

PHYS-H-200 Physique quantique et statistique

Chapitre 9: Les atomes

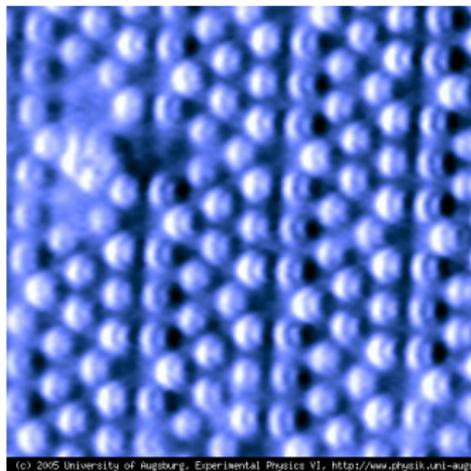
Jean-Marc Sparenberg

2011-2012

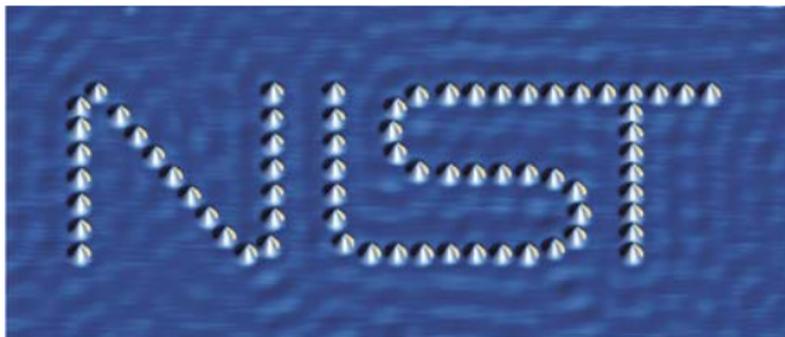
- 1 Propriétés fondamentales
- 2 L'atome d'hélium (spectre complet)
- 3 La structure des atomes (état fondamental)

Le monde des atomes

- Constituants élémentaires matière ordinaire (solides, liquides, gaz)
- Peuvent être combinés en **molécules chimiques**
- Rayon $\approx 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nanomètre}$
- « Visibles » et manipulables : **nanotechnologies**
(microscopes à force atomique, à effet tunnel)



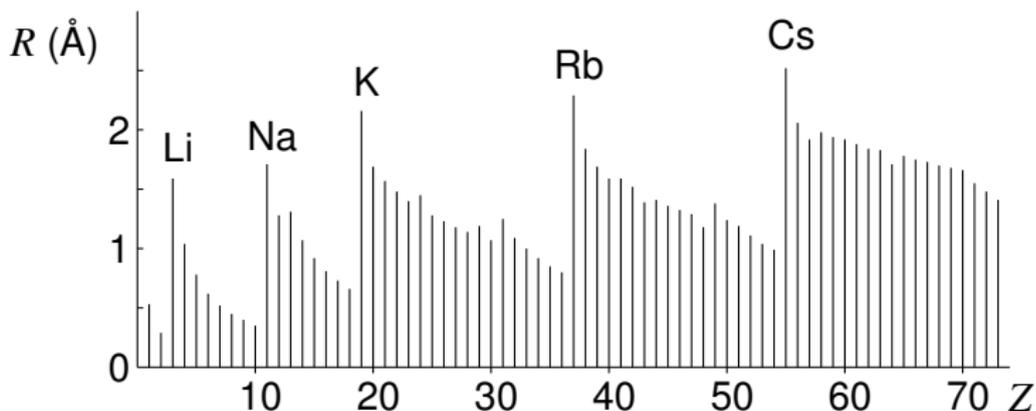
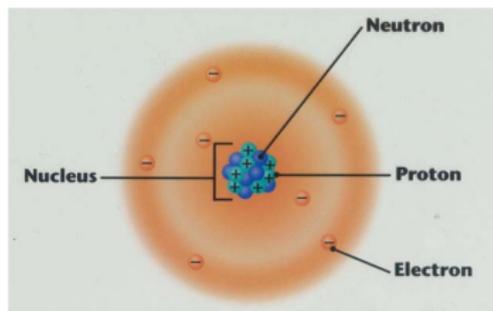
Silicium (10 nm)
[Université d'Augsburg]



Cobalt sur cuivre (40 nm)
[NIST]

Structure atomes ($N = Z$) anions ($N > Z$) cations ($N < Z$)

- **Noyau** : charge positive Ze (p^+),
masse $\approx A \times 1,7 \times 10^{-27}$ kg (p^+ et n^0),
rayon $r \approx 1$ fm = 10^{-15} m
 \Rightarrow structure interne souvent négligée
- **Nuage électronique** : charge négative $-Ne$, masse $\approx N \times 9,1 \times 10^{-31}$ kg (e^-),
rayon $R \approx 1$ Å = 10^{-10} m $\gg r$



- Structure en **couches** + effet d'**écran** \Rightarrow périodicité (cf **Mendeleev**)

- 1 Propriétés fondamentales
- 2 L'atome d'hélium (spectre complet)
- 3 La structure des atomes (état fondamental)

Hamiltoniens exact et approché

- Le plus simple des atomes à **plusieurs** électrons :
étude des conséquences physiques du **principe de Pauli**
- Élimination **approchée** du mouvement du centre de masse :
charge positive **fixe** attirant les électrons ($Z = 2$)

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad \text{avec} \quad H = H_1 + H_2 + V_{12}$$

$$H_j = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_j - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j} \quad (j = 1, 2), \quad V_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

(spin, effets fins et hyperfins négligés)

- Problème **simplifié** (peu réaliste) : V_{12} négligé $\Rightarrow \tilde{H} = H_1 + H_2$
 \Rightarrow **fonctions propres** = produits fonctions d'onde **hydrogéoïdes** ψ_{nlm}

$$\tilde{\Psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2)$$

\Rightarrow **valeurs propres** = somme énergies **hydrogéoïdes** E_n

$$\tilde{E} = E_{n_1} + E_{n_2} = -Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \text{Ryd}$$

Spectre théorique sans répulsion entre électrons

- États **autoionisants**
(dissociation **spontanée**)
 - ▶ **ionisation double** : $E > 0$
 - ▶ **ionisation simple** : $E > -4$ Ryd
- Énergie **seuil de dissociation**
(avec ou sans répulsion)

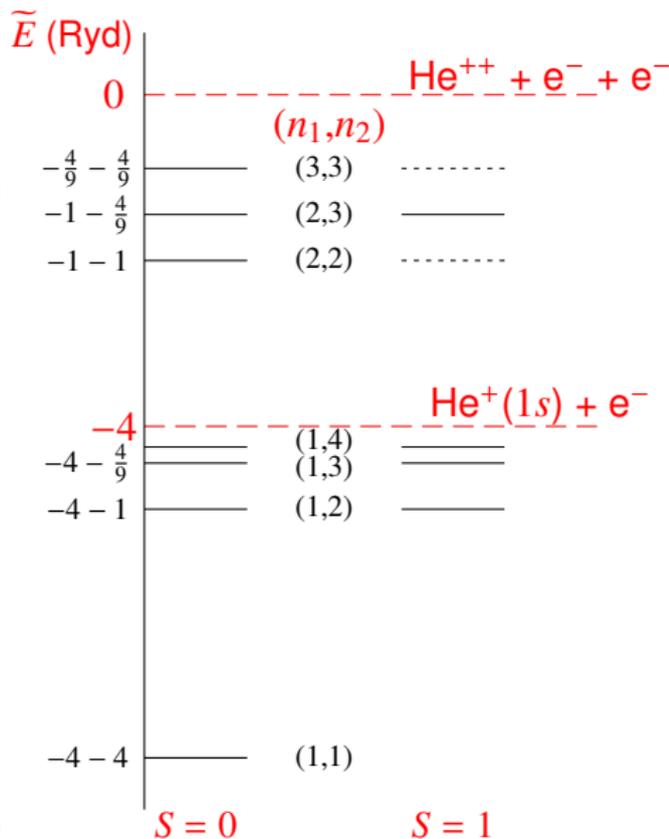
$$E_{\text{seuil}} = -4 \text{ Ryd}$$

- États **stables en particules**
(pas de sous-systèmes dissociés d'énergie plus basse)

$$\tilde{E} < E_{\text{seuil}}$$

$$\iff \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} > 1$$

$$\iff (n_1, n_2) = (1, n_2) \text{ ou } (n_1, 1)$$



Spin total de la paire d'électrons

- Énergies **dépendent** du **spin** alors que l'hamiltonien **n'en dépend pas** !
Dû au **principe d'antisymétrisation de Pauli**
- Spin **total** S de deux particules de spin $\frac{1}{2}$:

$$\left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right| \leq S \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \Rightarrow S = 0 \text{ ou } S = 1$$

- ▶ état **singlet** $S = 0$ ($2S + 1 = 1$ valeur pour M_S : $M_S = 0$)
- ▶ état **triplet** $S = 1$ ($2S + 1 = 3$ valeurs pour M_S : $M_S = -1, 0, 1$)
- Propriétés des états de spin χ_{SM_S} (vecteurs à 4 composantes !)

$$\vec{S}^2 \chi_{SM_S}(1,2) = \hbar^2 S(S+1) \chi_{SM_S}(1,2), \quad S_z \chi_{SM_S}(1,2) = \hbar M_S \chi_{SM_S}(1,2)$$

- Comportement de χ_{SM_S} lorsque les particules sont **échangées**

$$\chi_{SM_S}(2,1) = (-1)^{S+1} \chi_{SM_S}(1,2)$$

$S = 0$: **antisymétrique**, $S = 1$: **symétrique**

Principe de Pauli pour la paire d'électrons (fermions)

- Fonction d'onde **totale** (espace + spin) ou **spineur**

$$\Phi_{SM_S}(1,2) = \Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{SM_S}(1,2)$$

- Antisymétrique pour l'échange $1 \leftrightarrow 2 \Rightarrow$ deux types d'états **physiques**

- ▶ états **singlets** $S = 0$: χ_{00} **antisymétrique** $\Rightarrow \Psi_0$ **symétrique**

$$\Phi_{00}(1,2) = \Psi_0^{\text{sym}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{00}(1,2)$$

- ▶ états **triplets** $S = 1$: χ_{1M_S} **symétrique** $\Rightarrow \Psi_1$ **antisymétrique**

$$\Phi_{1M_S}(1,2) = \Psi_1^{\text{antisym}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{1M_S}(1,2)$$

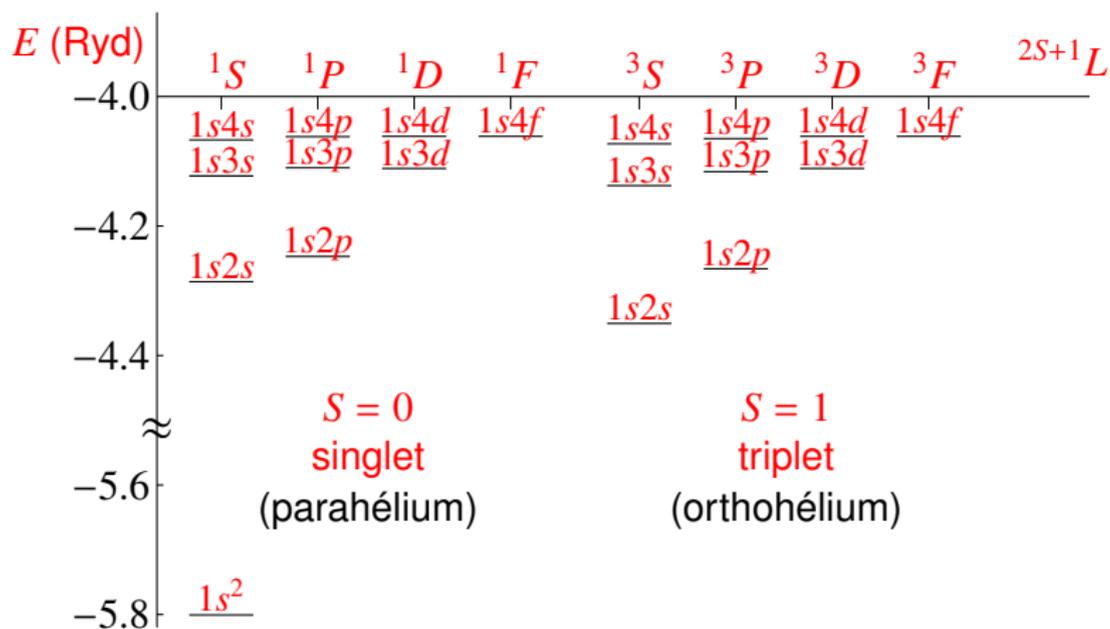
- Modèle simplifié **sans répulsion** (ψ_{nlm} hydrogénoïde)

$$\tilde{\Phi}_{00}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) + \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_1) \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_2)] \chi_{00}(1,2)$$

$$\tilde{\Phi}_{1M_S}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) - \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_1) \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_2)] \chi_{1M_S}(1,2)$$

- Avec répulsion : Ψ_0^{sym} et Ψ_1^{antisym} pas connues analytiquement
 \Rightarrow modifications du spectre $\Delta E_S > 0$ avec $\Delta E_{S=1} < \Delta E_{S=0}$

Spectre expérimental (états stables en particules)



- Notation spectroscopique pour un atome quelconque $2S+1L$
 L représenté par une majuscule : S, P, D, F, G, \dots
- Cas de l'hélium : $(n_1 l_1 n_2 l_2) 2S+1L$ ($L = l_2$ car $n_1 = 1$ et donc $l_1 = 0$)

- 1 Propriétés fondamentales
- 2 L'atome d'hélium (spectre complet)
- 3 La structure des atomes (état fondamental)**

Approximation du potentiel central moyen

- Équation de Schrödinger **exacte** pour un atome à Z électrons

$$\left[\sum_{j=1}^Z \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_j - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j} \right) + \sum_{i>j=1}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z)$$

répulsion entre électrons \Rightarrow résolution très difficile !

- Approximation : $\tilde{\Psi}$ solution de

$$\sum_{j=1}^Z \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_j + V_j(\tilde{\Psi}, r_j) \right) \tilde{\Psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = E \tilde{\Psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z)$$

où les **potentiels centraux moyens** V_j

- ▶ simulent la présence des autres électrons
- ▶ dépendent de $\tilde{\Psi} \Rightarrow$ résolution par **itération**
- ▶ **séparent les variables** : $H_j \psi_j(\vec{r}_j) = E_j \psi_j(\vec{r}_j) \quad (j = 1, \dots, Z)$ avec

$$E = \sum_{j=1}^Z E_j, \quad \tilde{\Psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = \prod_{j=1}^Z \psi_j(\vec{r}_j)$$

Principe de Pauli pour les Z électrons

- Fonction d'onde individuelle normalisée ou **orbitale** (espace + spin) :

$$\psi_{\lambda}(j) \equiv \psi_{n_{\lambda}l_{\lambda}m_{l_{\lambda}}m_{s_{\lambda}}}(\vec{r}_j)$$

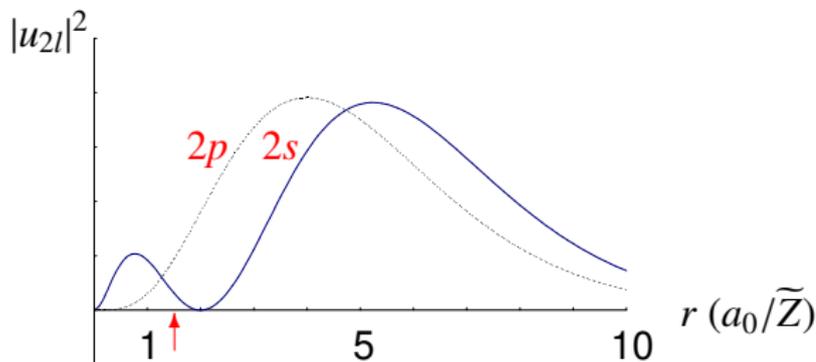
- Fonction d'onde approchée généralisée en **déterminant de Slater** (combinaison linéaire de produits)

$$\tilde{\Psi} = \frac{1}{\sqrt{Z!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha}(1) & \psi_{\alpha}(2) & \cdots & \psi_{\alpha}(Z) \\ \psi_{\beta}(1) & \psi_{\beta}(2) & \cdots & \psi_{\beta}(Z) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_{\omega}(1) & \psi_{\omega}(2) & \cdots & \psi_{\omega}(Z) \end{vmatrix}$$

- ▶ colonne = **particule** $\Rightarrow \tilde{\Psi}$ automatiquement **antisymétrique** :
échange particules $i \leftrightarrow j \equiv$ permutation colonnes \Rightarrow signe change
 - ▶ ligne = **orbitale** $\Rightarrow \tilde{\Psi}$ nul si $\psi_{\lambda} \equiv \psi_{\mu} \Rightarrow$ **principe d'exclusion de Pauli** :
deux électrons ne peuvent pas occuper la même orbitale individuelle
- État **fondamental** : les Z électrons occupent les Z orbitales d'énergies les plus basses

Effet d'écran

- Orbitale $1s$ (la plus proche du noyau) : charge ressentie par les électrons $\approx Ze$, rayon $r_{1s} \approx 3a_0/2Z$, peut contenir **deux** électrons ($m_s = \pm \frac{1}{2}$)
- Orbitales $2s$ et $2p$ (dégénérées dans un atome hydrogénoïde : énergie $E_{2s} = E_{2p} = -\frac{1}{4}Z^2 \text{ Ryd}$) : **effet d'écran** dû aux **deux** électrons $1s$ \Rightarrow charge ressentie par les électrons : $\tilde{Z} \approx Ze - 2e = (Z - 2)e$



Effet d'écran **plus fort** pour $2p$ que pour $2s$: $\tilde{Z}_{2s} > \tilde{Z}_{2p} \Rightarrow$ **levée de la dégénérescence** des énergies (négatives !) : $E_{2s} < E_{2p}$

Ordre des orbitales et tableau périodique des éléments

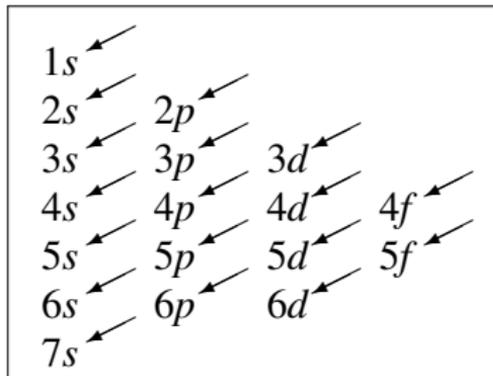
- Effet d'écran \Rightarrow ordre des orbitales

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p \dots$

- Sous-couche nl (toutes orbitales à n et l données), **dégénérescence**

$$g_{nl} = 2 \times (2l + 1) = 2, 6, 10, 14 \dots \quad \left(m_s = \pm \frac{1}{2}, m_l = -l, \dots, l \right)$$

- Couches : avant sous-couches $s \Rightarrow$ gaz rares (fortement liés)
- Règle mnémotechnique et **tableau périodique**



Periodic Table of Elements

1	IA																		0
2	IIA												IIIA	IVA	VIA	VIIA	VIIIA		
3	III	IV	VB	VIB	VIB	VIB	VII	VIII	VIII	VIII	IB	IB	IIA	IIIA	IIIA	IIIA	IIIA	IIIA	
4	IV	V	VI	VII	VIII	VIII													
5	V	VI	VII	VIII	VIII														
6	VI	VII	VIII	VIII															
7	VII	VIII	VIII																

* Lanthanide Series

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	

+ Actinide Series

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U											

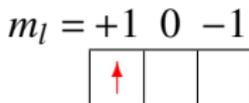
Legend - click to find out more...

■ H - gas	■ Li - solid	■ Br - liquid	■ Tc - synthetic
■ Non-Metals	■ Transition Metals	■ Rare Earth Metals	■ Halogens
■ Alkali Metals	■ Alkali Earth Metals	■ Other Metals	■ Inert Elements

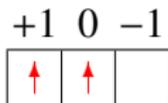
[Corrosionsource]

Nombres quantiques du nuage électronique

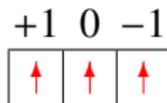
- (Opérateur de) spin total $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i \Rightarrow$ nb q. magnétique $M_S = \sum_i m_{s_i}$
 \Rightarrow (nombre quantique de) **spin total** $S = (M_S)_{\max}$
- (Opérateur de) moment cinétique orbital total $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \Rightarrow M_L = \sum_i m_{l_i}$
 \Rightarrow (nombre quantique de) **moment cinétique orbital total** $L = (M_L)_{\max}$
- Sous-couches complètes : $S = M_S = L = M_L = 0 \Rightarrow$ contribution nulle
- Sous-couche de **valence** : minimisation de la répulsion
 \Rightarrow partie d'espace **antisymétrique** \Rightarrow partie de spin **symétrique**
 \Rightarrow règles (empiriques) de Hund
 - 1 maximiser M_S , et donc S (le plus de spins parallèles possible)
 - 2 maximiser M_L , et donc L (en respectant la règle 1)
- Application : **sous-couche p**



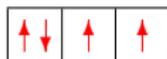
$$(S = 1/2, L = 1)$$



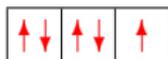
$$(S = 1, L = 1)$$



$$(S = 3/2, L = 0)$$



$$(S = 1, L = 1)$$

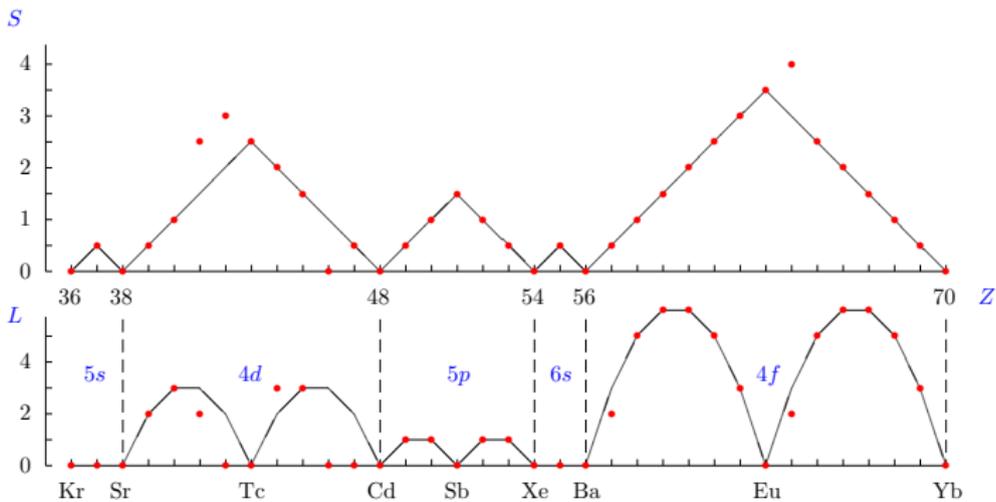
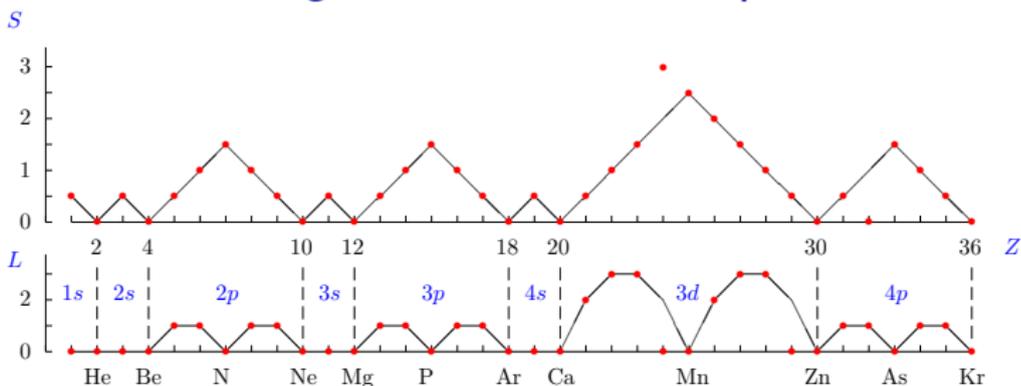


$$(S = 1/2, L = 1)$$



$$(S = 0, L = 0)$$

Comparaison des règles de Hund à l'expérience



Structures fine et hyperfine

- Structure fine : H_f (effets relativistes)

⇒ **moment cinétique total du nuage électronique**

- ▶ opérateur $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$
- ▶ nombre quantique J
- ▶ **multiplicité** (nombre de valeurs possibles) : $2S + 1$

$$|L - S| \leq J \leq L + S$$

- ▶ **notation spectroscopique** ($L = S, P, D, F, G, \dots$)

$$^{2S+1}L_J$$

- Structure hyperfine : H_{f+h} (moment cinétique du noyau)

⇒ **moment cinétique total de l'atome**

- ▶ opérateur $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$
- ▶ nombre quantique F

$$|J - I| \leq F \leq J + I$$