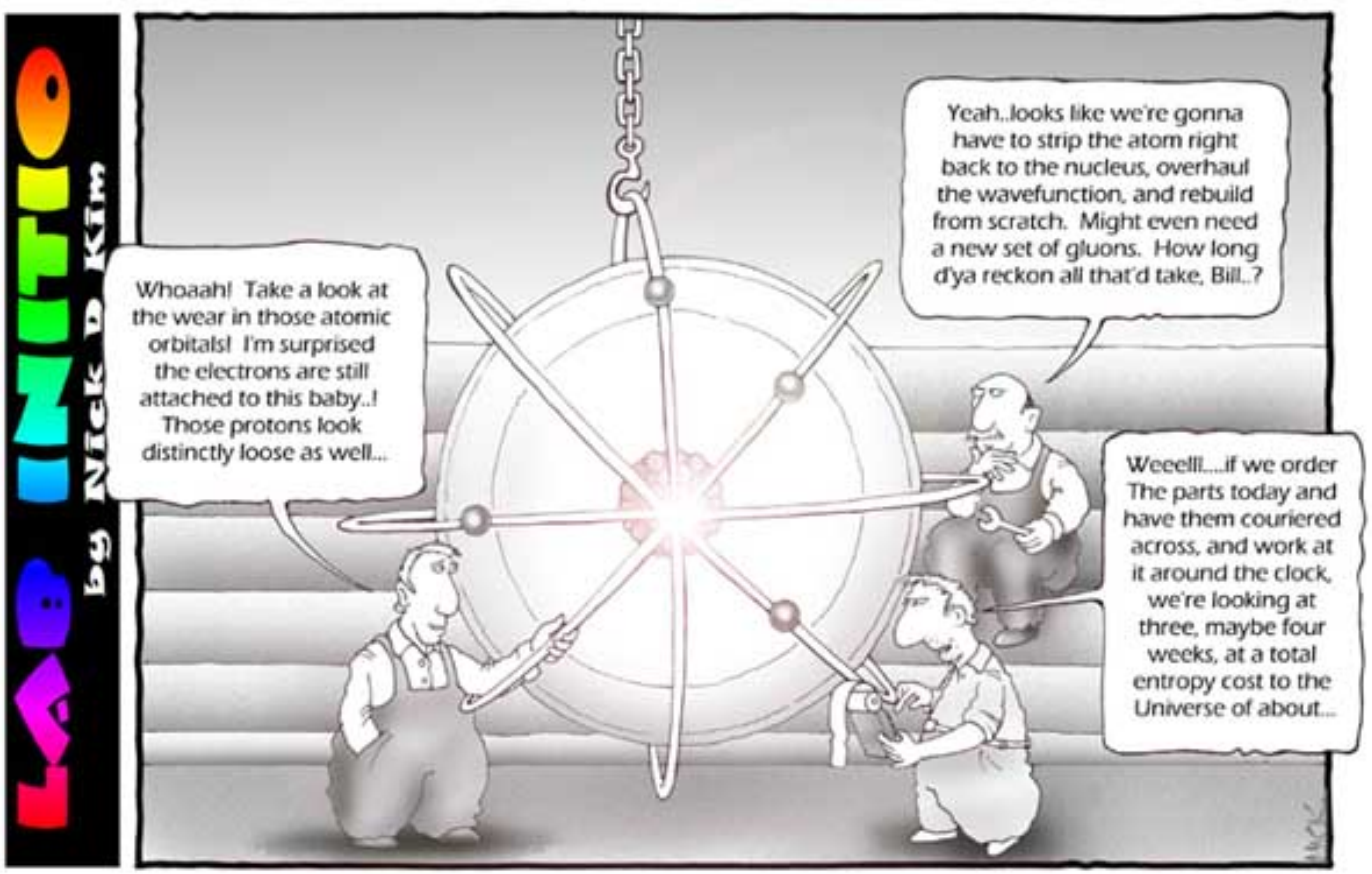
2. Principes de base de la mécanique quantique

Comment les z électrons sont-ils arrangés autours du noyau?



Quantum Mechanics

Notions de mathématique utiles

Fonctions réelles (et complexes) à plusieurs variables:

$$\Psi(r_1, r_2, r_3 \ldots r_N)$$

Statistique, distribution de probabilité:

- moyenne (espérance), variance
- calcul de probabilité élémentaire

Trigonométrie:

- sin(x), cos(x)

Calcul différentiel et intégrales

- première et deuxième dérivées d'une fonction
- intégrales élémentaires

Opérateurs

- différentielle, intégrale, linéaire (e.g. multiplication, addition)

Notations dérivées

Notation de Lagrange:

$f'(x)$ première dérivée

$f''(x)$ deuxième dérivée

Notations de Leibniz:

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{df}{dx} = \frac{dy}{dx}$$ première dérivée

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = \frac{d^2 f}{dx^2} = \frac{d^2 y}{dx^2}$$ deuxième dérivée

Notation de Newton: $\dot{x}$ première dérivée

$\ddot{x}$ deuxième dérivée

Notation en analyse vectorielle: $$\nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$$

avec pour les dérivées partielles ∂ au lieu de *d*

La mécanique quantique: une révolution

mécanique classique
s'applique à tous les
objets macroscopiques

$$F = ma$$

Sir Isaac Newton

(1642 - 1727)

La mécanique quantique
est apparue dans les années 1920

$$\hat{H}\Psi = \varepsilon\Psi$$

Werner Heisenberg (1901-1976 Prix Nobel 1932

Max Planck (1856-1947) Prix Nobel 1908

Erwin Schrödinger (1887 - 1961) **Paul A.M. Dirac (1902 - 1984)**

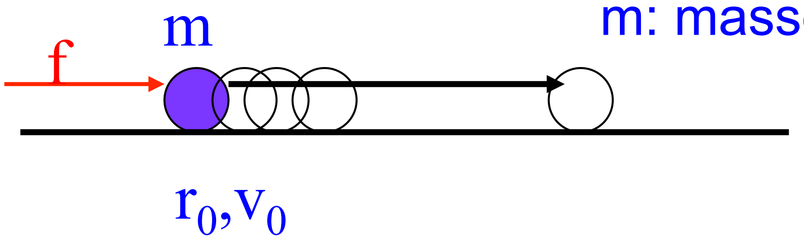
Prix Nobel en physique en 1933

Jusqu'au début du XXème siècle: mécanique classique

Deux types d'objets bien distincts: la particule et l'onde

mouvements des corps: la cinématique

m: masse ponctuelle, f: force



vitesse $\vec{v}$

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d^2\vec{r}}{dt^2}$$

$$\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt}$$

Les lois de Newton:

$$\vec{f} = m\vec{a}$$

a: l'accélération

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_0 + \vec{v}_0 t + \frac{1}{2}\vec{a}t^2$$

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 + \vec{a}t$$

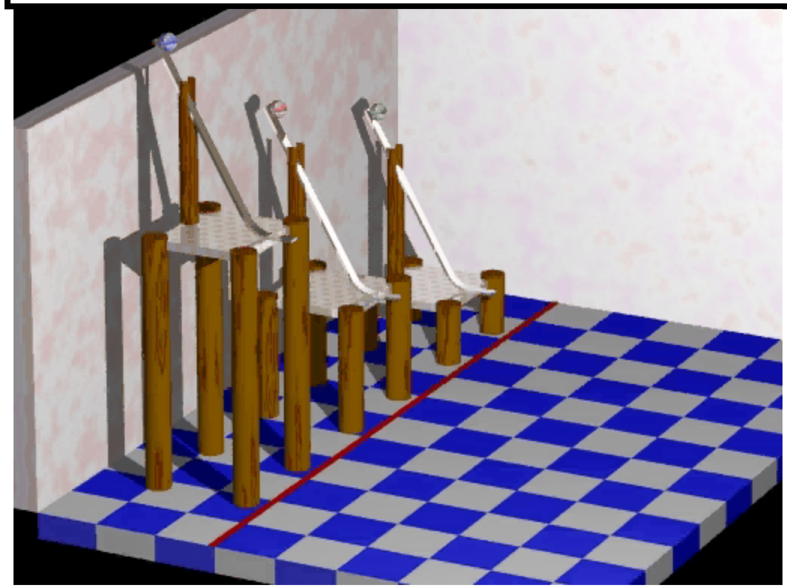
La position $\vec{r}$ et la vitesse $\vec{v}$ d'une particule sont déterminées exactement à chaque instant du temps.

L'énergie cinétique E_{kin}

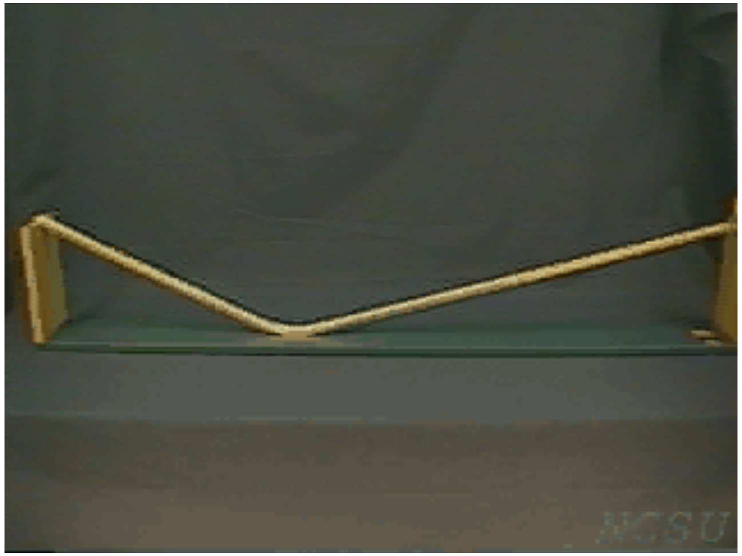
$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$$

L'énergie cinétique est continue.

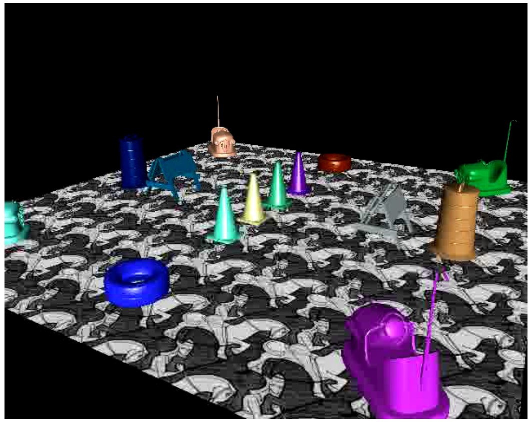
Examples de mouvements de particules classiques



Trajectoire de masses sous l'influence de la gravité



Trajectoire d'une particule soumise à des forces de frottement



collisions élastiques des corps

Ondes

Définition: **une onde est une perturbation périodique qui se propage dans l'espace ou/et dans le temps.**

Exemples que vous connaissez déjà:

des vagues

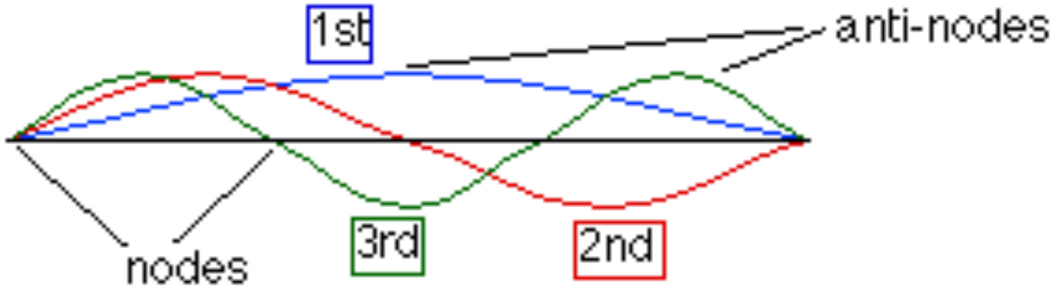
Fluctuations périodiques de quantités de molécules d'eau

onde d'audience

Les ondes importantes en physique et chimie

Le son

Compressions périodiques de l’air



 **500 Hz**  **2000 Hz**

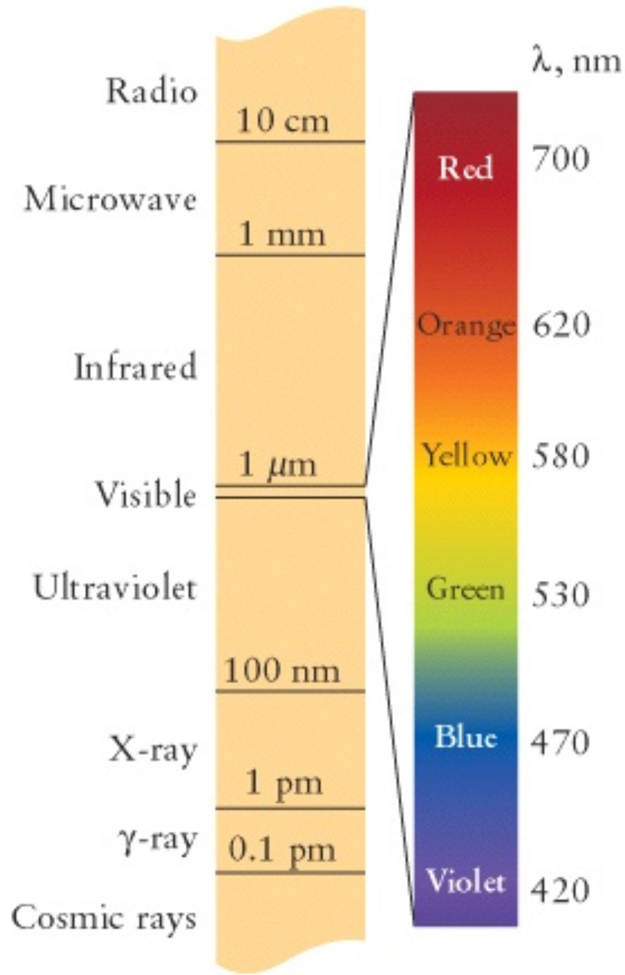
Voix en air **voix en hélium**

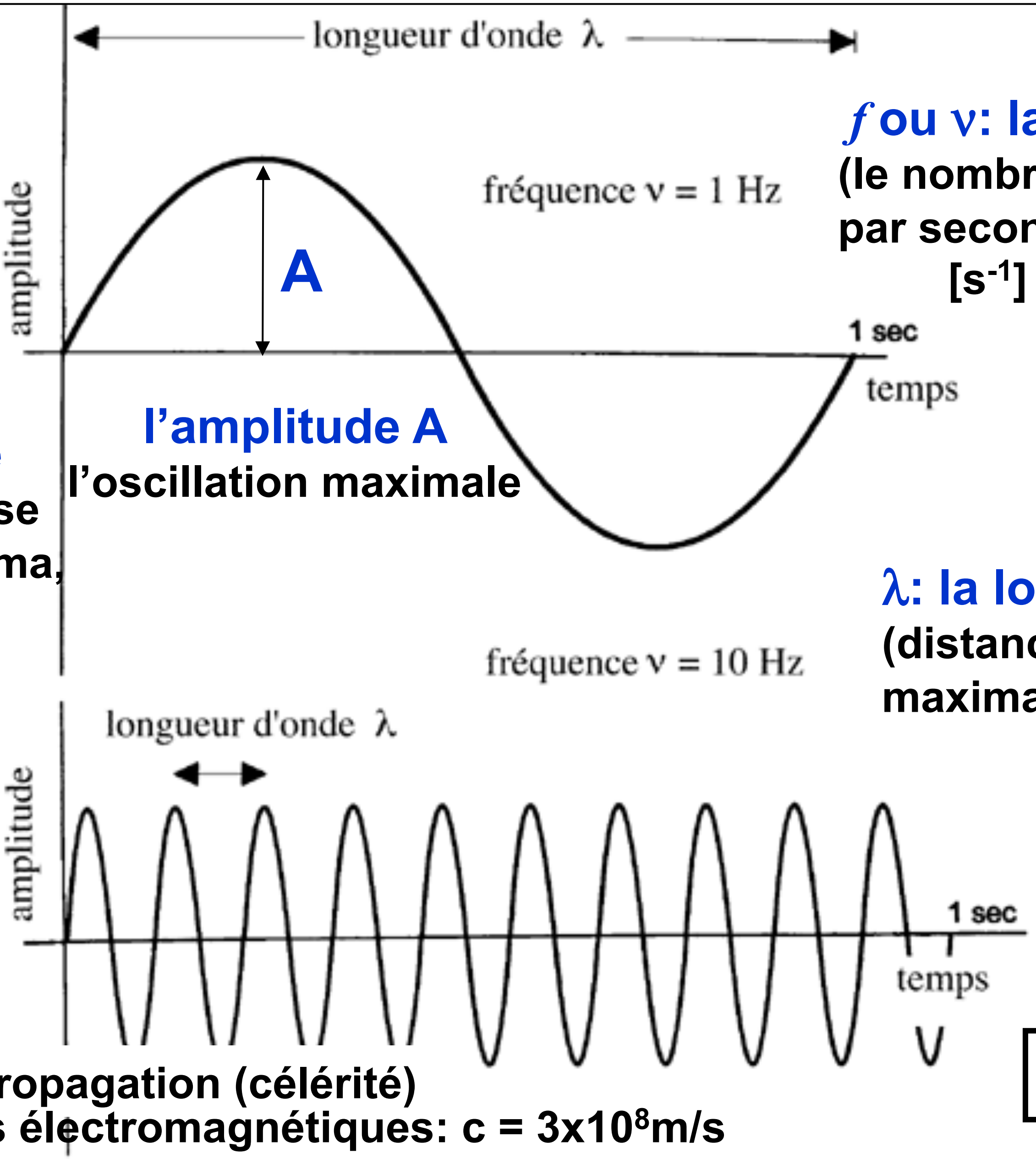
L’audition humaine: 20-20kHz
> 20kHz ultrason
< 20Hz infrason

La lumière: les ondes électromagnétiques

Oscillations périodiques des champs électromagnétiques



Des quantités caractéristiques



f ou ν: la fréquence
(le nombre d'oscillations par seconde)
$[s^{-1}]$ = Hz (Hertz)

l'amplitude A
l'oscillation maximale

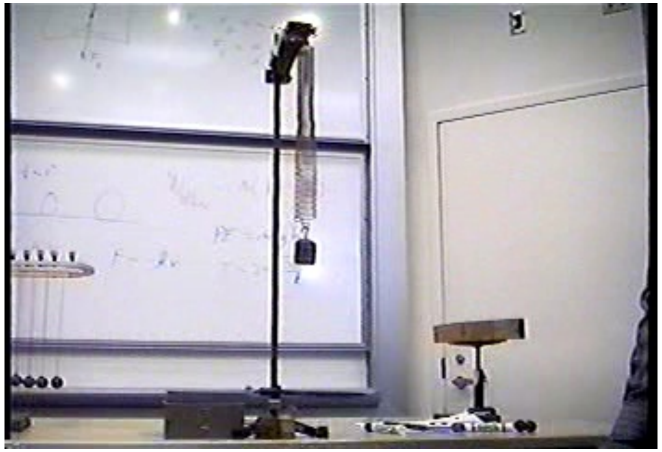
T: la période
(temps qui passe entre deux maxima, $T=1/f$) [s]

λ: la longueur d'onde
(distance entre deux maxima) $[m^{-1}]$

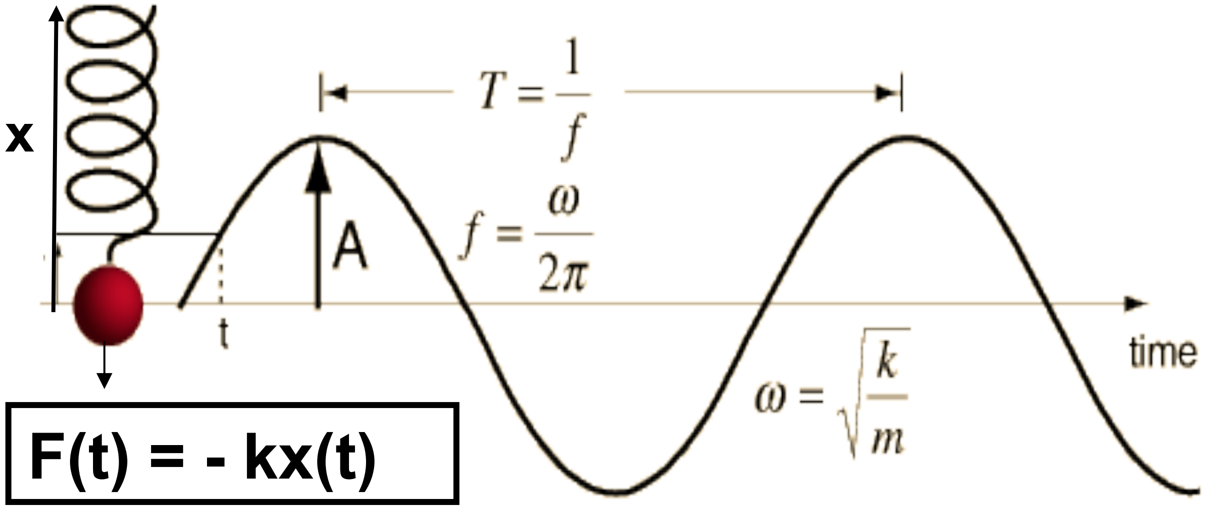
c: vitesse de propagation (célérité)
pour les ondes électromagnétiques: $c = 3\text{x}10^8$m/s
(vitesse de la lumière dans le vide)

$$\boxed{c = \lambda/T = \lambda\nu}$$

L'onde la plus simple: une oscillation harmonique



avec une masse légère

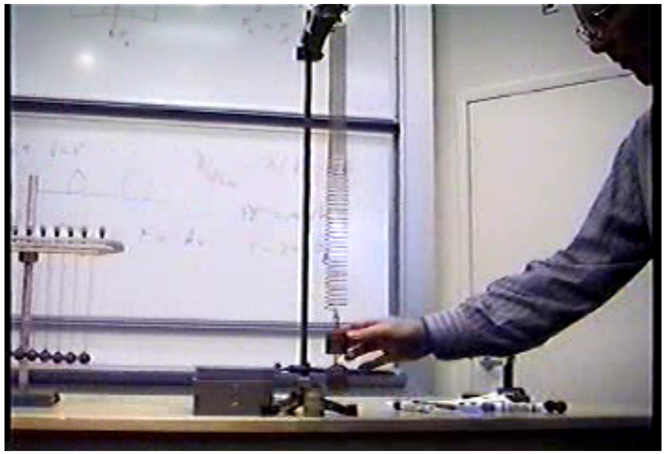


$$\boxed{F(t) = -kx(t)}$$

k: constante élastique
x: l'élongation

$$\boxed{F = ma}$$

$$\boxed{-kx(t) = m\frac{d^2x(t)}{dt^2}}$$



avec une masse plus lourde

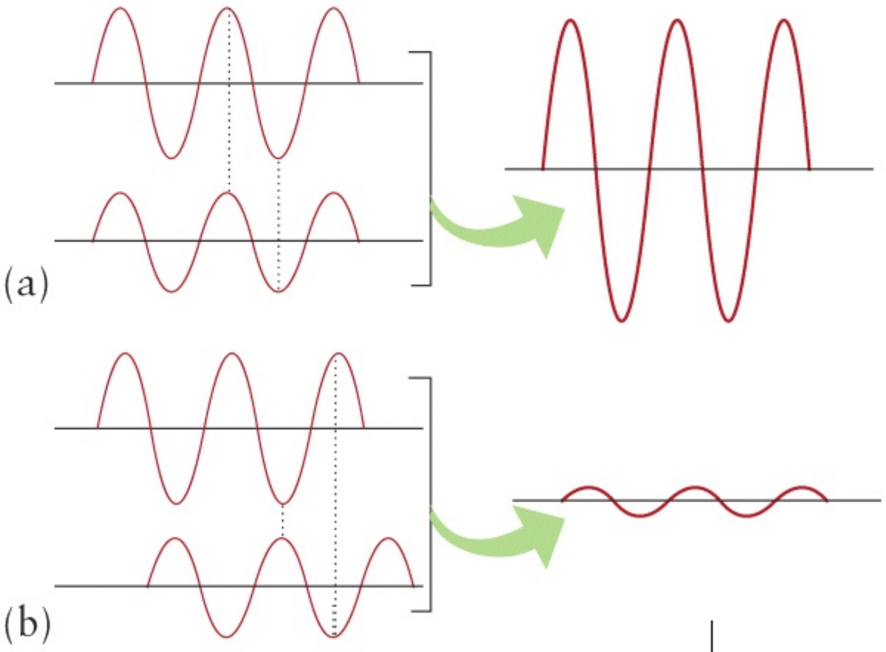
une solution possible pour x(t):

$\boxed{x(t) = A \sin(\omega t + \Phi)}$ correcte si $\boxed{\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}}$

A: l'amplitude de l'oscillation
ω: la 'pulsation' de l'oscillation

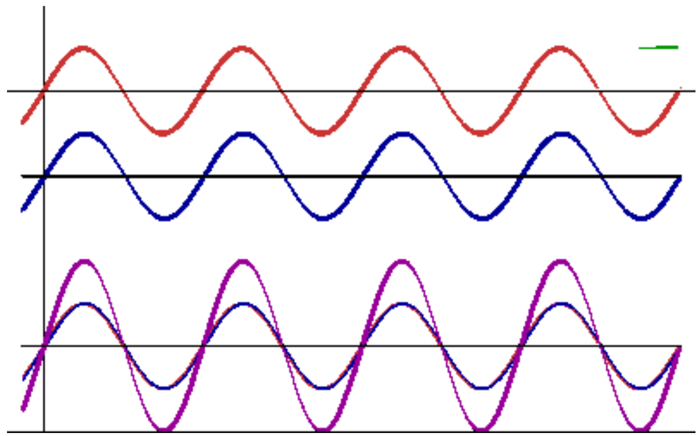
Les phénomènes ondulatoires: l'interférence

L'interférence: superposition des ondes



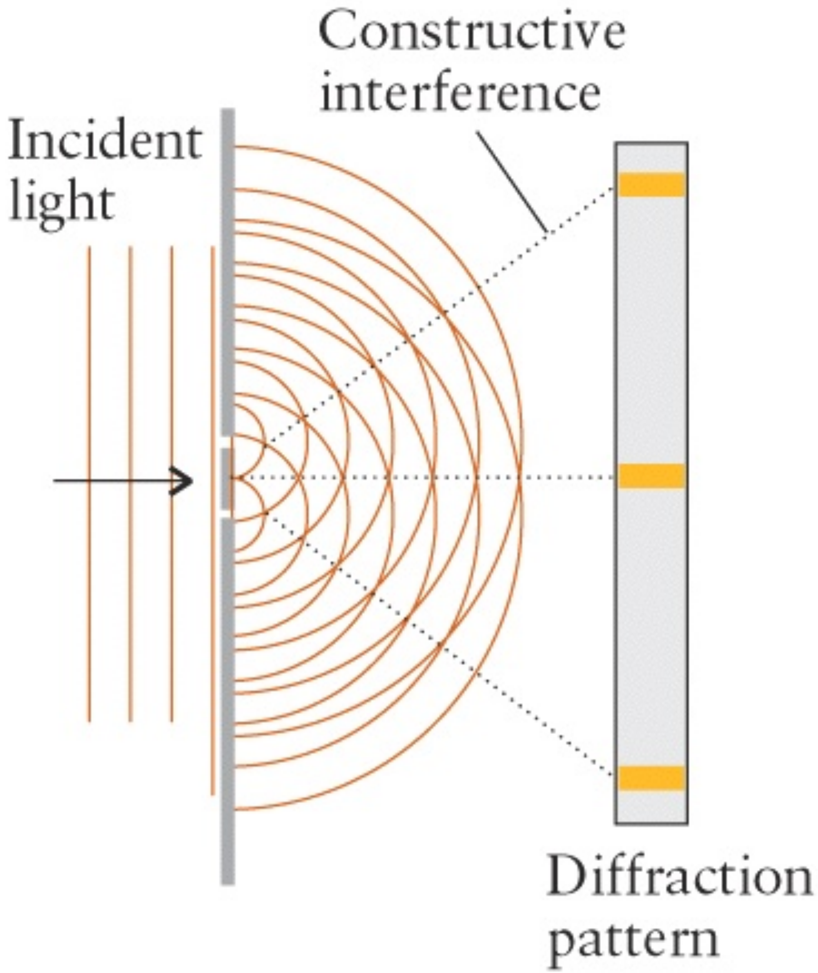
interférence constructive

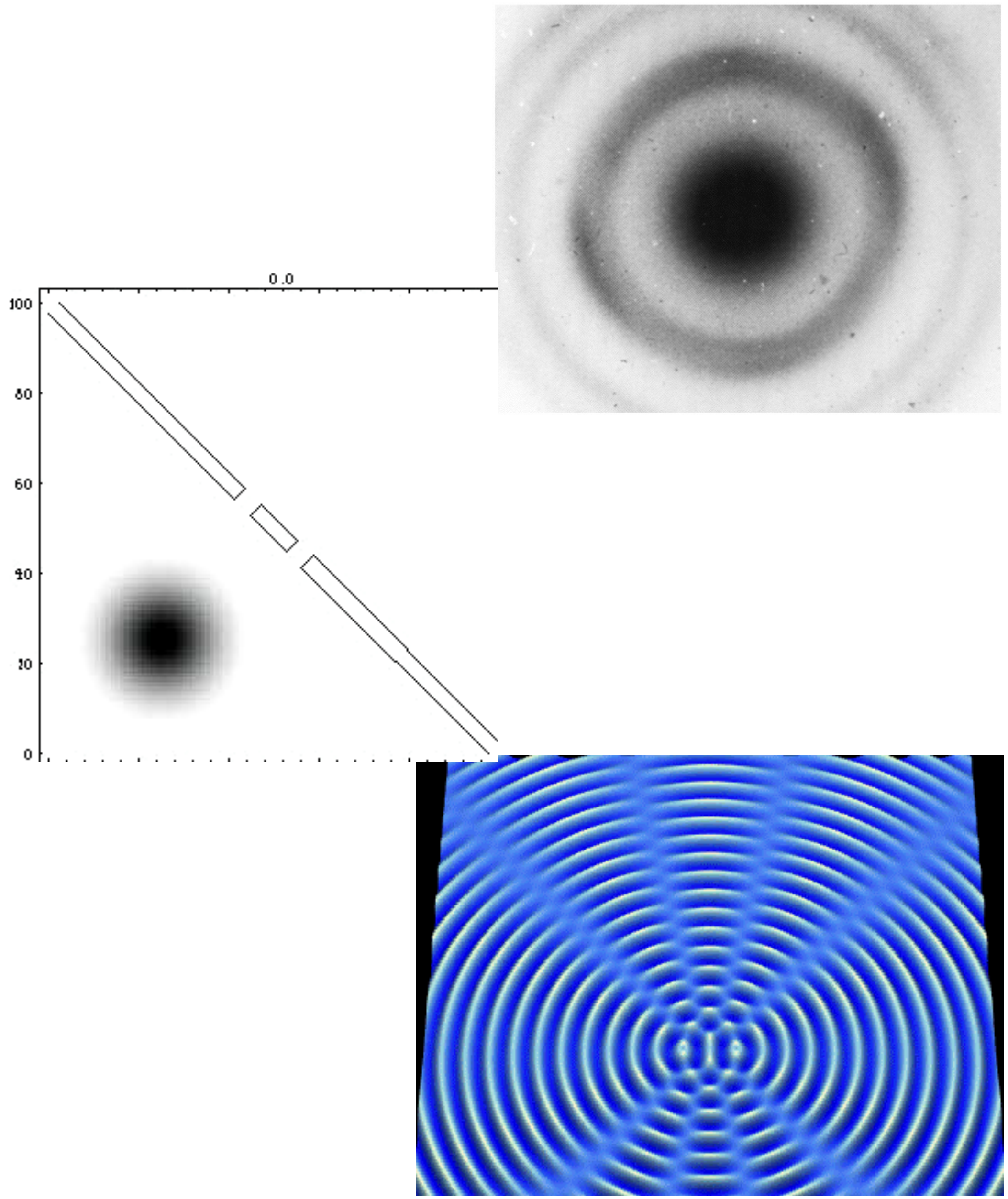
interférence destructive



délai de phase

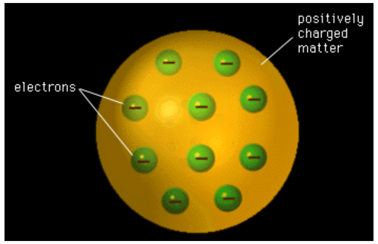
Les phénomènes ondulatoires: la diffraction



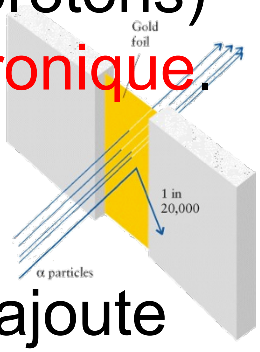


Rappel

1897: **l'atome est divisible**. J. J. Thomson découvre la première particule subatomique: l'électron➔ model des charges négatives dispersées dans un “gel” chargé positivement.



1908/1911 Rutherford: l'atome contient un noyau très petit où toute la masse et la charge positive (les neutrons et les protons) sont concentrées et entourées par un grand nuage électronique. (modèle planétaire instable selon la physique classique)



1913: Niels Bohr étend la découverte de Rutherford et y ajoute deux contraintes. Son model a pour but d'expliquer le spectre discret de l'hydrogène

Le spectre de l'atome d'hydrogène

Mécanique classique:

Le spectre d'énergie d'un objet classique est continu mais pas celui de l'atome d'hydrogène. Comme l'expliquer?

'Modèle classique d'un atome'

force centrifuge

$$F_{ce} = \frac{mv^2}{r}$$

force électrique

$$F_{co} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_o r^2}$$

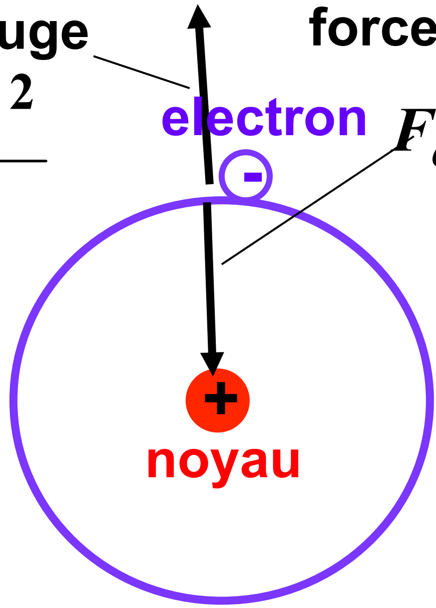


Image classique:
l'électron peut se trouver à toutes les distances r du noyau avec une vitesse correspondante

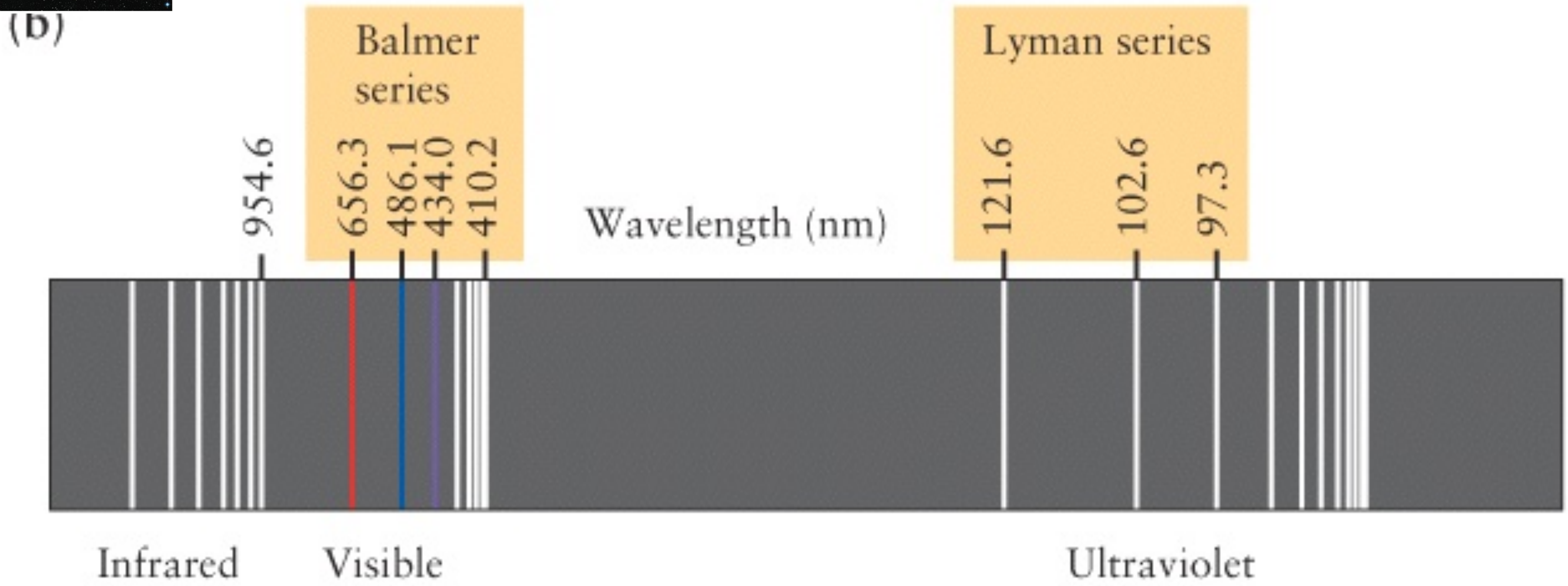
➔ n'explique pas le spectre d'énergie discret (discontinu) de l'atome d' hydrogène

➔ modèle prohibé par les lois de Maxwell de l'électromagnétisme

Comment expliquer le spectre discret (discontinu) de l'atome d'hydrogène?

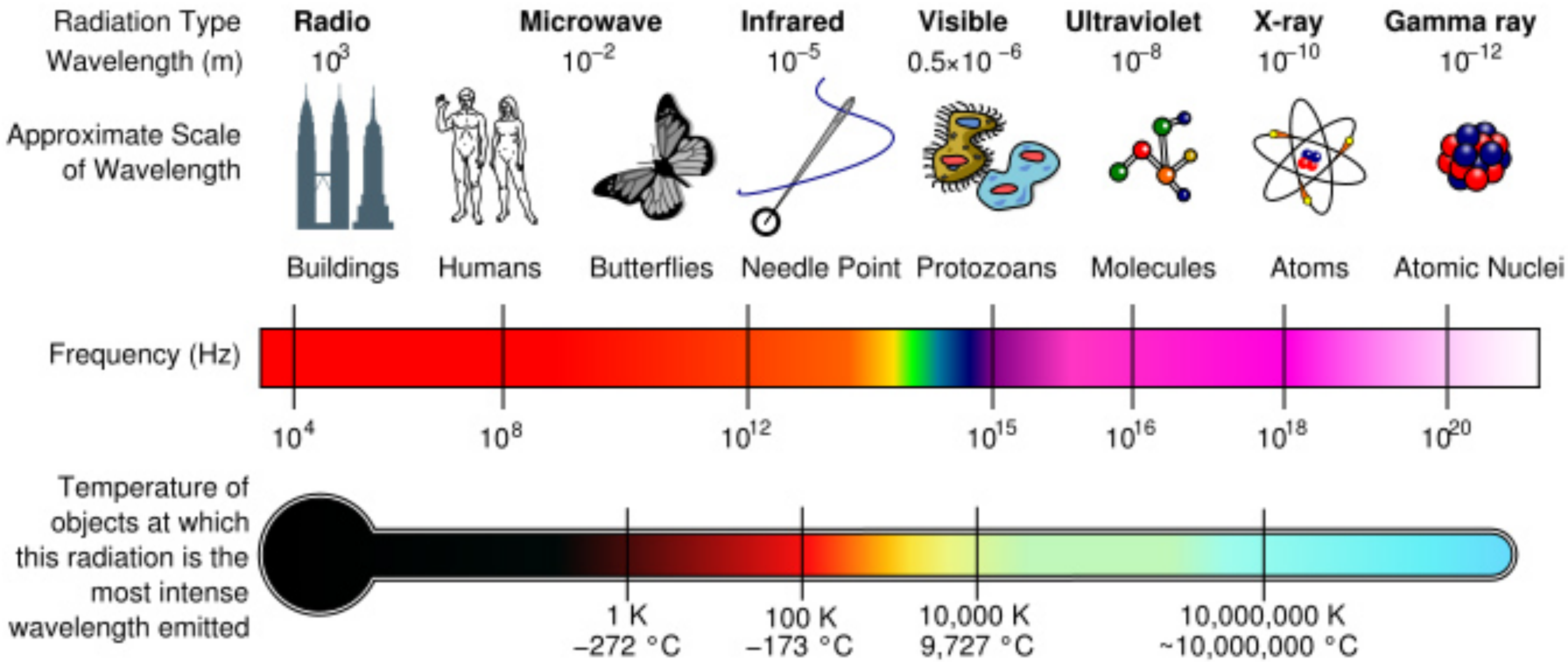
Le spectre de l'atome d'hydrogène

Trifid nebula, constellation Sagittarius, 5200 année-lumière de la terre. La couleur rouge est créée par des atomes d'hydrogène excités.



L'observation de raies spectrales discrètes suggère qu'un électron dans un atome ne peut avoir que certaines énergies.

Le spectre électromagnétique

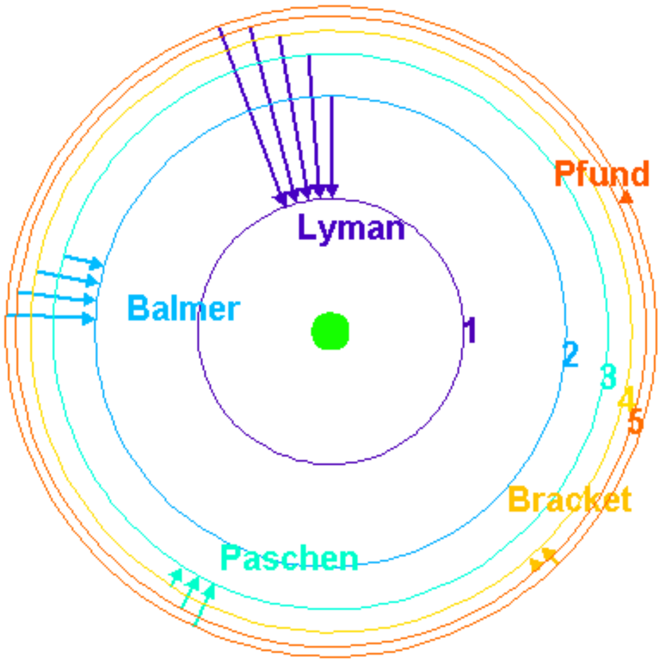


La lumière est une onde électromagnétique (caractérisée par sa fréquence ou sa longueur d'onde). On peut obtenir un spectre de lumière à l'aide d'un prisme. Le spectre de la lumière est continu et composé d'une infinité de couleurs qui vont du rouge au violet.

Le model de Bohr

1913: Niels Bohr a étendu la découverte de Rutherford et proposé son model dans le but d'expliquer le spectre discontinu de l'hydrogène:

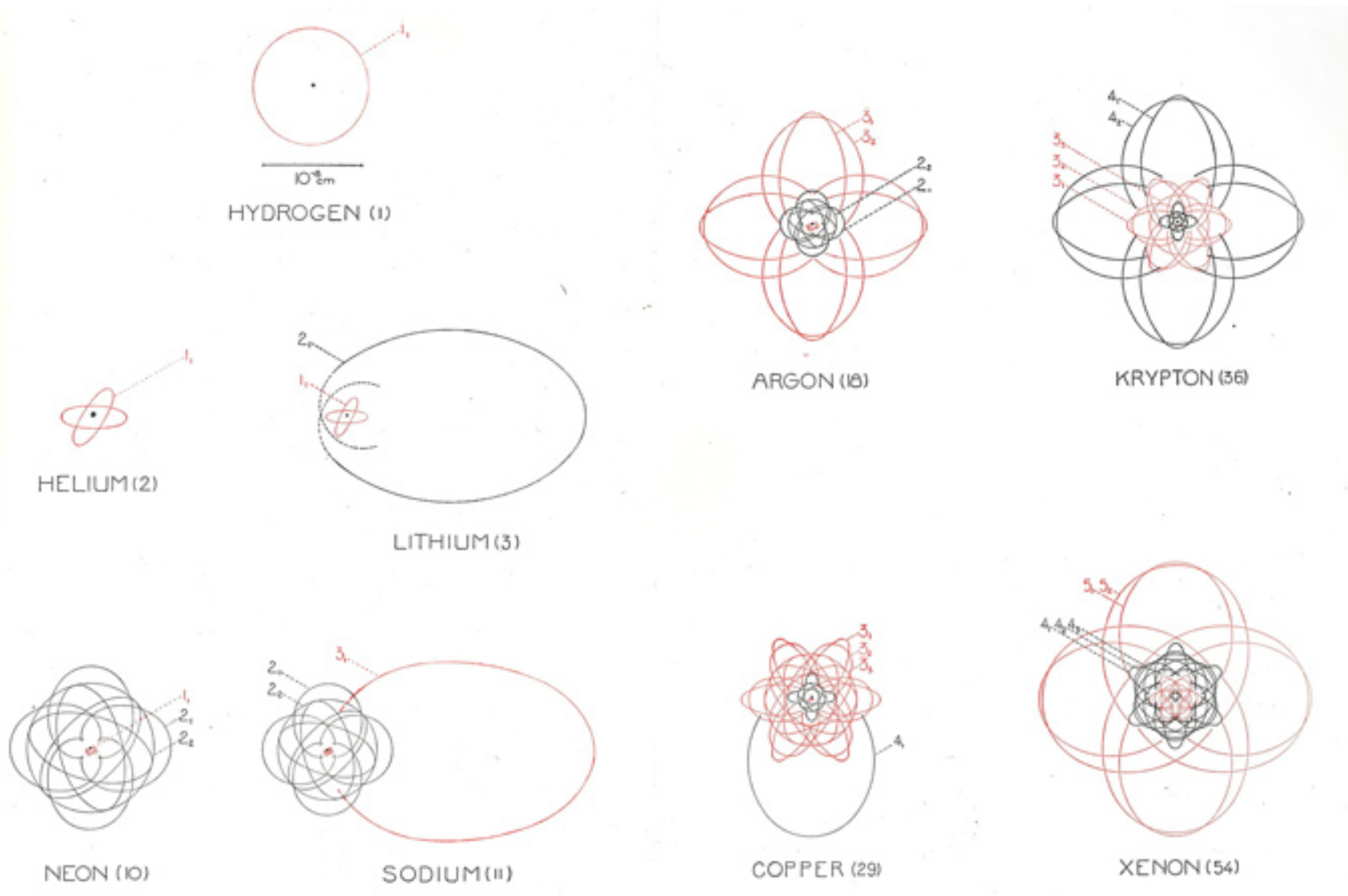
- **Un nombre limité d'orbites circulaires dites « stationnaires »**
- **L'électron n'émet pas de rayonnement lorsqu'il se trouve sur une orbite dites «stationnaire »**



Niels Bohr
(1885 - 1962)

➔ Modèle insatisfaisant, en désaccord avec la physique classique.

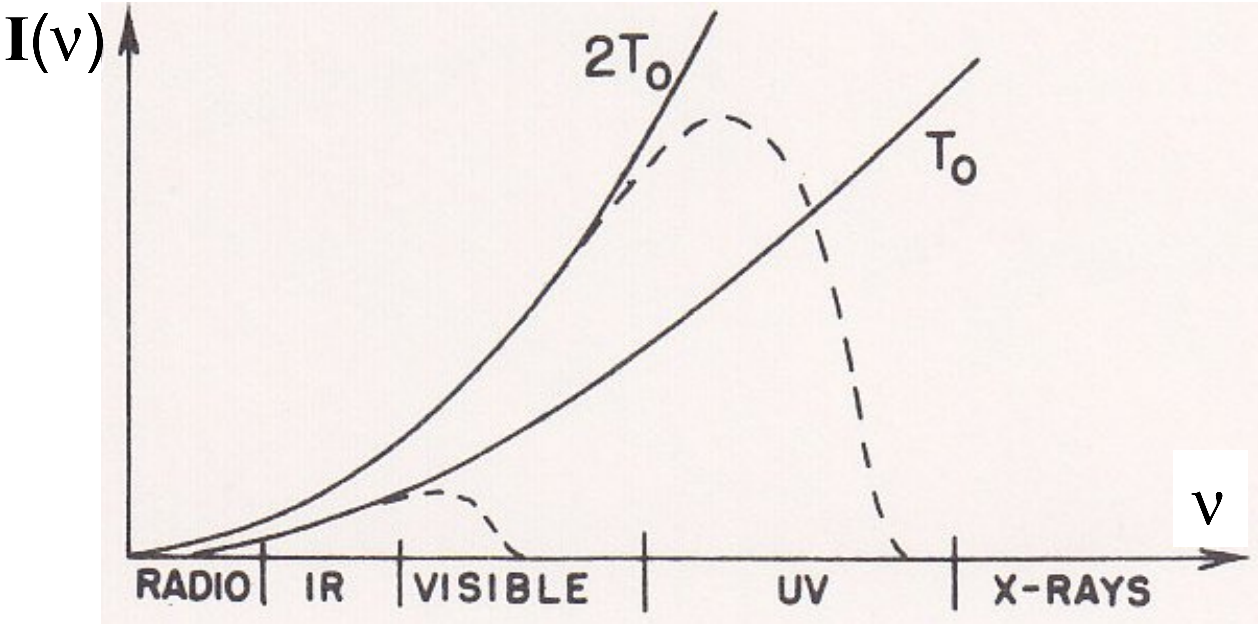
Les limites du model de Bohr



Expériences à l’origine de la mécanique quantique

Expériences à l'origine de la mécanique quantique

1. Le modèle des corps noirs: un objet idéal qui absorberait toute l'énergie électromagnétique sans en réfléchir. L'objet devrait apparaître noir mais peut émettre sous l'effet de l'augmentation de la température (e.g. intérieur d'un four)

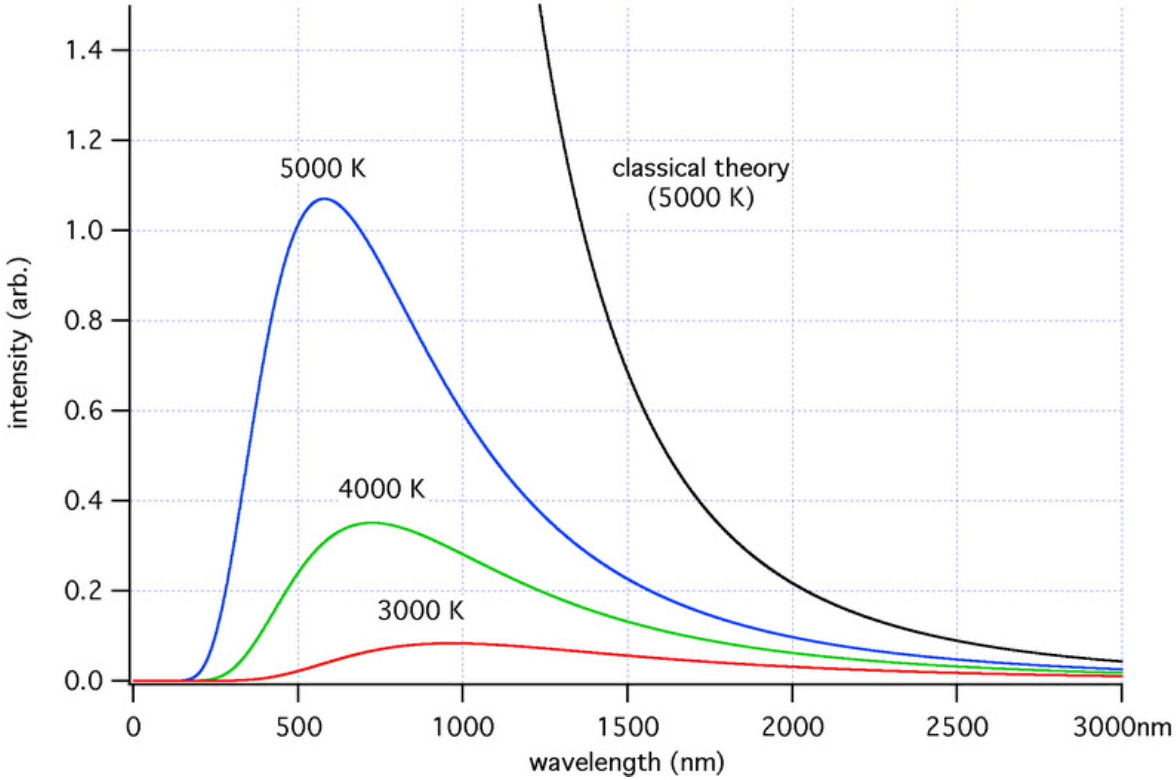


Selon, les lois de la physique classique (lignes pleines): l'énergie rayonnée par un corps noir est censée tendre vers l'infini quand la longueur d'onde tend vers zéro ($\sim 1/_{\lambda}{}^{4}$) beaucoup de rayons X, *catastrophe ultraviolette*).

Observation (courbes expérimentales, lignes interrompues): Les corps chauds n'émettent pas de rayonnements intenses (pas de rayon X)

Propriétés discrètes (corpusculaires) de la lumière

Le modèle des corps noirs: comment expliquer les courbes observées?



Lorsque la température est élevée, le pic de la courbe se déplace vers les courtes longueurs d'ondes, et vice versa pour les plus basses températures. La courbe en noir indique la prédiction de la théorie dite classique, par opposition à la forme correcte des courbes effectivement observées.

Propriétés discrètes (corpusculaires) de la lumière

Le modèle des corps noirs: comment expliquer les courbes observées?

Max Planck (1900) propose l'hypothèse des quanta : l'énergie n'est pas émise de manière continue, mais par paquets (de photons) dont l'énergie E dépend de la longueur d'onde :

$$\boxed{E = h\nu} \quad \text{Equation 1}$$

$h = 6.63 \times 10^{-34}$ Js (constante de Planck)

<u>Modèle quantique</u>: un rayonnement de fréquence ν ne peut être générés que si les atomes ont acquis une énergie minimum nécessaire pour commencer à osciller. A basse température, il n'y a pas assez d'énergie pour engendrer des oscillations à très haute fréquence (pas de rayonnement ultraviolet).

<u>Mécanique classique</u>: supposait que les atomes peuvent osciller avec n'importe quelle énergie.

Rappel: pour les ondes électromagnétiques: $c = 3 \times 10^8$m/s (vitesse de la lumière dans le vide)

$$\boxed{c = \lambda/T = \lambda\nu}$$

Quiz I

1) Lequel des rayonnements électromagnétiques suivants possède-t-il une énergie plus haute que celle de la lumière visible?
   A) micro-ondes
   B) rayons x
   C) ondes radio

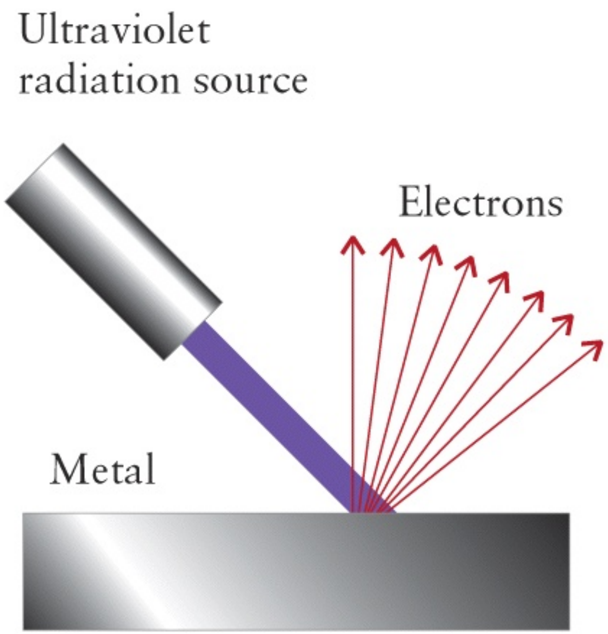
2) Quel type de rayonnement électromagnétique de l'exercice 1 possède la longueur d'onde la plus longue?
   A) micro-ondes
   B) rayons x
   C) ondes radio

3) Une ampoule de 25 W (1 W = 1 J s^{-1}) émet une lumière jaune d'une longueur d'onde de 580 nm. Combien de photons sont-ils générés en 1 .0 s?
   A) $\sim 10^{20}$
   B) ~100
   C) ~100000

2. L'effet photoélectrique

Mécanique classique: **Le spectre d'énergie d'un objet est continu.**

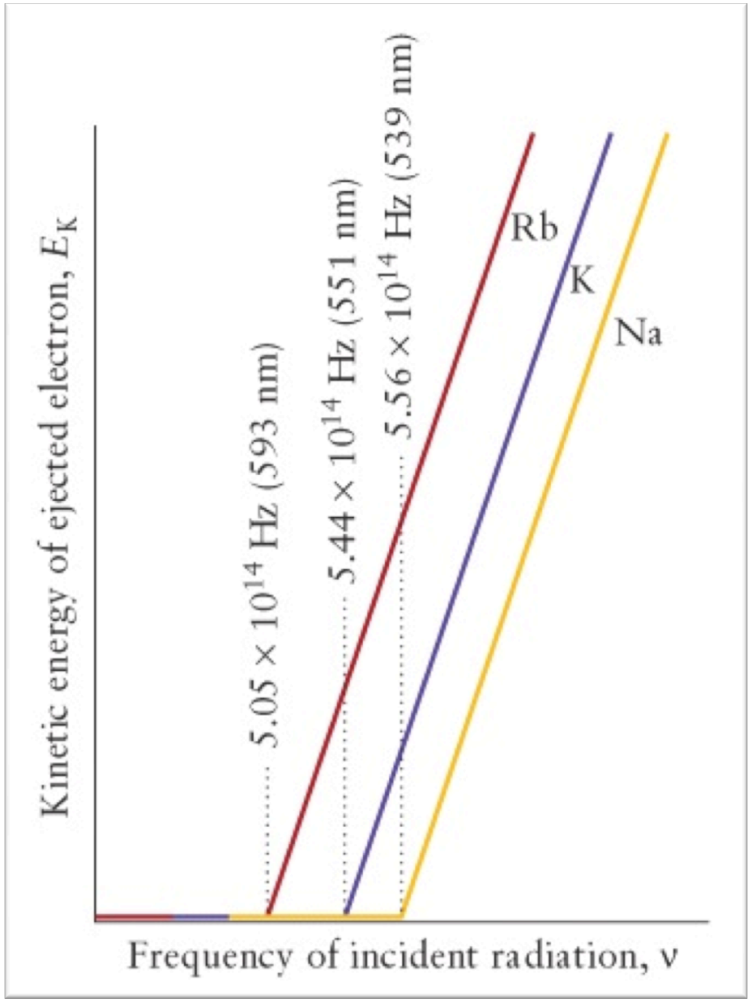
Observation : certains systèmes montrent une quantification d'énergie
➔Einstein reprend l'idée de Planck: théorie quantique

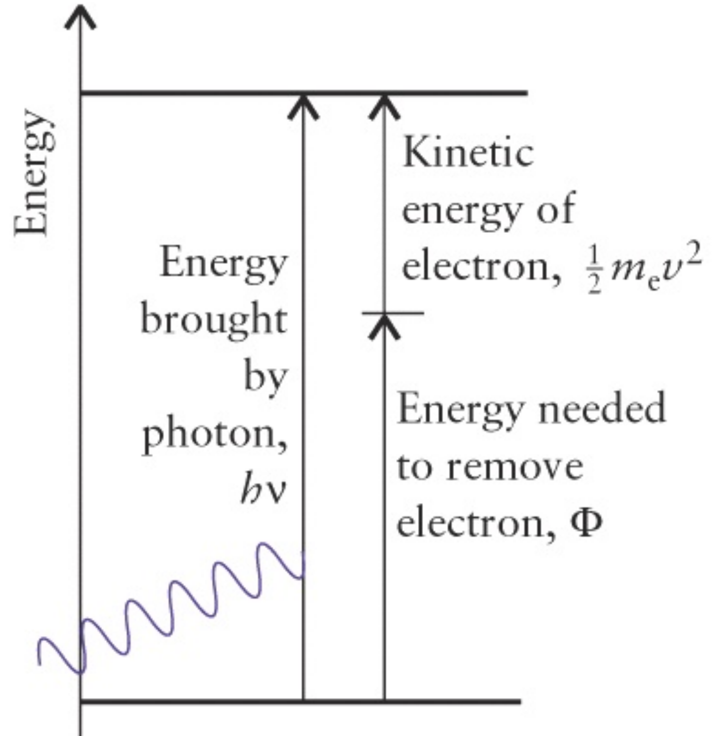


- **Les électrons ne sont émis que si la fréquence du rayonnement (ν) est supérieure à une fréquence ν_{seuil} caractéristique du métal.**

- **L' énergie cinétique des électrons dépend de ν mais est indépendante de l'intensité du rayonnement.**

2. L'effet photoélectrique



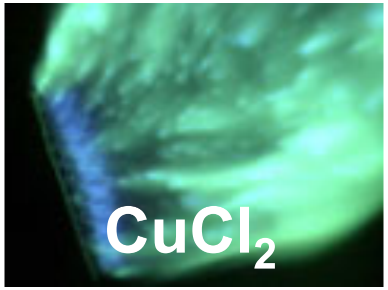


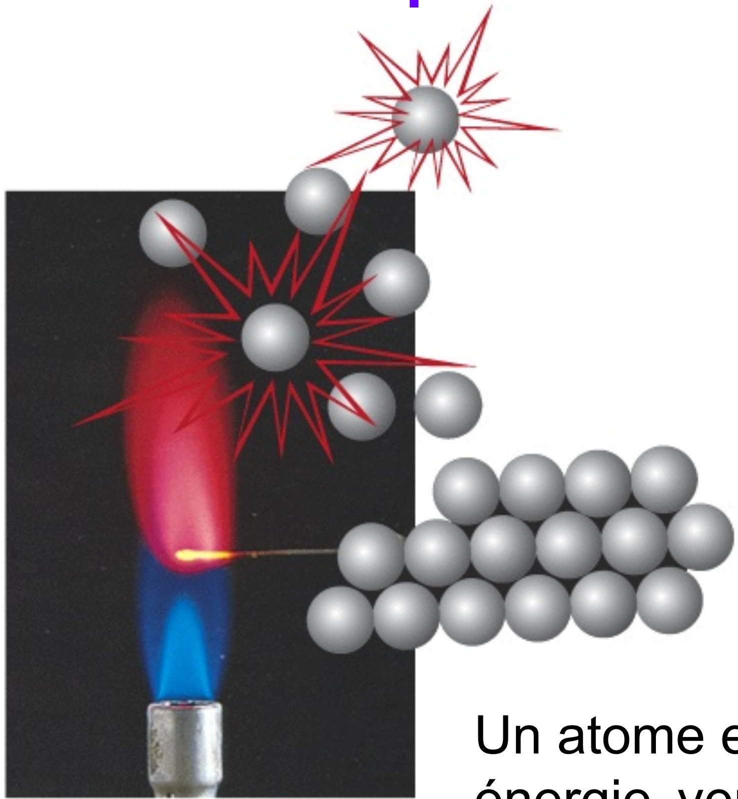
$$\underbrace{\frac{1}{2}m_e v^2}_{\text{energie cinetique de l'electron ejecte}} = \underbrace{h\nu}_{\text{energie fournie par le photon}} - \underbrace{\Phi}_{\text{energie necessaire pour ejecter l'electron}} \qquad \textbf{Equ. 2}$$

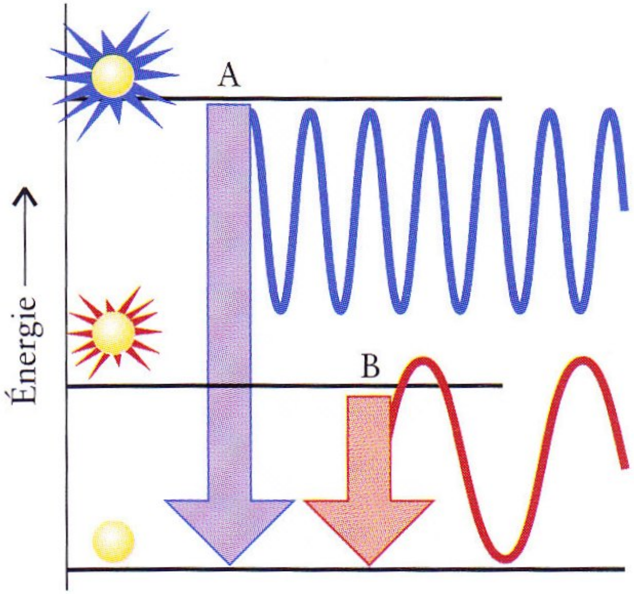
$$\Phi = E_I \text{ energie d'ionisation}$$

La quantification d'énergie

La couleur des flammes caractéristique des éléments



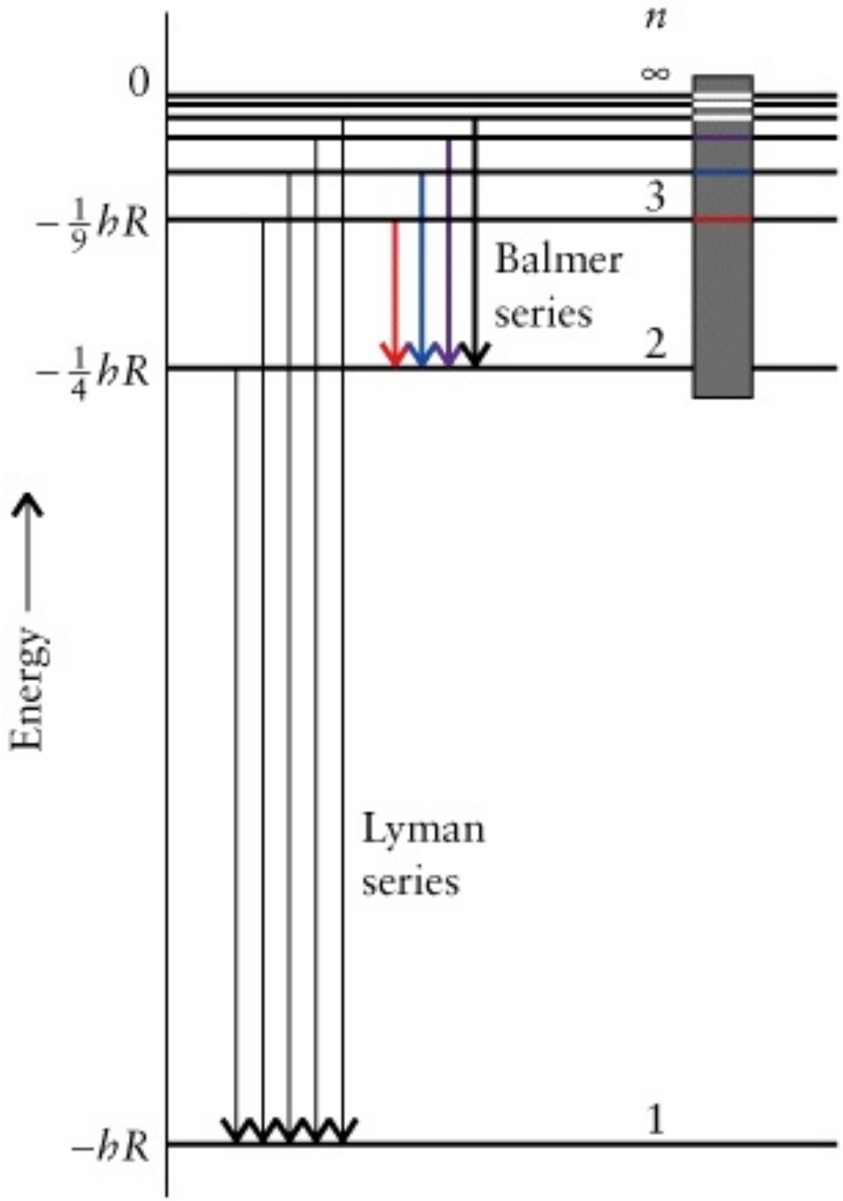


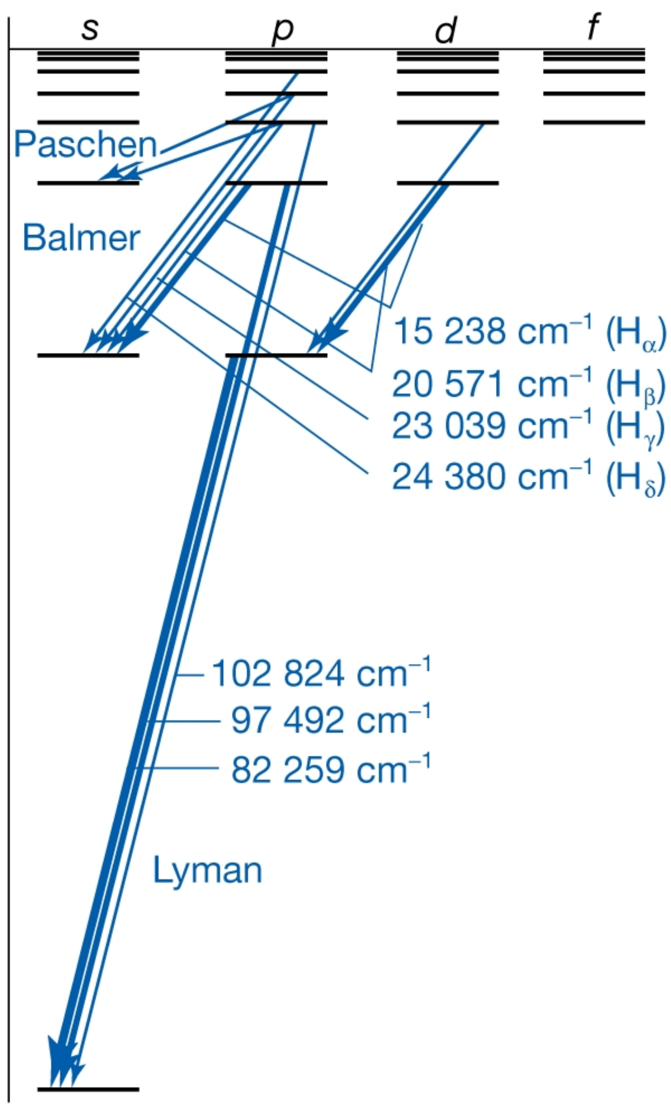


$$E = h\nu = hc/\lambda$$

Un atome excité subit une transition d'un état de haute énergie vers un état de basse énergie. Il perd de l' énergie sous forme d'un photon dont l'énergie (la longueur d'onde) est caractéristique de l'élément.

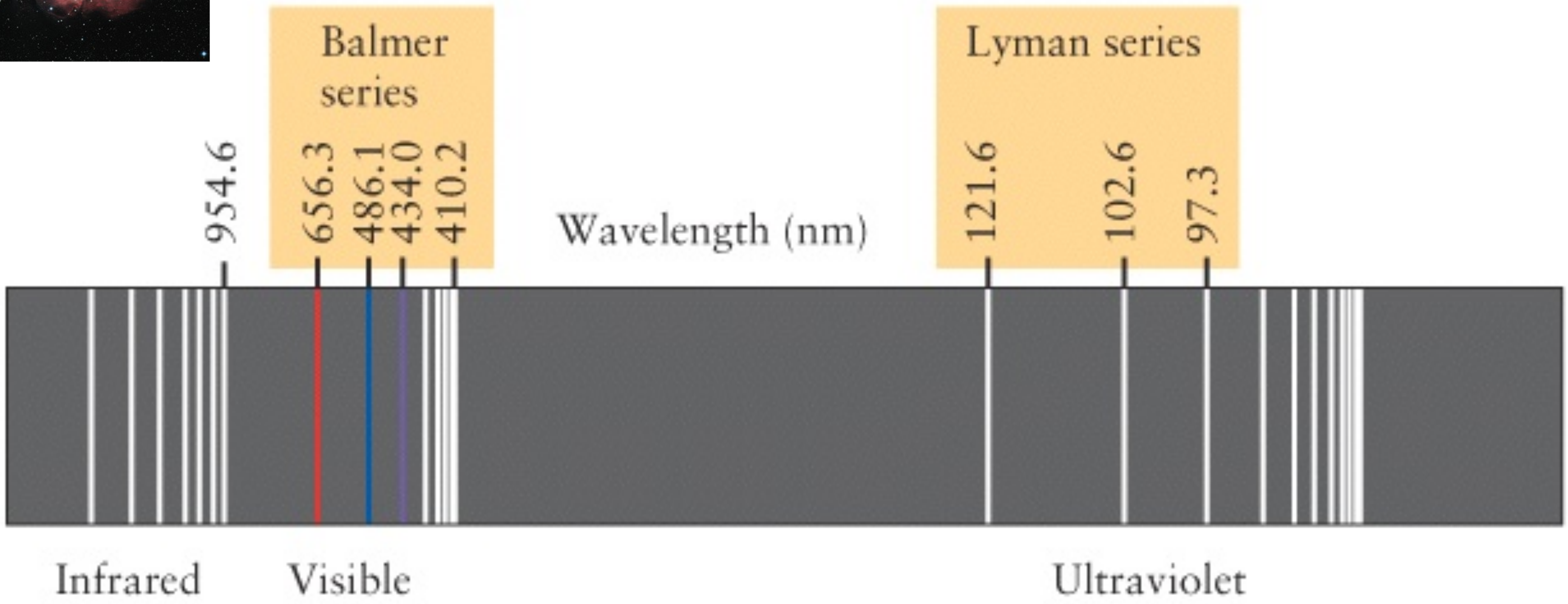
Spectre d’émission de l’atome d’hydrogène





Le spectre d'atome d'hydrogène

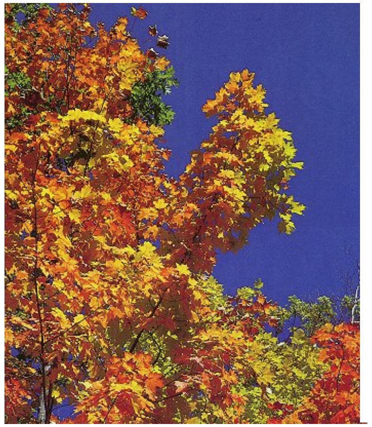
Trifid nebula, constellation Sagittarius, 5200 année-lumière de la terre. La couleur rouge est créé par des atomes d'hydrogène excités.

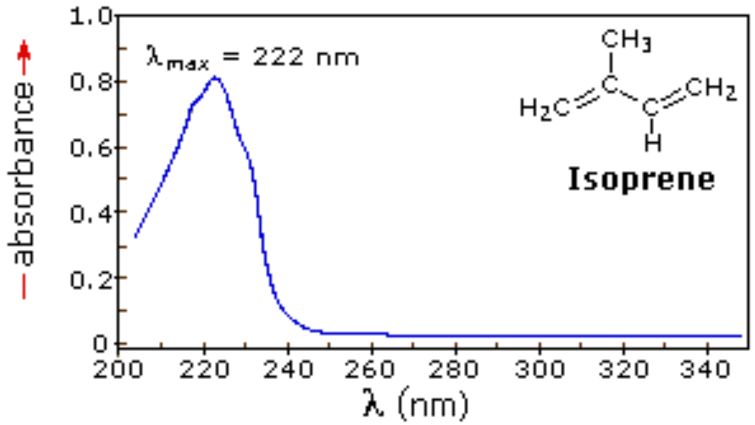


Le spectre de l'atome d'hydrogène. Les lignes avec des longueurs d'ondes similaires sont groupées ensemble en séries: ici on voit la série de Balmer et la série de Lyman.

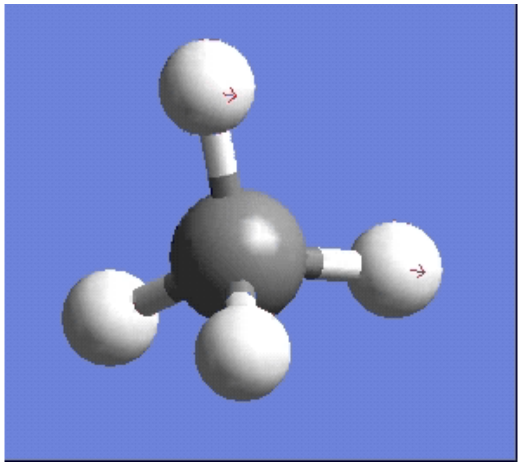
Phénomènes quantiques en chimie

couleur des flammes

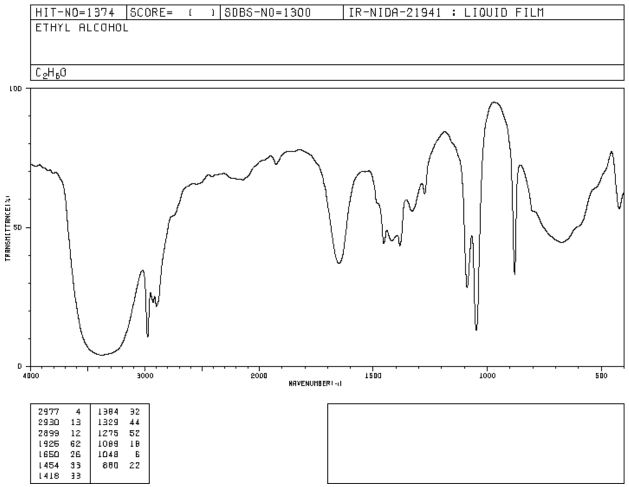




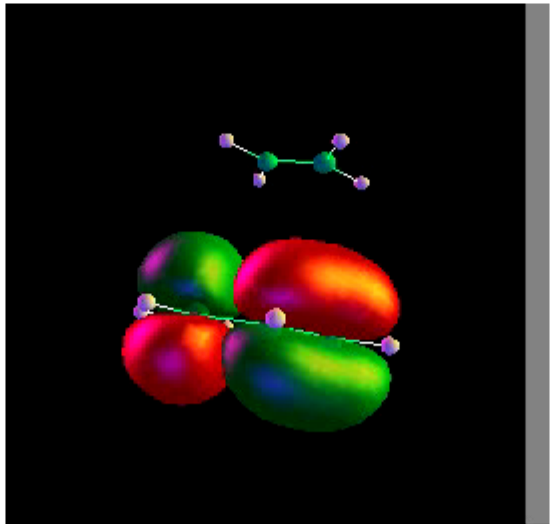
spectre d'absorption



Vibrations
moléculaires



spectre vibrationnel



réaction Diels-Alder

La longueur d'onde selon de Broglie

Toutes particules possèdent aussi une nature ondulatoire. Vice versa toutes les ondes possèdent aussi un caractère corpusculaire!!!

La nature ondulatoire d'un particule est caractérisée par la longueur d'onde de de Broglie :

Equation 3

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

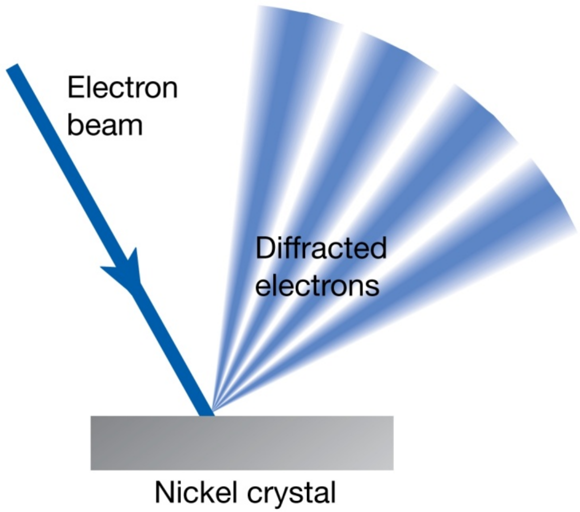
***p*: quantité de mouvement de la particule**
***h*: constante de Planck ($h = 6.63 \times 10^{-34}$ Js)**
***m*: masse de la particule**
***v*: vitesse de la particule**
λ: longueur d'onde de la particule

Prince Louis de Broglie (1892-1929) Prix Nobel 1929

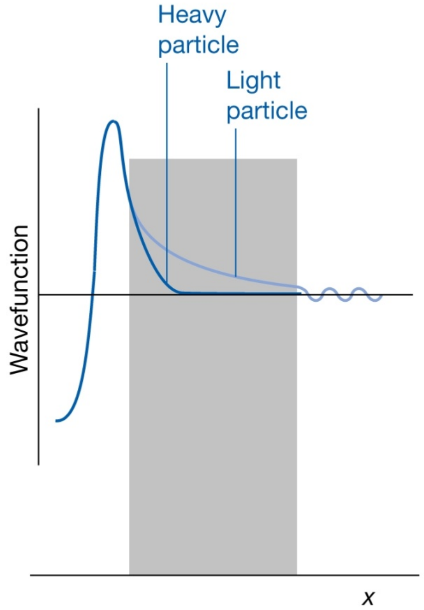
Les effets quantiques: dualisme onde-particule

Rappel mécanique classique: **Tous les phénomènes peuvent être décrits par les lois corpusculaires ou par les lois des ondes.**

Nouvelle observation :
il y a des particules qui se comportent comme des ondes!!

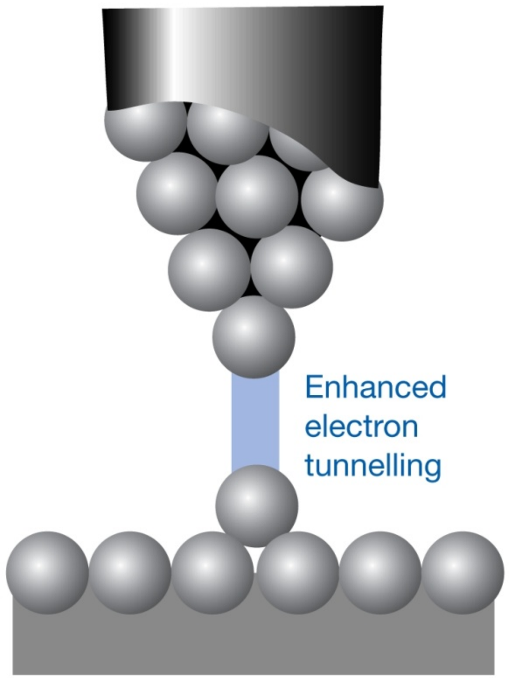


Un faisceau de particules peut se diffracter. L'electron a une masse mais peut se comporter comme une onde.



$$P \infty [(E-V)mx]^{-1}$$

Des particules peuvent traverser des barrières d'énergie par effet tunnel



Microscope à balayage à effet tunnel

Caractéristique de la Mécanique Quantique

- Dualisme - onde particule: tous les objets se comportent à la fois comme une particule et comme une onde.
- Les effets quantiques sont plus prononcés pour les particules de petites masses.
- Les électrons sont des particules de masse très petite: ils peuvent seulement être décrits par la mécanique quantique !

Quiz II

1) Lequel des deux possède la longueur d'onde la plus longue (tous les deux marchent avec la même vitesse)?

   A) Laurel
   B) Hardy

2) Quelle est la relation des longueurs d'ondes d'un électron et d'un proton ayant la même vitesse de 1% la vitesse de la lumière?
   A) $\lambda_{el}/\lambda_{proton}$ ca. 2000
   B) $\lambda_{el}/\lambda_{proton}$ ca. 1/2000

3) Quelle serait votre longueur d'onde si vous courriez à une vitesse de 1m/s?
   (1.23×10^{-35}m)

Principe d'incertitude

Werner Karl Heisenberg
(1901-1976)
Prix Nobel 1932

Nous ne pouvons pas determiner la position precise d'une particule si elle se comporte comme une onde. L'incertitude de la position et celle de la quantité de mouvement sont liées:

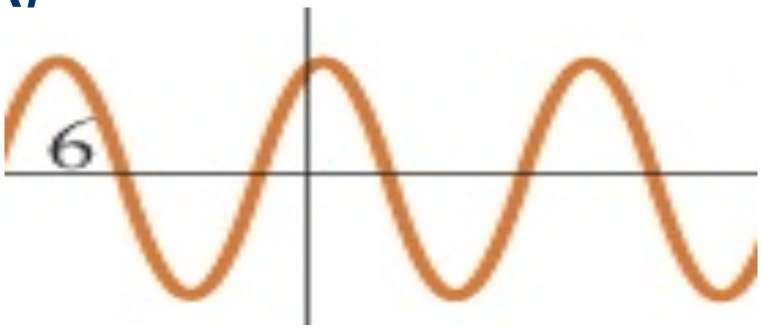
Le principe d'incertitude de Heisenberg

$$\Delta p \Delta r \geq \hbar / 2$$ Equation 4 avec $$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

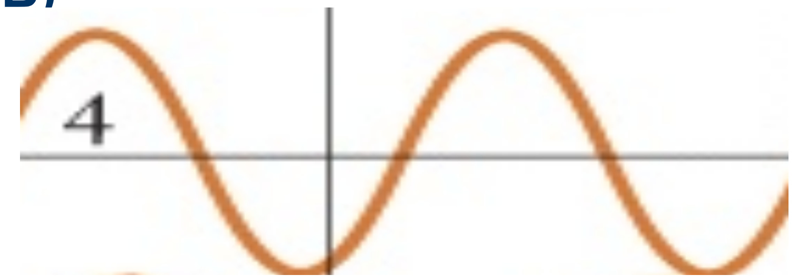
Quiz III

1) Pour laquelle des fonctions d'onde suivantes l'incertitude sur l'espérance de la quantité de mouvement est-elle la plus petite?

A)



B)



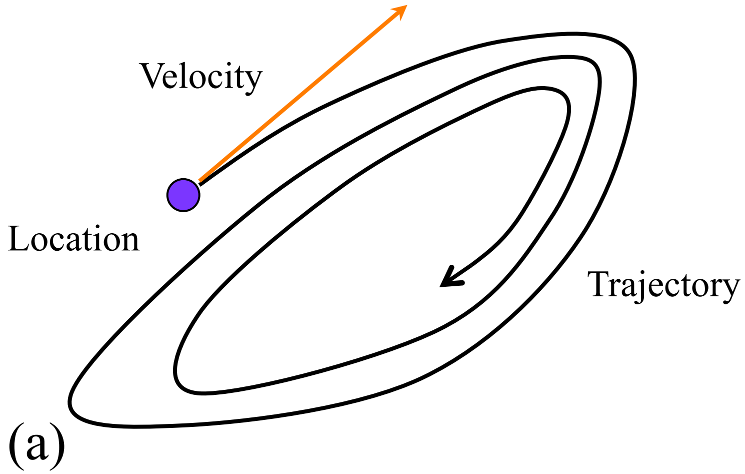
2) Pour une automobile d'une masse de 10^3 Kg roulant a la vitesse v=100± 0.001 km/h ($\Delta v = 3*10^{-4}$ m/s), quelle est l'incertitude sur sa position.

Réponse: $3.5 * 10^{-33}$ m

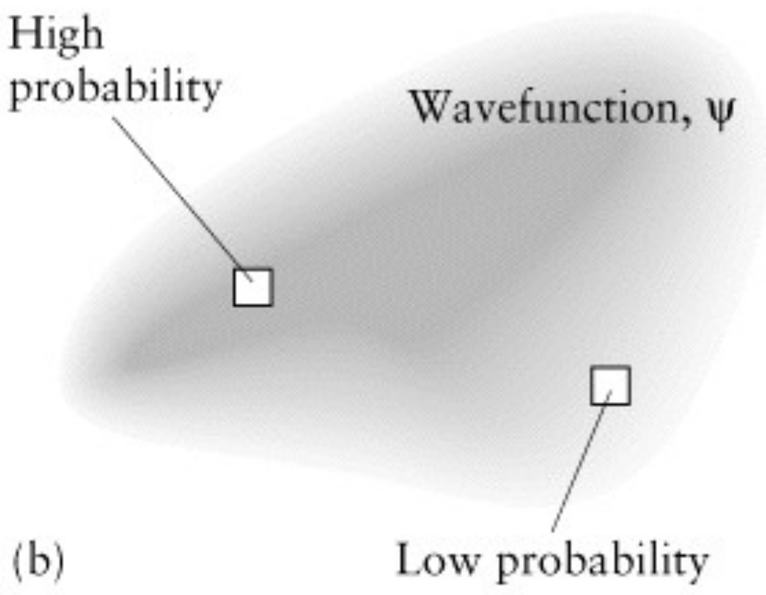
Le cœur de la mécanique quantique

La fonction d'onde et la distribution de probabilité

Mécanique classique:



Mécanique quantique



Mécanique classique:
La position et la vitesse d'une particule sont exactement définies à chaque instant du temps (trajectoire).

Mécanique quantique:
La particule est mieux décrite par son caractère ondulatoire avec une fonction d'onde Ψ(r,t) (i.e. pas de position définie)

Le carré de la fonction d'onde est une mesure de la *densité de probabilité* ρ(r) de présence de la particule en un point :

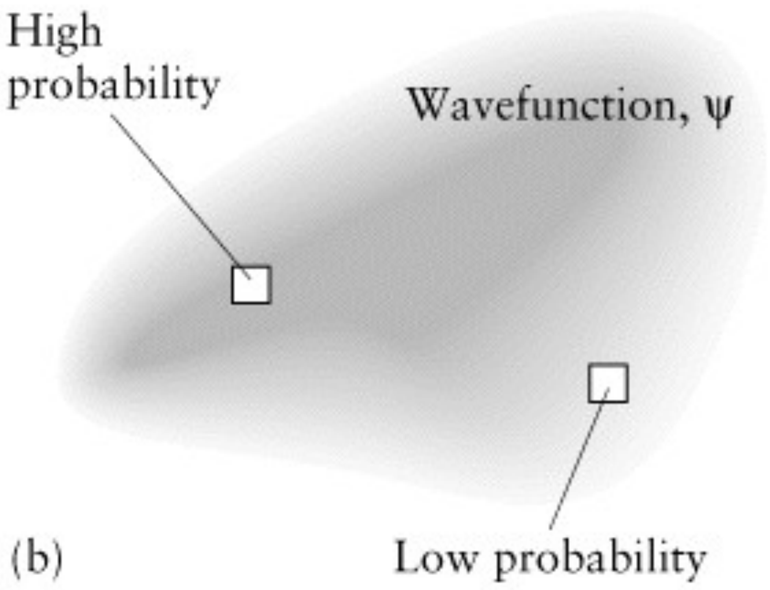
$$\boxed{\rho(\vec{r}) = \left|\psi(\vec{r})\right|^2}$$

densité électronique

$$\rho(\vec{r}) = \frac{N^{el}}{dV}$$

nombre d'électrons dans le volume infiniment petit autour de *r*

La fonction d'onde et la distribution de probabilité



P(r) est la probabilité de trouver la particule dans un élément de volume dV infiniment petit autour de r.

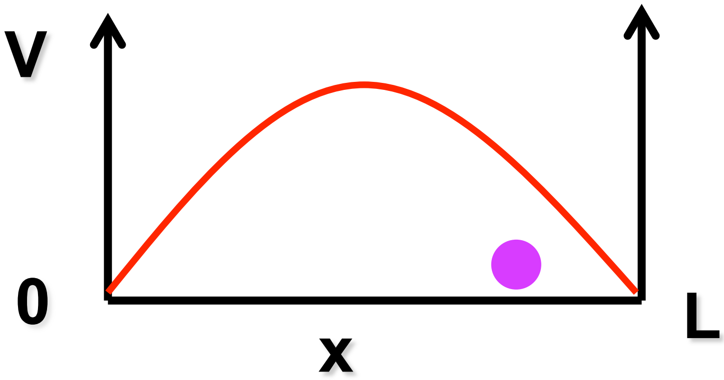
$$dP(\vec{r}) = \Psi^2(\vec{r})\,dV$$

$$\boxed{\int_V \Psi^2(\vec{r})\,dV = 1}$$

La probabilité totale de trouver la particule n'importe ou dans l'espace est égal à 1.

Un exemple de fonction d'onde

- **particule dans une boite:** La fonction d'onde pour l'état le plus bas est:



$$\boxed{\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\,\sin\left(\pi\frac{x}{L}\right)}$$

La densité de probabilité ρ(x) de trouver la particule à une certaine position x:

$$\boxed{\rho(x) = \psi_1^2(x) = \frac{2}{L}\sin^2\left(\pi\frac{x}{L}\right)}$$

P(x=0)=P(x=L)=0

Pour quel x la densité de probabilité est-elle maximum?:

$$\boxed{\frac{d\psi^2(x)}{dx} = \frac{2}{L}\frac{d}{dx}\left[\sin^2\left(\pi\frac{x}{L}\right)\right] = 0} \Longrightarrow \boxed{\frac{4}{L}\sin\left(\pi\frac{x}{L}\right)\cos\left(\pi\frac{x}{L}\right)\frac{\pi}{L} = 0}$$

Un exemple d'une fonction d'onde

$$\frac{4\pi}{L^2}\sin\left(\pi\frac{x}{L}\right)\cos\left(\pi\frac{x}{L}\right)=0 \Rightarrow \cos\left(\pi\frac{x}{L}\right)=0 \Rightarrow \left(\pi\frac{x}{L}\right)=\pi/2$$

$\Rightarrow$ ρ^{max} est à $x = L/2$

La densité de probabilité est la plus grande au milieu de la boite!

Remarque: dans le cas classique la densité de probabilité est la même pour tous les x! P(x) est constante!!

Quelle est la probabilité totale de trouver la particule dans la boite?

$$P^{tot}=\int_0^L \psi^2(x)dx=\frac{2}{L}\int_0^L \sin^2\left(\pi\frac{x}{L}\right)dx$$

$$\sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)=\frac{1-\cos\alpha}{2}$$

$$\frac{\alpha}{2}=\pi\frac{x}{L}$$

$$P^{tot}=\frac{2}{L}\frac{1}{2}\int_0^L\left(1-\cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right)\right)dx$$

$$\int\cos(\beta)d\beta=\sin\beta$$

$$\int\cos(\beta)dx=\frac{L}{2\pi}\sin\beta$$

$$d\beta=\frac{2\pi}{L}dx$$

Un exemple d’une fonction d’onde

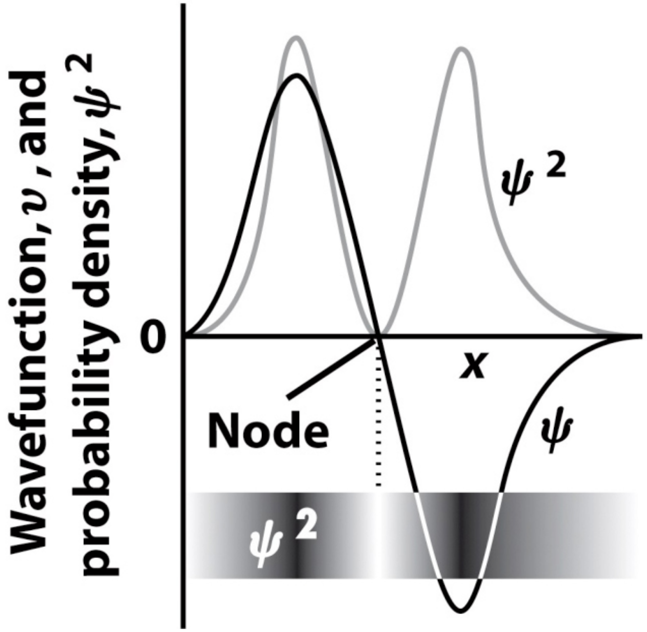
$$P^{tot} = \frac{1}{L}\int_0^L \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right)\right)dx$$

$$P^{tot} = \frac{1}{L}\left(x - \frac{L}{2\pi}\sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right)\right)\Bigg|_0^L$$

$$P^{tot} = \frac{1}{L}\left(L - \frac{L}{2\pi}\sin\left(\frac{2\pi}{L}L\right) - 0 + 0\right)$$

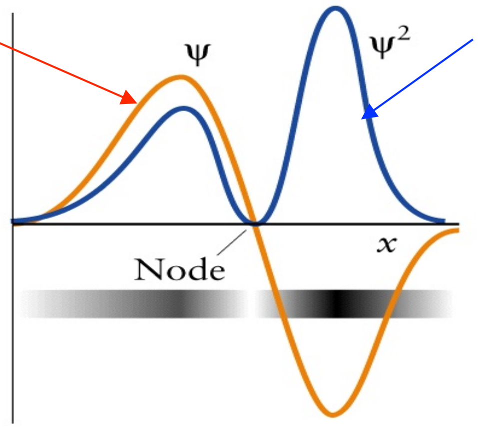
$$\boxed{P^{tot} = 1}$$

q.e.d.

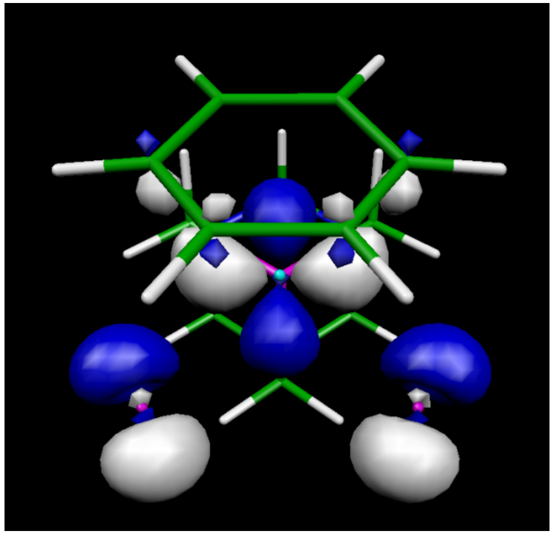


La fonction d'onde et la densité électronique

La fonction d'onde
(calculée)
Remarque:
signe positif et négatif,
changement de signe:
nœud



La densité électronique
(peut être mesurée)
signe toujours positif



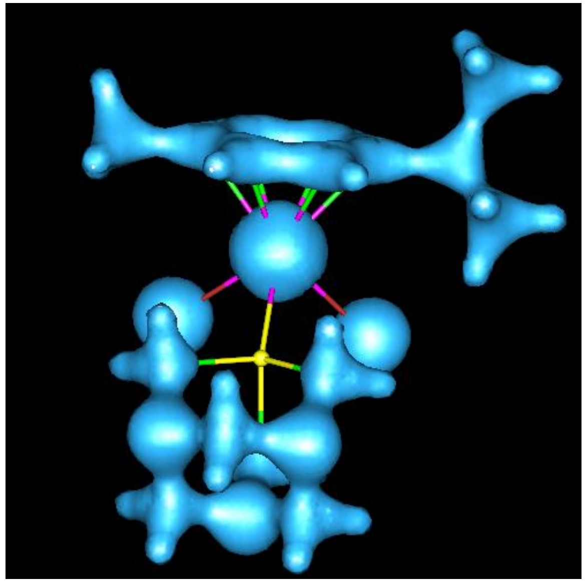
Fonction d'onde Ψ(r) d'un électron en 3 dimension

$$\boxed{\rho(\vec{r}) = \left|\psi(\vec{r})\right|^2}$$

densité électronique

$$\rho(\vec{r}) = \frac{N^{el}}{dV}$$

nombre d'électrons dans un volume infiniment petit dV autour de r



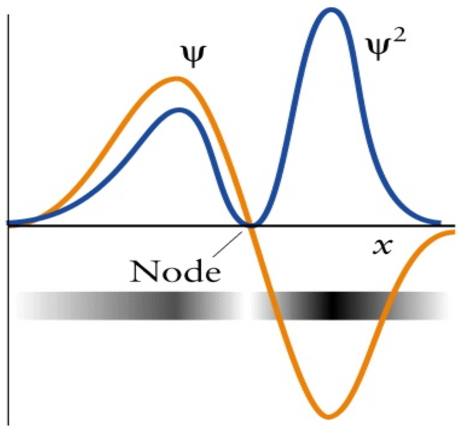
Distribution tridimensionnelle de la densité électronique r (r)

Espérance et écart type

Mécanique quantique:

La position d'une particule n'a plus une seule valeur bien définie. La particule peut être trouvée dans des régions différentes de l'espace avec certaines probabilités. La position de la particule est décrite par une distribution de probabilité. La position la plus probable est la moyenne de la distribution (ou espérance quantique, en anglais 'expectation value').

La position moyenne <r> d'un électron décrit par la fonction d'onde Ψ(r):



$$\langle \vec{r} \rangle = \int_V \vec{r}\,\Psi^2(\vec{r})\,dV \approx \sum_{\vec{r}_i} \vec{r}_i P(\vec{r}_i)$$

<r> est la valeur moyenne de la distribution de probabilité $|\Psi(r_i)|^2 dV = P(r_i)$. C'est la valeur qu'on obtiendrait en faisant beaucoup de mesures de la position de l'électron donnant chaque fois un certain valeur r_i.

Exemples d'espérances

1. Cas d'une variable discrète:
l'espérance d'un jeu de tir au dé

$$\boxed{< x >= \sum_{i=1}^{6} P_i x_i}$$

Distribution discrète: 6 valeurs possibles (x_i={1,2,3,4,5,6}). Si le dé est idéal toutes les valeurs x_i sont équiprobables $P(x_i)$ = 1/6.
L'espérance <x> est:

<x> = 1/6 *1 + 1/6*2 + 1/6*3 + 1/6*4 + 1/6*5 + 1/6*6 = 3.5

Remarque: l'espérance 3.5 mesure le degré d'équité. L'espérance n'est pas nécessairement un valeur qui est directement réalisable.

2. Cas d'une variable à densité de probabilité:
la loi normale

$$\boxed{< x >= \int x f(x) dx}$$

Quelle est l'espérance de la taille d'un échantillon d'individu <x>?

$$\boxed{f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}$$

Quelle est l'espérance de la position d'un électron <x>?

$$\boxed{\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x \left(\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} \right) dx}$$

$$\boxed{\langle x \rangle = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} dx}$$

Exemples d'espérances

Tables d'intégrales:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-a(x-b)^2}\, dx = b\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

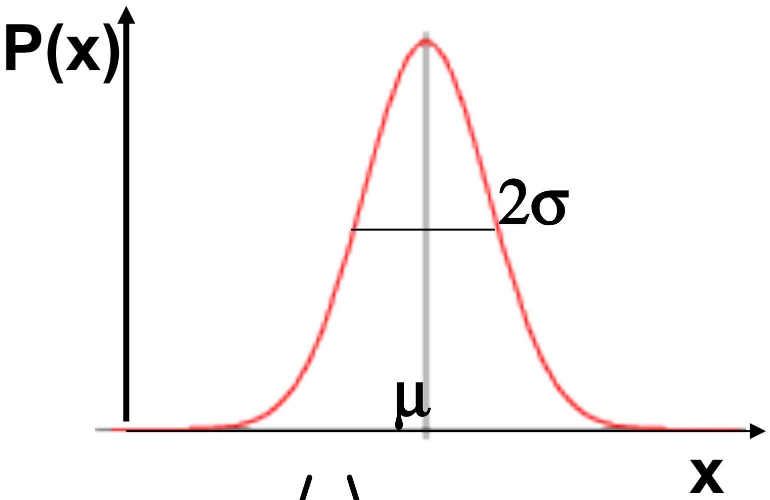
$$b = \mu$$

$$a = \frac{1}{2\sigma^2}$$

$$\langle x \rangle = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\mu\sqrt{2\pi\sigma^2} = \mu$$

déviation standard (s: l'écart type)
(s^2: variance)

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \langle x \rangle\right)^2}$$



$$\langle x \rangle = \mu$$

Si toutes les valeurs n'ont pas la même probabilité:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} P_i\left(x_i - \langle x \rangle\right)^2}{\sum_{i=1}^{n} P_i}}$$

distribution normale:

$$P(\mu - \sigma \leq x \leq \mu + \sigma) = 68.26\%$$

Terminologies de la mécanique quantique

Observables:

Un paramètre physique ou plus généralement une information physique obtenue suite à une opération de mesure. Par exemple: la position, la vitesse, la quantité de mouvement, l'énergie d'un système quantique.

Opérateurs:

En mécanique quantique toutes les observables sont données par l'action d' opérateurs $\hat{O}$ qui agissent sur la fonction d'onde du système.

Exemples:

	mécanique classique		mécanique quantique
Position :	$\vec{R} = (X, Y, Z)$	$\longrightarrow$	$\hat{\vec{R}} = (X, Y, Z)$
Quantité de mouvement:	$\vec{p} = m\vec{v}$	$\longrightarrow$	$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{\nabla} = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$

Avec ces deux transformations pour la position et la quantité de mouvement, tous les opérateurs à la base de quantités classiques peuvent être construits.

Par exemple: l'énergie cinétique

$$E_{kin} = \frac{p^2}{2m} \longrightarrow \hat{E}_{kin} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2$$

L'espérance (expectation value):

La valeur d'une observable A est donnée par l'espérance:

$$\boxed{\langle A \rangle = \int \psi \hat{O}_A \psi^* \, dV}$$

L'hamiltonien et l'équation de Schrödinger

A: Quantité que l'on veut mesurer (**observable**).
<A>: l'espérance d'A (la valeur la plus probable)
$\hat{O}_A$: opérateur pour trouver la valeur la plus probable de l'observable A
$\langle \mid \rangle$: intégral sur tout l'espace (notation bra-ket).

Par exemple: pour la l'espérance de la position <x>:

$$\langle x \rangle = \int \psi(x)\hat{x}\psi(x)dV = \int x\psi^2(x)dV$$

Un opérateur très important est l'opérateur de l'énergie totale du système, le Hamiltonien $\widehat{H}$

$$\boxed{\hat{H} = \hat{E}_{kin} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + \hat{V}}$$

La fonction d'onde d'un système est donnée par l'équation de Schrödinger:

$$\boxed{\hat{H}\psi = E\psi}$$

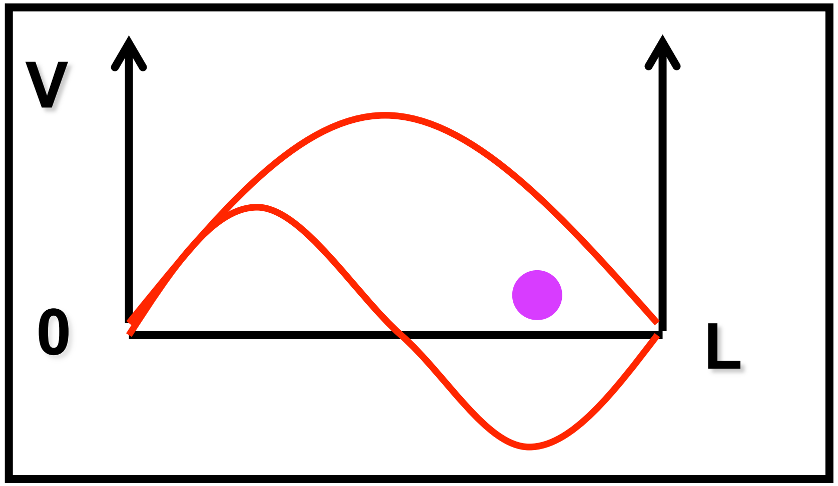
l'équation de Schrödinger indépendant du temps
E: l'espérance de l'énergie totale du système

Résumé

- **Planck, de Broglie**: les électrons sont mieux décrits par leur caractère ondulatoire que corpusculaire.
- **En chimie quantique**: on ne considère pas la position d’une particule (e.g. une électron) mais sa position la plus probable.
- **Erwin Schrödinger** a proposé une équation pour trouver la fonction d’onde et l’ énergie de n’importe quel système.
- **Le but** est de connaître la fonction d’onde et l’énergie associée à chacun des électrons car tout ce que l’on veut savoir sur les électrons peut être extrait de leur fonction d’onde.

Exemple: Particule dans une boîte

Pour une boîte de longueur L, seules certaines longueurs d'onde sont permises (e.g. corde de guitare fixée à ses deux extrémités)



$$\boxed{\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad n = 1,2,....}$$

Comment trouver une expression de l'énergie correspondant à chaque fonction d'onde? ➔ **Deux Méthodes**

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{for } 0 < x < L \\ \infty, & \text{for } x < 0 \text{ and } x > L \end{cases}$$

Energie potentielle de la particule

L'énergie cinétique de la particule de masse *m peut etre* reliée à sa longueur d'onde en utilisant la relation de de Broglie: *p=h/λ:*

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

$$\boxed{\begin{array}{l} n\lambda / 2 = L \\ n = 1,2,3... \end{array}}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{E_n = \frac{h^2}{8m} \frac{n^2}{L^2}}$$

n: nombre quantique

Exemple: Particule dans une boîte

énergies E_n

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

***n*: nombre quantique**

$E_{n>1}$: les états excités

E_1: l'état fondamental (l'état avec l'énergie la plus basse)

fonction d'ondes Ψ_n

$$\boxed{\begin{array}{l} n\lambda/2 = L \\ n = 1, 2, 3\ldots \end{array}}$$

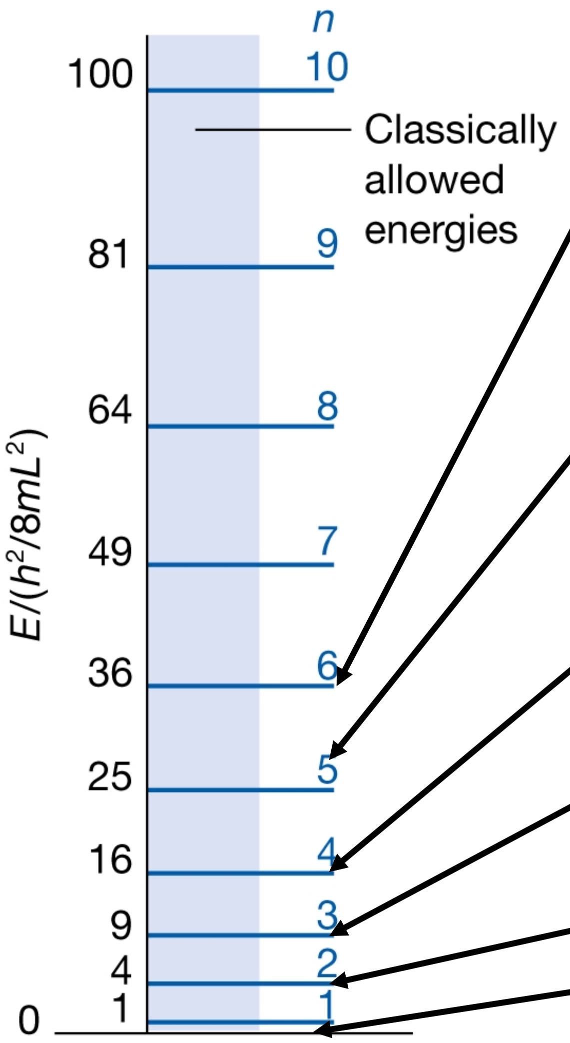
$$\Downarrow$$

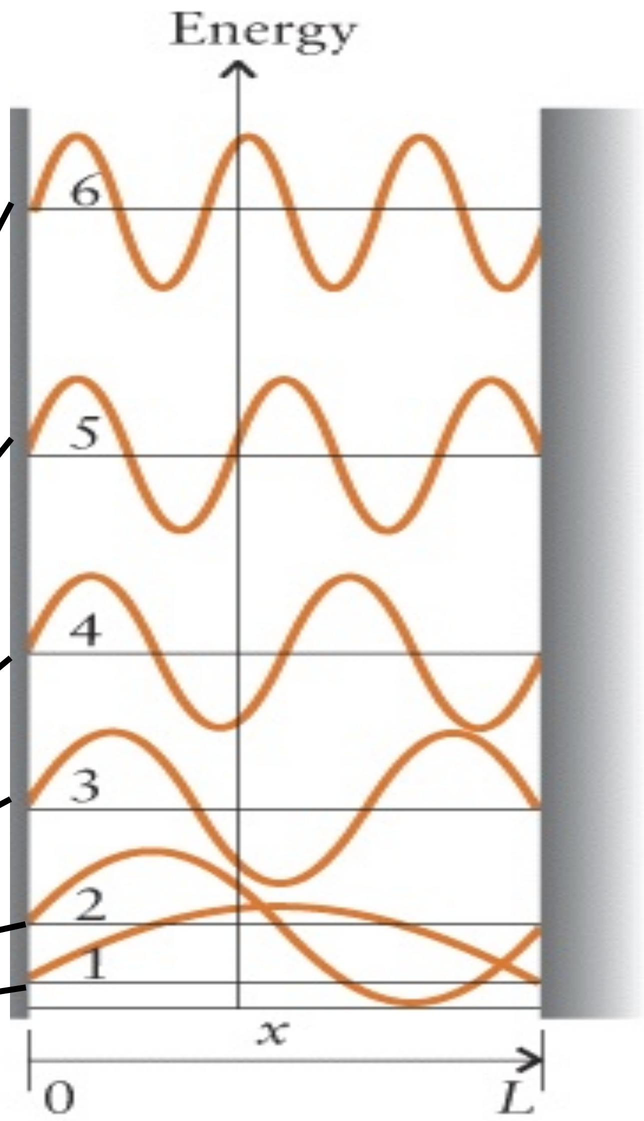
$$\boxed{\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)}$$

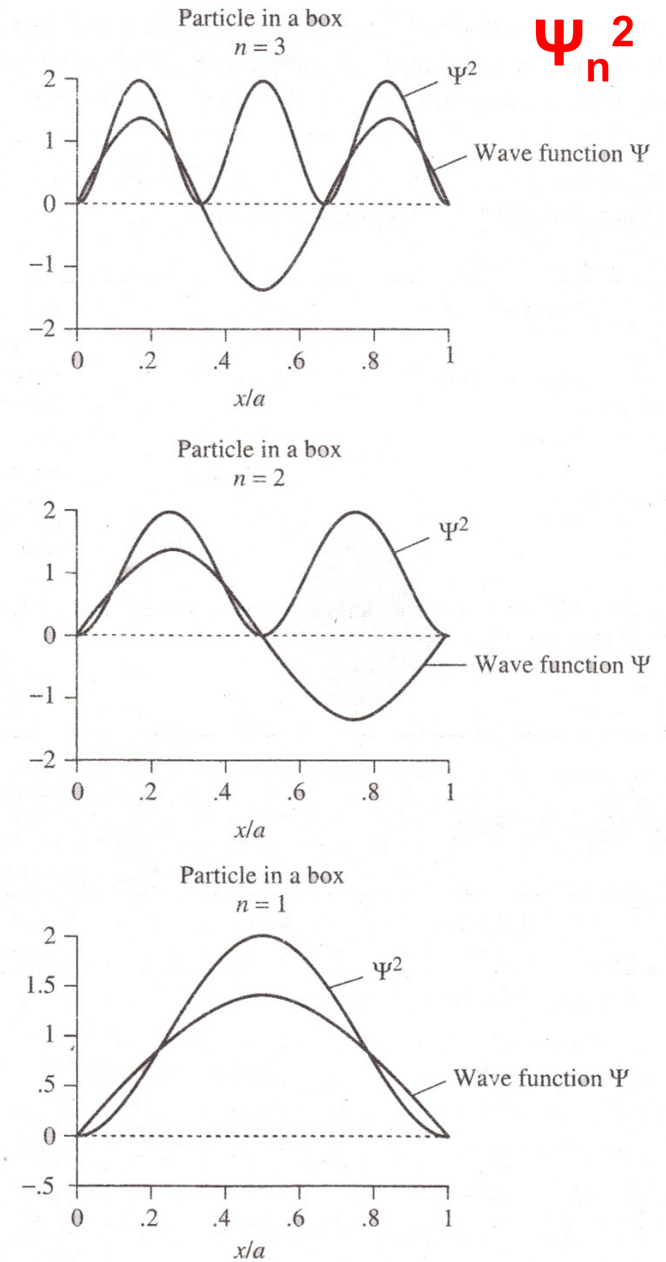
Les valeurs permises de l'énergie sont appelées des valeurs propres de l' équation de Schrödinger; la fonction d'onde décrivant la particule dans l'état correspondant constitue la fonction propre de l'équation.

Particule dans une boîte: représentation graphique des solutions

énergies E_n **fonction d'ondes Ψ_n** **Ψ_n^2**







Exemple I: Particule dans une boîte

Que nous apprend la particule dans la boîte?

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

- Les niveaux d'énergie des particules lourdes sont inferieurs à ceux des particules légères.
- Si les électrons peuvent occuper une plus grande quantité d'espace (grand L), leur énergie diminue.
- Les **énergies** possibles sont **quantifiées** car la fonction d'onde doit satisfaire certaines **contraintes** (condition de bord).
- La particule confinée entre deux murs doit contenir de l' énergie (*n*=1).

$$\boxed{\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)}$$

- Il y a des nœuds dans la fonction d'onde (probabilité nulle).
- Lorsque l'énergie augmente, la solution oscille d'avantage (de Broglie!)

Quiz IV

Un électron est confiné dans une boîte de 1 nm de long (~ 5 atomes):

1) Quelle est son énergie minimum ?

- **A) 0 eV (O J)**
- **B) +0.37 eV (6.0×10^{-20} J)**
- **C) -0.37 eV (-6.0×10^{-20} J)**

Solution: $E_{n=1} = h^2/8mL^2$, $m = m_e$ et L = 1 nm, 6.02×10^{-20} J

2) L' énergie minimum nécessaire pour exciter cet électron au niveau plus élevé?

- **A) 1.1 eV (1.8×10^{-19} J)**
- **B) 11 eV**
- **C) 110 eV**

Solution:

L'état fondamental: $n = 1$ premier état excité: $n = 2$

La différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité est:

$\Delta E = E_{n=2} - E_{n=1} = 3h^2/8m_eL^2 = 1.1$ eV

À maitriser

La Théorie quantique:

•Décrire les expériences qui ont conduit à la mécanique quantique.

•Utiliser la relation $E=h\nu$ pour calculer l'énergie, la fréquence ou le nombre de photons émis par une source de lumière.

•Calculer la longueur d'onde d'une particule.

•Calculer la longueur d'onde ou la fréquence de la lumière à partir de la relation $\lambda\nu=c$.

•Utiliser le principe d'incertitude, i.e. estimer l'incertitude sur la position ou la vitesse d'une particule.

•Expliquer l'origine des raies d'un spectre d'un élément.

•Calculer les énergies et décrire les fonctions d'onde de la particule dans la boîte.

Littérature du Chapitre II

Atkins/Jones: *Principes de Chimie*

Chapitre 1: Atomes, Le Monde Quantique

1.1 L'atome nucléaire
1.2 Caractéristiques du rayonnement électromagnétique
1.3 Spectres atomiques
1.4 Rayonnement, quanta et photons
1.5 La dualité onde-particule de la matière
1.6. Le principe d'incertitude
1.7 Fonctions d'onde et niveaux d'énergie

Atkins/Jones: *Chemical Principles, the Quest for Insight*

Chapter 1: Observing Atoms
1.1 The characteristics of electromagnetic radiation
1.2 Radiation, quanta, and photons
1.3 The wave-particle duality of matter
1.4 The uncertainty principle
1.5 Wavefunctions and energy levels
1.6 Atomic spectra and energy levels