

Chapitre 1 : Principes généraux de la mécanique quantique

1. Introduction aux idées de base de la théorie quantique.
2. L'état quantique : la fonction d'onde. Propriétés observables et opérateurs quantiques.
3. L'évolution temporelle d'un système quantique : équation de Schrödinger dépendante du temps, système conservateur de l'énergie, équation de Schrödinger indépendante du temps, état fondamental et états excités.
4. Mesure d'une propriété et valeur moyenne. Principe d'incertitude

1.1 Chimie quantique

On peut définir la chimie quantique comme la description de la chimie à l'aide d'outils mathématiques. Le but principal de la chimie quantique est de décrire la structure électronique d'un système, donc trouver la fonction d'onde. Quand on a la fonction d'onde, on peut ensuite travailler sur l'énergie du système, ses orbitales, son état de spin, etc... Sauf qu'on ne peut pas le faire de manière exacte, dès qu'il y a plus d'un électron dans le système, le terme de répulsion inter-électronique bloque la résolution analytique. Des approximations sont donc nécessaires pour résoudre $\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$.

1.1.2 Un peu d'histoire

Au début était la pomme. Celle de Newton. Avec les équations posées par celui-ci, la mécanique classique pouvait tout expliquer (le mouvement des planètes, les trajectoires des obus, la flottaison des bateaux...). Ceci a été valable jusqu'à la fin du XIX^{ème} siècle environ. En effet, à cette époque, de nouveaux problèmes font leur apparition, et ne sont pas expliqués par la mécanique classique :

- Pourquoi une barre de fer devient-elle rouge lorsqu'on la chauffe, puis vire au blanc ?
- Pourquoi, après une excitation électronique, un gaz monoatomique émet de la lumière (visible, infrarouge ou ultraviolette) sous forme de raies caractéristiques de l'atome ?

Ces problèmes ont permis l'avènement de la mécanique quantique dans le premier quart du XX^{ème} siècle, qui a ensuite été naturellement appliquée à la chimie.

1.1.3 Les postulats fondamentaux

✚ **Max Planck** (1858-1947, prix Nobel 1918) physicien allemand. Pour expliquer le rayonnement du corps noir, Planck postule vers 1900 que seules certaines valeurs énergétiques (appelées quanta d'énergie) sont possibles dans les échanges matière-rayonnement ; les échanges se font par paquets de quanta. Pour une radiation de fréquence ν (émise ou absorbée), un quantum d'énergie ΔE vaut $\Delta E = h\nu$. h est la constante de Planck et vaut $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

Planck a ainsi pu expliquer les changements de couleurs lors de l'échauffement d'une barre de fer. C'est en admettant ce postulat qu'Einstein démontra l'effet photoélectrique en 1905 (ce qui lui valut le Prix Nobel 1921) et donna ainsi plus de crédit à l'hypothèse de Planck (qui n'était alors pas vraiment acceptée).

✚ **Louis de Broglie** en 1924 (PN 1929) postule le caractère ondulatoire des particules d'impulsions p ($p = mv$). Il supposait alors qu'une onde peut être associée à chaque particule telle que : $\lambda = \frac{h}{mv}$

✚ **Werner Heisenberg** (PN 1932) : Heisenberg en 1927 postule qu'on ne peut pas connaître avec précision à la fois la position et la quantité de mouvement d'une particule. Le principe d'incertitude dit que l'on a toujours :

$$\Delta x \Delta p \geq h \quad ; \quad \Delta y \Delta p \geq h \quad ; \quad \Delta z \Delta p \geq h \quad (1)$$

$$\Delta t \Delta E \geq h \quad (2)$$

Δx et Δp étant les incertitudes sur respectivement la position de l'électron et sa quantité de mouvement.

- La relation d'incertitude (1) montre que si l'on connaît exactement la position d'une particule, on ne connaît pas son impulsion et réciproquement.
- La relation d'incertitude (2) montre si l'énergie d'un système est bien déterminée cela signifie que celui-ci est infiniment stable. Si un système a une durée de vie Δt , son énergie ne peut être connue à mieux de $\Delta E \approx h/\Delta t$.

✚ **En 1926, Erwin Schrödinger** (PN 1933) (qui travaillait sur les mêmes problèmes que Heisenberg, mais avec un formalisme différentiel) postule l'existence des fonctions d'onde (que l'on note ψ) ainsi que leur évolution temporelle, et formalisme ainsi la mécanique quantique.

Exemple : Les lasers utilisés pour lire les disques compacts émettent une lumière rouge de longueur d'onde de 685 nm. Quelle est l'énergie d'un photon et celle d'une mole de photons de cette lumière ?

$$\text{L'énergie d'un photon est : } E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{h.c}{\lambda} = \frac{6,64.10^{-34}.3.10^8}{685.10^{-9}m}$$

Énergie d'une mole de photons ($\lambda = 685 \text{ nm}$). $(2,9 \cdot 10^{-19} \text{ J})(6,022 \cdot 10^{23}) = 1,75 \cdot 10^5 \text{ J} = 175 \text{ kJ}$.

L'énergie d'une mole de photons de cette lumière rouge est égale à 175 KJ. À titre de comparaison, celle des photons de lumière bleue ($\lambda = 400 \text{ nm}$) est voisine de 300 kJ. Ces énergies étant situées dans une zone capable d'affecter les liens entre les atomes composant les molécules, il n'est donc pas surprenant que des réactions photochimiques puissent se produire.

1.2 Dualité Onde-Corpuscule

La lumière se présente sous deux aspects :

- Un aspect ondulatoire ou elle considérée comme un phénomène vibratoire se propageant par onde.
- Un aspect corpusculaire ou elle est formé de corpuscules appelés photons qui sont animés d'une vitesse C (célérité de la lumière) et transport un quantum d'énergie.

1.3 L'effet photoélectrique et Einstein

Lorsque la lumière est dirigée vers la cathode, des électrons quittent cette dernière et se déplacent vers une anode chargée positivement. Un courant électrique traverse la cellule dite photoélectrique et le circuit extérieur fermé. L'expérience montre que l'utilisation d'une lumière de fréquence *inférieure* à une certaine valeur appelée le *seuil de fréquence* ne produit aucun effet, quel que soit son intensité. Par contre, une fréquence supérieure au seuil, une intensité plus élevée provoque une augmentation du nombre d'électrons expulsés (figure 1.1).

En **1905**, **Albert Einstein** met à profit les idées de quantification de l'énergie émises par Planck et réussit à expliquer l'effet photoélectrique, au cours duquel un métal exposé à la lumière éjecte des électrons (figure 1.2).

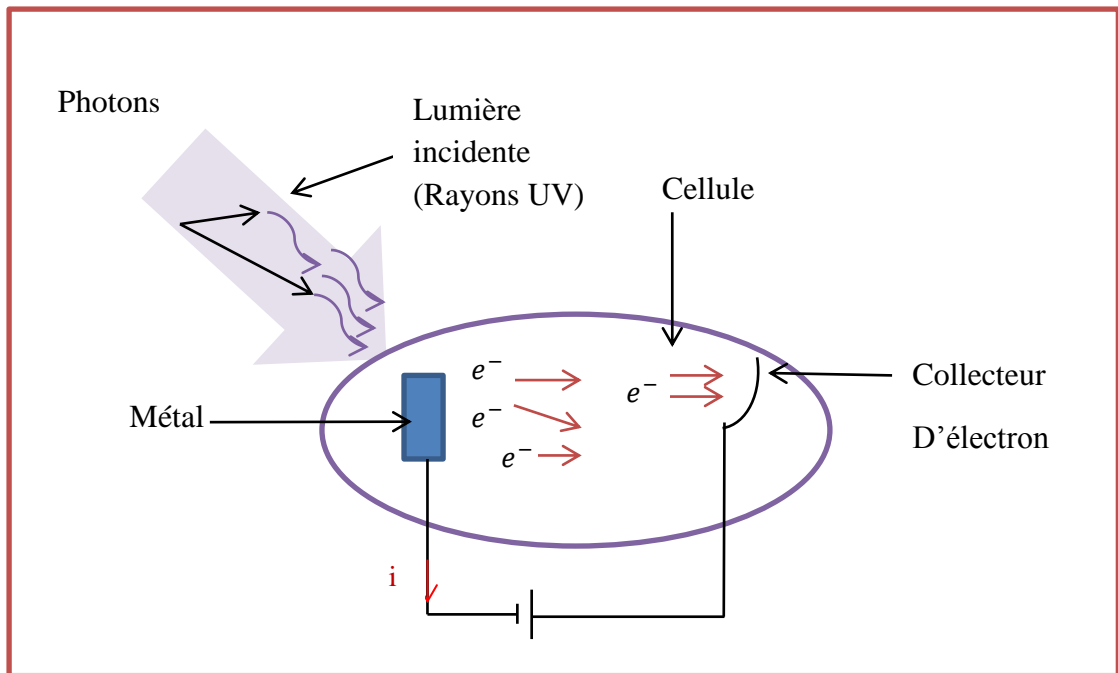


Figure 1.1 L'effet photoélectrique.

Une surface métallique émet des électrons quand elle est frappée par un rayonnement électromagnétique de fréquence assez grande.

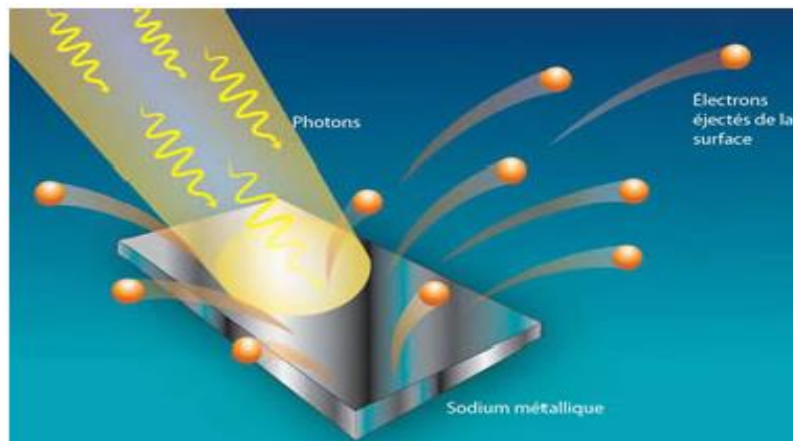


Figure 1.2 Éjection d'électrons d'une plaque métallique de *sodium* par effet photoélectrique sous la présence d'une source lumineuse.

Pour une lumière monochromatique, l'énergie cinétique maximale des photoélectrons est indépendante de l'intensité lumineuse et ne dépend que de la fréquence de l'onde incidente. Pour chaque métal, il existe un seuil en fréquence, ν_0 au-dessous duquel aucun électron n'est émis et cela quelle que soit l'intensité de l'onde lumineuse.

En effet, **Einstein** il a supposé que chaque onde électromagnétique de fréquence ν est composée de corpuscule *les photons*. Ceux-ci transportent des *quanta d'énergie* $h\nu$.

L'interprétation de l'effet photoélectrique devient extrêmement simple si l'on introduit cette idée. Les électrons d'un métal sont piégés dans un puits de potentiel. Il faut fournir une énergie W pour les extraire. Lorsqu'un photon est absorbé par la surface métallique, son énergie $h\nu$ sert à extraire un électron et à lui communiquer une énergie cinétique E_c . Ceci se traduit par l'équation :

$$h\nu = E_c + W(h\nu_0)$$

On a en effet :

$$h\nu - h\nu_0 = E_c = eV$$

$$h(\nu - \nu_0) = eV$$

$$V = \frac{h}{e}(\nu - \nu_0)$$

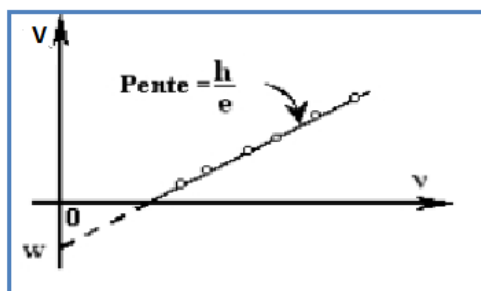


Figure 1.3 Variation du potentiel d'arrêt V en fonction de la fréquence

On obtient une valeur de h qui coïncide exactement avec la constante de Planck. Le travail d'extraction (W) dépend de **la nature du métal** considéré. Il vaut par exemple **4,5 eV** pour le **tungstène**, mais seulement **1,8 eV** pour le **césium**.

1.3.1 Applications

L'effet photoélectrique est un phénomène d'une grande importance pratique. Il est utilisé dans de nombreux instruments :

- ✓ Les cellules des panneaux solaires par exemple, fonctionnent avec l'effet photoélectrique, les dispositifs de commande tels que la mise en marche d'un escalier roulant, l'ouverture automatique d'une porte, le déclenchement d'un système d'alarme....
- ✓ Les photodiodes qui peuvent être utilisées, par exemple d'une télécommande de télévision....

