ eV}$

exprimer en u.a. = $\hbar = 1, m_e = 1, a_0 = 1$ et $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$

densité de probabilité de présence: $|\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi)|^2 = \rho(r, \theta, \phi)$

Soit $|\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi)|$ normalisé et anti-sym pour l'échange d' e^- , orbitale atomique

nombres quantiques:

- quantique principal n : couche électronique $K, L, M = 1, 2, 3$
- quantique secondaire azimutal l : $0 \leq l < n$: sous-couche électronique relié à la norme du moment cinétique de l'électron.
- quantique magnétique m_l : $-l \leq m_l \leq +l$: projection du moment cin.
- moment magnétique de spin: $m_s \quad \mu^s = -2 m_s \mu_B \quad \mu_B$ magneton de Bohr.

densité radiale: $D(r) = r^2 \cdot R_{n,l}^2(r)$

- $D(0) = 0 = D(\infty)$
- Pour une orbitale s , $n-1$ annulations de $D(r)$
- Chaque n, l a un maximum absolu = rayon.

Distribution angulaire: = surfaces nodales

Atomes poly-électroniques:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2m_N} \Delta_N}_{\hat{T}_N} - \underbrace{\frac{1}{2} \Delta}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{i=1}^Z \frac{Z}{r_i}}_{\hat{V}_{Ne}} + \underbrace{\sum_{i,j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}}$$

IMPOSSIBLE de trouver le analytiquement \Rightarrow hypothèses.

Approximation de Born-Oppenheimer: $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_{Ne} \approx \hat{H}_e$
 énergie rot, vib \ll E trans élec

Approximation orbitale / monoatomique électronique:
 Soit $r_i = (x_i, y_i, z_i)$ de l'atome i . Alors la fonction propre de l'hamiltonien s'écrit $\psi(r_1, r_2, \dots, r_Z) = \prod_{i=1}^Z \chi_i(r_i)$: produit de Hartree

mais antisym de la fonction d'onde: déterminant de Slater:

$$\psi(r_1, \dots, r_Z) = \frac{1}{\sqrt{Z!}} |\chi_i(r_j)|$$

Donc $\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \hat{h}_i$ avec $\hat{h}_i \cdot \chi_i(r_i) = \epsilon_i \cdot \chi_i(r_i)$ et $E = \sum_{i=1}^Z \epsilon_i$

Configuration électronique

- Principe de stabilité maximale: E totale minimale dans son état fondamental
- Principe d'exclusion de Pauli: 2 e⁻ de même configuration ne peuvent pas avoir les 4 mêmes nb quantiques.
- Règle de Klechkowski: Ordre de remplissage par (n+l) croissante. Lors de l'ionisation: plus haute en énergie puis plus basse.
- Règle de Hund: Chaque sous-niveau énergétique est peuplé d'un maximum d'élec de même spin.
- (Critère énergétique) sous-couche est remplie ou demi-remplie: renforcement de la stabilité.

\Rightarrow électrons de cœur et de valence (n plus gd @ n-1 en cours de remplissage)

Modèle de Slater:

Charge effective ressentie par un électron i : $Z^* = Z - \sigma_i = Z - \sum_j \sigma_{ij}$
 avec σ_j : constante d'écran de j sur i.

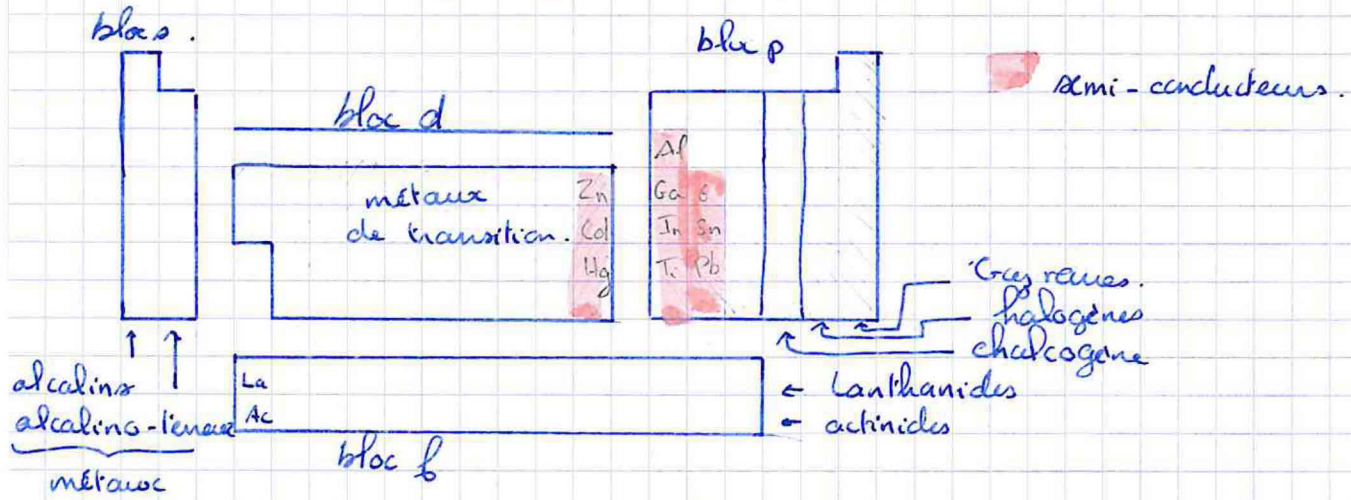
σ_{ij}	j								
	1s	2s, 2p	3s, 3p	3d	4s, 4p	4d	4f	5s, 5p	
1s	0,31								
2s, 2p	0,85	0,35							
3s, 3p	1	0,85	0,35						
3d	1	1	1	0,35					
4s, 4p	1	1	0,85	0,85	0,35				
4d	1	1	1	1	1	0,35			
4f	1	1	1	1	1	1	0,35		
5s, 5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35	

\Rightarrow l'énergie en eV d'un électron est alors: $E_{n,l} = -13,6 \frac{(Z^*)^2}{(n^*)^2}$
 avec $n^* = n - \delta$ le nombre quantique effectif et δ le défaut quantique $(n^*)^2$
 avec n 1 2 3 4 5 6
 n* 1,0 2,0 3,0 3,7 4,0 4,2.

rayon atomique $\sim r$ de l'orbitale + diffus. $r = \frac{(n^*)^2}{Z^*} a_0$, a_0 rayon de Bohr = 52,8 pm

Tableau périodique.

=> blocs s, p, d ou f (règle de remplissage de Klechkowski)



Charge effective: $Z^* \uparrow$ en descendant \rightarrow dans une période et \downarrow dans une colonne.
i.e. $E_s, p, \text{valence}$

Rayon atomique ($n^* \downarrow$): $r \downarrow$ en descendant \rightarrow à n^* est et \downarrow en \uparrow dans une colonne.
plus $p \uparrow$, plus atome pénicible.

Rayon ionique: Z^* cation $>$ Z^* neutre donc $r_{\text{cation}} < r_{\text{neutre}} < r_{\text{anion}} > r_{\text{neut}}$

Energie d'ionisation: $\sim -E_{\text{orbitale externe}} \Rightarrow \uparrow$ en descendant \rightarrow et \uparrow

Electro négativité: Capacité d'un atome à attirer les e^- dans une molécule.

\rightarrow Mulliken: $X = \frac{E_i + A_e}{2}$, A_e affinité élec.

\rightarrow Allred-Rochow: $X \propto \frac{Z}{r_{\text{externe}}^2}$ \leftarrow noyau

\rightarrow Pauling: X_A et X_B mesurée à partir de E_{liaison} A-A, A-B, B-B.

$X \uparrow \rightarrow$ et \downarrow

$E_i \downarrow$ qd $X \uparrow$

Termes et états spectroscopiques.

Introduction de \hat{H}_{corr} corrélation électronique = énergie d'interaction entre deux électrons dans une levée de dégénérescence enternes spectro.

Introduction de \hat{H}_{so} couplage spin-orbite : moment angulaire $\hat{j}_i = \hat{l}_i + \hat{s}_i$
dans une levée de dégénérescence en états spectro \Rightarrow structure fine.

Introduction de $\hat{H}_{\text{p}} = V_{N,c} \Rightarrow$ structure hyperfine de l'atome (effet Zeeman, effet Stark, $V_{e/n}$)

$$H_{\text{tot}} = \hat{H}_{\text{config. éluc.}} + \hat{H}_{\text{corr. Termes spectro.}} + \hat{H}_{\text{so. États spectro.}} + \hat{H}_{\text{p. micro-états spectro.}}$$

avec $\hat{H} \gg \hat{H}_{\text{corr}}, \hat{H}_{\text{so}}, \hat{H}_{\text{p}}$

Contributions énergétiques à prendre en compte :

- Énergie des orbitales occupées
- répulsion interélectronique d'électrons dans la m orbitale.
- Interaction d'échange : stabilisation entre deux électrons de m spin.

\rightarrow Terme spectro : de m moment cinétique total $\vec{L} = \sum \vec{L}_i$ et moment cinétique de spin $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$:
 $2S+1$ L dégénéré $(2S+1)(2L+1)$
multiplicité de spin.

\rightarrow État spectro : $2S+1$ L_J avec $\vec{S} = \vec{L} + \vec{S}$ dégénéré $(2S+1)$

I) couplage LS ou Russell-Saunders : $\hat{H}_{\text{corr}} \gg \hat{H}_{\text{so}}$ ($Z < 40$)

\rightarrow avec électrons non équivalents (pas dans la m orbitale)

- Recenser tous les l_i et s_i des électrons
- Corrélation électronique : $|s_i - s_j| \leq S \leq |s_i + s_j|$ $|l_i - l_j| \leq L \leq |l_i + l_j|$
(série de Clebsch-Gordan)
- Spin-orbite par série de Clebsch-Gordan : $|L - S| \leq J \leq |L + S|$

\rightarrow avec électrons équivalents : tables de Slater.

- Calculer le nb d'état possible (combinaisons)
- Lister les cas : $\Pi_L = \sum m_{l_i}$ et $\Pi_S = \sum m_{s_i}$ pour chaque cas.
- Tableau Π_L vs Π_S
- Rectangles de $2S+1$ L ($\Pi_S \in [-S, +S]$)
- Clebsch-gordan S-O : $|L - S| \leq J \leq |L + S|$

Règle de Hund généralisée.

1. \uparrow , qd $2S+1 \uparrow$: plus grande multiplicité de spin = plus stable.
2. pour m_s , \uparrow qd $2L+1 \uparrow$
3. pour le terme spectro le plus fondamental:
 - i) si sous-couche \ominus que moitié remplie, \uparrow qd $J \uparrow$
 - ii) si sous-couche \oplus que moitié remplie, \downarrow qd $J \uparrow$

II couplage $j\bar{j}$ ($Z > 40$)

- spin-orbit: Vitesse : $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s} \Rightarrow$ termes spectraux (j_1, j_2)
- donne sous série de Clebsch-Gordan : $|j_1 - j_2| \leq j \leq |j_1 + j_2|$

états $(j_1, j_2)_j$