
UE 4TBX310U - ATOMISTIQUE

TRAVAUX DIRIGÉS

Constantes Physiques.....	3
Unités	4
Classification periodique	5
I- Descriptions classiques des atomes hydrogénéoides	6
I-1. De l'origine des forces et de leur magnitude	6
I-2. Modèle planétaire de Rutherford (1911)	6
I-3 Modèle de Bohr (1913)	6
I-4 Interprétations	6
II- Spectroscopie et niveaux d'énergies	7
II-1. La constante de Rydberg.....	7
II-2. Energie d'ionisation d'un système hydrogénéoide	7
II-3. Effet photoélectrique.....	7
II-4. Energie de dissociation.....	7
III- Concepts de Mécanique Quantique	8
III-1. Longueur d'onde de de Broglie.....	8
III-2. Le principe d'incertitude d'Heisenberg.....	8
III-3. Notion d'opérateur	8
III-4. Fonctions propres et valeurs propres associées d'un opérateur	9
III-5. Application du principe de correspondance : opérateur Hamiltonien de divers systèmes	9
IV – Un système quantique simple (I) : <i>la particule dans la Boîte</i>	10
V – Un système quantique simple (II) : <i>la particule sur un cercle</i>	13
VI – Un système quantique simple (III) : <i>l'oscillateur Harmonique</i>	14

VII- Manipulation des fonctions d'ondes hydrogenoides	15
VII-1. Fonction d'onde 1s des ions d'hydrogéoïdes.....	15
VII-2. Fonction d'onde 2pz des ions d'hydrogéoïdes	15
VII-3. Recherche des fonctions 2p réelles	15
VIII- Atomes polyélectroniques	16
VIII-1. Atome de Carbone	16
VIII-2. Systèmes à 2 électrons : He et Li ⁺	16
VIII-3. Atome d'azote.....	16
VIII-4. Modèle variationnel d'un système de deux électrons en interaction	16
IX- Propriétés des fonctions d'ondes	17
IX-1. Principe d'indiscernabilité: l'antisymétrie	17
IX-2. Indiscernabilité et particules indépendantes.....	17
X- Configurations électroniques	18
X-1. Règles de Hund.....	18
X-2. Application des Règles de Hund à l'atome de bore	18
XI- Méthode des variations linéaires	19
XI-1. cas de deux fonctions dégénérées et orthogonales	19
XI-2. cas de deux fonctions dégénérées et non-orthogonales.....	19
XII- Etude de la molécule LiH.....	20

CONSTANTES PHYSIQUES

Universelles

Vitesse de la lumière dans le vide	c	$299\,792\,458\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Perméabilité du vide	μ_0	$4\pi\cdot 10^{-7}\text{H}\cdot\text{m}^{-1} \approx 12,566\,370\,614\cdot 10^{-7}\text{ H}\cdot\text{m}^{-1}$
Permittivité du vide	ϵ_0	$\frac{1}{\mu_0 c^2} \approx 8,854\,187\,817\cdot 10^{-12}\text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$
	$1/(4\pi\epsilon_0)$	$8,89\cdot 10^9\text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{C}^{-2}$
Constante gravitationnelle	G	$6,674\,2(10)\cdot 10^{-11}\text{ m}^3\text{kg}^{-1}\text{s}^{-2}$
Constante de Planck	h	$6,626\,069\,3(11)\cdot 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$

Atomique et nucléaire

Charge élémentaire (de l'électron)	e	$1,602\,176\,53(14)\cdot 10^{-19}\text{ C}$
Constante de Rydberg	R_∞	$= \frac{2\pi^2 m_e e^4}{ch^3} \approx 10\,973\,731,568\,525(73)\text{ m}^{-1}$
Rayon de Bohr	a_0	$= \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx 0,529\,188\,210\,8(18)\cdot 10^{-10}\text{ m}$
Masse de l'électron	m_e	$9,109\,382\,6(16)\cdot 10^{-31}\text{ kg}$
Masse du proton	m_p	$1,672\,621\,71(29)\cdot 10^{-27}\text{ kg}$
Masse du neutron	m_n	$1,674\,927\,28(29)\cdot 10^{-27}\text{ kg}$

Chimie

Constante d'Avogadro	N_a	$6,022\,141\,5(10)\cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$
Faraday	F	$= N_a e \approx 96\,485,3383(83)\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	R	$8,314\,472\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Constante de Boltzmann	k_B	$= \frac{R}{N_a} \approx 1,380\,650\,5(24)\cdot 10^{-23}\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

UNITES

Quantité physique	Nom	Symbole	Unités SI
<i>Unités de base SI</i>			
Longueur	Mètre	m	
Masse	Kilogramme	kg	
Temps	Seconde	s	
Courant électrique	Ampère	A	
Température	Kelvin	K	
Quantité de matière	Mole	mol	
<i>Unités dérivées</i>			
Fréquence	Hertz	Hz	s^{-1}
Energie	Joule	J	$kg.m^2.s^{-2}$
Force	Newton	N	$kg.m.s^{-2}$
Puissance	Watt	W	$kg.m^2.s^{-3}$
Pression	Pascal	Pa	$kg.m^{-1}.s^{-2}$
Charge électrique	Coulomb	C	A.s

CLASSIFICATION PERIODIQUE

		1		2		18																																																																																																																																																						
		hydrogène		beryllium		nom de l'élément numéro atomique symbole masse molaire																																																																																																																																																						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																																																																																																																																									
1	H	1,00794(7)	Li	6,941(2)	Be	9,012182(3)	Na	22,989770(2)	Mg	24,3050(6)	Al	26,981538(2)	Si	28,0855(3)	P	30,973761(2)	S	32,066(6)	Cl	35,4527(9)	Ar	39,948(1)																																																																																																																																						
2	He	4,002602(2)	3	Sc	44,955910(8)	4	Ti	47,867(1)	5	V	50,9415(1)	6	Cr	51,9961(6)	7	Mn	54,938049(9)	8	Fe	55,845(2)	9	Co	58,933200(9)	10	Ni	58,6934(2)	11	Cu	63,546(3)	12	Zn	65,392(2)	13	Ga	69,723(1)	14	Ge	72,61(2)	15	As	74,92160(2)	16	Se	78,96(3)	17	Br	79,904(1)	18	Kr	83,80(1)																																																																																																										
3	La	138,9055(2)	41	Nb	92,90638(2)	42	Mo	95,94(1)	43	Tc	[98,9063]	44	Ru	101,07(2)	45	Rh	102,90550(2)	46	Pd	106,42(1)	47	Ag	107,8682(2)	48	Cd	112,411(8)	49	In	114,818(3)	50	Sn	118,710(7)	51	Sb	121,760(1)	52	Te	127,60(3)	53	I	126,90447(3)	54	Xe	131,29(2)	55	Cs	132,90545(2)	56	Ba	137,327(7)	57-70	* lanthanides	71	Lu	174,967(1)	72	Hf	178,49(2)	73	Ta	180,9479(1)	74	W	183,84(1)	75	Re	186,207(1)	76	Os	190,23(3)	77	Ir	192,227(3)	78	Pt	195,078(2)	79	Au	196,96655(2)	80	Hg	200,59(2)	81	Tl	204,3833(2)	82	Pb	207,2(1)	83	Bi	208,98038(2)	84	Po	[208,9824]	85	At	[209,9871]	86	Rn	[222,0176]	87	Fr	[223,0197]	88	Ra	[226,0254]	89-102	** actinides	103	Lr	[262,110]	104	Rf	[261,1089]	105	Db	[262,1144]	106	Sg	[263,1186]	107	Bh	[264,12]	108	Hs	[265,1306]	109	Mt	[268]	110	Jun	[269]	111	Uuu	[272]	112	Uub	[277]	113	Uuq	[289]	114	Uuq	[289]	115	Uuh	[289]	116	Uuh	[289]	117	Uue	[293]	118	Uuo	[293]
4	Ce	140,116(1)	58	Ce	140,116(1)	59	Pr	140,90765(2)	60	Nd	144,24(3)	61	Pm	[144,9127]	62	Sm	150,36(3)	63	Eu	151,964(1)	64	Gd	157,25(3)	65	Tb	158,92534(2)	66	Dy	162,50(3)	67	Ho	164,93032(2)	68	Er	167,26(3)	69	Tm	168,93421(2)	70	Yb	173,04(3)	71	Lu	174,967(1)	72	Hf	178,49(2)	73	Ta	180,9479(1)	74	W	183,84(1)	75	Re	186,207(1)	76	Os	190,23(3)	77	Ir	192,227(3)	78	Pt	195,078(2)	79	Au	196,96655(2)	80	Hg	200,59(2)	81	Tl	204,3833(2)	82	Pb	207,2(1)	83	Bi	208,98038(2)	84	Po	[208,9824]	85	At	[209,9871]	86	Rn	[222,0176]	87	Fr	[223,0197]	88	Ra	[226,0254]	89-102	** actinides	103	Lr	[262,110]	104	Rf	[261,1089]	105	Db	[262,1144]	106	Sg	[263,1186]	107	Bh	[264,12]	108	Hs	[265,1306]	109	Mt	[268]	110	Jun	[269]	111	Uuu	[272]	112	Uub	[277]	113	Uuq	[289]	114	Uuq	[289]	115	Uuh	[289]	116	Uuh	[289]	117	Uue	[293]	118	Uuo	[293]											
5	Th	232,0381(1)	90	Th	232,0381(1)	91	Pa	231,03588(2)	92	U	238,02891(1)	93	Np	[237,0482]	94	Pu	[244,0642]	95	Am	[243,0614]	96	Cm	[247,0703]	97	Bk	[247,0703]	98	Cf	[251,0796]	99	Es	[252,0830]	100	Fm	[257,0951]	101	Md	[258,0984]	102	No	[259,1011]	103	Lr	[262,110]	104	Rf	[261,1089]	105	Db	[262,1144]	106	Sg	[263,1186]	107	Bh	[264,12]	108	Hs	[265,1306]	109	Mt	[268]	110	Jun	[269]	111	Uuu	[272]	112	Uub	[277]	113	Uuq	[289]	114	Uuq	[289]	115	Uuh	[289]	116	Uuh	[289]	117	Uue	[293]	118	Uuo	[293]																																																																			

I- DESCRIPTIONS CLASSIQUES DES ATOMES HYDROGENOIDES

Atome hydrogénoïde : un noyau fixe de masse M et de charge $+Ze$ plus un électron de masse m et de charge $-e$. Dans la description classique, l'électron est supposé sur une orbite circulaire stable de rayon r avec une vitesse v constante.

I-1. DE L'ORIGINE DES FORCES ET DE LEUR MAGNITUDE

Connaissant la constitution de l'atome d'hydrogène, calculer la force gravitationnelle et la force Coulombienne qui s'exercent entre le noyau et l'électron à une distance de 1 \AA .

Préciser bien les unités. Comparer. Conclure.

I-2. MODELE PLANETAIRE DE RUTHERFORD (1911)

- Dessiner ce système en y faisant figurer les quantités pertinentes (variables, forces).
- Exprimer l'énergie potentielle de Coulomb dans ce système.
- Déterminer l'expression des forces présentes dans ce système.
- Déterminer l'expression de la vitesse de l'électron.
- Exprimer l'énergie totale du système.

I-3 MODÈLE DE BOHR (1913)

- Rappeler les postulats à la base de ce modèle.
- Utiliser la condition de quantification pour montrer que l'expression du rayon r des orbites stationnaires est de la forme $r_n = a_0 \cdot n^2 / Z$
- Montrer que l'énergie totale s'écrit sous la forme $E_n = K \cdot Z^2 / (2n^2)$
- a_0 définit l'unité atomique de longueur : vérifier sa dimension et calculer sa valeur.
- K définit l'unité atomique de l'énergie : vérifier sa dimension et calculer sa valeur en J.
- Calculer également la valeur de la constante K en J, eV, m^{-1} et ua (unité atomique).

I-4 INTERPRÉTATIONS

- Calculer les rayons et énergies des trois premières orbites stationnaires pour l'atome d'hydrogène.
- Tracer sur un même dessin les couples de valeurs (énergies totales, rayons) pour les modèles de Rutherford et Bohr.
- Quel est l'apport du modèle de Bohr ?
- Que n'explique pas le modèle de Bohr ?
- Comment estimer la maximale possible de Z ? Trouver et appliquer numériquement une méthode.

II- SPECTROSCOPIE ET NIVEAUX D'ÉNERGIES

II-1. LA CONSTANTE DE RYDBERG.

- Donner l'expression des niveaux d'énergie (en eV) de l'atome d'hydrogène en fonction du nombre quantique principal n .
- Exprimer ces mêmes niveaux d'énergie en Joule.
- Déterminer l'écart d'énergie entre deux niveaux définies par les nombres quantiques n_1 et n_2 ($n_2 < n_1$).
- Déterminer le nombre d'onde $\bar{\nu}$ ($1/\lambda$) du photon nécessaire à la transition $n_1 \rightarrow n_2$.
- Quelle est la valeur (en m^{-1}) de la constante de Rydberg pour l'atome d'hydrogène.
- Quelle est la valeur (en m^{-1}) de la constante de Rydberg pour Li^{2+} .

II-2. ENERGIE D'IONISATION D'UN SYSTEME HYDROGENOIDE

Soit un système hydrogénoïde dont l'énergie d'ionisation est 217.6 eV.

- Définir le processus d'ionisation sur un diagramme et par une équation.
- Déterminer de quel système il s'agit.

II-3. EFFET PHOTOÉLECTRIQUE

L'irradiation d'une surface de Césium par un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde 450 nm conduit à l'éjection d'électrons avec une énergie cinétique de 1.1 eV.

- Calculer la vitesse des électrons.
- Calculer l'énergie et la longueur d'onde de seuil de l'effet photoélectrique pour cette surface de Césium.

II-4. ENERGIE DE DISSOCIATION

En admettant que l'énergie nécessaire pour dissocier Cl_2 gazeux soit $155 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ calculer la longueur d'onde λ (en m et Å), la fréquence ν (en Hz) et le nombre d'onde $\bar{\nu}$ (en cm^{-1}) de la lumière émise par un laser susceptible de provoquer cette dissociation.

III- CONCEPTS DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

III-1. LONGUEUR D'ONDE DE DE BROGLIE

- Déterminer la longueur d'onde associée aux objets suivants puis discuter des résultats :
 - a) Une balle de pistolet de 10 g ayant une vitesse de 300 m/s.
 - b) Un sprinter de 70 kg qui fait 10 secondes aux 100 m.
 - c) Un électron ayant une énergie cinétique de 54 eV.
 - d) Un photon de 54 eV.
- Retour sur l'atome d'hydrogène dans le modèle de Bohr.

Déterminer les longueurs d'ondes associées à l'électron dans les trois premiers niveaux d'énergie. Comparer ces longueurs d'ondes avec le périmètre des orbites associées. Analyser ce résultat.

III-2. LE PRINCIPE D'INCERTITUDE D'HEISENBERG

Le principe d'Heisenberg dit qu'il est impossible de mesurer avec précision la position et la quantité de mouvement d'une particule simultanément.

- On considère une bille de masse égale à 1 gramme se déplaçant sur une droite. Sachant que l'on peut mesurer sa position à $1\mu\text{m}$ près, calculer l'incertitude sur sa vitesse.
- Un électron se déplace rectilignement. Sachant que sa position peut être connue à 1Å près, quelle est l'incertitude sur sa vitesse ?

III-3. NOTION D'OPÉRATEUR

Trouver le résultat de l'application des opérateurs \hat{A} suivants sur les fonctions f suivantes :

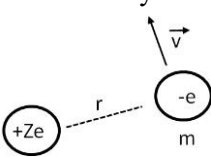
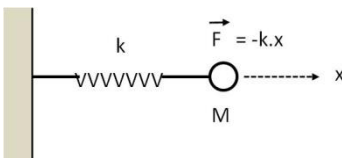
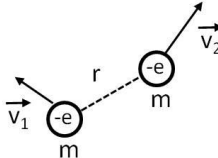
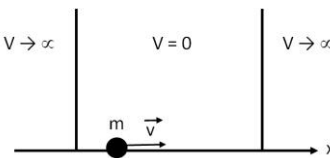
1)	$\hat{A} = \frac{d^2}{dx^2}$	$f = 2x$
2)	$\hat{A} = \frac{d^2}{dx^2} + 2\frac{d}{dx} + 3$	$f = x^2$
3)	$\frac{\partial}{\partial y}$	$f = xy^3$

III-4. FONCTIONS PROPRES ET VALEURS PROPRES ASSOCIEES D'UN OPERATEUR

- Rappeler l'opérateur associé à la composante suivant x de la quantité de mouvement.
- Montrer que la fonction $g(x) = A \exp(ikx)$ est fonction propre de cet opérateur (A et k sont des constantes). Quelle est la valeur propre associée.
- Déterminer l'expression de l'opérateur associée au carré de la composante suivant x de la quantité de mouvement \hat{p}_x^2 .
- Montrer que la fonction $f(x) = B \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$ (n entier >0 ; B et a des constantes) est fonction propre de l'opérateur \hat{p}_x^2 . Quelles sont les valeurs propres associées.

III-5. APPLICATION DU PRINCIPE DE CORRESPONDANCE : OPERATEUR HAMILTONIEN DE DIVERS SYSTEMES

Pour chacun des systèmes physiques suivants, écrire l'énergie totale classique et l'opérateur énergie totale correspondant (donner directement le résultat).

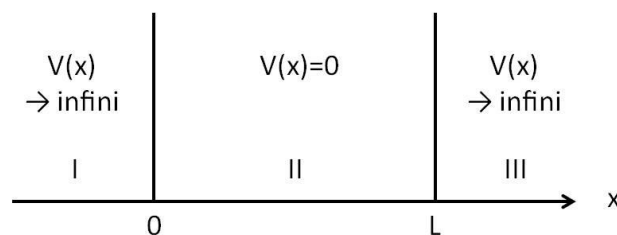
Système	Energie totale classique	Opérateur énergie totale
Electron / noyau 		
Masse / ressort 		
Deux électrons 		
Particule confinée 		

IV – UN SYSTEME QUANTIQUE SIMPLE (I) : LA PARTICULE DANS LA BOITE

Ce système modèle illustre de nombreux principes de MQ et montre pourquoi on obtient une quantification des niveaux d'énergie dès qu'une particule est confinée dans une région de l'espace.

Particule dans une boîte à 1 dimension

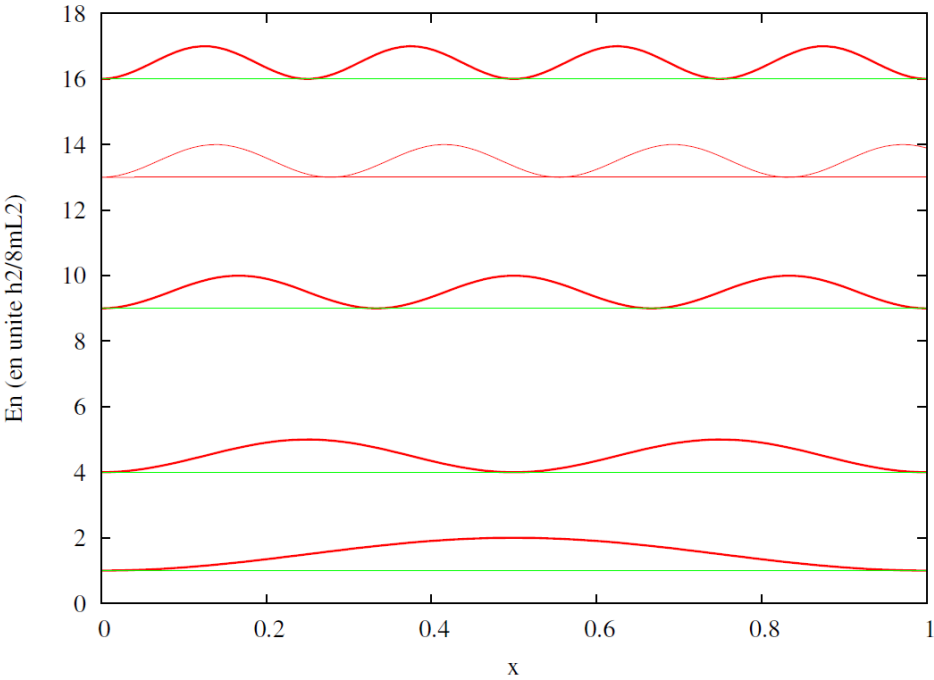
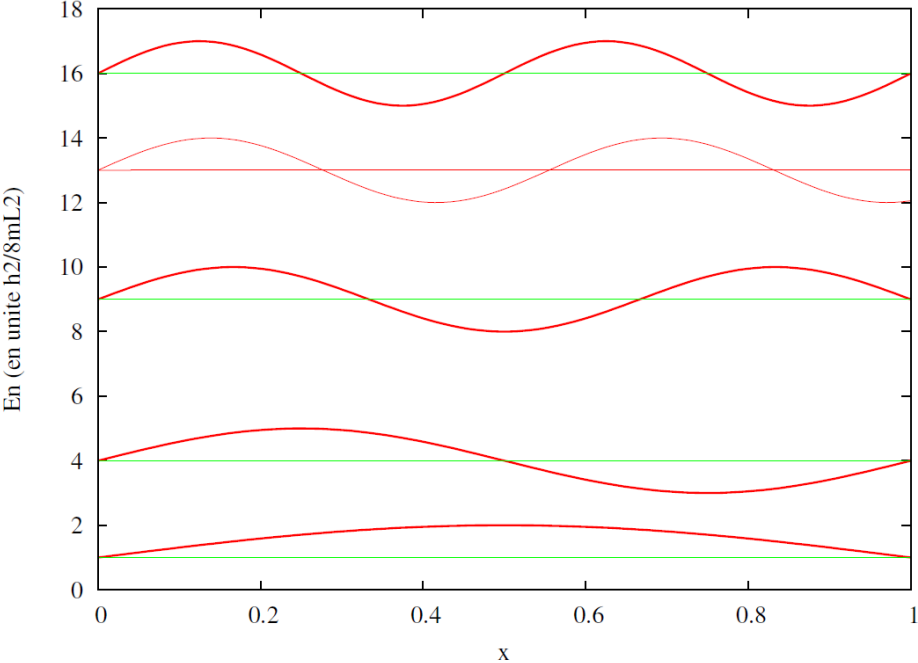
Soit une particule de masse m contrainte de se déplacer dans une boîte de longueur L par application d'un potentiel infini à l'extérieur de la boîte. :



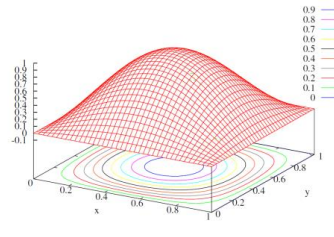
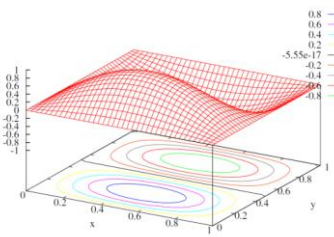
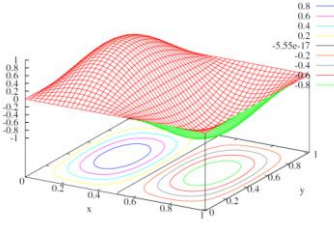
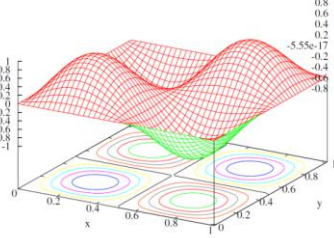
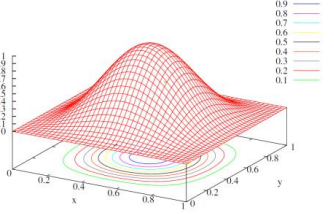
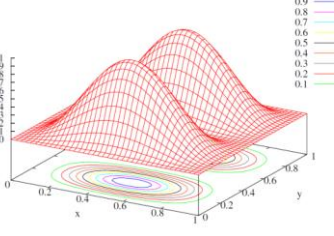
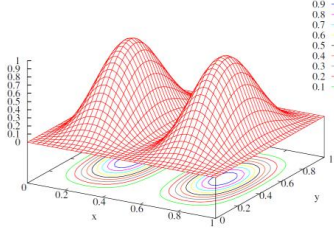
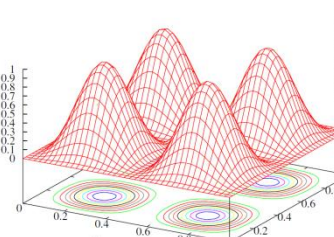
- Ecrire l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour ce système quelque soit x . Considérer chacune des régions I, II et III et montrer que seul la région II est à étudier.
- Vérifier qu'une fonction d'onde de la forme $\Psi(x) = A.\sin(\alpha x) + B.\cos(\alpha x)$ est bien solution de l'équation de Schrödinger de ce système.
- Appliquer les conditions aux limites pour déterminer α et l'énergie.
- Appliquer la condition de normalisation pour déterminer les constantes restantes.
- Quelle est la plus petite valeur possible du nombre quantique.
- Dessiner sur un diagramme d'énergie les 4 premiers états et donner l'expression des fonctions d'onde correspondantes.
- Analyser la représentation des densités de probabilités de ces états données ci-dessous.

Particule dans une boîte à 1 dimension

Courbes à commenter



Particule dans une boîte à 2 dimensions

ψ $n_x = 1$ $n_y = 1$		
ψ $n_x = 1$ $n_y = 2$ et $n_x = 2$ $n_y = 1$		
ψ $n_x = 2$ $n_y = 2$		
$\psi \cdot \psi$ $n_x = 1$ $n_y = 1$		
$\psi \cdot \psi$ $n_x = 1$ $n_y = 2$ et $n_x = 2$ $n_y = 1$		
$\psi \cdot \psi$ $n_x = 2$ $n_y = 2$		

Soit une particule de masse m tournant sur un cercle de rayon R constant dans un potentiel nul. L'énergie cinétique T de cette particule est $P(\phi)^2 / (2mR^2)$.

Soit l'équation de Schrödinger, indépendante du temps, en coordonnées polaires, pour ce système :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \text{avec} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

- Vérifier qu'une fonction d'onde de la forme $\Psi(\phi) = A \cdot \exp(i q \phi)$ est bien solution de l'équation de Schrödinger de ce système.
- Quelle est l'origine de la quantification dans ce système. Déterminer les nombres quantiques possibles.
- Appliquer la condition de normalisation pour déterminer la constante A .
- Déterminer les énergies et les fonctions d'ondes des trois premières valeurs du nombre quantique.
- Dessiner le diagramme d'énergie correspondant.

Application du modèle à un système moléculaire : le benzène.

On peut appliquer le modèle précédent en considérant que les six électrons pi délocalisés de la molécule de benzène sont libres, indépendants, et se déplacent sur un cercle passant par les sommets de l'hexagone défini par les atomes de carbone. A chaque fonction d'onde correspond une orbitale qui contient au plus deux électrons.

- Tracer le diagramme des niveaux d'énergie des électrons pi du benzène.
- Exprimer la fonction d'onde de ce système de six électrons indépendants et en déduire l'énergie totale.
- En prenant $R = 1.39$ angstroms, calculer les énergies des états et l'énergie totale.
- Estimer la longueur d'onde du photon capable d'exciter un électron de la plus haute orbitale occupée vers la plus basse orbitale inoccupée. Dans quel domaine du spectre électromagnétique se classe ce photon ?

VI – UN SYSTEME QUANTIQUE SIMPLE (III) : L'OSCILLATEUR HARMONIQUE

Traitement classique

Soit une masse m soumise à une force de rappel selon l'axe x : $f(x) = -k \cdot x$ avec $k > 0$.

- Exprimer l'énergie potentielle classique $V(x)$ dont dérive cette force.
- Quelle équation de la dynamique régit le mouvement de cette masse ?

La solution générale est de la forme $x(t) = A \cdot \sin(B \cdot t + b)$
 et l'énergie totale constante du système est $E = V(x) + 1/2mv^2$

- Montrer que $x(t)$ est bien solution de l'équation dynamique et déterminer la valeur de B .
- Utiliser les conditions initiales ($x(0) = A$) pour déterminer b .
- Tracer $x(t)$ et en déduire la fréquence ν de l'oscillateur.
- Figurer sur un schéma les énergies classiques possibles dans ce système.
- Quelle est la plus petite valeur possible pour E ? A quoi correspond cette situation ?
- Pour une énergie totale E' quel est le domaine de valeurs possibles pour la variable x ?

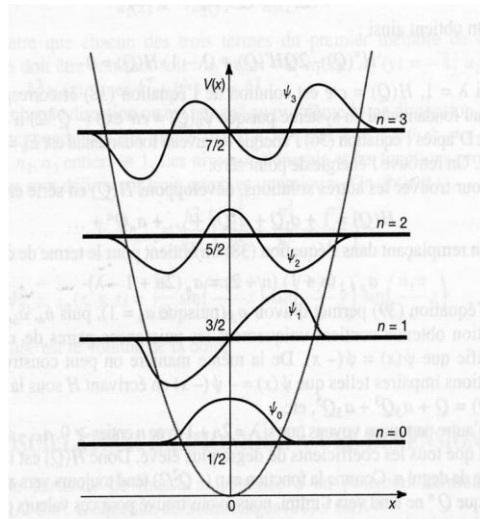
Traitement quantique

- Exprimer l'opérateur quantique correspondant à ce système.

Soient les fonctions d'onde $\phi_0(x) = A_0 \cdot \exp(-x^2/a^2)$ et $\phi_1(x) = A_1 \cdot x \cdot \exp(-x^2/a^2)$

Solutions exactes de l'équation de Schrodinger avec $\frac{1}{a^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{m k 4 \pi^2}{h^2}}$

- Calculer les énergies associées E_0 et E_1 .
- Calculer $E_1 - E_0$. Que constatez-vous ?
- Calculer les constantes de normalisation A_0 et A_1 .
- Analyser la figure suivante. Quelles sont les différences avec les propriétés de l'oscillateur harmonique traité classiquement ?



Représentation graphique des fonctions d'ondes

Complément : $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta^2 x^2) dx = \sqrt{\pi} / \beta$

VII- MANIPULATION DES FONCTIONS D'ONDES HYDROGENOÏDES

VII-1. FONCTION D'ONDE 1S DES IONS D'HYDROGENOÏDES

- Exprimer la fonction d'onde 1s en coordonnées sphériques.
- Exprimer la densité de probabilité de présence ainsi que la densité de probabilité de présence radiale (qui ne dépend que de r).
- Calculer le rayon moyen ainsi que le rayon le plus probable.
- Ion Li⁺⁺ : idem; comparer et interpréter la différence entre ces deux courbes

Complément :

$$\int_0^{\infty} r^n \exp(-ar) dr = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

VII-2. FONCTION D'ONDE 2PZ DES IONS D'HYDROGENOÏDES

- Exprimer la fonction 2p_z d'un ion hydrogénéoïde en coordonnées sphériques.
- Donner l'expression de la densité volumique de probabilité de présence.
- On étudie la densité de probabilité de présence sur l'axe Oz. Quelles sont les valeurs possibles de θ sur l'axe Oz ?
- En quels points de l'axe Oz la densité de probabilité de présence est elle maximale ?
- Déterminer les domaines où l'orbitale s'annule.

VII-3. RECHERCHE DES FONCTIONS 2P REELLES

Soient les deux orbitales Ψ_{211} et Ψ_{21-1} :

$$\Psi_{21-1} = \left(\frac{k^5}{2\pi}\right)^{1/2} \cdot r \cdot \exp(-kr) \cdot \sin(\theta) \cdot \exp(-i\varphi)$$

$$\Psi_{211} = \left(\frac{k^5}{2\pi}\right)^{1/2} \cdot r \cdot \exp(-kr) \cdot \sin(\theta) \cdot \exp(+i\varphi)$$

$$\text{avec } k = \frac{Z}{2a_0}$$

Soient les combinaisons linéaires adéquates Φ_1 et Φ_2 suivantes donnant des fonctions réelles :

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{211} + \Psi_{21-1})$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{i\sqrt{2}} (\Psi_{211} - \Psi_{21-1})$$

- Vérifier que ces deux fonctions sont bien réelles et normalisées.
- Montrer que toute combinaison de fonctions propres dégénérées est encore fonction propre avec la même valeur propre (E_n).

VIII- ATOMES POLYÉLECTRONIQUES

VIII-1. ATOME DE CARBONE

Déterminer les deux premières énergies d'ionisation du carbone à l'aide du modèle de Slater.

VIII-2. SYSTEMES A 2 ELECTRONS : HE ET LI⁺

On donne pour He : $I_1=24,6$ eV ; $I_2=54,4$ eV et pour Li : $I_1=5,4$ eV ; $I_2=75,6$ eV et $I_3=122,4$ eV.

- Déduire les énergies totales de He et Li⁺ à partir de ces énergies d'ionisation.
- Calculer les énergies totales et les deux énergies d'ionisation de He et Li⁺ en négligeant l'interaction entre les deux électrons. Comparer avec les valeurs précédentes.
- Calculer les énergies totales et les deux énergies d'ionisation de He et Li⁺ à l'aide du modèle de Slater.
- Proposer un schéma expliquant pour He et Li⁺ les relations entre les contributions à l'énergie totale et l'énergie de première ionisation.

VIII-3. ATOME D'AZOTE

- On considère l'atome d'azote dans son état fondamental. Déterminer la configuration électronique de cet état. Calculez en eV l'énergie électronique totale de cet état.
- On considère l'atome d'azote dans un état excité de configuration $1s^2 2s^2 2p^2 3s^1$. Calculez en eV l'énergie électronique totale de cet état.
- Calculez en nm la longueur d'onde des photons nécessaire pour exciter l'atome d'azote depuis son état fondamental vers cet état excité.

VIII-4. MODELE VARIATIONNEL D'UN SYSTEME DE DEUX ELECTRONS EN INTERACTION

On considère l'hamiltonien électronique total \hat{H} , incluant explicitement les termes de répulsion électronique. Une solution approchée consiste à utiliser une fonction de la forme $\Psi = 1s(1) \cdot 1s(2)$ dans laquelle les fonctions $1s$ contiennent un paramètre variationnel :

$$1s = \left(\frac{\alpha^3}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-\alpha \cdot r)$$

- Montrer que $\langle E \rangle$ peut s'écrire sous la forme $\langle E \rangle = 2I + J$, où I est une intégrale monoélectronique et J une intégrale biélectronique.
- A l'aide de l'expression des intégrales I et J ci-dessous déterminer la valeur du paramètre α .

$$I = -\frac{\alpha^2}{2} + \alpha(\alpha - Z) \text{ et } J = \frac{5}{8}\alpha$$

IX- PROPRIÉTÉS DES FONCTIONS D'ONDES

IX-1. PRINCIPE D'INDISCERNABILITÉ: L'ANTISYMMÉTRIE

Parmi les fonctions d'onde suivantes décrivant 2 électrons, lesquelles sont convenables au sens du principe d'indiscernabilité ? Justifier vos réponses.

$$\Psi_1(1, 2) = 1s(1)1s(2)\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\Psi_2(1, 2) = 1s(1)2s(2)\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\Psi_3(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)1s(2)(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))]$$

$$\Psi_4(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1))(\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1))]$$

$$\Psi_5(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1))(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))]$$

$$\Psi_6(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1))\alpha(1)\alpha(2)$$

IX-2. INDISCERNABILITÉ ET PARTICULES INDÉPENDANTES

On considère deux particules 1 et 2 sans interactions décrites par l'opérateur hamiltonien $\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$. \hat{h}_1 et \hat{h}_2 sont les mêmes opérateurs mais portent sur les coordonnées des particules 1 et 2 respectivement. Les fonctions propres des opérateurs \hat{h}_1 et \hat{h}_2 sont connues et sont notées χ_i . Les énergies associées sont notées ε_i .

- Montrer que le produit de deux fonctions propres χ_i et χ_j est fonction propre de \hat{H} d'énergie $\varepsilon_i + \varepsilon_j$.
- Montrer que la combinaison linéaire antisymétrique $\chi_i(1)\chi_j(2) - \chi_i(2)\chi_j(1)$ est également fonction propre de \hat{H} .
- La combinaison antisymétrique normalisée s'écrit $N(\chi_i(1)\chi_j(2) - \chi_i(2)\chi_j(1))$. Calculer la constante de normalisation N.
- Montrer que cette fonction est aussi fonction propre de \hat{H} .

X- CONFIGURATIONS ÉLECTRONIQUES

X-1. RÈGLES DE HUND

- Donner la configuration électronique pour l'état fondamental de l'atome d'oxygène
- Déterminer tous les déterminants de Slater possibles pour décrire la configuration électronique de la sous-couche 2p, en les représentant chacun par un schéma de cases quantiques. Les classer par similitude de remplissage des cases.
- On associe à chaque paire d'électrons une énergie positive de répulsion électrostatique qui vaut J_1 si les deux électrons sont dans des cases distinctes, J_2 s'il sont dans la même case ($J_1 < J_2$). On associe une énergie d'échange négative $-K$ à chaque paire d'électrons de même spin. Déterminer l'ordre énergétique des différentes classes de déterminants.

X-2. APPLICATION DES REGLES DE HUND A L'ATOME DE BORE

- Utiliser les règles de remplissage pour faire un schéma des cases quantiques de cet élément dans l'état fondamental.

On se limite aux électrons de la couche 2 :

- on associe à chaque paire d'électrons une énergie positive de répulsion électrostatique de Coulomb qui vaut J_1 si les deux électrons sont dans des cases distinctes, J_2 s'il sont dans la même case ($J_1 < J_2$).
- on associe une énergie d'échange négative $-K$ à chaque paire d'électrons de même spin. Pour chaque électron, l'énergie monoélectronique est notée I_{2s} et I_{2p} .
- Donner l'expression de l'énergie électronique dans le schéma de cases quantique de plus basse énergie en faisant l'inventaire de tous les termes I, J et K.
- On considère la configuration $2s^1 2p^2$. Etablir l'ensemble des schémas de cases quantiques pour cette configuration et les rassembler en catégories énergétiquement équivalentes.
- Exprimer l'énergie électronique pour chaque catégorie en faisant l'inventaire de tous les termes I, J et K. Classer ces catégories dans l'ordre croissant des énergies

XI- MÉTHODE DES VARIATIONS LINÉAIRES

XI-1. CAS DE DEUX FONCTIONS DEGENERÉES ET ORTHOGONALES

On choisit le cas $M=2$ et des fonctions de base réelles. Les fonctions Ω_1 et Ω_2 sont orthonormées (la matrice S est la matrice identité). On considère en plus que les énergies moyennes de ces deux fonctions sont égales : $H_{11} = H_{22}$. On prend l'énergie d'interaction H_{12} négative.

L'équation matricielle peut alors s'écrire $HC = \lambda C$, soit plus explicitement :

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{12} & H_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad \text{ou encore} \quad \begin{pmatrix} H_{11} - \lambda & H_{12} \\ H_{12} & H_{11} - \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

- Poser l'équation de normalisation des solutions.
- Déterminer les spectre énergétique (énergies et fonctions d'onde).
- Tracer le diagramme de corrélation

XI-2. CAS DE DEUX FONCTIONS DEGENERÉES ET NON-ORTHOGONALES

On choisit le cas $M=2$ et des fonctions de base réelles. Les fonctions Ω_1 et Ω_2 sont non-orthogonales (recouvrantes) et normées. On considère en plus que les énergies moyennes de ces deux fonctions sont égales : $H_{11} = H_{22}$. On prend l'énergie d'interaction H_{12} négative et le recouvrement S_{12} positif.

L'équation matricielle peut alors s'écrire $HC = \lambda SC$.

- Poser l'équation matricielle.
- Poser l'équation de normalisation des solutions.
- Déterminer les spectre énergétique (énergies et fonctions d'onde).
- Tracer le diagramme de corrélation.

XII- ETUDE DE LA MOLECULE LIH

Soit la molécule LiH.

- Ecrire la configuration électronique de chaque atome dans leur état fondamental.
- Construisez la base minimale (dénombrer les OA et électrons de valence) pour ce système.
- Combien d'OM sont attendues.
- Esquissez qualitativement la composition des trois premières orbitales moléculaires de ce système. Identifiez-les en terme de leur caractère liant, antiliant ou nonliant.

On donne ci-dessous les coefficients LCAO de valence de la molécule LiH calculés à l'aide d'un logiciel de chimie quantique. La molécule est positionnée sur l'axe x, Li à gauche de H.

ROOT NO.		1	2	3	4	5
ENERGY		-8.865	.873	2.628	2.628	5.914
s Li	1	.4141	.7858	.0000	.0000	-.4594
Px Li	1	.3307	-.6001	.0000	.0000	-.7283
Py Li	1	.0000	.0000	-.6748	.7380	.0000
Pz Li	1	.0000	.0000	-.7380	-.6748	.0000
s H	2	.8480	-.1497	.0000	.0000	.5084

- A partir des coefficients LCAO écrire l'expression des différentes OM.
- Résumer les résultats de ce calcul en dessinant le diagramme d'interaction entre les OA de valence des deux atomes.
- Indiquer la symétrie (σ ou π) de chaque OM, et placer les électrons de valence sur les différents niveaux énergétiques.
- Schématiser qualitativement la forme de chaque OM en fonction des contributions des différentes OA. Indiquer pour chaque OM la nature (liante, non liante, anti-liante) du couplage entre les différentes OA.
- Calculer les populations électroniques portées par les orbitales atomiques de Li et H. En déduire la charge partielle portée par chaque atome.