

Rappel

On peut résoudre exactement l'équation de Schrödinger pour un électron et un proton en interaction. Ce problème coïncide avec celui de l'électron soumis à une force centrale, ayant une masse égale à la masse réduite entre électron et proton.

Les valeurs propres de l'énergie coïncident avec les énergies des orbites dans le modèle atomique de Bohr.

L'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène prévoit trois nombres quantiques: $n=1, 2, 3, \dots$; $l=0, 1, \dots, n-1$; et $m=-l, -l+1, \dots, l-1, l$. L'énergie ne dépend que du nombre quantique n .

Le nombre quantique principal n indique la couche électronique. Le nombre quantique orbital l indique la sous-couche. Le nombre quantique orbital magnétique m indique l'orbitale. Les sous-couches sont indiquées par des lettres minuscules s, p, d, f, g, \dots

Les fonctions d'onde des états de l'électron sont étalées autour du centre. Elles forment des «nuages» électroniques. La notion de orbite en tant que trajectoire est, bien évidemment, perdue dans le modèle quantique de l'atome.

Les nombres quantiques l et m sont liés à la quantification du moment cinétique de l'électron. Les états propres de l'énergie sont aussi états propres de \hat{L}^2 et \hat{L}_z . Les valeurs propres quantifiées de ces deux grandeurs physiques expliquent l'existence des nombres quantiques l et m .

Les expériences suggèrent l'existence d'un 4^{ème} nombre quantique s : le spin.

Cours 11

Le spin de l'électron

Le principe d'exclusion de Pauli

La structure des états électroniques des atomes

Le tableau périodique des éléments

L'atome d'hydrogène: le «spin» de l'électron

Les mesures du spectre de l'atome d'hydrogène ont aussi montré une caractéristique qui n'est pas prévue par l'équation de Schrödinger. **Les états avec $l=0$ sont caractérisés par deux lignes spectrales très proches en longueur d'onde.** On a appelé cette caractéristique un «doublet».

L'équation de Schrödinger ne permet pas d'expliquer l'origine de ce doublet, car pour $l=0$ on s'attend seul l'état avec $m=0$.

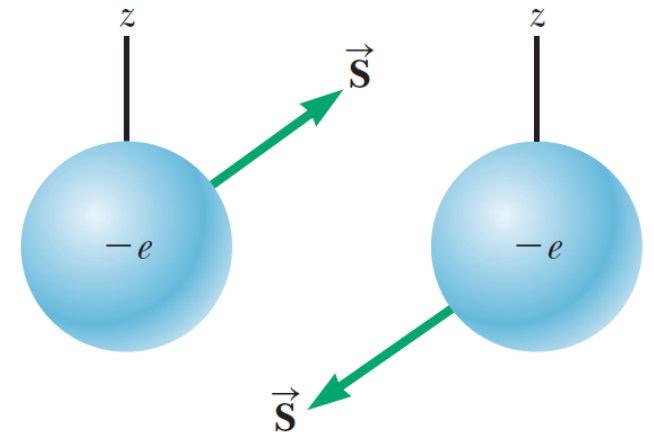
Les travaux de Wolfgang Pauli, Samuel Goudsmit et George Uhlenbeck ont mené à l'introduction **d'un quatrième nombre quantique, appelé «spin».**

L'origine physique du spin est assez profonde. Une image classique très simplifiée (et en bonne partie fausse) donne quand-même une intuition sur le mécanisme à la base du spin.

On peut s'imaginer l'électron comme une sphère dont la surface est chargée. Si cette sphère tourne sur son axe (c.-à-d. elle a un «spin»), alors elle génère un moment magnétique associé à cette rotation.

La composante du spin dans la direction z ne peut prendre que deux valeurs, appelés «**spin up**» et «**spin down**», qui valent $-\hbar/2$, $+\hbar/2$

Paul Dirac introduit en 1927 l'équation d'onde relativiste. Le spin est en élément essentiel de cette extension de la Physique Quantique.



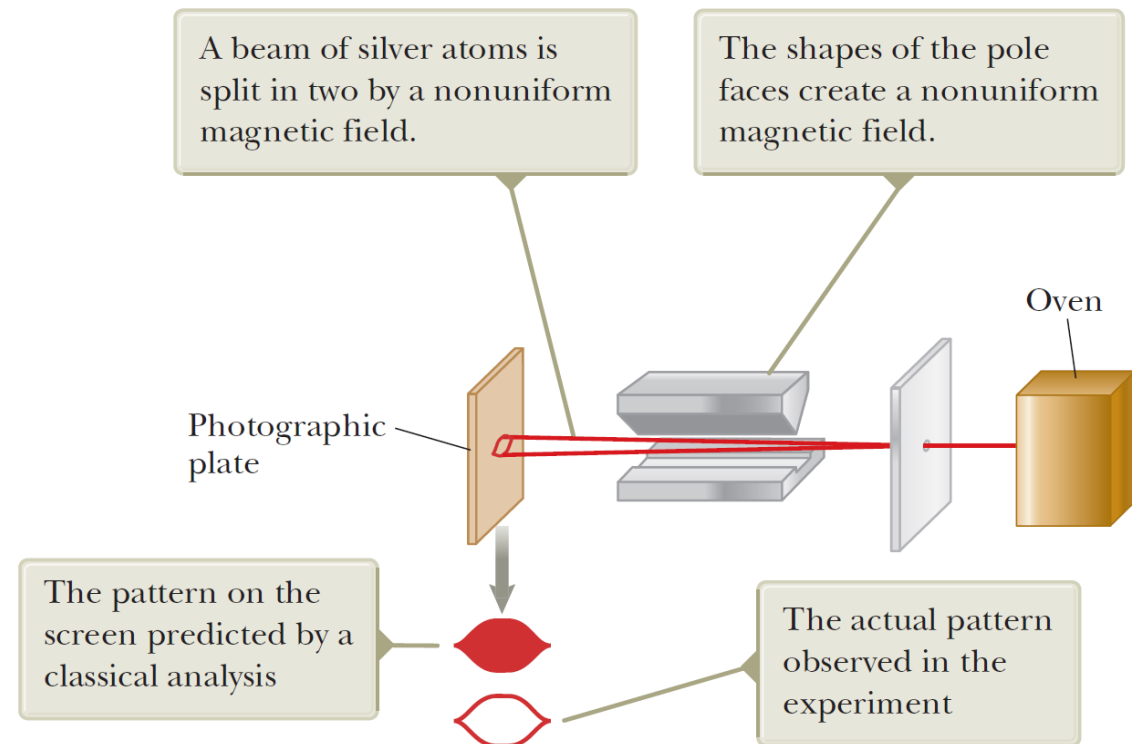
L'atome d'hydrogène: le «spin» de l'électron

A partir de 1921, Otto Stern et Walter Gerlach effectueront une série d'expériences où des atomes chargés sont envoyés à travers d'un champ magnétique non-uniforme. **Le gradient de champ génère une force sur un moment magnétique qui se déplace dans l'espace.** Le faisceau d'atomes est par conséquent détourné, d'un angle proportionnel à la composante du moment magnétique parallèle au champ.

Le résultat est que **seuls deux angles opposés sont mesurés**. Chaque angle correspond à une valeur de la composante du moment magnétique de l'atome.

On a ainsi démontré l'existence du spin.

La même expérience a été effectuée avec de l'hydrogène, qui dans son état fondamental aurait moment magnétique zéro si le spin n'existait pas. Le résultat a été le même, ce qui a confirmé le spin de l'électron avec deux seules valeurs possibles.



Le moment magnétique de l'électron

Si un objet avec une charge électrique e (définie avec son signe) possède un moment cinétique L , il acquiert un **moment magnétique** (aimantation) qui, selon les lois de l'électromagnétisme, est donné par

$$\mu = \frac{e}{2m} L$$

L'électron a un spin $S = \hbar/2$. **Pour l'électron, la valeur prévue par la physique classique pour le moment magnétique n'est pas correcte.** On a par contre

$$\mu_e = g \frac{e}{2m_e} S$$

où $g=2.002319304...$ est le **facteur gyromagnétique** de l'électron. La valeur $g=2.0$ est prévue par la Physique Quantique relativiste à l'aide de l'équation de Dirac.

La petite différence avec $g=2.0$ est connue sous le nom de **moment magnétique anormal**. Elle est due à **l'interaction de l'électron avec le champ électromagnétique du vide**. Elle est correctement prévue par l'électrodynamique quantique.

Le vide possède en effet un champ électromagnétique fluctuant. Le principe est un peu le même que pour l'énergie de point zéro de l'oscillateur harmonique.

L'origine du spin des particules élémentaires

Pour prévoir le fait que l'électron (ainsi que la plupart des particules élémentaires) a un spin $S = \hbar/2$, la Physique Quantique non relativiste ne suffit pas et il faut introduire la relativité. Cependant, **la Physique Quantique, dans sa structure mathématique, admet l'existence du spin.**

Le moment cinétique est décrit par l'opérateur $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$. Les valeurs propres de son module carré \hat{L}^2 sont, selon le principe de la mesure, les seules valeurs possibles (qui peuvent être mesurées).

Si on fait les calculs proprement, **en tenant compte seulement de la structure mathématique de l'opérateur**, on trouve que les valeurs propres sont

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)} \quad l = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$$

Les valeurs «demi-entières» du moment cinétique sont donc admissibles selon la Physique Quantique non relativiste. Elles ne peuvent pas par contre être attribuées au mouvement de l'électron dans l'espace. En effet, la fonction d'onde de l'électron dans un atome d'hydrogène est

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)f_{nl}(\theta)g_m(\phi) \quad g_m(\phi) = e^{im\phi}$$

Si $m=1/2$, on aurait $g_m(\phi) \neq g_m(\phi + 2\pi)$. Une fonction d'onde aurait deux valeurs différentes au même point de l'espace, ce qui ne serait pas admissible.

Les atomes à plusieurs électrons

L'atome à plusieurs électrons est un problème à N-corps qui interagissent mutuellement par la force électrostatique. **Le problème à N-corps en Physique Quantique est en général «non traitable».**

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 \psi - k_e \left(\sum_{j=1}^N \frac{Ze^2}{r_j} - \sum_{j \neq k}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} \right) \psi = E\psi$$

«Non traitable» veut dire que les ressources computationnelles requises (temps de calcul, taille de l'ordinateur, quantité de mémoire) pour sa solution, **augmentent exponentiellement avec le nombre d'électrons.**

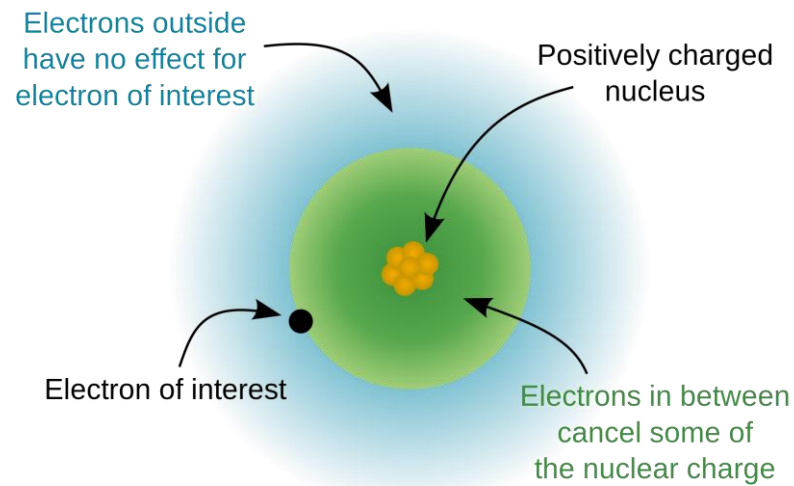
Actuellement, **les méthodes les plus avancées** en chimie computationnelle peuvent traiter (sans approximation) **environ 20 à 25 électrons.** Pour traiter ces systèmes, le calcul requis correspond à trouver les premières valeurs propres d'une matrix de taille 1 trillion x 1 trillion !

Au début de l'histoire de la physique atomique, on a essayé d'établir des règles simples pour classer les atomes selon les états des électrons. Ces règles sont le **principe d'exclusion de Pauli, la règle de Hund, et le principe du Aufbau.**

Les atomes à plusieurs électrons

Un critère simple pour la description des atomes à plusieurs électrons est de **considérer chaque électron comme indépendant des autres**. Chaque électron est donc soumis à une force d'attraction vers le noyau.

L'effet des autres électrons sur l'électron d'intérêt, est tenu en compte comme un «**effet d'écrantage**»: **le nuage des autres électrons annule partiellement la charge positive du noyau**. L'électron d'intérêt est donc soumis à une force coulombienne centrale, avec charge «efficace» $q = Z_{\text{eff}} e$











































Dans cette approximation, chaque électron est décrit par les quatre nombres quantiques associés aux états de l'atome d'hydrogène: n, l, m, s .

La règle de Hund

La règle de Hund pose que, si un atome a plusieurs orbitales de même énergie, les électrons vont les remplir **de manière à maximiser le nombre d'orbitales occupées par un seul électron**.

Certaines exceptions à cette règle se produisent pour des atomes qui ont des sous-couches presque remplies. Ces exceptions montrent que les règles ici énoncées ne sont que des simplifications pour caractériser les états de plusieurs électrons en interaction mutuelle, qui seraient autrement très difficiles à décrire par une solution directe de l'équation de Schrödinger.

Atom	1s	2s	2p			Electronic configuration
Li						$1s^2 2s^1$
Be						$1s^2 2s^2$
B						$1s^2 2s^2 2p^1$
C						$1s^2 2s^2 2p^2$
N						$1s^2 2s^2 2p^3$
O						$1s^2 2s^2 2p^4$
F						$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne						$1s^2 2s^2 2p^6$

Le principe du «Aufbau»

Le principe du Aufbau établit que, pour déterminer quels états sont occupés par les électrons dans un atome, il faut «remplir» les états dans l'ordre d'énergie croissante, en appliquant les principes d'exclusion de Pauli et la règle de Hund.

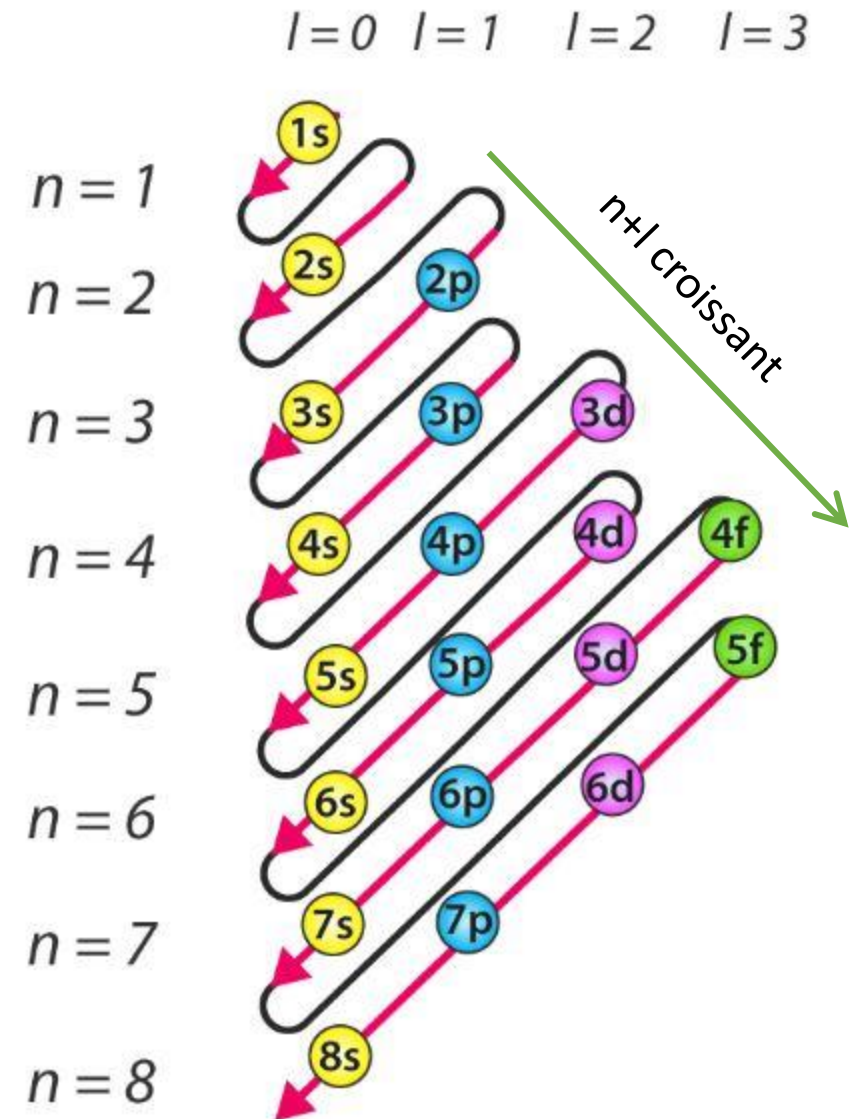
Plus précisément, on applique les deux règles suivantes

1. On remplit les orbitales dans l'ordre de $n+l$ croissant.
2. Pour des différentes orbitales avec les mêmes valeurs de $n+l$, on remplit d'abord celles avec le plus petit n .

La règle du $n+l$ est connue sous le nom de règle de Madelung, car elle a été proposée en 1936 par le physicien Erwin Madelung.

Par exemple, le Titane, avec nombre atomique $Z=22$ (c.-à-d. 22 protons dans le noyau), possède la configuration atomique:

$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^2$



Le principe du «Aufbau»

20 atomes font exception au principe du Aufbau.

La raison est toujours le fait que ces règles sont des simplifications, tandis que la seule description correcte dans les détails serait la solution exacte de l'équation de Schrödinger pour les plusieurs électrons en interaction.

Atom	²⁴ Cr	²⁹ Cu	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	¹⁰³ Lr
Core electrons	[Ar]	[Ar]	[Kr]	[Kr]	[Kr]	[Kr]	[Kr]	[Kr]	[Xe]4f ¹⁴	[Xe]4f ¹⁴	[Rn]5f ¹⁴
Madelung Rule	3d ⁴ 4s ²	3d ⁹ 4s ²	4d ³ 5s ²	4d ⁴ 5s ²	4d ⁶ 5s ²	4d ⁷ 5s ²	4d ⁸ 5s ²	4d ⁹ 5s ²	5d ⁸ 6s ²	5d ⁹ 6s ²	6d ¹ 7s ²
Experiment	3d ⁵ 4s ¹	3d ¹⁰ 4s ¹	4d ⁴ 5s ¹	4d ⁵ 5s ¹	4d ⁷ 5s ¹	4d ⁸ 5s ¹	4d ¹⁰	4d ¹⁰ 5s ¹	5d ⁹ 6s ¹	5d ¹⁰ 6s ¹	7s ² 7p ¹

Atom	⁵⁷ La	⁵⁸ Ce	⁶⁴ Gd	⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁶ Cm
Core electrons	[Xe]	[Xe]	[Xe]	[Rn]	[Rn]	[Rn]	[Rn]	[Rn]	[Rn]
Madelung Rule	4f ¹ 6s ²	4f ² 6s ²	4f ⁸ 6s ²	5f ¹ 7s ²	5f ² 7s ²	5f ³ 7s ²	5f ⁴ 7s ²	5f ⁵ 7s ²	5f ⁸ 7s ²
Experiment	5d ¹ 6s ²	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	6d ¹ 7s ²	6d ² 7s ²	5f ² 6d ¹ 7s ²	5f ³ 6d ¹ 7s ²	5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²

Group I	Group II	Transition elements										Group III	Group IV	Group V	Group VI	Group VII	Group 0
H 1 $1s^1$																H 1 $1s^1$	He 2 $1s^2$
Li 3 $2s^1$	Be 4 $2s^2$											B 5 $2p^1$	C 6 $2p^2$	N 7 $2p^3$	O 8 $2p^4$	F 9 $2p^5$	Ne 10 $2p^6$
Na 11 $3s^1$	Mg 12 $3s^2$											Al 13 $3p^1$	Si 14 $3p^2$	P 15 $3p^3$	S 16 $3p^4$	Cl 17 $3p^5$	Ar 18 $3p^6$
K 19 $4s^1$	Ca 20 $4s^2$	Sc 21 $3d^14s^2$	Ti 22 $3d^24s^2$	V 23 $3d^34s^2$	Cr 24 $3d^54s^1$	Mn 25 $3d^54s^2$	Fe 26 $3d^64s^2$	Co 27 $3d^74s^2$	Ni 28 $3d^84s^2$	Cu 29 $3d^{10}4s^1$	Zn 30 $3d^{10}4s^2$	Ga 31 $4p^1$	Ge 32 $4p^2$	As 33 $4p^3$	Se 34 $4p^4$	Br 35 $4p^5$	Kr 36 $4p^6$
Rb 37 $5s^1$	Sr 38 $5s^2$	Y 39 $4d^15s^2$	Zr 40 $4d^25s^2$	Nb 41 $4d^45s^1$	Mo 42 $4d^55s^1$	Tc 43 $4d^55s^2$	Ru 44 $4d^75s^1$	Rh 45 $4d^85s^1$	Pd 46 $4d^{10}$	Ag 47 $4d^{10}5s^1$	Cd 48 $4d^{10}5s^2$	In 49 $5p^1$	Sn 50 $5p^2$	Sb 51 $5p^3$	Te 52 $5p^4$	I 53 $5p^5$	Xe 54 $5p^6$
Cs 55 $6s^1$	Ba 56 $6s^2$	57–71*	Hf 72 $5d^26s^2$	Ta 73 $5d^36s^2$	W 74 $5d^46s^2$	Re 75 $5d^56s^2$	Os 76 $5d^66s^2$	Ir 77 $5d^76s^2$	Pt 78 $5d^96s^1$	Au 79 $5d^{10}6s^1$	Hg 80 $5d^{10}6s^2$	Tl 81 $6p^1$	Pb 82 $6p^2$	Bi 83 $6p^3$	Po 84 $6p^4$	At 85 $6p^5$	Rn 86 $6p^6$
Fr 87 $7s^1$	Ra 88 $7s^2$	89– 103**	Rf 104 $6d^27s^2$	Db 105 $6d^37s^2$	Sg 106 $6d^47s^2$	Bh 107 $6d^57s^2$	Hs 108 $6d^67s^2$	Mt 109 $6d^77s^2$	Ds 110 $6d^97s^1$	Rg 111	Cn 112	113	Fl 114	115	Lv 116	117	118

*Lanthanide series

La 57 $5d^16s^2$	Ce 58 $5d^14f^16s^2$	Pr 59 $4f^36s^2$	Nd 60 $4f^46s^2$	Pm 61 $4f^56s^2$	Sm 62 $4f^66s^2$	Eu 63 $4f^76s^2$	Gd 64 $5d^14f^76s^2$	Tb 65 $5d^14f^86s^2$	Dy 66 $4f^{10}6s^2$	Ho 67 $4f^{11}6s^2$	Er 68 $4f^{12}6s^2$	Tm 69 $4f^{13}6s^2$	Yb 70 $4f^{14}6s^2$	Lu 71 $5d^14f^{14}6s^2$
Ac 89 $6d^17s^2$	Th 90 $6d^27s^2$	Pa 91 $5f^26d^17s^2$	U 92 $5f^36d^17s^2$	Np 93 $5f^46d^17s^2$	Pu 94 $5f^67s^2$	Am 95 $5f^77s^2$	Cm 96 $5f^76d^17s^2$	Bk 97 $5f^86d^17s^2$	Cf 98 $5f^{10}7s^2$	Es 99 $5f^{11}7s^2$	Fm 100 $5f^{12}7s^2$	Md 101 $5f^{13}7s^2$	No 102 $5f^{14}7s^2$	Lr 103 $5f^{14}6d^17s^2$

**Actinide series

La table périodique des éléments

La **table périodique des éléments** est arrangée de façon à que tous les éléments sur la même colonne ont des propriétés chimiques similaires.

Ce comportement peut être expliqué par la structure des états électroniques correspondants.

Par exemple, les **gaz nobles** occupent la dernière colonne sur la droite. Ce sont des éléments où une couche électronique est complètement remplie. L'hélium contient deux électrons dans la configuration $1s^2$. C'est la couche avec $n=1$ qui est complètement remplie. Le Néon, immédiatement en dessous, a 10 électrons dans la configuration $1s^2 2s^2 2p^6$. Cette fois-ci c'est la couche $n=2$ qui est totalement remplie.

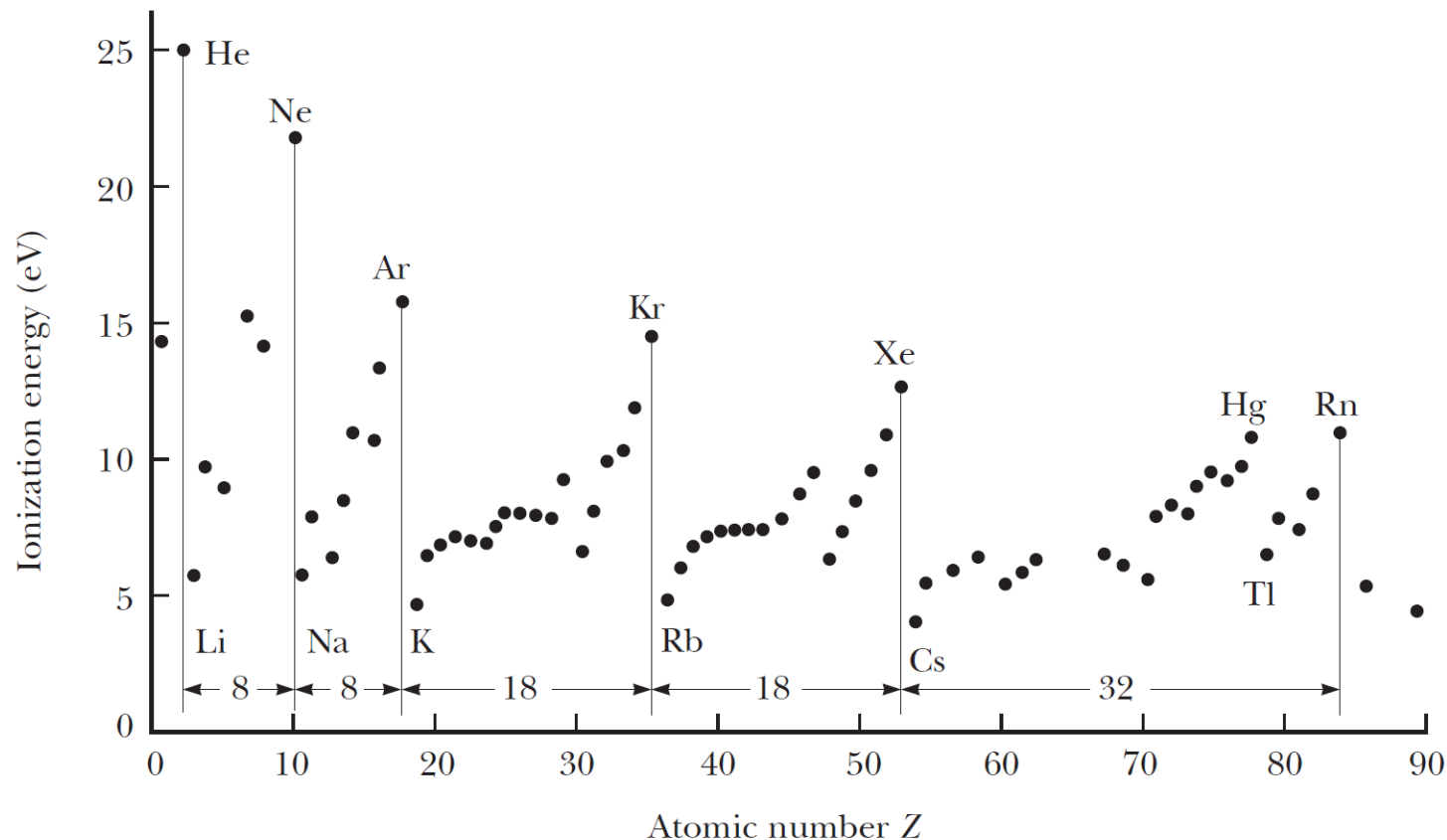
La colonne immédiatement à gauche est celle des **éléments halogènes**. Dans ces atomes, il manque un électron pour remplir une couche. Donc, ces éléments sont chimiquement très actifs, car ils ont un grand avantage énergétique à héberger l'électron qui manque pour remplir la couche.

La colonne à l'extrémité opposée contient les **métaux alcalin**. Pour tous ces atomes, un seul électron occupe la couche la plus externe. Pour cette raison, cet électron est lié plus faiblement et l'atome est par conséquent plus facile à ioniser.

Typiquement, les halogènes forment des liaisons chimiques très fortes avec les métaux alcalins, qui eux perdent un électron très facilement. C'est par exemple le cas du NaCl.

Les énergies de ionisation

On a confirmation ultérieure de la structure atomique à partir des **énergies de ionisation** mesurées. On voit que les maxima correspondent aux gaz nobles, les minima aux métaux alcalins. **Les distances entre maxima correspondent aux nombres d'électrons dans chaque couche électronique.**



Questions ouvertes

Comment décrire les spectres d'émission et d'absorption des atomes?

Comment expliquer la façon dont les atomes se lient à former des molécules et des solides?

Arrive-t-on à prévoir et expliquer les réactions chimiques?

L'équation de Schrödinger est-elle suffisante pour prévoir les comportements des systèmes plus complexes tels que les biomacromolécules ?

Existe-t il une frontière classique-quantique, au-delà de laquelle les lois de la Physique Quantiques ne sont plus valables et la physique classique prend leur place? (réponse: très probablement non!)