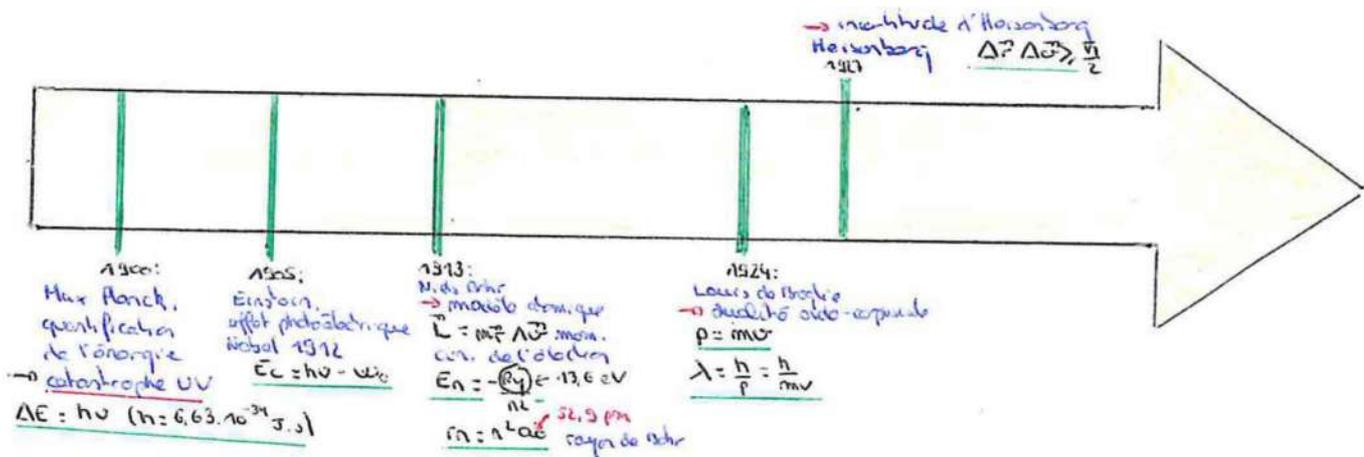


Atomistique (L3)

I. Eléments de mécanique quantique



Fonction d'onde :

l'état quantique d'un système à N particules, chacune ayant des positions r_n ($n=1, \dots, N$) soit l'ensemble des informations sur le système, peut être représenté par une fonction mathématique $\Psi(r_1, \dots, r_N, t)$ appelée **fonction d'onde du système**.

Le carré du module de la fonction d'onde donne la **densité de probabilité** $\frac{dP}{dV}$ de l'état quantique, soit également la probabilité dP de trouver le système considérée dans un volume donné dV .

$$|\Psi(r_1, \dots, r_N)|^2 = \Psi^*(r_1, \dots, r_N, t) \times \Psi(r_1, \dots, r_N, t) = \frac{dP(r_1, \dots, r_N)}{dV} \rightarrow \text{interprétation de } \Psi$$

Toutes les fonctions d'ondes sont normalisées :

$$\int_{\text{espace}} |\Psi(r_1, \dots, r_N)|^2 \times dV = 1 \rightarrow \text{on doit forcément trouver le système quelque part.}$$

Observable :

On définit des opérateurs qui sont des applications linéaires agissant directement sur les fonctions d'onde (éléments d'un espace de Hilbert).

On les prendra tels qu'ils puissent rendre compte d'une grandeur physique mesurable, et on parlera alors en ce cas d'**observables**. En d'autres termes plus mathématiques, une observable est "un opérateur hermitien linéaire agissant sur les vecteurs d'un espace de Hilbert" correspondant à une propriété observable.

appel : Espace de Hilbert

Espace vectoriel muni d'un produit scalaire euclidien. C'est un espace complet.

- symétrique
- linéaire
- défini positif

$$\|x\| = \sqrt{\langle x, x \rangle}$$

Opérateur Hermitien

- valeurs propres réelles
- $A^* = {}^t(\bar{A})$

- convergence des séries de Cauchy $\sum_{n=0}^{\infty} |u_n| < +\infty$

Opérateurs usuels

Nom	Notation usuelle	Expression
Position	$\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}, \hat{r}$	x, y, z, r
Impulsion	$\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z, \hat{p}$	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}, -i\hbar \nabla$
Moment cinétique	$\hat{L} = \hat{r} \wedge \hat{p}$	$-i\hbar r \wedge \nabla$
Moment dipolaire	\hat{D}	$\sum q_i r_i \times$

Exemple:

$$E_m = \frac{p^2}{2m} + V$$

↓

$$\hat{H} = \frac{(-i\hbar \nabla)^2}{2m} + \hat{V} = \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \hat{V}$$

Valeur moyenne d'une observable

La valeur moyenne $\langle a \rangle$ d'une observable \hat{A} pour un système quantique décrit par la fonction d'onde Ψ est donnée par:

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

Rappel: Commutateur

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad \text{Si: } [\hat{A}, \hat{B}] = 0 \text{ alors la base orthogonale de vecteurs propres}$$

d'un de ces opérateurs est aussi base orthogonale de vecteurs propres de l'autre opérateur.

Equation de Schrödinger

Évolution temporelle d'un état quantique $|\Psi\rangle$ pour des systèmes non relativistes décrits par un hamiltonien \hat{H} est donnée par l'équation de Schrödinger:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle(t) \quad (\text{dépendante du temps, mais intéressant en chimie})$$

On prend: $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \phi(t)$. (1) devient: $\phi(t) [\hat{H}\psi(\vec{r})] = i\hbar \psi(\vec{r}) \frac{\partial \phi}{\partial t} \Rightarrow \frac{\hat{H}\psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} = i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} \frac{1}{\phi(t)}$

Qui se sépare en: $\hat{H}\psi = E\psi$ et $i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = E\phi(t)$ l'évolution s'écrit: $\Psi(\vec{r}, t) = |\psi_0(\vec{r})\rangle e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$

Spectroscopie vibrationnelle

On prend un potentiel de forme harmonique: $V(x) = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$

$$\Rightarrow \hat{H}\psi = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 = E\psi \quad \Rightarrow \quad E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Spectroscopie rotationnelle

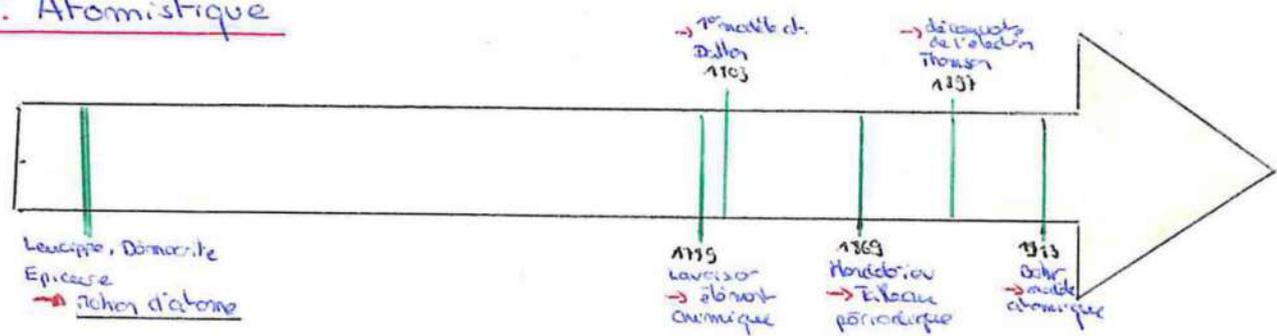
On a ici $E_c = E_m$

$$\Rightarrow \hat{H}\psi = \frac{\hat{L}^2}{2I} \psi = E\psi \quad \Rightarrow \quad E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}$$

$$\text{On a } B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2mR^2}$$

$$I = mR^2$$

II. Atomistique



Definitions:

- Un type d'atome est caractérisé par les valeurs de deux nombres : Z , le **numéro atomique** (nombre de protons et également d'électrons (pour un atome neutre)) et N le nombre de neutrons. La somme $A = Z + N$ donne le **nombre de masse** de l'atome. Un couple de ces deux valeurs (Z, N) définit alors un **nucleïde** que l'on note A_ZX . Un nucleïde est ainsi l'ensemble des atomes dont les **noyaux** contiennent le même nombre de protons et le même nombre de neutrons.
- Un **élément chimique** est l'ensemble des atomes et des ions ayant le même numéro atomique.
- On appelle **isotopes** d'un élément, des nucleïdes qui possèdent le même nombre de protons (Z) mais un nombre de neutrons différent (N et donc A différents).

II.1 l'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes

Le cas de l'atome d'hydrogène ($Z=1$) est relativement simple à traiter : s'agit d'un **électron** gravitant autour d'un **proton**, la seule interaction à prendre en compte est l'**attraction coulombienne**. Il en est de même pour les systèmes hydrogénoïdes (He^+, Li^{2+}, Be^{3+}).

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2M_N} \Delta_N}_{\hat{T}_N: \text{énergie cin. du noyau}} - \underbrace{\frac{1}{2} \Delta}_{\hat{T}_e: \text{énergie cin. de l'e}^-} - \underbrace{\sum_{i=1}^Z \frac{Z}{r_i}}_{\hat{V}_{el}: \text{interaction coulombienne}}$$

Unités atomiques (u.a.)

On prend : $\hbar = 1, m_e = 1, a_0 = 1$ et $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$

- longueurs ou rayon de Bohr $a_0 = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} = 52,9 \text{ pm}$
- les masses ou masse de l'électron m_e
- les moments cinétiques en unités de \hbar
- l'énergie en Hartree, avec $1H = \frac{m_e e^4}{4\epsilon_0^2 \hbar^2} = 2Ry = 27,2 \text{ eV}$

Chaque solution peut s'écrire : $\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{partie radiale}} \cdot \underbrace{Y_{l,m_l}(\theta, \phi)}_{\text{fonction sphérique (partie angulaire)}}$

l'énergie associée est : $E_n = -Ry \frac{Z^2}{n^2}$

Les nombres quantiques

nombre quantique principal n : $n \geq 1$. On associe n à la périodicité des propriétés des éléments et à chaque n est associée une couche électronique.

nombre quantique azimutal l : $0 \leq l < n$ définit la sous-couche électronique à laquelle appartient l'électron. Physiquement, l est liée à la somme du moment cinétique \rightarrow forme de l'électron (95% de proba)

nombre quantique magnétique m_l : $-l \leq m_l \leq +l$ quantifie la valeur de la projection du moment cinétique de l'électron suivant l'axe de quantification principal \rightarrow orientation de l'orbitale.

nombre quantique magnétique de spin m_s : $m_s = \pm 1/2$ ($m = -2 \cdot m_s \cdot m_l$)

Densité radiale

La densité de probabilité radiale $D(r)$ correspond à la probabilité d'avoir un électron à la distance r du noyau et qui est définie par l'expression :

$$D(r) = r^2 R_{nl}(r)^2$$

- nul pour $r=0$ et quand $r \rightarrow \infty$
- s'annule $n-1$ fois
- orbitales de \odot ou \ominus diffus.

Distribution angulaire

II.2 Atomes polyélectroniques

Soit un noyau de charge Ze autour duquel gravitent Z électrons. Nous passons à résoudre

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M_N} \Delta_N - \frac{1}{2} \Delta - \sum_{i=1}^Z \frac{Z}{r_i} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^Z \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}} : \text{répulsion électrostatique}$$

Approximation de Born-Oppenheimer

Les noyaux se déplacent très lentement par rapport aux électrons, on peut négliger toutes les corrélations entre leurs positions respectives. On peut écrire :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_N \Rightarrow \hat{H} \sim \hat{H}_e$$

Approximation monoélectronique

Soit e_i l'ensemble des trois coordonnées d'espace de l'électron i . Alors la fonction propre décrivant l'ensemble des Z électrons est une fonction polyélectronique de la forme $\Psi(e_1, e_2, \dots, e_i, \dots, e_Z)$. L'idée est d'exprimer cette fonction en un produit de Z fonctions monoélectroniques $\chi_i(e_i)$ qui sont les orbitales atomiques de l'atome polyélec.

considéré :

$$\Psi(e_1, e_2, \dots, e_i, \dots, e_Z) = \prod_{i=1}^Z \chi_i(e_i)$$

Pour respecter l'antisymétrie de la fonction d'onde par échange d'électrons, on prend un déterminant de Slater :

$$\Psi(e_1, e_2, \dots, e_i, \dots, e_Z) = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\chi_i(e_i)|$$

L'Hamiltonien s'écrit alors :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \hat{h}_i \quad \text{avec } \hat{h}_i \text{ l'Hamiltonien mono-électronique : } \hat{h}_i \chi_i(e_i) = \epsilon_i \chi_i(e_i)$$

Énergie totale : $E = \sum_{i=1}^Z \epsilon_i$

Configuration électronique

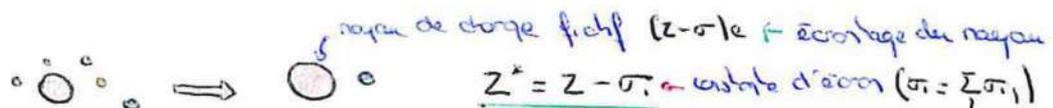
• principe de stabilité maximale : les électrons d'un atome polyélectronique occupent les n états d'énergie possibles de la configuration de sorte que l'énergie totale de l'édifice soit minimale.

• principe d'exclusion de Pauli

• Règle de Koenigsmeyer

• Règle de Hund

Modèle de Slater



l'énergie d'un électron de l'atome polyélectronique au sein d'une orbitale donnée est :

$$E_{n,l} = -13,6 \frac{(Z^*)^2}{(n^*)^2} \quad (n^* = 1,0; 2,0; 3,0; 3,7; 4,0; 4,2)$$

le rayon d'une orbitale est donné par : $r = \frac{(n^*)^2}{Z^*} \cdot a_0$

II.3 Termes et états spectroscopiques

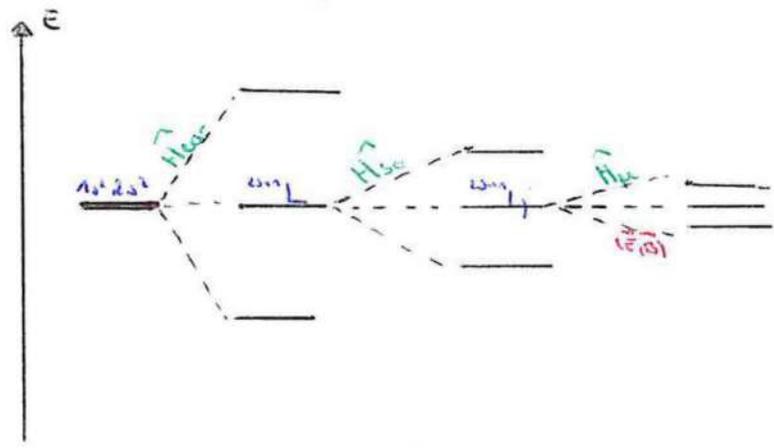
Dans le cadre de la spectroscopie l'approximation monoélectronique ne suffit pas. Il faut intégrer le détail du terme énergétique d'interaction entre deux électrons, soit la corrélation électronique. Cela donnera une première levée de dégénérescence → termes spectroscopiques.

Il faudra en plus tenir compte de l'interaction entre son moment cinétique de spin et son moment cinétique orbitaire → couplage spin-orbite. on a accès à la structure fine, on parle d'états spectroscopiques.

$$\hat{H}_{\text{corrigé}} = \underbrace{\hat{H}}_{\text{config. etc}} + \underbrace{\hat{H}_{\text{corr}}}_{\text{terme spectro}} + \underbrace{\hat{H}_{\text{so}}}_{\text{états spectro}} + \underbrace{\hat{H}_{\text{pe}}}_{\text{micro-états spectro (structure hyperfine)}}$$

Pour déterminer l'énergie des états (trois contributions):

- l'énergie des orbitales occupées
- répulsion électronique (inter-)
- interaction d'échange (stabilisation)



Termes spectroscopiques et états spectroscopiques

Termes spectroscopiques

Les états issus d'une même configuration électronique qui partagent le même moment cinétique orbitaire \hat{L} , somme des moments cinétiques orbitaire l_i de chaque électron i : $\hat{L} = \sum \vec{l}_i$, et le même moment cinétique de spin \hat{S} , somme des moments cinétique de spin de chaque électron i : $\hat{S} = \sum \vec{s}_i$ sont dégénérés.

Ils forment un terme spectroscopique, noté ^{2S+1}L dégénéré $\frac{(2S+1)(2L+1)}{\text{multiplicité de spin}}$ fois

Etats spectroscopiques

Dès qu'on applique le couplage SO, on observe une seconde levée de dégénérescence qui donnera sur des états spectroscopiques. Pour les décrire, on prendra en compte le moment cinétique total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Un état spectro se notera $^{2S+1}L_J$ et sera dégénéré $(2J+1)$ fois.

On distingue deux cas

- $\hat{H}_{\text{corr}} \gg \hat{H}_{\text{so}}$: couplage LS ou de Russell-Saunders ($Z < 40$): on décrit pairs ou couple
- $\hat{H}_{\text{corr}} \ll \hat{H}_{\text{so}}$: couplage jj ($Z > 40$) : ...

Règles de Hund généralisées: (que pour $l \geq 1$)

1. L'énergie d'un terme décroît avec la multiplicité de spin $2S+1$: le terme avec la plus grande multiplicité de spin sera le plus stable.
2. Pour une même multiplicité de spin, l'énergie d'un terme décroît avec la multiplicité d'espace $2L+1$. Le terme ayant la plus grande valeur $2L+1$ sera le plus bas en énergie.
3. (i) Si la sous-couche est moins que moitié remplie, l'énergie croît avec la valeur de J .
(ii) Si la sous-couche est plus que moitié remplie, l'énergie décroît avec J .