

Chimie Quantique II


$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi$$

FIZIR MERIEM

Table des matières



Introduction	3
I - Objectifs intermédiaires du chapitre et pré-requis nécessaires	4
II - Chapitre IV. Équation de Schrödinger et Hamiltonien de molécule	5
1. Rappel de mécanique quantique	5
1.1. Dualité Onde-Corpuscule	5
1.2. L'équation de Schrödinger	6
1.3. La fonction d'onde	6
1.4. Solution d'équation de Schrödinger	7
2. Potentiel Coulombien et Hamiltonien	8
2.1. Atomes hydrogénéoïdes	8
2.2. Potentiel Coulombien et Hamiltonien des atomes polyélectroniques	9
3. Approximation orbitale	9
4. Hamiltonien moléculaire ; approximation de Born Oppenheimer	10
III - Exercices d'évaluation de ce chapitre	13
IV - Évaluation globale : Travaux dirigés n ° 3 et stratégie d'orientation	14
Solutions des exercices	15
Glossaire	16
Bibliographie	17
Webographie	18

Introduction



Dans ce chapitre, nous examinons trois points fondamentaux, en commençant par un rappel en mécanique quantique qui contient la définition de la fonction d'onde, l'équation de Schrödinger et l'Hamiltonien moléculaire. Deuxièmement, nous avons démontré l'équation de Schrödinger et finalement nous avons présentées les approximations orbitales et les approximations de Born Oppenheimer afin de résoudre l'équation de Schrödinger.



Objectifs intermédiaires du chapitre et pré-requis nécessaires



Voici les objectifs intermédiaires de ce chapitre :

- Définir la densité de probabilité de présence radial $D(r)$ de électron
- Calculer la probabilité de présence d'un électron dans un volume (sphère)
- Démontrer équation de Schrödinger et la fonction d'onde

L'acquisition de pré-requis pour ce chapitre regroupe les notion mathématique suivants:

- Trigonométrie
- Intégrales
- les Dérivés

Chapitre IV. Équation de Schrödinger et Hamiltonien de molécule



Rappel de mécanique quantique	5
Potentiel Coulombien et Hamiltonien	8
Approximation orbitale	9
Hamiltonien moléculaire ; approximation de Born Oppenheimer	10

1. Rappel de mécanique quantique

1.1. Dualité Onde-Corpuscule

La lumière peut être décrite comme une onde (électromagnétique) et/ou comme une particule (le photon). Afin de résoudre les incohérences encore persistantes de la physique autour des rayonnements, le physicien Max Planck développe en 1900 la théorie des quanta.

Dans cette théorie l'énergie transportée par le rayonnement est quantifiée. Chaque «grain» de rayonnement (ce qui sera identifié plus tard comme étant le photon) possède le quantum d'énergie $E = h\nu$ (qui correspond à la taille minimale d'un «paquet» d'énergie, c'est à dire, l'énergie minimale transmissible entre le photon et la matière).

En 1924, Louis de Broglie émet l'hypothèse d'une dualité onde-corpuscule. Autrement dit, il affirme que toute matière possède une onde associée (ce qui résoudra de nombreuses contradictions apparentes de la physique de son époque). Cette dualité est exprimée par l'équation suivante sous le nom d'«onde de De Broglie».(1)^{p.17} ☞

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

Le double comportement du rayonnement est décrit dans l'équation selon les aspects suivants :

- Un rayonnement de longueur d'onde λ peut être décrit par des photons d'énergie $E = h\nu$ et de quantité de mouvement $P = h/\lambda$ (aspect corpusculaire = mécanique).

- À toute particule de quantité de mouvement p est associée une onde (description ondulatoire) de longueur d'onde $\lambda = h/p$.
- ν (lettre grecque «nu») = fréquence de rayonnement
- v (lettre latine) = vitesse
- m = masse
- $p = mv$ = quantité de mouvement ; description corpusculaire (c'est à dire particulaire)
- h = constante de Planck
- λ = description ondulatoire

1.2. L'équation de Schrödinger

La mécanique tient compte de la dualité onde-corpuscule pour décrire la matière à l'échelle microscopique. On ne peut pas décrire le mouvement des particules par des trajectoires comme en mécanique classique, on décrit plutôt les portions de l'espace où les particules sont réparties. Par exemple, dans le cas d'un électron, on dira qu'il se trouve dans une portion de l'espace dans laquelle l'onde qui lui est associée est non nulle. La particule quantique est décrite par une fonction d'onde, Ψ (prononcée «psi»), qui représente la répartition de cette particule dans l'espace. La fonction d'onde est solution de l'équation de Schrödinger : (2)^{p.18} ☞

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \Psi = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi$$

- Avec : $\Psi(x, y, z, t)$ la fonction d'onde, solution de l'équation et ∇^2 :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \text{ [cf.]}$$

1.3. La fonction d'onde

Définition

La fonction d'onde est une fonction mathématique dont la valeur peut être grande dans certaines régions, faible ou même nulle dans d'autres.

Elle définit l'état dynamique du système, c'est à dire qu'elle contient toutes les informations sur la position et le mouvement de la particule qu'elle décrit. (3)^{p.17} ☞

- Si la fonction d'onde associée à une particule prend une valeur Ψ en un point donné, la probabilité de trouver cette particule au point x est proportionnelle à $|\Psi|^2 dv$ où dv correspond au volume élémentaire tel que $dv = dx dy dz$.

On utilise cette formule car notre particule se trouve dans un espace en trois dimensions, mais on pourrait la simplifier en n'utilisant que $|\Psi|^2 dx$ si besoin pour la compréhension.

Probabilité de présence d'électron dans un volume v est :

$$P = \int_v |\Psi|^2 dv$$

- La probabilité de trouver l'électron dans un espace est 100 % :

$$P = \int_v |\Psi|^2 dv = 1$$

1.4. Solution d'équation de Schrödinger

Un atome hydrogénoïde est un atome constitué d'un noyau de charge positive $(+Ze)$ entouré d'un seul électron de masse m_e et de charge $(-e)$. Le noyau de l'atome de masse très grande devant celle de l'électron est supposé fixe.

- L'équation de Schrödinger s'écrit pour un atome d'hydrogénoïde :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta^2 + Ep \right) \psi = E\psi$$

- Avec : $\Psi(x,y,z)$ dépend des coordonnées cartésiennes x, y, z .
- Le système de coordonnées sphériques de la Figure. 4.1 est utilisé pour le calcul.
- À partir de la figure on peut déduire ce qui suit :

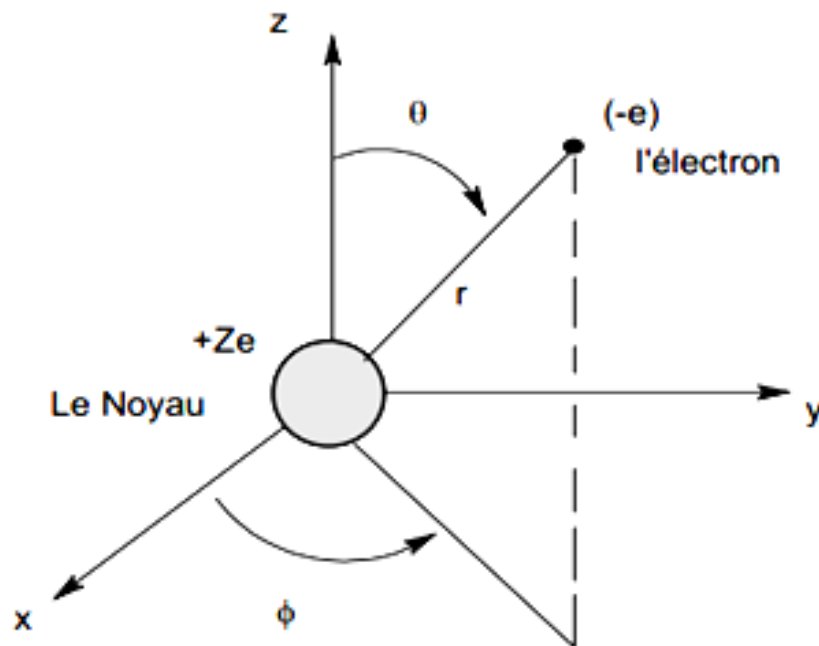


Figure.4.1 Le système de coordonnées sphériques

- $z = r \cos\theta$
- $x = r \sin\theta \cos\phi$
- $y = r \sin\theta \sin\phi$

- r varie de 0 à l'infini $\theta \in [0, \pi]$ $\phi \in [0, 2\pi]$

 Remarque

- Comme $dV = dx dy dz$ donc $dV = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$

2. Potentiel Coulombien et Hamiltonien

2.1. Atomes hydrogénéoïdes

- L'énergie potentielle de Coulomb pour un électron d'un atome hydrogénéoïde de nombre atomique Z (de charge nucléaire Ze) est :

$$V = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

- où r est la distance entre le noyau et l'électron et ϵ_0 est la permittivité du vide $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$.
- Le hamiltonien pour un électron de masse m_e et un noyau de masse m_N s'écrit alors :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad ; \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N}$$

- où μ est la masse réduite du système.
- Du fait que le potentiel coulombien V ne dépend que de r (les variables θ et ϕ n'interviennent pas dans son expression), on peut séparer les variables de la fonction d'onde selon leur composante radiale et angulaire. On pose ainsi,

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

- où $R_{n,l}(r)$ est la fonction d'onde radiale et $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ est la fonction dite d'harmonique sphérique. On constate que les fonctions d'onde radiale ne dépendent que de n et l , tandis que les harmoniques sphériques dépendent de l et m_l .
- Les solutions dépendent de trois paramètres n, l, m qui sont des nombres entiers.
- Les paramètres doivent obéir aux conditions : $n > 0$ $0 \leq l \leq n-1$ $-l \leq m \leq +l$.

 Exemple : Pour $n=1$ et $n=2$

- Prenons l'exemple suivant :
- Pour $n=1$ et $n=2$, nous obtenons des solutions suivantes :

Nombre quantiques			Fonction $\psi_{n,l,m}$	Nom usuel	Expression analytique		Energie	
					$R_{n,l}(r)$	$Y_{l,m}$		
n=1	l=0	m=0	$\psi_{1,0,0}$	1s		$\frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	E1=-13,6eV
n=2	0	0	$\psi_{2,0,0}$	2s		$\frac{2}{2\sqrt{a_0^3}} (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	E2=-3,53 eV
		1	0	ψ_{210}	2p _z		$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} (\frac{r}{a_0}) e^{-\frac{r}{2a_0}}$	
	1	m=±1	ψ_{211}, ψ_{21-1}	2p _x , 2p _y		$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} (\frac{r}{a_0}) e^{-\frac{r}{2a_0}}$		

Tableau.2 Les solutions de l'équation de Schrödinger pour n=1 et 2.

2.2. Potentiel Coulombien et Hamiltonien des atomes polyélectroniques

Il faut désormais considérer le fait que l'atome possède plusieurs électrons, numérotés 1,...,i,...,n. Le potentiel d'interaction coulombien de ce système polyélectronique devient :

$$V = -\sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}},$$

- où r_i représente la distance entre l'électron i et le noyau et r_{ij} représente la distance entre deux électrons i et j .
- Le premier terme correspond à l'interaction électrostatique^{p.16} des électrons avec le noyau, chargé $+Ze$. Le second terme correspond quant à lui à l'interaction électrostatique entre deux électrons i et j , rendant alors l'équation de Schrödinger insoluble analytiquement

3. Approximation orbitale

- L'approximation orbitale consiste justement à ne pas tenir compte de l'interaction électron-électron et à ne considérer donc que l'interaction entre électron et noyau. En d'autres termes, on fait comme si les électrons « ne se voyaient pas » entre eux. Le Hamiltonien du système est donc la somme des Hamiltonien monoélectroniques. (4) (5)^{p.17} \cong ^{p.17}
- On écrira ainsi,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \sum V_i \text{ avec } V_i = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}.$$

Remarque

- Dans cette approximation, la fonction d'onde totale du système est obtenue en écrivant que chaque électron est seul dans son propre orbital (6)^{p.17} :
- $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \Psi(r_1) \Psi(r_2) \Psi(r_3) \dots \Psi(r_n)$

4. Hamiltonien moléculaire ; approximation de Born Oppenheimer

- Soit un système constitué de N noyaux de numéros atomique ZK, de masse MK et de n électrons de charge e et de masse m. Leurs positions peuvent être repérées par les vecteurs RK et ri, relatifs à une origine quelconque O (Figure.4.2) (7)^{p.17} .

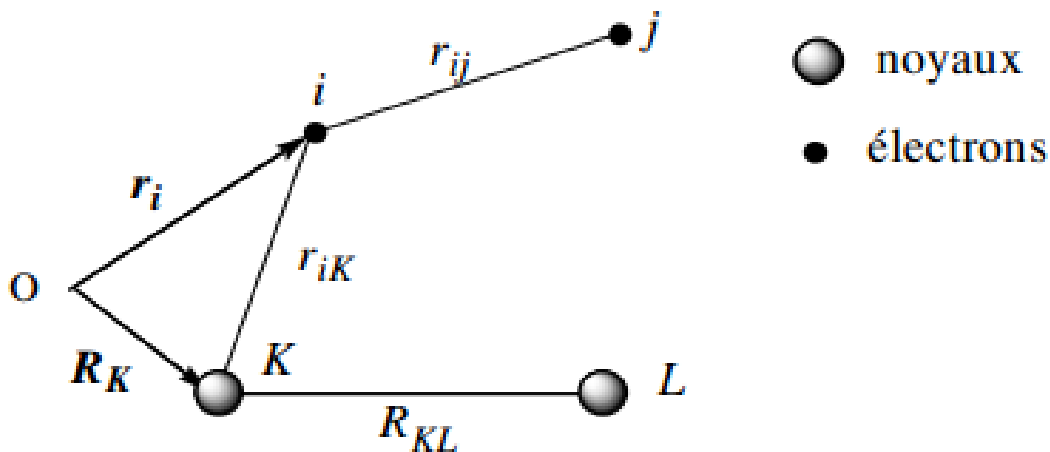


Figure.4.2 Distance inter-particules dans un système de noyaux et d'électrons

- L'Hamiltonien H de ce système s'écrit sous la forme d'une somme d'opérateurs associés aux divers termes de l'énergie cinétique et potentielle (électrostatique) (8)^{p.17} .
- énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{T}_N = \sum_K -\frac{\hbar^2}{2M_K} \Delta(K)$$

- où $\Delta(K)$ signifie que le laplacien s'applique aux variables RK
- énergie cinétique des électrons :

$$\hat{T}_e = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta(i)$$

- où (i) signifie que le laplacien s'applique aux variables r_i .
- Les énergies électrostatiques font intervenir les distances entre les particules, pouvant s'exprimer en fonction des RK et des r_i , mais qui seront écrites selon les notations de la figure 1 pour alléger l'écriture.
- Interaction noyaux-noyaux :

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{K < L} \frac{e^2 Z_K Z_L}{R_{KL}}$$

- Interaction noyaux-électrons :

$$\hat{V}_{Ne} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,K} \frac{-e^2}{r_{iK}}$$

- Interaction électrons-électrons :

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Au cours des réactions chimiques ou des vibrations moléculaires, on peut considérer, selon l'approximation classique de Born-Oppenheimer, que la répartition des électrons « s'adapte » pratiquement instantanément, lors des mouvements relatifs des noyaux, à la variation de l'hamiltonien qui en résulte. Ceci est dû à l'inertie moindre des électrons (environ 1800 fois moins massifs qu'un nucléon). La fonction d'onde électronique peut donc être calculée, à un instant donné, en considérant que les noyaux sont immobiles. Il en résulte que :

$$\hat{T}_{NN} = 0$$

$$\hat{V}_{NN} = \text{constante}$$

- {RK} constitue alors un ensemble de paramètres, non de variables.

- L'hamiltonien devient :

$$\hat{H}' = \hat{T}_e + \hat{V}_{NE} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

$$\hat{H}' = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN}$$

Exercices d'évaluation de ce chapitre



Exercice

[solution n°1 p.15]

Quelle équation doit-on résoudre pour décrire le comportement ondulatoire d'un électron ?

Exercice

[solution n°2 p.15]

Comment appelle-t-on les fonctions Ψ solutions de cette équation ?

Exercice

[solution n°3 p.15]

Les fonctions d'onde n'ont pas de sens physique en elles-mêmes.

- Oui
- Non

Exercice

[solution n°4 p.15]

Les fonctions Ψ décrivant l'électron de l'atome d'hydrogène dépendent de quelles nombres quantiques ?

- n
- l
- m
- Elle ne dépende pas de ces nombre quantiques

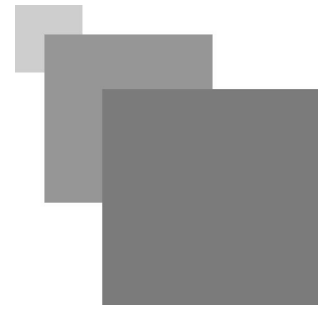
Évaluation globale : Travaux dirigés n ° 3 et stratégie d'orientation



- Consulter les exercices 4 et 5.
- En cas d'échec, l'étudiant doit revenir et réviser très bien cet chapitre de ce module avant de passer à la prochaine chapitre.

[cf.]

Solutions des exercices



> Solution n° 1

Exercice p. 13

Quelle équation doit-on résoudre pour décrire le comportement ondulatoire d'un électron ?

L'équation de Schrödinger.

> Solution n° 2

Exercice p. 13

Comment appelle-t-on les fonctions Ψ solutions de cette équation ?

Les solutions de l'équation de Schrödinger sont appelées fonctions d'onde

> Solution n° 3

Exercice p. 13

Les fonctions d'onde n'ont pas de sens physique en elles-mêmes.

- Oui
- Non

> Solution n° 4

Exercice p. 13

Les fonctions Ψ décrivant l'électron de l'atome d'hydrogène dépendent de quelles nombres quantiques ?

- n
- l
- m
- Elle ne dépend pas de ces nombre quantiques



Glossaire



Interaction électrostatique

La loi de Coulomb exprime, en électrostatique, la force de l'interaction électrique entre deux particules chargées électriquement. Elle est nommée d'après le physicien français Charles-Augustin Coulomb qui l'a énoncée en 1785 et elle forme la base de l'électrostatique. Elle peut s'énoncer ainsi :

« L'intensité de la force électrostatique entre deux charges électriques est proportionnelle au produit des deux charges et est inversement proportionnelle au carré de la distance entre les deux charges. La force est portée par la droite passant par les deux charges. »

Permittivité du vide

La permittivité du vide, permittivité diélectrique du vide ou encore constante électrique est une constante physique. Elle est notée ϵ_0 (prononcée "epsilon zéro").

Données clés

Unités SI : F·m-1

Dimension : $[\epsilon_0] = \text{M}^{-1} \cdot \text{L}^{-3} \cdot \text{T}^4 \cdot \text{I}^2$

Bibliographie

IV

Introduction à la mécanique quantique. Alice Sinatra septembre. 2008

Notes de cours sur la Mécanique quantique. Frédéric Faure. Novembre 2015.

Orbitales atomiques – Approximation orbitalaire . Dr. Nicolas LEVY, Professeur Agrégé au Lycée Parc de Vilgénis – Massy .

P.A. Cox, Introduction to quantum theory and atomic structure, Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press (1996).

J.L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Savoirs Actuels, CNRS Interédition (1989)

P.W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford University Press (1998)

Y. Jean et F. Volatron, Structure électronique des molécules 1. De l'atome aux molécules simples, Dunod (2003)

Webographie



https://crppwww.epfl.ch/physgen4/repository/Notes_02.03.2009.pdf