

CHIMIE

Atomistique Semestre 3

[HTTP://THEO.ISM.U-BORDEAUX.FR/J-C.SOETENS/DOC/4TBX310U/4TBX310U_COURS.PDF](http://theo.ism.u-bordeaux.fr/J-C.SOETENS/DOC/4TBX310U/4TBX310U_COURS.PDF)

Table des matières

I	Rappels de mécanique et d'électromagnétisme classique	2
II	Les limites théories classiques	7
III	Les postulats de la mécanique quantique	15
IV	Les ions hydrogéoïdes	22
V	Les atomes polyélectroniques	29
VI	La méthode des orbitales moléculaires : théorie	40
VII	La méthode des orbitales moléculaires : applications/généralisation	52

Première partie

Rappels de mécanique et d'électromagnétisme classique

1 Etat dynamique d'un système

Définition. En mécanique classique, l'état dynamique d'un système de particules est défini par l'expression de leurs positions \mathbf{r} et de leurs quantités de mouvement $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ (appelées les variables dynamiques) en fonction du temps. Dans un repère cartésien, chaque particule (indiquée par la lettre i) est donc repérée par la donnée de 6 variables dépendantes du temps :

$$(x_i(t), y_i(t), z_i(t), px_i(t), py_i(t), pz_i(t))$$

Cet ensemble de relations définit la trajectoire du système de particules au cours du temps et caractérise totalement son mouvement. C'est cette trajectoire que l'on cherche à déterminer en mécanique classique.

2 Grandeurs physiques.

Définition. Outre les positions et vitesses (ou quantités de mouvement), on peut s'intéresser à d'autres grandeurs telles que l'énergie cinétique T , l'énergie potentielle V , l'énergie totale E , ou le moment cinétique de chaque particule :

$$\vec{l} = \vec{r} \wedge \vec{p}$$

Ces grandeurs sont des fonctions continues des variables dynamiques : elles varient continûment au cours du temps (le long de la trajectoire). En mécanique classique toutes les valeurs possibles des grandeurs physiques sont accessibles. De manière corollaire, l'échange de quantités de mouvement, de moments et d'énergies entre particules peut se faire continûment.

Exemples.

Énergie cinétique d'une particule i de masse m .

$$T_i = \frac{1}{2}mv_i^2 = \frac{p_i^2}{2m} = \frac{1}{2m}\vec{p}_i \cdot \vec{p}_i$$

Pour Z particules, l'énergie cinétique totale est simplement la somme des énergies cinétiques individuelles.

$$T = \sum_{i=1}^Z T_i$$

Énergie potentielle d'interaction coulombienne entre deux particule. Dans un atome constitué de particules chargées, l'énergie d'interaction entre ces particules est de type coulombien; elle dépend des

charges des particules et de la distance qui les sépare. Soient deux particules i et j , respectivement de charges q_i et q_j , distantes de r_{ij} ; leur énergie potentielle d'interaction est :

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_i q_j}{r_{ij}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_i q_j}{((x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2)^{\frac{1}{2}}}$$

Cette énergie potentielle dépend des positions des particules i et j . Elle n'est donc pas caractéristique d'une seule particule. L'énergie potentielle totale ne peut donc pas être mise sous la forme d'une somme d'énergies potentielles individuelles. Ainsi l'énergie potentielle totale d'interaction entre Z particules se met sous la forme d'une somme de termes de paires :

$$V = \sum_{i=1}^{Z-1} \sum_{j>i}^Z V_{ij}$$

Énergie totale. L'énergie totale d'un ensemble de particules est simplement la somme de l'énergie cinétique totale et de l'énergie potentielle totale. Dans le cas d'un atome neutre composé de Z électrons de charge $-e$ gravitant autour d'un noyau de charge $+Ze$ (considéré comme fixe et placé à l'origine des coordonnées), l'énergie totale s'écrit comme la somme de trois contributions : l'énergie cinétique T , l'énergie coulombienne (d'attraction) noyau-électrons V_{Ne} et l'énergie potentielle (de répulsion) entre électrons V_{ee} .

$$\begin{aligned} E = T + V_{Ne} + V_{ee} &= \sum_{i=1}^Z Z \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^Z \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{Z-1} \sum_{j>i}^Z \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \\ &= \sum_{i=1}^Z \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^{Z-1} \sum_{j>i}^Z \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \\ &= \sum_{i=1}^Z h_i + \sum_{i=1}^{Z-1} \sum_{j>i}^Z V_{ij} \end{aligned}$$

Invariant du mouvement. Certaines grandeurs physiques se conservent au cours du mouvement. Elles servent alors à caractériser le mouvement. On les appelle invariants ou constantes du mouvement. Dans le cas où les forces dérivent d'une énergie potentielle (système conservatif), il en est ainsi de l'énergie totale E : l'énergie totale d'un ensemble de particules en interaction est constante au cours du temps. Un autre invariant du mouvement est le moment cinétique $\vec{l} = \vec{r} \wedge \vec{p}$. Cette grandeur physique n'est cependant invariante que dans le cas de forces centrales.

3 Équation fondamentale de la dynamique.

L'équation fondamentale de la mécanique, ou équation de Newton, permet de déterminer l'état dynamique et donc la trajectoire des particules.

Notion de force. Nous nous limiterons aux forces conservatives : par définition, la force conservative qui s'exerce sur une particule i dérive de l'énergie potentielle à laquelle est soumise cette particule.

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i V$$

Si l'énergie potentielle V dépend des coordonnées de plusieurs particules, il en est de même pour la force. On dit alors que les mouvements de ces particules sont couplés. Une fois connues les positions, les vitesses et les forces à un instant donné, il est théoriquement possible de déterminer exactement ces grandeurs à n'importe quel instant grâce à l'équation de Newton.

Équation de Newton. Pour chaque particule i , on définit une équation aux dérivées partielles qui relie la force à l'accélération $\vec{\Gamma}_i$:

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} = m \frac{d\vec{v}_i}{dt} = m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = m \vec{\Gamma}_i$$

On obtient donc, si l'on veut décrire N particules, un ensemble de $3N$ équations différentielles aux dérivées partielles dont la résolution (analytique ou numérique) nécessite la donnée de conditions initiales pour les positions et les vitesses. S'il existe une énergie potentielle d'interaction entre les particules alors ces équations sont couplées : la force qui s'exerce sur une particule dépend de la position des autres particules. Il s'en suit une complication mathématique insurmontable qui fait qu'au delà de 2 particules on est confronté au problème à N corps : les équations mathématiques deviennent insolubles à cause de cette interaction entre les particules. On se contente le plus souvent de chercher des solutions approchées.

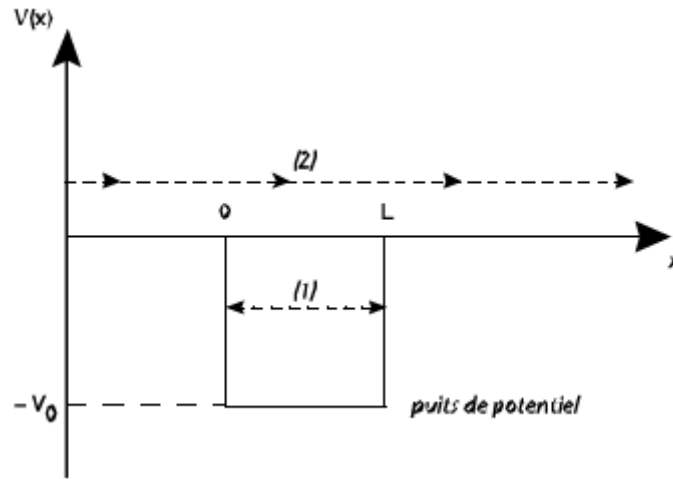
Exemple. Dans le cas de l'étude du système solaire, on néglige en première approximation l'interaction gravitationnelle entre les planètes, qui est beaucoup plus faible que l'interaction avec le soleil. On décrit alors le mouvement de chaque planète indépendamment des autres dans le seul champ du soleil supposé fixe.

On peut faire de même pour le mouvement des électrons (modèle des électrons indépendants) dans un atome, mais dans le cas de l'interaction coulombienne, cette approximation est délicate car la répulsion entre les électrons gravitant autour du noyau atomique est du même ordre de grandeur que l'attraction du noyau.

4 États liés ou libres.

La compétition entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle est d'une importance cruciale pour déterminer si une particule peut se déplacer librement dans tout l'espace ou si au contraire elle reste attachée à une portion seulement de l'espace. Dans le premier cas, on dit que la particule est libre, dans le second, on dit qu'elle est dans un état lié ou liant.

Exemple. Cas d'une particule se déplaçant sur un axe $x'Ox$ soumise à un "puits de potentiel carré" entre 0 et L . L'énergie potentielle prend la forme suivante :



La trajectoire correspond à un déplacement à $E = T + V = cte$. Si l'énergie cinétique initiale est non nulle et inférieure à la hauteur du puits, le système va évoluer au cours du temps selon la ligne horizontale (1). La trajectoire de la particule est confinée entre les deux bords du puits de potentiel car l'énergie totale ne peut être inférieure à l'énergie totale ($T \geq 0$). La particule est donc prisonnière du segment $[0, L]$. On dit qu'elle est liée au segment. L'existence de ce "puits de potentiel" est à l'origine de ce phénomène. Si au contraire l'énergie cinétique initiale est plus grande que la hauteur du puits, alors la trajectoire à énergie totale constante ne rencontre jamais la courbe d'énergie potentielle (ligne 2), et la particule peut alors se déplacer librement sur l'axe $x'Ox$. Elle n'est pas liée au segment et est dite libre.

5 Ondes électromagnétiques.

Notion d'onde. A côté de la mécanique classique coexiste indépendamment la théorie de Maxwell de l'électromagnétisme. Dans ce cadre, la lumière visible ou invisible est décrite par une onde, c'est à dire une oscillation du champ électromagnétique dans le temps et l'espace.

$$\frac{\partial^2 \Psi}{dx^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{dy^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{dz^2} = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}$$

Une onde électromagnétique est décrite par la donnée du champ électrique E et du champ magnétique B comme fonctions de l'espace et du temps. La propagation de l'onde est décrite par les équations de Maxwell. La solution d'une telle équation est de la forme (pour une propagation suivant l'axe x) :

$$\Psi = \Psi_0 e^{i(kx - \omega t)}$$

où k est le vecteur d'onde, ω la pulsation liée à la fréquence du rayonnement par la relation $\omega = 2\pi\nu$. La longueur d'onde λ et le nombre d'onde k sont définis par :

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{c}{\nu} = \frac{1}{\nu}$$

Énergie électromagnétique. Les ondes lumineuses transportent de l'énergie. L'énergie électromagnétique U disponible à un instant donné par unité de volume est proportionnelle au carré du module du champ électrique

(on néglige le champ magnétique). Pour une onde plane se déplaçant dans le vide, on a :

$$U = \epsilon_0 |E|^2$$

L'intensité lumineuse I est définie comme l'énergie transportée par unité de temps à travers une unité de surface. Elle est proportionnelle à la moyenne temporelle du carré du module du champ électrique. Pour une onde plane se déplaçant dans le vide, l'intensité lumineuse s'exprime par la relation :

$$I = \epsilon_0 c \langle |E|^2 \rangle$$

Dans cette formule, le symbole $\langle \rangle$ signifie "moyenne temporelle". Une conséquence de l'existence de cette énergie électromagnétique est que tout corps qui émet un rayonnement et donc perd de l'énergie sous forme électromagnétique doit en vertu du principe de conservation de l'énergie totale perdre de l'énergie mécanique (cinétique ou potentielle).

Interférences lumineuses. La propriété d'interférence est inhérente à tout phénomène ondulatoire. C'est en particulier une manifestation typique du caractère ondulatoire de la lumière. L'interférence se produit lorsque l'on combine deux ondes. Appelons Ψ_1 et Ψ_2 les amplitudes de deux ondes se combinant. Dans le cas de la lumière se propageant dans un milieu isotrope, ces amplitudes sont des amplitudes de champ électrique, car ce dernier est la grandeur physique vectorielle caractéristique de l'onde électromagnétique. D'après le principe de superposition, l'amplitude de l'onde résultante est la somme des amplitudes Ψ_1 et Ψ_2 :

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$$

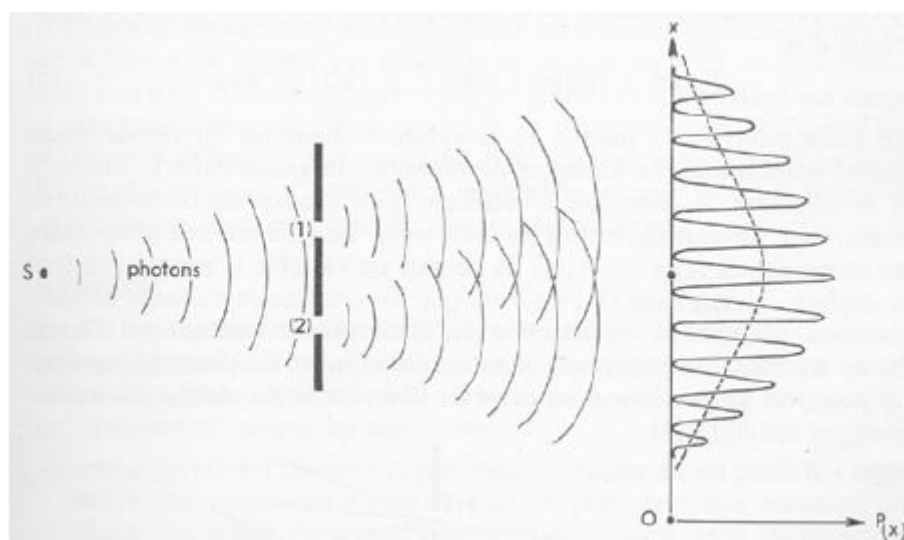
L'intensité résultante est proportionnelle au carré du module de l'amplitude Ψ . En négligeant (pour simplifier les notations) la moyenne temporelle, on a donc :

$$I \propto |\Psi|^2 = |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2 + (\Psi_1^* \Psi_2 + \Psi_2^* \Psi_1)$$

Les intensités ne s'ajoutent pas et il apparaît un terme supplémentaire dit d'interférence.

- Lorsque ce terme est négatif, il diminue l'intensité lumineuse globale; l'interférence est dite destructive.
- Lorsqu'il est positif, l'intensité globale est plus importante que la somme des intensités de Ψ_1 et Ψ_2 ; l'interférence est dite constructive.

Pour deux ondes se combinant, on observe des effets constructifs à certains endroits, et destructifs à d'autres. La figure d'interférence rassemble l'image caractéristique de ces différents effets. L'expérience illustrative de cette propriété d'interférences est celle des fentes de Young.



Deuxième partie

Les limites théories classiques

A la fin du 19^{ème} siècle, les deux piliers de la physique que constituent la mécanique et l'électromagnétisme semblaient capables de rationaliser l'ensemble des lois de la nature. Cependant, l'examen critique des phénomènes liés à l'interaction entre la matière et un rayonnement électromagnétique fit apparaître la nécessité de remettre en cause cet édifice. L'analyse de plusieurs expériences (rayonnement du corps noir, effet photoélectrique, expériences de diffraction d'électrons ou de neutrons ...) a mis en évidence le fait que les particules élémentaires ne se conforment pas aux lois de la mécanique classique, et se manifestent parfois selon des lois similaires à celles qui régissent les ondes. A l'opposé, les ondes lumineuses se manifestent aussi sous forme corpusculaire. Ces phénomènes sont à l'origine de la révolution de la physique au début du siècle, et sont décrits par les relations de dualité onde - corpuscule.

6 Structure de l'atome.

En 1897, le physicien anglais Thomson observe que lorsqu'on établit une différence de potentiel entre deux électrodes placées dans un tube en verre à l'intérieur duquel la pression est très faible, un spot lumineux (appelé rayon cathodique) apparaît sur le verre derrière l'électrode positive. Une étude détaillée des déviations subies par le rayon cathodique sous l'effet de champs électriques et magnétiques montre qu'il s'agit d'un courant de particules indépendantes du matériau et chargées négativement, les électrons. Quelques années plus tard, Millikan détermine la valeur de la charge de l'électron en étudiant les mouvements de gouttelettes d'huile électrisées entre les plaques d'un condensateur horizontal. Cette valeur, notée conventionnellement e , constitue la plus petite charge électrique que puisse porter une particule. Toute charge électrique ne peut être, en valeur

absolue, qu'un multiple entier de celle de l'électron :

$$e = 1,602177 \cdot 10^{-19} C$$

Autre conclusion importante des observations de Thomson : les électrons portant une charge négative et étant émis par des métaux initialement neutres, une source de charges positives doit exister dans les métaux. En 1911, Rutherford montre expérimentalement que presque toute la masse et toute la charge positive d'un atome sont localisées en son centre, qu'il appelle le noyau. Il propose alors une structure de l'atome de type planétaire, dans laquelle les électrons chargés négativement orbitent autour du noyau. Dans ce modèle, la cohésion de l'édifice atomique résulte de la force de Coulomb, jouant pour l'atome le rôle de la force de gravitation dans un système planétaire.

Ce modèle planétaire souffre cependant d'une incohérence liée aux lois de l'électromagnétisme. En effet, les particules chargées en mouvement accéléré sont susceptibles d'émettre un rayonnement lumineux. Le mouvement de rotation d'un électron autour du noyau fait que le champ électrique créé par le dipôle que constituent les deux particules chargées varie au cours du temps : ce dipôle électron-proton change d'orientation au fur et à mesure que l'électron tourne autour du proton. L'atome crée donc un champ électrique oscillant, c'est-à-dire une onde électromagnétique. Il perd donc continûment de l'énergie sous forme électromagnétique. La conservation de l'énergie totale implique que l'énergie rayonnée correspond à une perte d'énergie mécanique de l'électron. Celui-ci doit perdre de "l'altitude". Le terme inéluctable de sa trajectoire est la collision avec le noyau, avec pour l'atome une durée de vie estimée de l'ordre de 10^{-8} seconde. La réalité est évidemment tout autre ; les atomes sont stables et n'émettent pas spontanément de lumière. La physique classique est donc incapable de rendre compte de l'existence des atomes et donc des molécules. L'existence de deux théories

7 Aspect corpusculaire de la lumière.

La nature de la lumière est un problème qui a suscité un grand nombre de controverses scientifiques pendant plusieurs siècles. En 1704, Newton suggère qu'un faisceau lumineux pourrait être constitué de corpuscules très fins. Cette hypothèse est en accord avec les lois de l'optique géométrique : la conservation de la quantité de mouvement explique la propagation rectiligne du flux lumineux, et le phénomène de réflexion provient des collisions élastiques entre les corpuscules et le miroir, et apparaît donc comme une conséquence directe de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Contemporain de Newton, le physicien néerlandais Huygens émet l'hypothèse que la lumière est un phénomène ondulatoire. Cette hypothèse offre le moyen de décrire parfaitement les rayons lumineux, mais se heurte à un problème insurmontable : à cette époque, tous les phénomènes ondulatoires connus (ondes aquatiques, ondes sonores...) nécessitent un milieu à travers lequel se propager. Dans ce cas, comment expliquer que la lumière traverse le vide ? Pour contourner cette difficulté, on postula l'existence de l'éther, milieu dans lequel toute onde lumineuse peut se propager. Pendant un siècle, les descriptions ondulatoire et corpusculaire de la lumière coexistent. Il faut attendre les travaux de Young en 1801, et en particulier l'observation des phénomènes de diffraction et d'interférences pour que soit abandonnée la description corpusculaire de la lumière. Si un faisceau lumineux rencontre une fente très étroite percée dans un écran opaque, la lumière qui traverse la fente se propage dans toutes les directions, de manière analogue aux ondes aquatiques : c'est la diffraction. Si deux faisceaux diffractés qui se recouvrent sont projetés sur un écran,

il apparaît sur l'écran une alternance de bandes lumineuses et de bandes sombres, appelée figure d'interférences. La théorie corpusculaire ne permet pas d'expliquer ces deux phénomènes : ils prouvent le caractère ondulatoire de la lumière. En 1862, Maxwell montre que l'onde lumineuse est de nature électromagnétique et propose une série d'équations décrivant sa propagation. A la fin du 19ème siècle, il semble donc définitivement acquis que la lumière est une onde. Mais une série d'expériences menées au début du 20ème siècle viennent remettre en question cette description, et relancer la controverse.

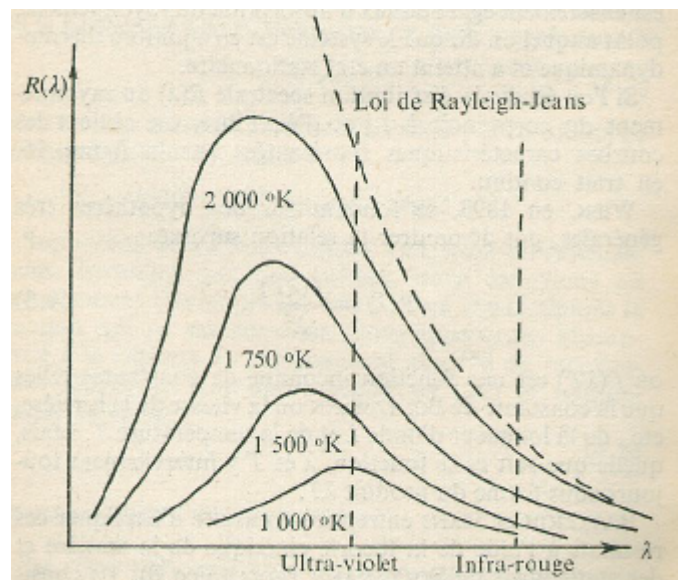
Le rayonnement du corps noir. Un corps noir est un objet non réfléchissant qui émet de la lumière lorsqu'il est chauffé. Lorsqu'un corps noir est porté à haute température, il émet un rayonnement appelé rayonnement thermique, dont le taux d'émission R est proportionnel à la puissance 4 de la température (loi de Stefan, 1879). Si un rayonnement thermique à taux constant est envoyé sur un corps noir, la température de ce dernier s'élève; il émet alors à son tour un rayonnement, dont le taux d'émission devient de plus en plus intense à mesure que la température augmente. La température se stabilise lorsque le taux d'émission est égal au taux d'absorption. Le système est alors dans un état d'équilibre thermodynamique.

A la fin du 19ème siècle, Rayleigh et Jeans proposent une loi de distribution spectrale du rayonnement à l'équilibre thermodynamique, à partir de la théorie cinétique de la matière et des statistiques de Boltzmann. Dans ce modèle, les ions oscillent avec un ensemble continu de fréquences autour de leur position moyenne; ces oscillations sont responsables de l'émission du rayonnement. Le spectre du corps noir est alors donné par :

$$R(\lambda) = \frac{8\pi k}{\lambda^4} T$$

où k est la constante de Boltzmann.

Comme le montre la figure, la loi de Rayleigh-Jeans ne permet de rendre compte de l'émission du corps noir qu'aux grandes longueurs d'onde (faibles fréquences). Pour des longueurs d'onde inférieures, elle fait apparaître une divergence dramatique par rapport à la distribution expérimentale. Cette divergence est appelée "catastrophe ultra-violette", car la discordance devient particulièrement marquée pour les longueurs d'onde correspondant à l'ultra-violet.



En 1900, Max Planck propose une solution permettant de résoudre le problème posé par la catastrophe UV et de décrire complètement l'ensemble du spectre du corps noir. Le point central de la solution de Planck est que les ions oscillants ne se comportent pas comme des oscillateurs classiques, et n'émettent pas une énergie variant de façon continue. Ils ne peuvent émettre qu'une énergie égale à un multiple entier d'une quantité de base $h\nu$, (le

quantum d'énergie), où ν est la fréquence de l'oscillateur. La constante h fut proposée comme nouvelle constante universelle. Sa dimension est celle d'une action (une énergie fois un temps). Les déterminations expérimentales ultérieures de h conduisent à la valeur :

$$h = 6,6253 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

L'échange d'énergie entre le rayonnement et la cavité est donc discontinu, ou quantifié. L'introduction de la condition de quantification dans la statistique de Boltzmann conduit à une modification de la loi de distribution spectrale qui reproduit parfaitement la loi expérimentale :

$$R(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc/k\lambda T) - 1}$$

En contradiction avec les lois classiques de la thermodynamique et de l'électromagnétisme, la quantification de l'échange d'énergie entre matière et rayonnement apparaît à l'époque comme une révolution. Planck lui-même émet des doutes quant à la validité de son postulat. Mais en 1905, Einstein montre qu'une généralisation du postulat de Planck permet de comprendre un autre phénomène que la physique classique ne peut expliquer : l'effet photoélectrique.

L'effet photoélectrique. Sous irradiation ultraviolette, un métal émet spontanément des électrons. La première observation expérimentale de ce phénomène, appelé effet photoélectrique, a été faite par Becquerel en 1839. Les expériences de Lenard en 1900 en donnent les caractéristiques principales :

- pour chaque type de métal, il existe une fréquence seuil ν_0 en deçà de laquelle on n'observe pas d'émission de "photoélectrons".
- le nombre d'électrons émis par le métal dépend de l'intensité lumineuse, mais leur vitesse ne dépend que de la fréquence du rayonnement UV.
- l'émission est un phénomène instantané, même pour de très faibles intensités.

Ces faits sont complètement incompréhensibles avec l'image classique d'un échange continu d'énergie entre la matière et le rayonnement.

L'interprétation des lois expérimentales est due à Albert Einstein en 1905. Sur la base des travaux de Planck, Einstein suppose qu'un rayonnement électromagnétique est composé de corpuscules de masse au repos nulle, baptisés photons par la suite. La relation liant l'énergie E portée par les photons et la fréquence ν du rayonnement lumineux est appelée relation de Planck-Einstein :

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

Pour extraire un électron d'un métal, il faut fournir une énergie minimale W . Lorsque un photon est absorbé sur une surface métallique, il cède à l'électron un quantum d'énergie $h\nu$. Si la fréquence ν est suffisamment élevée, l'électron est arraché du métal. L'excédent d'énergie permet à l'électron d'acquérir une certaine énergie cinétique. Ceci se traduit par l'équation :

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + W$$

où v est la vitesse du photoélectron. L'existence d'une valeur limite de la fréquence en dessous de laquelle l'effet photoélectrique n'est plus observé se comprend alors facilement : si l'on diminue la fréquence du rayonnement

incident, l'énergie cinétique du photoélectron diminue jusqu'à une fréquence seuil ν_0 correspondant à une énergie cinétique nulle. Le photon possède alors juste assez d'énergie pour arracher l'électron du métal :

$$h\nu_0 = W$$

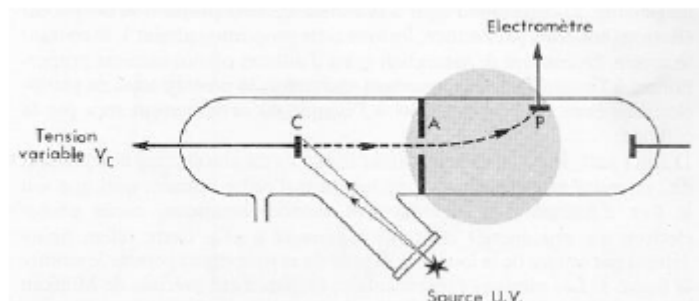


FIGURE 1 – Appareil de Lenard pour étudier l'émission photoélectrique d'une cathode C éclairée par une source lumineuse

L'énergie d'ionisation W étant une caractéristique du métal utilisé, la fréquence seuil ν_0 ne dépend pas de l'intensité du rayonnement, conformément aux observations expérimentales.

L'effet photoélectrique et le rayonnement électromagnétique du corps noir montrent que l'échange d'énergie entre la matière et le rayonnement est quantifié. La constante universelle h découverte par Planck est liée à l'existence de ces échanges discontinus d'énergie.

C'est la mise en évidence de la nature discontinue des échanges d'énergie et son interprétation qui révèle en tant que conséquence l'aspect corpusculaire de la lumière.

8 Quantification du spectre de l'hydrogène.

En 1885, Balmer étudie le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. Il obtient une série de raies formant un spectre discontinu, et non pas le spectre continu prédit par les lois classiques de l'électromagnétisme. Rydberg établit en 1900 une loi empirique en $\frac{1}{n^2}$ (avec n entier) permettant de retrouver précisément les longueurs d'onde d'émission de cette série de raies. Grâce au progrès des techniques spectroscopiques, Lyman découvre en 1906 une autre série de raies dans le domaine ultraviolet, puis Paschen détecte une série dans le domaine infrarouge en 1909. On dénombre en tout 5 séries observées expérimentalement. Elles peuvent être analysées par une formule empirique similaire à celle de Rydberg, énoncée par Ritz en 1908 :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

où R_H est la constante de Rydberg, dont la valeur déterminée expérimentalement vaut $109677,30 \text{ cm}^{-1}$. n_f et n_i sont des entiers strictement positifs. Les séries observées se distinguent par la valeur de n_f :

Série	n_f	Région d'émission
Lyman (1906)	1	Ultraviolet
Balmer (1885)	2	Visible et proche UV
Paschen (1909)	3	Infrarouge
Bracket (1922)	4	Infrarouge
Pfund (1924)	5	Infrarouge

Pour tenter de concilier un modèle atomique planétaire pour l'atome d'hydrogène et la quantification observée sur son spectre d'émission, Bohr publie en 1913 un article intitulé "De la constitution des atomes et des molécules" dans lequel il s'appuie sur les travaux de Planck et propose les postulats suivants :

- L'électron circule à vitesse et énergie constante sur des orbites circulaires particulières pour lesquelles il y a exacte compensation entre l'attraction coulombienne du noyau et la force centrifuge.
- Ces orbites particulières se limitent à celles pour lesquelles le moment cinétique est un multiple entier de la constante de Planck h , divisée par 2π .
- Le changement d'orbite se produit par absorption ou émission d'un photon. L'énergie du photon absorbé ou émis correspond à la différence d'énergie des deux orbites.

De la condition de quantification du moment cinétique (postulat 2), résulte la quantification des niveaux d'énergie de l'atome :

$$E_n = -\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \frac{Z^2}{2n^2}$$

ou encore :

$$E_n = -13.6 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

Le nombre entier n est appelé nombre quantique principal. Le troisième postulat lie la différence d'énergie entre deux orbites stables à la fréquence ν du photon émis ou absorbé :

$$|E_f - E_i| = h\nu$$

Les travaux de Bohr furent une avancée considérable dans l'établissement de la théorie quantique, bien qu'ils ne présentent qu'une juxtaposition d'une condition de quantification sur un modèle classique. En suggérant de distinguer, dans la notion de grandeur physique, le concept et les valeurs permises, il ouvrait la voie à une théorie formellement plus aboutie qui allait apparaître plus tard avec les travaux de Heisenberg et Schrödinger. Le modèle de Bohr fut ensuite raffiné afin d'expliquer la décomposition hyperfine des raies du spectre de l'hydrogène. En effet, l'observation à résolution élevée montre que les raies ne sont pas uniques mais sont en réalité des groupes de raies distinctes, bien que très rapprochées. En accord avec la loi d'attraction électromagnétique, Sommerfeld explique le phénomène en postulant que les électrons gravitent sur des orbites non pas circulaires mais elliptiques. Il introduit ainsi deux nombres quantiques supplémentaires l et m , nommés respectivement nombre quantique azimutal et magnétique. Apparaît alors le concept de couche et de sous-couche. En 1921, Stern et Gerlach mettent expérimentalement en évidence le moment magnétique de l'électron. Dans cette expérience, un faisceau d'atomes d'argent passant dans un champ magnétique inhomogène se voyait dévié en deux faisceaux. Uhlenbeck et Goudsmit en rendent compte en 1925 en introduisant un quatrième (et dernier) nombre quantique : le spin de l'électron.

9 Aspect ondulatoire de la matière.

L'hypothèse de de Broglie. En 1923, De Broglie tente de concilier les aspects corpusculaires et ondulatoires de la lumière, et propose d'associer à un photon, de nature corpusculaire, une onde qui détermine son mouvement probable. Il établit également la relation liant la quantité de mouvement p du corpuscule à la longueur de l'onde associée (λ) :

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

L'année suivante, De Broglie va plus loin et propose de généraliser aux particules matérielles le concept d'onde associée. Cette hypothèse à première vue fantaisiste est vérifiée expérimentalement en 1927 par Davison et Germer qui mettent en évidence l'existence du phénomène de diffraction électronique. Si on bombarde un cristal de Nickel avec un faisceau d'électrons, le diagramme de diffraction obtenu est de la même forme que celui obtenu en utilisant des rayons X. Cette observation prouve de manière incontestable que la matière peut être associée à un phénomène ondulatoire.

Interférences électroniques. Avec la diffraction, c'est l'existence des figures d'interférences qui prouve le plus sûrement la nature ondulatoire d'un phénomène. Considérons l'expérience suivante (réalisée en 1961) : si on remplace dans l'expérience des fentes de Young la source lumineuse par une source d'électrons capable d'émettre les électrons un par un, et l'écran par un détecteur adapté, on constate, en mesurant le nombre d'impacts sur la cible, que chaque électron pris individuellement semble se comporter de manière apparemment aléatoire, son impact pouvant se trouver apparemment n'importe où sur la cible. Mais au bout d'un temps suffisant, quand un grand nombre d'électrons sont arrivés sur la cible, la courbe du nombre total d'impacts en fonction de la position sur la cible est du même type que celle obtenue avec une source lumineuse : on observe en effet des zones sans impacts alternant avec des zones où le nombre d'impacts est grand. Comme pour les ondes lumineuses, si on ferme une des fentes, l'alternance disparaît. Il y a donc là manifestation d'un phénomène d'interférences, bien qu'à un instant donné un seul électron se trouve entre les fentes et la cible, et ne peut donc pas interférer avec les autres électrons. L'aspect ondulatoire se manifeste en fait sur la courbe :

$$\text{nombre d'électrons détectés} = f(x)$$

où x symbolise une variable de position sur la cible. Cette courbe donne la statistique des impacts, et est proportionnelle à la probabilité statistique de présence (d'impact) des électrons en un point du détecteur.

En outre, dans cette expérience, du fait de la procédure employée, les électrons n'ont pas la possibilité d'interagir entre eux. On ne peut alors interpréter la propriété d'interférence par une interaction entre particules. La propriété ondulatoire est donc un phénomène probabiliste propre à chacun des électrons.

C'est donc sur la probabilité de présence des électrons que se manifeste le caractère ondulatoire de la matière. On retiendra aussi que l'aspect ondulatoire de la matière ne se manifeste que si la longueur d'onde est appréciable en comparaison de la taille de la particule ou de celle du milieu où elle évolue. Ici la taille des fentes : si les fentes sont grandes par rapport à λ , l'effet d'interférence disparaît.

Le principe d'incertitude de Heisenberg. Un aspect révolutionnaire de la théorie quantique est lié à l'indétermination sur la trajectoire des particules. Le caractère probabiliste du comportement des particules, tel

que montré dans l'expérience des fentes de Young, s'exprime aussi au travers du principe d'indétermination (ou d'incertitude) de Heisenberg qui nous enseigne notre incapacité à voir la matière à l'échelle atomique comme on le ferait à notre échelle. Il n'est plus possible de prédire la trajectoire d'une particule individuelle. Le concept même de trajectoire n'est plus valable à l'échelle des particules élémentaires. L'interprétation de Heisenberg se base sur le postulat d'existence d'une action minimale non nulle (produit position x quantité de mouvement) lors de la mesure des caractéristique d'une trajectoire : position et quantité de mouvement. La mesure simultanée de la position et de la quantité de mouvement est alors entachée d'une incertitude intrinsèque liée au fait qu'elle perturbe la particule. Ainsi, mesurer précisément la position d'une particule implique l'utilisation d'un choc avec un photon dont la longueur d'onde correspond à l'incertitude Δx voulue sur la position. Mais le choc élastique entre le photon et la particule (effet Compton) conduit à une modification de la quantité de mouvement de la particule. On ne peut donc pas déterminer simultanément avec une précision voulue ces deux grandeurs : elles sont incompatibles. Soit Δx l'incertitude sur la position d'une particule et Δp l'incertitude sur sa quantité de mouvement. Le principe de Heisenberg est donné par l'inégalité :

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

qui relie les deux incertitudes. Cette inégalité donne donc une limite à nos capacités d'observation, intrinsèque à la nature quantique des particules. Ceci conduit à l'abandon nécessaire du concept de trajectoire puisqu'elle n'est plus mesurable, et à une formulation mathématique entièrement nouvelle de la physique à cette échelle.

On rappelle l'indétermination d'Heisenberg : $\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |[\mathbf{A}, \mathbf{B}]|$ ainsi $\begin{cases} \text{sur position } \mathbf{r}_j = r_j \\ \text{sur impulsion } \mathbf{p}_j = -i \frac{\hbar \partial}{\partial r_j} \end{cases}$ ainsi

$$[\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j] = (\mathbf{r}\mathbf{p} - \mathbf{p}\mathbf{r})\Psi = r \times ((-i)\hbar \frac{\partial}{\partial r})\Psi + i\hbar \frac{\partial}{\partial r} \times (r\Psi) = -ir\hbar \frac{\partial}{\partial r}(\Psi) + i\hbar r \frac{\partial \Psi}{\partial r} + i\hbar\Psi = (i\hbar)\Psi \text{ donc } \Delta r \Delta p \geq \frac{1}{2} |i\hbar| = \frac{1}{2} \sqrt{(i\hbar) \times (i\hbar)} = \frac{\hbar}{2}$$

Troisième partie

Les postulats de la mécanique quantique

Ce chapitre a pour but de rappeler quelques notions de mécanique quantique importantes pour la compréhension de la structure de la matière et de la stabilité des édifices atomiques et moléculaires.

A la fin du 19^{ème} siècle, les deux piliers de la physique que constituent la mécanique et l'électromagnétisme semblaient capables de rationaliser l'ensemble des lois de la nature. Cependant, l'examen critique des phénomènes liés à l'interaction entre la matière et un rayonnement électromagnétique fit apparaître la nécessité de remettre en cause cet édifice. L'analyse de plusieurs expériences (rayonnement du corps noir, effet photoélectrique, expériences de diffraction d'électrons ou de neutrons ...) a mis en évidence le fait que les particules élémentaires ne se conforment pas aux lois de la mécanique classique, et se manifestent parfois selon des lois similaires à celles qui régissent les ondes. A l'opposé, les ondes lumineuses se manifestent aussi sous forme corpusculaire. Ces phénomènes sont à l'origine de la révolution de la physique au début du siècle, et sont décrits par les relations de dualité onde - corpuscule.

Nous avons vu qu'il n'est pas possible de déterminer exactement la trajectoire des particules. On peut cependant accéder à la probabilité de trouver le système en un point donné de l'espace. Cet aspect probabiliste de la théorie quantique conduit à une formulation mathématique totalement différente de celle de la mécanique déterministe de Newton. Au lieu de parler de la position des particules, on introduit une fonction de distribution de leurs positions possibles : la fonction d'onde. Cette fonction d'onde est une fonction de probabilité qui représente en quelque sorte la généralisation de la notion d'onde aux particules matérielles. Elle est définie dans le premier postulat de la mécanique quantique.

10 La fonction d'onde.

L'état dynamique d'une particule quantique est définie par la donnée d'une fonction "convenable" de ses coordonnées ainsi que du temps :

$$\Psi(x, y, z, t)$$

Ψ est appelée fonction d'onde du système

On entend par fonction convenable une fonction continue ainsi que sa dérivée première et donc le carré du module $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$ est intégrable. De manière générale, Ψ est une fonction complexe et Ψ^* est la fonction complexe conjuguée de Ψ . Pratiquement on se ramène toujours à n'utiliser que des fonctions réelles. Dans ce cas, $\Psi^* = \Psi$.

Il n'est pas possible d'obtenir d'autres renseignements sur le système que ceux contenus dans la fonction d'onde.

Interprétation de la fonction d'onde. La fonction d'onde n'a pas de sens physique en elle même. Elle permet d'accéder à la probabilité de présence de particules en tout point de l'espace. On interprète le module au carré de la fonction d'onde comme la densité de probabilité de présence (probabilité de présence par unité

de volume) de la particule ponctuelle au point $M(x, y, z)$ à l'instant t :

$$|\Psi|^2 = \frac{dP}{dV}$$

C'est une propriété ponctuelle. En chaque point de l'espace, on peut calculer cette densité volumique à partir de l'expression de la fonction d'onde dV peut être associé à un élément de volume infinitésimal. La probabilité de présence élémentaire dP de la particule à l'intérieur de ce volume dV est :

$$dP = |\Psi|^2 dV$$

La probabilité de présence dans un volume donné fini V est donné par l'intégrale sur tout le volume :

$$P = \int_V |\Psi|^2 \cdot dV = 1 \text{ Par condition de normalisation}$$

11 Second postulat : les grandeurs physiques.

Le fait que l'on ne puisse plus définir à chaque instant la position et la vitesse de la particule conduit à une nouvelle manière d'appréhender les grandeurs physiques telles que moment cinétique, énergies cinétique et potentielle etc... On ne peut alors plus considérer que ce sont des fonctions de la position et de la vitesse. La théorie quantique fait apparaître deux concepts liés aux grandeurs physiques : celui des opérateurs décrivant les grandeurs physiques et celui des valeurs propres associées à ces opérateurs.

Notion d'opérateur. Un opérateur est un objet mathématique qui agit sur une fonction et la transforme en une autre fonction. On note conventionnellement les opérateur par un accent circonflexe (ou en gras). L'opérateur \mathbf{G} transforme une fonction portée à sa droite :

$$\mathbf{G}\Psi = \Psi'$$

On distingue plusieurs types d'opérateurs :

Les opérateurs différentiels. $\mathbf{G} = \frac{\partial}{\partial x}$ soit $\mathbf{G}\Psi = \frac{\partial \Psi}{\partial x}$

Les opérateurs multiplicatifs. $\mathbf{G} = \frac{1}{2}kx^2$ soit $\mathbf{G}\Psi = \frac{1}{2}kx^2\Psi$

Les opérateurs vectoriels. $\mathbf{G}\Psi = \frac{\partial \Psi}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial \Psi}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial \Psi}{\partial z}\vec{k}$

Propriété des opérateurs.

Produit de deux opérateurs. L'action du produit $\mathbf{G.F}$ de deux opérateurs \mathbf{G} et \mathbf{F} sur une fonction Ψ s'obtient en faisant agir \mathbf{F} puis \mathbf{G} :

$$\mathbf{G.F}\Psi = \mathbf{G}(\mathbf{F}\Psi)$$

Somme des deux opérateurs. L'action de la somme $\mathbf{G} + \mathbf{F}$ de deux opérateurs \mathbf{G} et \mathbf{F} sur une fonction Ψ s'obtient comme :

$$\mathbf{G}\Psi = a\mathbf{G}\Psi_1 + b\mathbf{G}\Psi_2$$

Hermécticité. L'opérateur \mathbf{G} est hermétique si l'égalité suivante est vérifiée :

$$\int \Psi_1^* \mathbf{G} \Psi_2 dV = \left(\int \Psi_2^* \mathbf{G} \Psi_1 dV \right) \forall \Psi_1, \Psi_2$$

Opérateurs décrivant une grandeur physique (principe de correspondance). Toute grandeur physique mesurable G est décrite par un opérateur \mathbf{G} agissant sur la fonction d'onde Ψ .

Principe de construction des opérateurs associés aux grandeurs physiques : On exprime la grandeur classique en fonction de la position et de la quantité de mouvement. Les expressions classiques de la position et de la quantité de mouvement sont ensuite remplacées par les opérateurs correspondants de la manière suivante :

Variable dynamique	Opérateur
x, y, z	x, y, z
$p(x, y, z) = mV$	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial(x, y, z)}$
t	t

L'expression classique de l'énergie cinétique d'une particule de masse m est donnée par

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

L'opérateur correspondant s'écrit :

$$\mathbf{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

L'opérateur différentiel Δ est appelé opérateur Laplacien.

12 Le postulat de la mesure.

En mécanique quantique, la mesure d'une grandeur physique G s'exprime par l'action de l'opérateur sur la fonction d'onde de la particule. De cette action résultent d'une part une perturbation (modification) de l'état quantique et une valeur mesurée. Les notions de fonctions propres et de valeur propre des grandeurs physiques permettent d'exprimer le résultat de la mesure.

Fonctions et valeurs propres d'un opérateur. Ψ_k est une fonction propre de l'opérateur \mathbf{G} associé à la valeur propre g_k si :

$$\mathbf{G}\Psi_k = g_k\Psi_k$$

Cette équation est appelée équation aux valeurs propres de \mathbf{G} . Elle peut avoir plusieurs solutions (en général une infinité) indicées par le nombre k . k est le nombre quantique caractérisant la fonction propre Ψ_k . Il numérote conventionnellement les valeurs propres dans l'ordre croissant.

L'ensemble des valeurs propres de \mathbf{G} est en général discontinu (discret) : toutes les valeurs possibles de \mathbf{G} ne sont pas permises. On dit alors que \mathbf{G} est quantifié.

L'ensemble des fonctions propres de \mathbf{G} forme une base : n'importe quelle fonction convenable Ψ peut être

exprimée sous forme de combinaison linéaire des Ψ_k . Cette base est orthonormée :

$$\int \Psi_k^* \Psi_l dV = \delta_{kl}$$

où dV est l'élément de volume et δ_{kl} est appelé symbole de Kronecker (1 si $k = l$; 0 si $k \neq l$)

Démonstration. Soient 2 fonctions propres distinctes de \mathbf{G} tel que $\Psi_k \rightarrow \mathbf{G}\Psi_k = g_k\Psi_k$ et $\Psi_l \rightarrow \mathbf{G}\Psi_l = g_l\Psi_l$. Ainsi on a $\langle \Psi_k | \mathbf{G} | \Psi_l \rangle = g_l \langle \Psi_k | \Psi_l \rangle \Leftrightarrow \langle \mathbf{G}\Psi_k | \Psi_l \rangle = g_k \langle \Psi_k | \Psi_l \rangle \Leftrightarrow 0 = (g_k - g_l) \langle \Psi_k | \Psi_l \rangle$. \square

Quelle que soit la fonction d'onde, on sait donc qu'elle est exprimable comme une combinaison linéaire des fonctions propres Ψ_k d'un opérateur \mathbf{G} . On peut donc écrire :

$$\Psi = \sum_k a_k \Psi_k$$

Exprimons la norme de cette fonction :

$$\begin{aligned} \int \Psi^* \Psi dV &= \int \left(\sum_k a_k^* \Psi_k^* \right) \left(\sum_l a_l \Psi_l \right) dV = \sum_k \sum_l a_k^* a_l \int \Psi_k^* \Psi_l dV \\ &= \sum_k \sum_l a_k^* a_l \delta_{kl} = \sum_k a_k^* a_k = \sum_k |a_k|^2 = 1 \end{aligned}$$

On peut alors interpréter le terme $|a_k|^2$ comme le poids de la fonction propre Ψ_k dans l'état quantique Ψ . Autrement dit, dans l'état réel Ψ , la probabilité d'être en fait dans l'état propre Ψ_k vaut $|a_k|^2$. La somme de ces probabilités $|a_k|^2$ vaut 1.

Retenons donc qu'un état quantique quelconque peut toujours être interprété comme une superposition d'états propres.

Le coefficient a_k d'un état propre Ψ_k est alors associé à une probabilité $|a_k|^2$.

Postulat de la mesure. Lorsque l'on mesure \mathbf{G} , on ne peut obtenir que l'une des valeurs propres de \mathbf{G} .

Dans un état propre Ψ_k , on a : $\mathbf{G}\Psi_k = g_k\Psi_k$.

Cette équation indique alors que la grandeur physique \mathbf{G} est un invariant du mouvement prenant la valeur g_k , lorsque le système est dans l'état Ψ_k . Autrement dit, si le système est dans l'état propre Ψ_k alors quand on mesure \mathbf{G} , on est certain de trouver la valeur g_k .

Considérons maintenant un état quantique quelconque Ψ . Nous voulons mesurer la grandeur \mathbf{G} pour une particule dans cet état. quelle que soit la fonction Ψ , on sait qu'elle est exprimable comme une combinaison linéaire des fonctions propres Ψ_k de l'opérateur \mathbf{G} (supposées connues). On peut donc écrire :

$$\Psi = \sum_k a_k \Psi_k$$

Nous avons vu que $|a_k|^2$ donne la probabilité que l'état quantique soit Ψ_k . La probabilité d'obtenir la valeur propre g_k est donc $|a_k|^2$.

Lors d'une mesure de \mathbf{G} , on peut obtenir n'importe quelle valeur propre g_k , mais avec la probabilité $|a_k|^2$.

Valeur moyenne d'une grandeur physique. Si la fonction d'onde Ψ n'est pas fonction propre de l'opérateur \mathbf{G} , la mesure de G permet d'obtenir n'importe quelle valeur propre g_k et on ne sait pas a priori laquelle (c'est une manifestation du principe d'incertitude). On ne peut connaître que la probabilité d'obtenir une des valeurs propres, si on connaît les coefficients a_k .

Dans ce cas, il est préférable de raisonner sur la valeur moyenne de \mathbf{G} , obtenue en faisant un grand nombre de mesures. La fonction d'onde permet de calculer cette valeur moyenne :

$$\langle G \rangle = \int \Psi^* \mathbf{G} \Psi dV$$

On peut, connaissant Ψ , connaître la probabilité d'obtenir telle valeur plutôt que telle autre. Il faut pour ce faire utiliser le développement de Ψ dans la base des fonctions propres :

$$\Psi = \sum_k a_k \Psi_k$$

On accède à la probabilité $P(g_k)$ de trouver la valeur g_k par la formule :

$$P(g_k) = a_k^* a_k$$

On retrouve alors, en insérant le développement en combinaison linéaire dans la formule de la valeur moyenne, que cette dernière peut se mettre sous la forme :

$$\langle G \rangle = \sum_k P(g_k) g_k$$

Ce qui est la formule habituelle d'une valeur moyenne : somme des valeurs possibles pondérées par les probabilités.

13 L'équation de Schrödinger

La fonction d'onde $\Psi(x, y, z, t)$ d'un système caractérisé par l'opérateur hamiltonien \mathbf{H} est une fonction "convenable" satisfaisant à l'équation de Schrödinger :

$$\mathbf{H}\Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{d\Psi(x, y, z, t)}{dt}$$

Cette équation détermine l'évolution temporelle de l'état quantique. Elle permet d'accéder à la variation de la densité volumique de probabilité de présence dans l'espace au cours du temps. Pour la résoudre, il faut disposer de conditions initiales, à savoir la fonction d'onde à un instant donné.

Cas des systèmes conservatifs. Dans le cas des systèmes conservatifs pour lesquels l'opérateur \mathbf{H} ne dépend pas explicitement du temps, il est commode de rechercher les solutions pour lesquelles les variables d'espace et de temps se séparent :

$$\Psi(x, y, z, t) = \Phi(x, y, z) \cdot f(t)$$

En remplaçant cette expression dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$\mathbf{H}(\Phi(x, y, z).f(t)) = i\hbar \frac{d(\Phi(x, y, z).f(t))}{dt}$$

. Puisque l'opérateur Hamiltonien ne fait pas intervenir explicitement le temps, $f(t)$ est une constant pour \mathbf{H} , d'où :

$$f(t).\mathbf{H}(\Phi(x, y, z)) = \Phi(x, y, z).i\hbar.\frac{df(t)}{dt}$$

ou encore, en divisant les deux membres par le produit $\Phi(x, y, z).f(t)$:

$$\frac{\mathbf{H}\Phi(x, y, z)}{\Phi(x, y, z)} = \frac{i\hbar}{f(t)} \cdot \frac{df(t)}{dt}$$

Les deux membres dépendent de variables différentes et doivent être égaux pour toutes valeurs de ces variables. Ils sont donc forcément égaux à une constant E . Ceci conduit donc aux deux équations :

$$\mathbf{H}\Phi(x, y, z) = E.\Phi(x, y, z)$$

$$i\hbar.\frac{df(t)}{dt} = E.f(t)$$

La première équation montre que $\Phi(x, y, z)$ est fonction propre de \mathbf{H} . La recherche des fonctions propres convenables conduit à ne retenir que certaines solutions $\Phi_n(x, y, z)$ de cette équation, associées aux valeurs propres E_n :

$$\mathbf{H}\Phi_n(x, y, z) = E_n.\Phi_n(x, y, z)$$

Cette équation est appelée équation de Schrödinger indépendante du temps.

Pour chaque valeur de E_n , la fonction $f_n(t)$ donne l'évolution temporelle de l'état quantique. La résolution de l'équation temporelle donne :

$$f_n(t) = \exp(-iE_n t/\hbar)$$

Les solutions générales de l'équation de Schrödinger sont donc de la forme :

$$\Psi_n(x, y, z, t) = \Phi_n(x, y, z).f_n(t) = \Phi_n(x, y, z).\exp(-iE_n t/\hbar)$$

États stationnaires. Considérons la densité de probabilité de présence associée à un état quantique obtenu suivant la procédure précédente. Il vient alors :

$$|\Psi_n|^2 = \Psi_n^* \Psi_n = \Phi_n^*.\exp(iE_n t/\hbar).\Phi_n.\exp(-iE_n t/\hbar)$$

$$\text{soit : } |\Psi_n|^2 = \Phi_n^* \Phi_n = |\Phi_n|^2$$

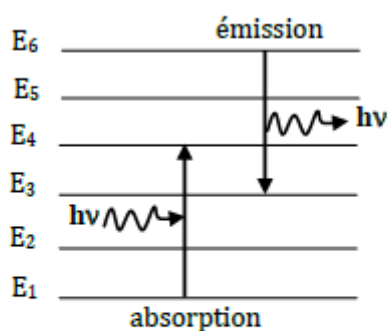
Ψ_n dépend du temps mais son module au carré n'en dépend plus : la densité de probabilité de présence est constante au cours du temps ; l'état quantique que l'on vient de dériver pour un système conservatif est un état stationnaire.

Outre la constance de la densité de probabilité de présence au cours du temps, la caractéristique principale d'un état stationnaire est d'être un état propre de l'opérateur hamiltonien, d'énergie totale également invariante.

Pour ces états, l'équation de Schrödinger indépendante du temps suffit donc et on peut se limiter à ne rechercher que la partie spatiale Φ_n de la fonction d'onde pour obtenir les énergies possibles du système.

Les états stationnaires ne représentent cependant qu'une classe des états quantiques que l'on privilégie dans l'étude de systèmes qui ne sont pas soumis à des perturbations variables. Ainsi l'étude des fonctions d'onde stationnaires des électrons d'un atome ou d'une molécule isolée permet d'obtenir ses niveaux d'énergie électronique qui constituent son "<empreinte digitale"> : ces états gouvernent en effet sa capacité d'absorption et d'émission lumineuse dans une certaine gamme du rayonnement. On accède ainsi à la compréhension de la signature spectroscopique des édifices moléculaires.

Niveaux d'énergie. En général l'ensemble des valeurs propres est discontinu et le système ne peut avoir une énergie comprise entre deux valeurs de E_n successives. On dit dans ce cas que l'énergie est quantifiée et les niveaux d'énergies discrets. Le spectre énergétique du système est la représentation de ses niveaux d'énergie :



Spectre d'énergie discret. Le niveau E_1 est appelé niveau fondamental.

Le niveau fondamental est celui d'énergie la plus basse. L'état stationnaire correspondant est appelé état fondamental. Les niveaux supérieurs sont dits niveaux excités. L'interaction matière rayonnement se produit par absorption ou émission de photons d'énergie :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

L'énergie du photon absorbé ou émis est telle que l'énergie échangée correspond à la différence entre deux niveaux d'énergie du système matériel permis :

$$E = |E_f - E_i|$$

Le système n'absorbe donc la lumière que pour des valeurs particulières de la fréquence ou de la longueur d'onde.

Quatrième partie

Les ions hydrogénéoïdes

Les ions hydrogénéoïdes sont les plus simples des édifices atomiques : ils ne possèdent qu'un seul électron. La résolution de l'équation de Schrödinger permet de décrire rigoureusement les états quantiques de cet électron unique que l'on dénomme orbitales atomiques. L'utilisation des orbitales atomiques est à la base de la description de la structure électronique des atomes polyélectroniques.

14 Les ions hydrogénéoïdes

Les ions hydrogénéoïdes ne possèdent qu'un seul électron. Un ion hydrogénéoïdes est donc constitué d'un noyau N de charge $+Ze$ et d'un électron de masse m_e et de charge e (Z est le numéro atomique ou nombre de protons contenus dans le noyau de l'atome).

Bien qu'il ne soit pas un ion, l'atome d'hydrogène fait partie de cette famille hydrogénéoïdes. C'est l'édifice atomique le plus simple et le plus courant ne possédant qu'un électron.

On cherche à décrire le mouvement interne de ce système constitué de deux particules, c'est-à-dire leur mouvement par rapport au centre de gravité de l'atome. En raison de la très grande différence de masse entre les deux particules, on peut considérer que le centre de gravité de l'ensemble est confondu avec le noyau. On ne considère alors que le mouvement de l'électron par rapport au noyau supposé fixe et pris comme origine d'un référentiel "atomique". Les systèmes hydrogénéoïdes sont les seuls systèmes pour lesquels il est possible de déterminer les solutions exactes de l'équation de Schrödinger. Pour les systèmes plus complexes (plus de deux particules en interaction), on ne peut déterminer que des fonctions d'onde approchées.

15 L'équation de Schrödinger électronique

On recherche donc les fonctions d'onde stationnaires $\Psi(r, \theta, \phi)$ de l'électron dans la référentiel atomique, où (r, θ, ϕ) sont les coordonnées sphériques. On doit pour ce faire résoudre l'équation de Schrödinger pour une particule mobile soumise à une énergie potentielle coulombienne attractive du au noyau :

$$\mathbf{H}_{el}\Psi_{el}(r, \theta, \phi) = E\Psi_{el}(r, \theta, \phi)$$

L'opérateur H_{el} est la somme de l'opérateur T correspondant à l'énergie cinétique de l'électron et de l'opérateur V associé à l'énergie d'attraction électron - noyau :

$$\mathbf{H}_{el} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$$

Avec

$$\mathbf{T} = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \quad \mathbf{V} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Pour simplifier les expressions mathématique et faire disparaître les constantes, on introduit les unités atomiques de longueur et d'énergie. On cherche à résoudre

$$\Delta\Psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) = 0$$

avec $\mu = \frac{mM}{m-M}$. On observe donc une séparation des termes, l'un de nature radiale (r) et l'autre de la partie angulaire (θ, ϕ). Résoudre l'équation de Schrödinger équivaut à trouver la fonction propre Ψ et les valeurs propres E . Dans un système hydrogéoïdes l'équation de Schrödinger à des solutions exactes.

Exemple.

$$\mathbf{T} = \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \qquad \mathbf{V} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Dans la région 1 et 3 $\Rightarrow \Psi = \frac{1}{\infty} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \rightarrow 0$ donc

$$\Psi_x^{1,3} = 0$$

Dans la région 2 $\frac{\hbar^2}{2n} \frac{\partial^2 \Psi}{dx^2} + E\Psi = 0$ donc

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{ZnE}{\hbar^2} \Psi = 0$$

on pose $\alpha^2 = \frac{ZnE}{\hbar^2}$.

On a les solutions de la forme $\Psi = A\sin(\alpha x) + B\cos(\alpha x)$. On cherche à vérifier que Ψ est une fonction propre :

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \Leftrightarrow \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \alpha^2 \Psi = 0 \Rightarrow \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\alpha^2 \Psi - \alpha^2 (A\sin(\alpha x) + B\cos(\alpha x)) = -\alpha^2 \Psi$$

Pour avoir une fonction d'onde convenable, on fixe les conditions aux limites :

$$\begin{cases} \Psi(0) = 0 = 0 + B \Rightarrow B = 0 \\ \Psi(L) = 0 \Rightarrow A\sin(\alpha L) = 0 \Rightarrow \alpha L = n\pi \forall n \in \mathbb{N} \end{cases}$$

$$\Psi(x) = A\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

Pour trouver la valeur de A on utilise la condition de normalisation : $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x)dx = 1 \Rightarrow \int_{-\infty}^0 \Psi(x)dx + \int_0^L \Psi(x)dx + \int_L^{+\infty} \Psi(x)dx = 1$. Il faut donc imposer que

$$A^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = 1$$

On pose $\beta = \frac{n\pi}{L}$ on a donc

$$A^2 \int_0^L \left(\frac{1 - \cos(2\beta x)}{2} \right) dx = 1$$

$$A^2 \left[\frac{1}{2}x - \frac{\sin(2\beta x)}{4\beta} \right]_0^L = 1$$

$$A^2 \left[\frac{1}{2}x - \frac{L \sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)}{4n\pi} \right]_0^L = 1$$

$$A^2 \left(\frac{L}{2} \right) = 1 \Leftrightarrow A = \sqrt{\frac{Z}{L}}$$

Au final on obtient donc

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{Z}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

On cherche maintenant les énergies :

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi$$

En reprenant l'opérateur hamiltonien on a :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\sqrt{\frac{Z}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sqrt{\frac{Z}{L}} \left(\frac{n^2 \pi^2}{L^2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \right) = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \Psi(x) = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \Psi(x)$$

On obtient donc

$$\Psi^n(x) = \sqrt{\frac{Z}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

donc on a

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad \forall n \in \mathbb{N}^*$$

16 Les orbitales

16.1 Les trois nombres quantiques

Les orbitales sont des fonctions propres de l'opérateur hamiltonien \mathbf{H}_{el} , associé à l'énergie totale du système. Mais elles doivent également être fonctions propres de tous les opérateurs associés à des constantes du mouvement.

Ces trois nombres quantiques sont reliés par les inégalités suivantes :

$$n > 0 \quad l < n \quad -l \leq m \leq +l$$

Le module au carré des l'orbitale $\Psi_{nml}(r, \theta, \phi)$ donne la densité volumique de probabilité de présence de l'électron ou densité du nuage électronique.

$$|\Psi_{nml}(r, \theta, \phi)|^2 = \frac{dP}{dV}$$

16.2 Nomenclature des orbitales.

Couches et sous-couches. Une couche est définie par le nombre quantique principal n . On lui associe une lettre dans la série K, L, M, \dots dans l'ordre croissant de n . Pour n donné, il y a n valeurs possibles de $l : 0, 1, \dots, n - 1$. Pour l donné, on peut associer $2l + 1$ valeurs de $m : m = -l, \dots, 0, \dots, +l$

On définit alors la dégénérescence g d'une couche, comme le nombre d'états de même nombre quantique principal n .

$$g = n^2$$

La valeur du nombre quantique secondaire l détermine la sous-couche. On utilise comme symboles les lettres minuscules.

Cases quantiques. La représentation symbolique en cases quantiques des couches et sous couches est obtenue en associant une case à chaque orbitale et en plaçant les cases de chaque couche sur une ligne tout en les groupant par sous couche suivant les valeurs de l .

Pour une couche donnée de nombre quantique principe n on dispose de n^2 cases quantiques, que l'on arrange suivant les nombres quantique l et m , les cases de même valeur de l étant groupées ensemble et formant les sous couches. Chaque sous couche contient $2l + 1$ cases.

l:	0	1	2						
m:	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2
n = 1	□								
n = 2	□	□ □ □							
n = 3	□	□ □ □			□ □ □ □ □				

Nomenclature des orbitales. On désigne les différentes orbitales en fonction de la valeur des nombres quantiques n, l et m selon le tableau suivant

n	ℓ	m	orbitales
1	0	0	1 orbitale 1s
2	0	0	1 orbitale 2s
	1	-1, 0, 1	3 orbitales 2p
3	0	0	1 orbitale 3s
	1	-1, 0, 1	3 orbitales 3p
	2	-2, -1, 0, 1, 2	5 orbitales 3d
4	0	0	1 orbitale 4s
	1	-1, 0, 1	3 orbitales 4p
	2	-2, -1, 0, 1, 2	5 orbitales 4d
	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7 orbitales 4f

17 Représentation des orbitales

Pour représenter les orbitales $\Psi_{nml}(r, \theta, \phi)$ fonctions de trois variables il faudrait un espace à 4 dimensions. On est donc amené soit à séparer les variables, soit à représenter des surfaces d'amplitude constante de la fonction d'onde. En outre, il est plus intéressant de représenter la densité de probabilité $|\Psi|^2$ qui est reliée à la densité du nuage électronique représentant l'électron.

$$P = \int_{esp} \Psi_{1s}^* \Psi_{1s} dV$$

$$= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_{1s}^2 r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\phi = 4\pi \int_0^\infty r^2 \Psi_{1s}^2 dr \Leftrightarrow dP = 4\pi r^2 \Psi_{1s}^2 dr$$

17.1 Séparation des parties radiales et angulaires

Le choix des coordonnées sphériques permet la factorisation des orbitales en une partie radiale, qui ne dépend que de la distance au noyau r , et une partie angulaire, qui donne la variation de l'orbitale suivant l'orientation du rayon qui relie le noyau à un point de l'espace de coordonnées (r, θ, ϕ) :

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \cdot \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\phi)$$

On peut représenter graphiquement les parties radiales ou angulaires des orbitales. Mais il faut bien voir que ces représentations ne sont pas celles des fonctions d'onde. Ce ne sont que des représentations partielles et arbitraires.

17.2 Représentation des parties radiales

La partie radiale d'une orbitale ne dépend que de la seule variable r . Plutôt que de représenter son amplitude, il est plus intéressant de représenter la densité de probabilité de présence de l'électron à une distance r du noyau donné par $D(r) = r^2 |R_{nl}(r)|$.

17.3 Représentation des parties angulaires

On représente la fonction $\Phi_{lm}(\theta, \phi)$ par un diagramme polaire, en portant dans chaque direction de l'espace issue du noyau et caractérisée par les angles θ et ϕ une longueur $OM = |\Psi_{lm}(\theta, \phi)|$. On obtient une sphère centrée en O pour les orbitales ns , deux sphères tangentes en O centrées sur les axes Ox, Oy, Oz pour les orbitales np_x, np_y, np_z et des figures plus complexes pour les orbitales d et f . Pour rappeler le signe de la partie angulaire alors qu'on ne trace que son module, on affecte à la courbe la couleur grise quand $|\Psi_{lm}(\theta, \phi)|$ est positive et blanche quand elle est négative. Il est en effet très important de conserver l'information quant au signe positif ou négatif des différentes lobes orbitales. Dans le modèle ondulatoire de la liaison chimie, l'assemblage des atomes sous forme de molécules dépend de l'orientation relative des orbitales et du recouvrement plus ou moins important des lobes de même signe.

On peut aussi représenter le module au carré de la partie angulaire $|\Psi_{lm}(\theta, \phi)|^2$ par un diagramme polaire. Les figures que l'on obtient traduisent l'évolution angulaire de la densité de probabilité de présence. Elles apparaissent comme des versions déformées des figures précédentes. On obtient toujours une sphère centrée en l'origine pour les orbitales s . Pour les orbitales p_x, p_y, p_z on obtient deux lobes ovoïdes tangents en O , alignés sur les axes Ox, Oy, Oz respectivement. Les orbitales de type d conduisent à des figures plus complexes.

Cette dernière représentation est la plus couramment utilisée par les chimistes. Elle permet de proposer des modèles d'interprétation des propriétés des atomes, des molécules et des assemblages plus complexes.

17.4 Surfaces d'isoamplitude et d'isodensité

On porte dans le référentiel $Oxyz$ les surfaces le long desquelles la fonction d'onde $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ ou la densité de probabilité $|\Psi|^2$ a une valeur constante donnée a priori. On obtient alors respectivement les surfaces d'isoamplitude et d'isodensité.

En général ces surfaces ont une symétrie de révolution et la connaissance de l'intersection de ces surfaces avec un plan contenant l'axe de révolution permet de générer la surface totale. On représente alors des courbes d'isodensité dans ces plans particuliers. On obtient de cette manière des figures analogues aux courbes de niveau des cartes géographiques.

17.5 Niveaux d'énergie

Les valeurs propres de l'opérateur hamiltonien forment un spectre quantifié. L'énergie d'une orbitale Ψ_{nlm} est donnée par :

$$E_n = -\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar^2)} \frac{Z^2}{2n^2} \text{ Joules} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV} = -\frac{Z^2}{2n^2} \text{ Hartree}$$

Les états quantiques Ψ_{nlm} de l'électron dépendent des trois nombres quantiques n, l et m . L'énergie ne dépend que du seul nombre quantique principal n . Tous les états de même valeur de n sont donc d'énergie égale.

On dit que ces états sont énergétiquement dégénérés. Dans le cas des atomes hydrogéoïdes, le degré de dégénérescence énergétique est égal à celui des couches. Le premier niveau d'énergie correspond à un seul état, le second à 4 états et le nième à n^2 états. Le niveau d'énergie le plus bas est appelé l'état fondamental. Les autres niveaux sont les états excités.

La différence d'énergie entre deux niveau E_n et E_m s'écrit :

$$\Delta E = |E_n - E_m| = \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

L'absorption ou l'émission d'un photon permet la transition entre ces deux niveaux. Le nombre d'onde du photon est alors

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

où R_H est la constante de Rydberg.

17.6 Le spin de l'électron

Nombre quantique de spin, spin-orbitale. Les informations fournies par les orbitales (fonctions des coordonnées spatiales uniquement) ne sont en fait pas suffisantes pour interpréter un certain nombre d'expériences. Il est nécessaire d'introduire une variable supplémentaire σ , le spin de l'électron. Cette introduction du spin se fait rigoureusement à partir de la mécanique quantique relativiste développée par Dirac.

La particularité du spin est qu'il constitue une variable discrète ne pouvant prendre que les valeurs $\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$.

Représentation symbolique. On représente les spin-orbitales au moyens des cases quantiques regroupées par couches et sous couches dans lesquelles on place une flèche.

l:	0	1			2				
m:	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2
n = 1									
n = 2		↑							
n = 3									

Cinquième partie

Les atomes polyélectroniques

Introduction. L'état du nuage électronique dans les atomes peut être décrit de manière approchée dans le cadre d'un modèle faisant appel aux orbitales atomiques. La forme de ces orbitales atomiques s'adapte pour tenir compte de la répulsion entre les électrons. L'état du nuage s'analyse en terme de configurations électroniques qui sont les modes d'affectation des électrons aux orbitales. Les règles de remplissage régissent l'établissement de la configuration de l'état fondamental des atomes. Elles forment le fondement de la classification périodique des éléments.

18 L'équation de Schrödinger pour plusieurs électrons

Pour un atome ou ion atomique de numéro atomique Z , on considère, de la même manière que pour les atomes hydrogénoïdes, l'opérateur hamiltonien décrivant les électrons dans le champ du noyau contenant Z charges $+e$, supposé fixe et au centre du référentiel atomique. La présence de plusieurs électrons gravitant autour du noyau conduit à un opérateur couplé qui décrit non seulement les effets cinétiques et d'interaction attractive avec le noyau, mais aussi les effets de répulsion entre électrons qui dépendent des positions simultanées de deux particules :

$$\mathbf{H}_{el} = \sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_{\mu} - \frac{Z}{r_{\mu}} \right) + \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=1}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps sont des états quantiques décrivant simultanément les N électrons. Ils sont décrits mathématiquement par une fonction d'onde "poly-électronique" dépendant des coordonnées d'espace et de spin des N électrons, soit $4N$ coordonnées. Par souci de simplification, on la note en ne gardant que les numéros des électrons :

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, N)$$

19 Le modèle orbitalaire

En raison de la complexité de l'opérateur hamiltonien, qui couple le mouvement des électrons, il n'y a pas de solution analytique connue de l'équation de Schrödinger connue de l'équation de Schrödinger correspondante. On recherche donc des solutions approchées qui ne soient pas seulement mathématiques, mais portent en elles des concepts utiles au chimiste et applicables quelle que soit la nature des l'atome considéré. On se place alors dans le cas des modèles orbitalaires pour lesquels les fonctions d'onde sont construites à partir de fonctions à un seul électron.

On peut retrouver l'inspiration de ces modèles orbitalaires si on néglige les termes d'interaction entre électrons. L'hamiltonien électronique pour N électrons indépendants s'écrit alors comme une somme d'opérateurs hydrogénoïdes découplés agissant sur des variables distinctes.

On note cet hamiltonien approché \mathbf{H}_0 pour le distinguer de l'opérateur exact :

$$\mathbf{H}_0 = \sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_{\mu} - \frac{Z}{r_{\mu}} \right) = \sum_{\mu=1}^N \mathbf{h}_{\mu}$$

Les fonctions propres des \mathbf{h}_{μ} sont connues, ce sont les spin orbitales hydrogénoïdes :

$$\chi_{n_i, l_i, m_i, m_{s_i}}(\mu) = \chi_i(\mu) = \phi_i(\mu) \cdot \zeta_i(\mu)$$

μ représente les coordonnées spatiales ou de spin de l'électron μ

$\phi_i(\mu)$ est l'orbitale, fonction des coordonnées d'espace de l'électron μ

$\zeta_i(\mu) = \alpha$ ou β est la fonction de spin.

Les spin orbitales hydrogénoïdes constituent les briques qui vont permettre de construire la fonction d'onde totale des électrons de l'atome. Une fonction propre \mathbf{H}_0 peut en effet s'écrire sous la forme d'un produit de spin-orbitales :

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \prod_{\mu=1}^N \chi_{\mu}(\mu)$$

On pourrait généraliser pour un système comportant N électrons la fonction d'onde serait alors le produit de N spin-orbitales. Ce résultat est caractéristique des particules indépendantes sans interactions mutuelles pour lesquelles il est légitime de trouver que l'énergie totale est simplement la somme d'énergie individuelles. On obtient là un modèle très simple, dans lequel il suffit de choisir un jeu de spin-orbitales pour décrire les électrons de l'atome et de bâtir le produit de ces fonctions pour obtenir l'état quantique qui décrit mathématiquement le nuage électronique.

Évidemment, ce modèle simpliste conduit à un très mauvais accord avec l'expérience sur les niveaux d'énergie des atomes polyélectroniques. Prenons le cas du niveau fondamental de l'hélium dans sa configuration $1s^2$. Si on utilise l'orbitale hydrogénoïdes $1s$ de He^+ et son énergie, $E = 2\epsilon_{1s} = -Z^2 = 4,00ua$, alors que l'énergie exacte vaut $2,904ua$. On commet une erreur d'environ $1,1ua$ soit presque $30eV$. On ne peut donc pas utiliser les orbitales hydrogénoïdes et l'opérateur hamiltonien \mathbf{H}_0 si l'on veut un accord quantitatif avec l'expérience. Une telle erreur est d'autant plus grave qu'elle est supérieure à l'ordre de grandeur des énergies de liaison chimique. Le modèle des électrons indépendants pêche par le fait qu'il néglige les termes d'interactions répulsive entre les électrons. Ces termes dépendent simultanément des coordonnées de deux électrons, ce qui signifie qu'il y a une influence réciproque d'une des particules sur l'autre et qu'en conséquence, les électrons ne se meuvent pas indépendamment les uns des autres. Ce modèle permet néanmoins d'appréhender d'une manière intuitive les bases de la construction d'une fonction d'onde polyélectronique à partir des spin-orbitales hydrogénoïdes, monoélectroniques.

Cependant même en négligeant les interactions entre électrons, la fonction d'onde ne peut se présenter sous une forme aussi simple. Il faut en effet, tenir compte de la propriété d'indiscernabilité des électrons, qui impose un certain nombre de contraintes sur l'expression de la fonction d'onde.

Annexe

Pour tenter de perfectionner ce modèle on peut appliquer la méthode de perturbation. C'est à dire que l'on prend en compte le terme en $\frac{1}{r_{\mu\nu}}$ après. Ainsi

$$\langle E \rangle = e_{1s}(\mu) + e_{1s}(\nu) + \underbrace{\langle \Phi_{\mu,\nu} | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \Phi_{\mu,\nu} \rangle}_{\frac{5}{8}Z} = -2,75ua$$

Un modèle encore plus précis est le modèle a charge nucléaire effective. On a $\Phi'(\mu, \nu) = \phi_{1s}(\mu)\phi_{1s}(\nu)$ est solution exacte de \mathbf{H}_{EI} . On définit donc $\Phi''(\mu, \nu, Z^*) = \phi_{1s}(\mu, Z^*)\phi_{1s}(\nu, Z^*)$ avec $\phi_{1s}(i, Z^*) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Z^* r_i}{a_0}}$. Donc $(-\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z}{r_\mu})\psi_{1s}(i, Z^*) = (-\frac{1}{2}Z^{*2})\phi_{1s}(i, Z^*)$. Ainsi on peut noter l'opérateur Hamiltonien

$$\mathbf{H}'' = \left(-\frac{1}{2}\Delta_\mu - \frac{Z^*}{r_\mu}\right) + \left(-\frac{1}{2}\Delta_\nu - \frac{Z^*}{r_\nu}\right) + (Z^* - Z)\left(\frac{1}{r_\mu} + \frac{1}{r_\nu}\right)$$

Ainsi $\phi'(\mu, \nu, Z^*) = \phi_{1s}(\mu, Z^*)\phi_{1s}(\nu, Z^*)$ avec $\phi_{(i,Z^*)} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{Z^{*3}}{a_0} e^{-\frac{Z^* r_i}{a_0}}$.

$$\mathbf{h}_\mu \phi(\mu, Z^*) = \left(-\frac{1}{2}Z^{*2}\right)\phi_{1s}(\mu, Z^*)$$

On a donc par la méthode de la perturbation :

$$(\mathbf{h}_\mu + \mathbf{h}_\nu)\phi'(\mu, \nu, Z^*) \Rightarrow \left(-\frac{Z^{*2}}{2} - \frac{Z^2}{2}\right) + \underbrace{\langle \phi'(\mu, \nu, Z^*) | (Z^* - Z)\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) | \phi'(\mu, \nu, Z^*) \rangle}_{\frac{5}{8}Z^*} + \underbrace{\langle \phi(\mu, \nu, Z^*) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \phi'(\mu, \nu, Z^*) \rangle}_{\frac{5}{8}Z^*}$$

. On trouve donc

$$E_{tot} = Z^{*2} - 2ZZ^* + \frac{5}{8}Z^*$$

20 Fonctions d'onde polyélectroniques : contraintes nécessaires

20.1 Indiscernabilité des particules et anti symétrie.

Considérons deux particules quantiques de même type (numérotées 1 et 2) se croisant à l'intérieur d'un volume dont la dimension est de l'ordre de Δx^2 , où Δx est l'incertitude quantique sur la position des particules. A l'intérieur de ce volume, il est donc impossible d'identifier chacune des deux particules. A l'issue de cette rencontre les deux particules continuent leur chemin, mais on ne peut plus leur attribuer de numéro.

Il faut alors admettre qu'à l'échelle quantique les particules de même espèce sont indiscernables et tenir compte de ce fait pour bâtir les fonctions d'onde.

LA fonction d'onde des deux particules 1 et 2 est une fonction des coordonnées d'espace de spin de 1 et 2, elle est notée $\Psi(1, 2)$. Son module au carré donne la densité de probabilité de présence simultanée de la particule 1 à un endroit donné avec un spin donné et de la particule 2 à un autre endroit avec un spin donné. L'indiscernabilité des particules impose que cette densité de probabilité de présence reste constante si on intervertit les deux particules

$$|\Psi(1, 2)|^2 = |\Psi(2, 1)|^2$$

ce qui conduit aux deux possibilités : $\Psi(1, 2) = \Psi(2, 1)$ ou $\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1)$.

La fonction d'onde doit donc être symétrique ou antisymétrique vis à vis de l'échange des deux particules. La première possibilité s'applique au cas des bosons (particules de spin entier) ; la seconde aux fermions (particules de spin demi-entier). On peut généraliser aux cas de N particules identiques, et on obtient pour n'importe quelle paire (q, p) parmi les N particules.

— Pour les fermions : $\Psi(1, 2, \dots, p, \dots, q, \dots, N) = -\Psi(1, 2, \dots, q, \dots, p, \dots, N)$

— Pour les bosons : $\Psi(1, 2, \dots, p, \dots, q, \dots, N) = \Psi(1, 2, \dots, q, \dots, p, \dots, N)$

Les électrons étant des fermions, leur fonction d'onde doit respecter le principe d'anti symétrie.

20.2 Le déterminant de Slater.

Pour deux électrons, le produit de spin(orbitales n'est pas convenable au sens de l'indiscernabilité :

$$\chi_1(1) \cdot \chi_2(2) \neq -\chi_1(2) \cdot \chi_2(1)$$

Pour construire cette fonction d'onde antisymétrique dans le cas de deux, il suffit de retrancher au produit de deux spins-orbitales ci dessus, le même produit dans lequel les coordonnées des deux électrons ont été permutées.

En tenant compte de la constante de normalisation, la fonction d'onde s'écrit alors :

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1(1) \cdot \chi_2(2) - \chi_1(2) \cdot \chi_2(1))$$

Dans ce cas, on a bien :

$$\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1)$$

Cette fonction peut s'écrire sous la forme du déterminant dont les lignes et les colonnes contiennent les spin-orbitales :

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) \end{vmatrix}$$

Par construction, le déterminant de Slater respecte la propriété d'antisymétrie de la fonction d'onde à condition que toutes les spin-orbitales occupées soient différentes. Dans le cas contraire le déterminant s'annule.

De manière générale, pour N électrons, le déterminant représentant la fonction d'onde est construit en plaçant les spin-orbitales par colonne et les électrons par ligne, ou inversement.

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \dots & \ddots & \dots \\ \chi_1(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix}$$

Les déterminants de Slater sont notés de manière abrégée à l'aide des seuls symboles des spin-orbitales utilisées

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N|$$

Exemple : état fondamental de He. $\Psi(1, 2) = |1s\alpha 1s\beta| = |1s\bar{1}s|$ correspondant à la configuration $1s^2$.

Le symbole de l'orbitale surligné signifie que la fonction de spin attachée à l'orbitale est β .

20.3 Conséquence : Le principe de Pauli.

La propriété d'antisymétrie de la fonction d'onde impose que les spin-orbitales occupées soient toutes différentes. Dans le cas contraire, le déterminant s'annule.

Exemple pour deux électrons si $\chi_1 = \chi_2 = \chi$, alors

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi(1)\cdot\chi(2) - \chi(2)\cdot\chi(1)) = 0$$

Il s'en suit donc que, dans un déterminant, deux spin-orbitales ne peuvent être égales. Elles doivent donc différer par au moins un nombre quantique. Une orbitale ne peut donc être au plus que doublement occupée (avec un spin α et un spin β). Cette manifestation de l'indiscernabilité des électrons est appelée principe d'exclusion de Pauli.

20.4 Configuration électroniques - cases quantiques.

De la même manière que pour les ions hydrogénoïdes, on utilise les cases quantiques pour représenter l'occupation des orbitales. Le principe de Pauli est satisfait en ne mettant pas plus de deux électrons par case. L'état fondamental est obtenu en occupant les orbitales de plus basse énergie.

La configuration électronique constitue une notation abrégée de la fonction d'onde polyélectronique. Elle précise la nature (nombre quantiques n et l) des orbitales occupées. Elle est représentée par les symboles des orbitales avec en exposant le degré d'occupation.

Connaître la configuration électronique constitue une notation abrégée de la fonction d'onde polyélectronique.

Elle précise la nature (nombres quantiques n et l) des orbitales occupées. Elle est représentée par les symboles des orbitales avec en exposant le degré d'occupation.

Connaître la configuration électronique d'un atome est d'une importance extrême si l'on veut comprendre les propriétés chimiques des éléments. Le nombre et le type des orbitales peuplées dans un état électronique donné d'un atome gouvernent sa capacité à interagir avec d'autres atomes.

Exemple : configuration de l'état fondamental de l'atome de Bore. La configuration de l'état fondamental de Bore ($Z = 5$) est donnée par $1s^2 2s^2 2p^1$.

Plusieurs déterminants de Slater peuvent correspondre à la même configuration dans le cas où des sous-couches sont incomplètes. Dans le cas du Bore par exemple, on a 6 possibilités pour occuper la sous-couche $2p$. On peut donc écrire 6 déterminant correspondant à la configuration de l'état fondamental :

$$|1s2s2p_x| \text{ ou } |1s2s2p_y| \text{ ou } |1s2s2p_z|.$$

Et trois autres avec l'électron $2p$ de type β . Dans chaque cas, la fonction d'onde de l'état fondamental est une mélange équiprobable des 3 déterminants.

21 Le modèle effectif de Slater

Le modèle de Slater propose une correction au modèle des électrons indépendants tout en conservant la simplicité formelle d'un modèle purement monoélectroniques. Dans ce modèle, les termes d'interaction à 2 électrons sont négligés dans l'expression du hamiltonien électronique total. On retrouve alors la propriété d'additivité des énergies des orbitales. On tient cependant compte des interactions électroniques de manière effective, en remplaçant dans la partie monoélectroniques de \mathbf{H} la charge nucléaire Z par un charge nucléaire effective Z^* propre à chaque opérateur \mathbf{h} .

Pour deux électrons $1s$, on ne considère

22 Optimisation des orbitales : principe des variations

22.1 Principe des variations.

Considérons un problème physique défini par son opérateur hamiltonien. L'équation de Schrödinger eut être posée, mais on n'en connaît pas les solutions analytiques. On sait cependant qu'il existe des solutions $\{\Psi_i\}$ d'énergies $\{E_i\}$ et notamment un état fondamental Ψ_0 d'énergie E_0 (inconnue). On se propose de chercher des approximations de E_0 et Ψ_0 . On se définit alors une fonction d'onde approchée Ψ qui dépend d'un certain nombre de paramètre ajustables α_i appelés paramètres variationnels. Cette fonction n'est pas rigoureusement solution de l'équation de Schrödinger. On ne peut lui associer qu'une valeur moyenne de l'énergie qui est la moyenne quantique de l'hamiltonien sur l'état Ψ .

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \mathbf{H} \Psi dV$$

Cette énergie approchée dépend donc aussi des paramètres α_i .

Le principe des variations indique alors que l'énergie approchée est toujours supérieur ou égale à l'énergie exacte

de l'état fondamental :

$$\langle E \rangle \geq E_0$$

Corollaire. Puisque toute solution approchée est d'énergie supérieure ou égale à l'énergie exacte de l'état fondamental, la meilleure approximation de l'état fondamental (le meilleur jeu de paramètres α_i) est donc celle qui conduit à une énergie moyenne minimale.

L'application du principe de variations consiste alors à chercher le minimum de l'énergie moyenne par rapport aux paramètres variationnels. On remplace alors la résolution d'une équation différentielle par la minimisation d'une fonction intégrale.

Si on applique le principe des variations aux électrons des atomes et molécules, on choisit le plus souvent comme fonction approchée un déterminant de Slater (ou une combinaison de déterminants si nécessaires) :

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \dots & \chi_N(1) \\ & \ddots & \\ \chi_1(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix}$$

Les paramètres variationnels sont contenus dans les orbitales. La "qualité" de cette fonction d'onde peut donc être notablement améliorée si l'on cherche à optimiser les orbitales dans le déterminant c'est à dire à adapter les orbitales à la nature de l'atome ou de la molécule. Les orbitales que l'on utilise, manipule et interprète sont alors le résultat de cette optimisation.

22.2 Exemple simple : configuration fondamentale de l'atome d'hélium

Dans l'ion hydrogénoïdes He^* ($Z = 2$). L'électron est sur l'orbitale $1s$ dans l'état fondamental. Il est attiré par les deux protons du noyau. L'expression analytique de l'orbitale $1s$ est donnée par :

$$\phi(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{Z}{a_0}r\right)$$

Dans l'atome He . On choisit de décrire l'état fondamental en affectant les deux électrons à une orbitale de type $1s$. La configuration électronique correspondante est $1s^2$. La fonction d'onde modèle des deux électrons s'écrit de manière abrégée :

$$\Psi(1, 2) = |1s\alpha, 1s\beta|$$

Toutefois, il n'y a pas de raison que l'orbitale $1s$ de He soit la même que celle de He^+ . En effet dans He un électron donné est attiré par les deux protons du noyau, mais il est aussi repoussé par l'autre électron. La fraction du nuage électronique décrivant cet autre électron, située entre le noyau et le premier électron s'oppose à l'attraction du noyau en repoussant ce premier électron vers l'extérieur de l'atome. Cette répulsion entre les deux électrons doit donc tendre à les éloigner l'un de l'autre. Le nuage électronique doit donc être plus diffus, ce qui est décrit par une orbitale $1s$ plus diffuse que dans l'ion hydrogénoïdes He^+ .

Une manière simple d'optimiser cette orbitale $1s$ est de modifier la partie radiale des orbitales hydrogénoïdes en remplaçant le numéro atomique Z par un paramètre ajustable que l'on assimile à une charge effective du noyau : c'est la charge globale que "voit" un électron de l'atome. Elle inclut donc la charge du noyau Z mais

aussi la charge moyenne due aux autres électrons qui sont ici décrits par des orbitales. On écrit $\alpha = Z - \sigma$, où σ est la constante d'écran caractéristique de l'atome et de l'orbitale considérée.

On choisit alors pour orbitale approchée une fonction hydrogénoïde $1s$ dans laquelle on remplace Z par α .

$$\phi(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\alpha}{a_0} r\right)$$

Pour déterminer cette charge effective, on applique le principe variationnel qui indique que la meilleure valeur de α est celle qui conduit à l'énergie totale minimale. On doit donc chercher le minimum de la fonction :

$$\langle E \rangle (\alpha) = \int \Psi^*(1, 2) \mathbf{H} \Psi(1, 2) dV_1 dV_2$$

On trouve à l'issue du calcul que $\langle E \rangle$ est minimale pour $\alpha = 1,685$. L'écran lié à la présence des deux électrons $1s$ vaut donc $\sigma = Z - \alpha = 0,315$. La charge effective étant plus faible que celle du noyau, il faut s'attendre à ce que l'électron sur une orbitale d'un type donné soit moins attiré vers le noyau que dans l'atome hydrogénoïde de même numéro atomique. Ainsi, la densité radiale dans He s'étend plus loin du noyau que la densité de l'orbitale hydrogénoïde de He^+ : l'interaction entre les deux électrons $1s$ se traduit par un gonflement de l'orbitale.

Pour décrire l'interaction répulsive entre les électrons, on conserve donc la notion d'orbitale, mais on laisse "respirer" ces dernières pour qu'elles intègrent la répulsion électronique.

Annexe : exemple sur l'atome de Carbone

Atome de carbone $Z = 6 : 1s^2 2s^2 2p^2$.

$$E^{tot} = 2E_{1s} + 4E_{2s2p}$$

$$E_{1s} = -\frac{1}{2} \frac{Z_{1s}^*}{1^2} = -\frac{1}{2} (6 - 0,3)^2 = -\frac{(5,7)^2}{2} = -16,245 \text{ ua}$$

$$E_{2s2p} = -\frac{1}{2} \frac{Z_{2s2p}^*}{2^2} = -\frac{1}{8} (6 - 2 \times 0,85 - 3 \times 0,35)^2 = -1,32 \text{ ua}$$

$$E^{tot} = -37,77 \text{ ua}$$

22.3 Développement sur une base

On peut utiliser une stratégie plus sophistiquée que celle consistant à optimiser la valeur des constantes d'écran pour construire les orbitales des atomes polyélectroniques. Pour ce faire, on écrit les orbitales comme combinaisons linéaires de plusieurs fonctions hydrogénoïdes.

L'orbitale $1s$ de l'atome d'Hélium peut par exemple s'écrire comme un développement sur la base de deux fonctions $1s$ hydrogénoïdes, dans lesquelles les coefficients α sont fixés à priori : $\alpha_1 = 1$ et $\alpha_2 = 1,6$:

$$\phi(r, \theta, \phi) = A \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{1}{a_0} r\right) + B \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1,6}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{1,6}{a_0} r\right)$$

A et B sont les coefficients du développement, et constituent les deux variables à optimiser. Une telle base, dans laquelle une orbitale est décrite à partir de deux fonctions hydrogénoïdes, est appelée "double zêta". On utilise

également des bases triples ou quadruple zêta, dans lesquelles les orbitales sont respectivement développées à partir de trois ou quatre fonctions hydrogénoïdes.

Le nombre de fonctions de base a une influence directe sur la précision des calculs. Plus la base est étendue, plus on améliore la flexibilité de la fonction d'onde, et par conséquent la description de l'état quantique électronique. De plus, il est également possible d'utiliser d'autres fonctions de base dans le développement que les fonctions hydrogénoïdes. Dans un grand nombre de méthodes actuelles de chimie quantique, on préfère utiliser des bases de fonctions gaussiennes au lieu des fonctions de type hydrogénoïdes. Ces fonctions gaussiennes se distinguent essentiellement par le remplacement du facteur exponentiel de Slater en $\exp(-\alpha r)$ par un facteur gaussien en $\exp(-\alpha r^2)$. Elles conduisent à des calculs numériques plus simples et plus rapides. On dispose de bases de fonctions préétablies adaptées à différents types d'études sur des édifice moléculaires variés. Le choix d'une base plutôt qu'une autre repose souvent sur les compromis à faire entre les ressources calculatoires disponibles et la sophistication du niveau de calcul.

23 Énergie des configurations électroniques

23.1 Configurations a "couches complètes"

Dans une configuration dite à couches complètes, toutes les orbitales sont doublement occupées. Ainsi, on considère $2N$ électrons peuplant N orbitales orthonormées. Après quelques développements mathématiques, on montre que l'énergie moyenne du déterminant de Slater peut s'écrire sous la forme d'une somme d'intégrales :

$$E = \sum_{i=1}^N 2I_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N j = 1^N (2J_{ij} - K_{ij})$$

avec :

$$I_i = \int \phi_i(v) \mathbf{h}(v) \phi_i(v) dV_v$$

$$J_{ij} = \int \frac{\phi_i^*(\mu) \phi_i(\mu) \phi_j^*(v) \phi_j(v)}{r_{\mu v}} dV_\mu dV_v$$

$$K_{ij} = \int \frac{\phi_i^*(\mu) \phi_i(v) \phi_j^*(v) \phi_j(\mu)}{r_{\mu v}} dV_\mu dV_v$$

L'intégrale monoélectroniques I_i peut être interprétée comme l'énergie moyenne d'un électron décrit par l'orbitale ϕ_i dans le champ du noyau seul (énergie cinétique de l'électron + attraction coulombienne).

L'intégrale coulombienne J_{ij} représente l'énergie d'interaction de Coulomb entre les densité de charge électronique $|\phi_i(\mu)|^2$ et $|\phi_j(v)|^2$. On l'appelle aussi intégrale de Coulomb.

L'intégrale d'échange K_{ij} , n'a pas d'équivalent classique : elle provient de la condition d'antisymétrie de la fonction d'onde. Elle mesure l'énergie due à l'échange de deux électrons entre les orbitales ϕ_i et ϕ_j .

23.2 Énergie des orbitales

L'énergie d'une orbitale est définie par la somme de son énergie monoélectroniques et des interactions de coulomb et d'échange avec tous les autres électrons. Pour M couches complètes, il vient :

$$\epsilon_i = I_i + \sum_{j=1}^M 2J_{ij} - K_{ij}$$

23.3 Cas des couches ouvertes

L'expression de l'énergie électronique dans le cas de couches ouvertes (contenant des électrons célibataires) est similaire, bien que formellement plus complexe. On peut cependant faire simplement l'inventaire des termes énergétiques :

Pour chaque électron affecté à une spin-orbitale, on compte une énergie monoélectroniques d'orbitale négative notée I_i .

Pour chaque paire d'électrons affectés aux spin-orbitales χ_i et χ_j , on compte une énergie de répulsion coulombienne positive notée J_{ij} .

Pour chaque paire d'électrons affectés aux spin-orbitales χ_i et χ_j de même spin, on compte une énergie d'échange négative notée $-K_{ij}$.

23.4 Remplissage des couches et sous couches

Les règles de remplissage permettent de déterminer la configuration de l'état fondamental (l'état de plus basse énergie). Elles se basent donc sur des critères d'énergie.

De manière générale, comme dans le cas des électrons indépendants, l'état fondamental est obtenu en occupant les orbitales de plus basse énergie. Par contre, la prise en compte explicite des termes de répulsion biélectronique dans l'hamiltonien a pour conséquence de lever la dégénérescence entre les sous-couches : les orbitales de nombres quantiques secondaires l différents ont des énergies distinctes. L'ordre énergétique s'en trouve altéré (par exemple $E(4s) < E(3d)$).

On a recours à deux règles pour définir quelles sont les sous-couches occupées dans l'état fondamental.

Règle de Pauli. Au plus 2 électrons par case, de spins différents.

Règle de Klechkowski. Ordre de remplissage des cases. Il correspond à l'ordre énergétique des sous-couches. Il y a cependant des exceptions et l'ordre présenté ci-dessous n'est pas toujours respecté, notamment quand les sous-couches périphériques sont d'énergie proche ($3d/4s$ par exemple).

Lorsqu'il n'y a pas suffisamment d'électron pour remplir complètement la sous-couche de plus haute énergie, plusieurs affectations des électrons sont possibles. Les règles suivantes permettent de décrire la configuration électronique de plus basse énergie :

Règles de Hund. Le nombre maximum de cases : l'interaction coulombienne J est plus forte si les deux électrons sont affectés à la même orbitale car ils sont plus proches en moyenne. Les répartitions à électrons

célibataires sont donc plus stables. C'est la première règle de Hund.

Le plus grand nombre possible de spins parallèles : l'interaction d'échange favorise les spins célibataires identiques. La dernière sous-couche comporte le plus grand nombre d'électrons célibataires de même spin. C'est la seconde règle de Hund.

Sixième partie

La méthode des orbitales moléculaires : théorie

La molécule de dihydrogène H_2 est la plus simple des molécules covalentes puisqu'elle ne met en jeu qu'une liaison simple. La description quantique de cette liaison revient à décrire l'état quantique des deux électrons formant cette liaison. Ce chapitre présente le modèle des Orbitales Moléculaires (OM), qui permet de prédire la stabilité énergétique de cette molécule.

24 L'approximation de Born-Oppenheimer

24.1 Séparation des mouvements électroniques et nucléaires

S'il est relativement aisé par un changement de variable de s'affranchir du mouvement d'ensemble de translation de la molécule (3 degrés de liberté externes), les mouvements relatifs des noyaux ainsi que le mouvement de rotation sont formellement couplés aux mouvements des électrons. Mais si l'on considère que les électrons sont beaucoup plus rapides que les noyaux, on peut concevoir que le nuage électronique s'adapte instantanément à la géométrie moléculaire, ou autrement dit que les états stationnaires électroniques ont le temps de s'établir avant que les noyaux n'aient bougé suffisamment pour changer appréciablement l'environnement moléculaire.

Il est alors raisonnable de chercher la fonction d'onde de la molécule sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique, et de déterminer la fonction d'onde électronique dans le champ des noyaux fixes. C'est l'approximation de Born - Oppenheimer.

24.2 Les hamiltoniens électronique et nucléaire

L'hamiltonien électronique s'écrit alors

$$\mathbf{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{p=1}^M \frac{Z_p}{r_{ip}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

La résolution de $\mathbf{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el}$ pour chaque valeur de coordonnées nucléaires internes notées Q pour simplifier donne les fonctions $E_{el}(Q)$ pour chaque état électronique. L'opérateur associé $\mathbf{E}_{el}(Q)$ représente alors l'énergie potentielle d'interaction entre le nuage électronique et les noyaux. Il agit sur les fonctions d'onde nucléaires et intervient dans l'hamiltonien nucléaire.

$$\mathbf{H}_{nuc} = \underbrace{\sum_{p=1}^M -\frac{m_e}{2m_p} \Delta_p}_{\text{termes cinétiques nucléaires}} + \underbrace{\sum_p \sum_{q>p} \frac{Z_p Z_q}{r_{pq}}}_{\text{termes de répulsion noyau -noyau}} + \mathbf{E}_{el}(Q)$$

énergie potentielle totale $V(Q)$

La fonction $V(Q)$ associée à l'opérateur potentiel total est appelée surface d'énergie potentielle (courbe s'il n'y a qu'une variable nucléaire interne, hypersurface s'il y a plus de deux variables nucléaires) correspondant à un

état électronique donné. Elle représente l'énergie potentielle de la molécule. Il est donc important pour l'obtenir de pouvoir calculer E_{el} et la fonction d'onde électronique Ψ_{el} .

La résolution de $\mathbf{H}_{nuc}\Psi_{nuc} = E_{nuc}\Psi_{nuc}$ donne alors les niveaux d'énergie de vibration/rotation de la molécule. Nous nous concentrerons dans ce cours sur l'équation de Schrödinger électronique. Les solutions exactes analytiques de cette équation sont inaccessibles et seules des solutions approchées sont envisageables. Pour cela, il faut définir a priori des formes acceptables de fonctions d'onde.

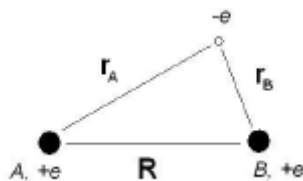
On distingue deux grands types de fonctions acceptables qui conduisent à deux méthodes bien distinctes : la méthode des orbitales moléculaires et la méthode des liaisons de valence. Nous aborderons dans ce cours la méthode des orbitales moléculaires dans le cadre de l'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). Il s'agit d'une approximation qui consiste à exprimer les OM comme des combinaisons linéaires d'OA (Orbitales Atomiques).

25 L'approximation LCAO : Exemple de l'ion moléculaire H_2^+

25.1 L'équation de Schrödinger électronique pour H_2^+

Considérons dans un premier temps le système moléculaire le plus simple ne possédant qu'un seul électron : l'ion H_2^+ . L'opérateur hamiltonien électronique exprimé en unités atomiques s'exprime sous la forme suivante

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B}$$



Il traduit les effets cinétique et d'attraction coulombienne de l'électron par les deux noyaux d'hydrogène A et B. Dans cette formule, r_A et r_B mesurent la distance entre l'électron et les noyaux.

L'équation de Schrödinger électronique s'écrit

$$\mathbf{H}\phi_i = \epsilon_i\phi_i$$

Les états quantiques ϕ_i qui décrivent l'électron sont appelés orbitales moléculaires (OM). Les OM sont dans les analogues des orbitales atomiques, à la différence qu'elles sont délocalisées sur plusieurs noyaux, qu'elles enveloppent pour former le nuage électronique de la molécule. A chaque orbitale moléculaire ϕ_i correspond une énergie ϵ_i .

25.2 Construction des OM de H_2^+ : méthode LCAO

L'approximation LCAO repose sur la considération suivante : si on dissocie l'ion H_2^+ (R tend vers l'infini), l'électron se situera soit au voisinage du proton A (R_B tend vers l'infini), soit au voisinage du proton B (R_A

tend vers l'infini). Les solutions exactes de l'équation de Schrödinger électronique pour ces deux cas limites sont donc soit la fonction hydrogénoïde centrée sur A ($1s_A$), soit la fonction centrée sur B ($1s_B$). Pour des distances intermédiaires, l'approximation LCAO pose que les états électroniques sont des combinaisons linéaires de ces deux solutions. On écrit les orbitales moléculaires comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques

$$\phi = C_A 1s_A + C_B 1s_B$$

La détermination des OM de l'ion H_2^+ se résume donc à la détermination variationnelle des deux coefficients C_A et C_B . Lorsque les fonctions approchées sont des combinaisons linéaires de fonctions connues et que les paramètres variationnels sont exclusivement les coefficients des combinaisons linéaires, on peut rationaliser la démarche variationnelle sous une forme simple, appelée méthode des variations linéaires.

26 Méthode des variations linéaires

26.1 Les variations linéaires : méthode des multiplicateurs de Lagrange

Considérons une équation aux valeurs propres insoluble de la forme

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi$$

\mathbf{H} est un opérateur hermitique. On cherche une solution approchée Ψ sous forme de combinaison linéaire normée de M fonctions connues de Ω_i

$$\Psi = \sum_{i=1}^M c_i \Omega_i$$

Les Ω_i sont normées mais non orthogonales

$$\int \Omega_i^* \Omega_i dV = S_{ii} = 1$$

$$\int \Omega_i^* \Omega_j dV = S_{ij} \neq 0$$

La norme de la fonction modèle est

$$\int \Psi^* \Psi dV = \sum_i c_i^* c_i S_{ii} + \sum_{i \neq j} c_i^* c_j S_{ij} = 1$$

On note

$$\int \Omega_i^* \mathbf{H} \Omega_j dV = H_{ij}$$

L'hermiticité de \mathbf{H} se traduit par les égalités

$$H_{ij}^* = H_{ji}$$

L'énergie moyenne est décomposable

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \mathbf{H} \Psi dV = \sum_i c_i^* c_i H_{ii} + \sum_{i \neq j} c_i^* c_j H_{ij}$$

Travaillant avec une fonction que peut varier par ses paramètres variationnels, on doit veiller à ce qu'elle soit toujours normée. La contrainte de normalisation (écrite page précédente) de Ψ peut s'écrire

$$1 - \int \Psi^* \Psi dV = 1 - \left(\sum_i c_i^* c_i S_{ii} + \sum_{i \neq j} \sum c_i^* c_j S_{ij} \right) = 0$$

Pour trouver le minimum de $\langle E \rangle$ sous contrainte de normalisation, on utilise la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Le lagrangien s'écrit alors

$$L = \langle E \rangle + \lambda [1 - (\sum_i c_i^* c_i + \sum_{i \neq j} \sum c_i^* c_j S_{ij})]$$

où λ est le multiplicateur de Lagrange.

C'est l'énergie augmentée de la contrainte qui est nulle si elle est vérifiée. On peut alors minimiser L sans contrainte pour obtenir l'énergie minimale sous la contrainte de normalisation de Ψ . On se contente en fait de rechercher un extremum

$$\frac{\partial L}{\partial c_k} = 0 \forall k \text{ et } \frac{\partial L}{\partial c_l^*} = 0 \forall l$$

Dans toutes les expressions, il faut considérer que les coefficients et leurs complexes conjugués sont des variables distinctes.

Pour M fonctions de base, on obtient donc deux ensembles de M équations de la forme

$$c_k^* K_{kk} + \sum_{i \neq k} c_i^* K_{ik} - \lambda (c_k^* S_{kk} + \sum_{i \neq k} c_i^* S_{ik}) = 0 \forall k$$

$$c_l H_{ll} + \sum_{j \neq l} c_j H_{lj} - \lambda (c_l S_{ll} + \sum_{j \neq l} c_j S_{lj}) = 0 \forall l$$

Ces deux systèmes sont conjugués l'un de l'autre car

$$H_{ij}^* = H_{ij} \forall i, j \quad S_{ij}^* = S_{ji} \forall i, j$$

On n'obtient donc que M équations, que l'on peut représenter sous la forme matricielle suivante

$$HC = \lambda SC$$

La résolution de l'équation aux valeurs propres se transforme donc en celle d'une équation matricielle dans laquelle tous les éléments de matrice sont des intégrales. Comme les matrices sont des dimension $M \times M$ on obtient en fait M solutions distinctes, c'est à dire M vecteurs C associés à M valeurs distinctes de λ .

Les H_{ij} avec $i \neq j$ sont assimilés aux énergies d'interactions entre les fonctions Ω_i et Ω_j .

Les H_{ii} sont assimilés aux énergies des fonctions Ω_i .

Les vecteurs C décrivent les différents états quantiques, combinaisons linéaires des fonctions de base Ω_i . A chaque vecteur solution C_n on associe une énergie λ_n . Les λ_n sont les énergies des états quantiques, ce sont ces valeurs qu'il faut mettre en rapport avec les énergies mesurables. Les H_{ij} sont, elles des intermédiaires de calcul; elles ne correspondent généralement pas à des grandeurs mesurables.

26.2 Application simple : le cas de deux fonctions dégénérées et orthogonales

On choisit le cas $M = 2$ et des fonctions de base réelles. Pour simplifier, on néglige le recouvrement entre les fonctions Ω_1 et Ω_2 . On considère en plus que les énergies 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 $HC = \lambda SC$, soit plus explicitement

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{12} & H_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

Cette équation admet des solutions non triviales si

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \lambda & H_{12} \\ H_{12} & H_{11} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

On obtient alors une équation du second degré en λ

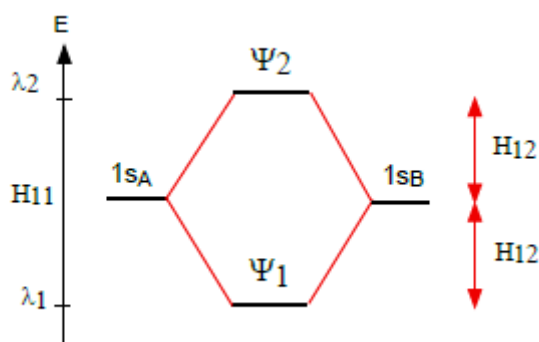
$$(H_{11} - \lambda)^2 - H_{12}^2 = 0 = (H_{11} + H_{12} - \lambda)(H_{11} - H_{12} - \lambda)$$

Les deux solutions correspondent à

$$\lambda_1 = H_{11} + H_{12}$$

$$\lambda_2 = H_{11} - H_{12}$$

L'énergie d'interaction stabilise le premier état de H_{12} par rapport à l'énergie H_{11} de Ω_1 et Ω_2 . Elle déstabilise le dernier état de H_{12} . On représente alors ces évolutions énergétiques sous la forme d'un diagramme de corrélation. On porte les niveaux d'énergie des fonctions de base de part et d'autre de la figure, les niveaux d'énergies des états quantiques au milieu et on relie ces derniers aux niveaux des fonctions qui les composent.



27 Etude complète de l'ion H_2^+

27.1 Equation matricielle

Dans le cas, de l'ion H_2^+ la fonction d'onde modèle est une orbitale moléculaire. On la choisit comme une combinaison linéaire des 2 orbitales atomiques $1s$, supposés connues, des deux hydrogènes notés A et B . On

écrit alors

$$\phi = c_A 1s_A + c_B 1s_B$$

Compte tenu de l'équivalence des hydrogènes, $H_{AA} = H_{BB}$ et l'équation matricielle, s'écrit alors

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{AA} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}$$

27.2 Sens physique des différentes intégrales

Différents types d'intégrales interviennent dans les équations matricielles :

Les intégrales de recouvrement.

$$S = \int 1s_A 1s_B dV = \int 1s_B 1s_A dV$$

Cette intégrale donne une mesure de l'interpénétration des deux orbitales atomiques.

Quand les deux atomes sont très éloignés, les deux nuages atomiques sont suffisamment séparés pour qu'on puisse négliger leur recouvrement. L'intégrale de recouvrement est nulle, car les deux fonctions $1s$ ne sont jamais simultanément non nulles.

Quand les atomes se rapprochent, les deux orbitales atomiques prennent des valeurs simultanément non nulles dans la zone de liaison autour du centre de la molécule. Dans la limite de fusion des deux noyaux ($R = 0$), les deux orbitales deviennent identiques et l'intégrale de recouvrement devient égale à une intégrale de normalisations ($S = 1$).

Les éléments diagonaux de la matrice hamiltonienne.

$$H_{AA} = \int 1s_A \mathbf{h} 1s_A dV$$

$$H_{BB} = \int 1s_B \mathbf{h} 1s_B dV$$

Le terme H_{AA} (H_{BB}) est associé à l'énergie de l'orbitale atomique $1s_A$ ($1s_B$) dans la molécule. Dans le cas de l'ion moléculaire H_2^+ , ces deux termes sont égaux par symétrie. En décomposant ces intégrales suivant les différents on obtient :

$$H_{AA} = \int 1s_A \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z_A}{r_A} \right) 1s_A dV - \int 1s_A \left(\frac{Z_B}{r_B} \right) 1s_A dV = E_A + V_{AB}$$

$$H_{BB} = \int 1s_B \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z_B}{r_B} \right) 1s_B dV - \int 1s_B \left(\frac{Z_A}{r_A} \right) 1s_B dV = E_B + V_{BA}$$

Ici $E_A = E_B$ est l'énergie d'un atome H isolé (-13,6 eV). $V_{AB} = V_{BA}$ représente l'énergie d'attraction classique (< 0) d'une distribution de charge correspondant au nuage électronique $1s$ d'un atome par le noyau de l'autre atome : mais ce terme n'est pas assez important pour contrebalancer la répulsion des deux noyaux.

Les éléments extra-diagonaux de la matrice hamiltonienne.

$$H_{AB} = H_{BA} = \int 1s_A \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} \right) 1s_B dV = \int 1s_B \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} \right) 1s_A dV = \beta$$

β est un terme d'interaction qui n'a pas d'équivalent classique et qui exprime l'énergie d'une distribution électronique mixte $1s_A, 1s_B$ dans le champ moléculaire. Il dépend essentiellement du recouvrement des orbitales atomiques et est de signe inverse (plus S est grand et positif, plus β est négatif), c'est ce terme qui stabilise la liaison chimique.

27.3 Détermination des niveaux d'énergie

En appliquant la méthode des variations linéaires, les états quantiques électroniques et les niveaux d'énergie associés sont solutions du système d'équations pouvant s'écrire sous forme matricielle

$$\begin{pmatrix} h_{AA} & \beta \\ \beta & h_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix}$$

Avec $h_{AA} = E_A + V_{AB}$, on obtient

$$\begin{pmatrix} E_A + V_{AB} - \epsilon & \beta - \epsilon \\ \beta - \epsilon S & E_B + V_{BA} - \epsilon S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = 0$$

Le système d'équations

$$\begin{cases} C_A(E_A + V_{AB} - \epsilon) + C_B(\beta - \epsilon S) = 0 \\ C_A(\beta - \epsilon S) + C_B(E_B + V_{BA} - \epsilon) = 0 \end{cases}$$

Il faut donc résoudre l'équation du second degré

$$(E_A + V_{AB} - \epsilon) \cdot (E_B + V_{BA} - \epsilon) - (\beta - \epsilon S)^2 = 0$$

On obtient les deux niveaux d'énergie électronique

$$\epsilon_1 = \frac{E_A + E_B + 2V_{AB} + 2\beta}{2(1 + S)} \text{ et } \epsilon_2 = \frac{E_A + E_B + 2V_{AB} - 2\beta}{2(1 - S)}$$

27.4 Energie potentielle moléculaire

ϵ_1 et ϵ_2 dépendent paramétriquement de la distance internucléaire R . L'énergie potentielle moléculaire est obtenue en ajoutant la répulsion internucléaire. On obtient donc deux courbes distinctes d'énergie potentielles

$$V_1(R) = \epsilon_1(R) + \frac{1}{R} \text{ et } V_2(R) = \epsilon_2(R) + \frac{1}{R}$$

Le signe négatif de β entraîne que l'état de plus basse énergie est l'état 1. On obtient en outre que l'énergie ϵ_1 est plus basse que l'énergie d'un atome isolé et d'un proton. On en conclut donc que H_2^+ est plus stable que $H + H^+$, et que c'est le recouvrement positif des orbitales atomiques qui est à l'origine de cette stabilisation.

Courbes d'énergie potentielle. Pour l'état 1, la diminution de la répulsion internucléaire par l'écran électronique conduit à l'apparition d'un minimum de $V(R)$. On s'attend alors à ce que cet état soit liant.

Pour l'état 2, l'augmentation de la répulsion internucléaire conduit à une augmentation de l'énergie totale. Cet état est de type dissociatif. La courbe d'énergie potentielle ne présente pas de minimum.

27.5 détermination des coefficients LCAO

Le système d'équations séculaires fournit pour chaque niveau d'énergie une relation entre les coefficients LCAO :

Avec $\epsilon = \epsilon_1$, on obtient $C_A = C_B$

Avec $\epsilon = \epsilon_2$, on obtient $C_A = -C_B$.

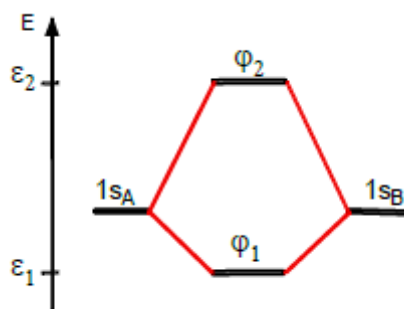
La relation de normalisation des OM fixe la valeur des coefficients

$$\int |C_A 1s_A + C_B 1s_B|^2 dV = C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S = 1$$

On obtient finalement deux solutions de la forme

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(1s_A + 1s_B) \text{ et } \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(1s_A - 1s_B)$$

Le fait que les coefficients soient égaux ou opposés résulte de la symétrie de la matrice hamiltonienne qui ne fait qu'exprimer la symétrie du problème : si on intervertit A et B , on ne change pas la molécule. Le diagramme de corrélation n'est cependant pas symétrique : l'état ϕ_2 est plus déstabilisé que l'état ϕ_1 n'est stabilisé. C'est dû à un effet du recouvrement des orbitales atomiques.



27.6 Quelques éléments sur la symétrie des OM

Comme dans les atomes, les orbitales servant à bâtir la structure électronique des molécules doivent respecter certaines règles de symétrie. Ces règles sont dictées par les différents éléments de symétrie de la molécule. Dans l'ion H_2^+ , on distingue l'axe de la liaison qui constitue un axe de révolution. On considère aussi que les deux atomes s'échangent par un centre de symétrie.

Les deux orbitales $1s_A$ et $1s_B$ possèdent en commun l'axe de révolution. Une combinaison linéaire quelconque de ces deux orbitales doit également posséder cet axe de révolution. Les deux OM ϕ_1 et ϕ_2 vérifient bien cette condition : elles sont toutes deux invariantes par une rotation quelconque autour de l'axe de la liaison. Ces OM sont dites de symétrie σ .

De plus, les orbitales $1s_A$ et $1s_B$ s'échangent par un centre d'inversion :

$$1s_A \rightarrow 1s_B$$

$$1s_B \rightarrow 1s_A$$

Les combinaisons linéaires de ces orbitales doivent refléter cette possibilité d'échange. Les seules combinaisons possibles sont la combinaison symétrique (invariante) et la combinaison antisymétrique (qui change de signe) lors de l'opération d'inversion. Les OM ϕ_1 et ϕ_2 vérifient bien cette propriété

$$\phi_1(1s_A, 1s_B) = \phi_1(1s_B, 1s_A)$$

$$\phi_2(1s_A, 1s_B) = -\phi_2(1s_B, 1s_A)$$

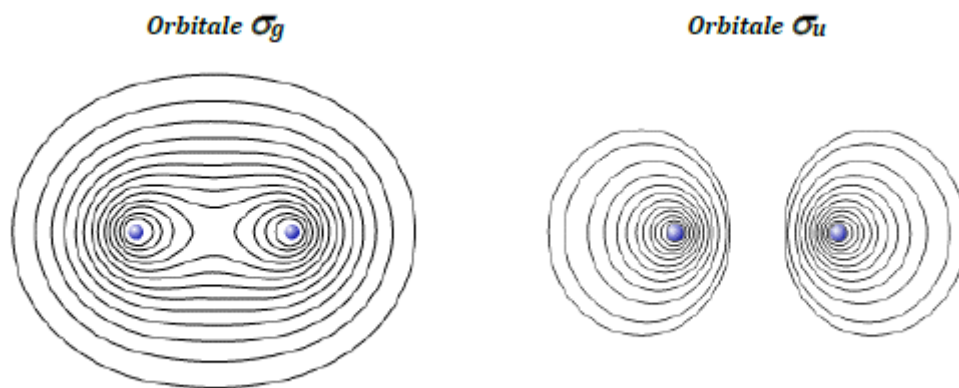
L'OM ϕ_1 (symétrique par rapport au centre de symétrie de la molécule) est dite de symétrie g . L'OM ϕ_2 est dite de symétrie u . Les deux OM de l'ion H_2^+ sont donc notées σ_g et σ_u .

Ces étiquettes de symétrie sont le pendant moléculaire de celles utilisées pour les atomes (orbitales s, p, d, f, \dots).

Les figures suivantes présentent plusieurs représentations possibles des deux OM σ_g et σ_u .

27.7 Représentation des OM

On utilise des représentations similaires à celles employées pour les atomes, tels que la représentation de courbes et de surfaces d'isovaleurs ou d'isodensité. On a représenté ci-dessous les courbes d'isovaleurs des orbitales σ_g et σ_u dans un plan contenant les deux noyaux.

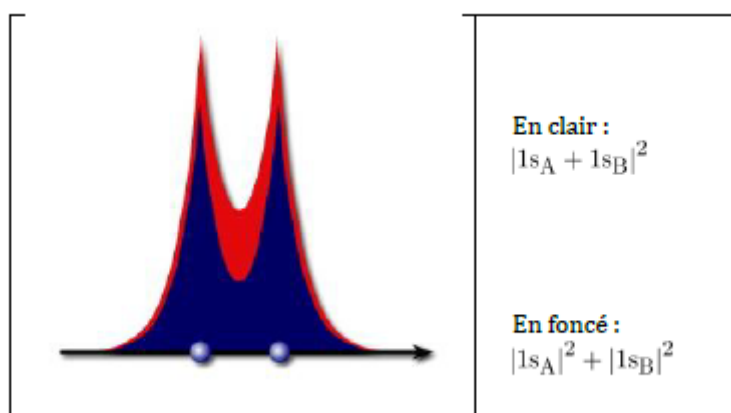


Comme pour les OA, il est plus intéressant de représenter la densité de probabilité $|\phi|^2$, reliée à la densité du nuage électronique représentant l'électron, plutôt que l'orbitale ϕ elle-même. On a conservé l'information relative au signe des différents lobes de l'orbitale en utilisant différentes couleurs.

27.8 Origine ondulatoire de la liaison chimique

L'effet de recouvrement entre les deux fonctions d'onde atomiques conduit à des effets d'interférences qui illustrent l'importance de la nature ondulatoire de l'électron.

Orbitale moléculaire σ_g . On a représenté ci-dessous $|1s_A + 1s_B|^2$ (c'est à dire la densité du nuage électronique à une constante multiplicative près) le long de l'axe de la liaison. Sur la même figure, on a également porté la somme des densités atomiques ($|1s_A|^2 + |1s_B|^2$).



On remarque que la densité électronique sur la liaison est supérieure à la simple somme des densités atomiques. En effet , il vient

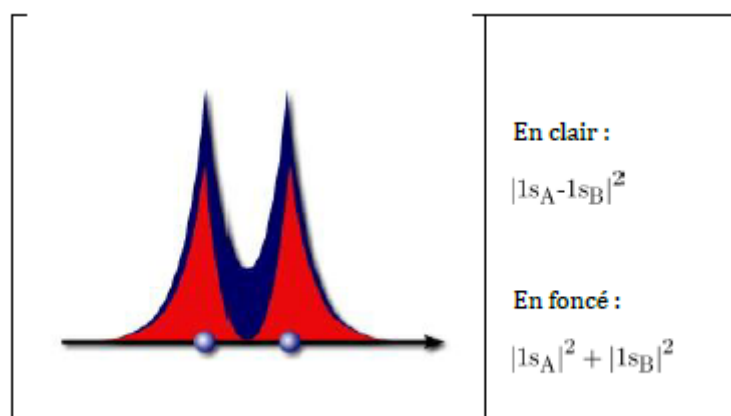
$$|1s_A + 1s_B|^2 = |1s_A|^2 + |1s_B|^2 + 2 \cdot 1s_A \cdot 1s_B > |1s_A|^2 + |1s_B|^2$$

La formation de l'OM σ_g conduit donc à une accumulation du nuage électronique entre les deux noyaux. C'est le signe d'une interférence constructive entre les fonctions d'onde atomiques. Il y a en conséquence une forte densité électronique entre les atomes, qui contribue à assurer la cohésion de la molécule en écrantant la répulsion entre les deux noyaux : la partie du nuage électronique située entre les noyaux exerce une attraction sur ces noyaux et s'oppose donc à leur répulsion mutuelle.

L'orbitale moléculaire σ_g est dite liante.

Orbitale moléculaire σ_u . Dans l'orbitale antisymétrique σ_u , les interférences dues au recouvrement des deux OA sont destructives. Ceci est dû au fait que l'on fait interférer deux "ondes atomiques" de signes opposés.

$$|1s_A - 1s_B|^2 = |1s_A|^2 + |1s_B|^2 - 2 \cdot 1s_A \cdot 1s_B < |1s_A|^2 + |1s_B|^2$$



La densité du nuage électronique d'appauvrit entre les deux noyaux et la répulsion nucléaire est amplifiée. L'énergie doit donc bien être supérieure à celle de l'état σ_g . L'orbitale moléculaire σ_u est dite "antiliante".

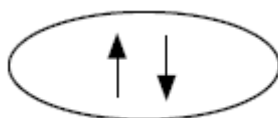
28 La molécule H_2 dans le modèle LCAO

Si on développe les OM de l'hydrogène sur la base $1s_A$ et $1s_B$ pour des raisons de symétrie, on obtient les mêmes OM que pour l'ion moléculaire H_2^+ . La configuration électronique fondamental est alors σ_g^2 , correspondant à l'occupation de l'OM liante par deux électrons de spin opposés

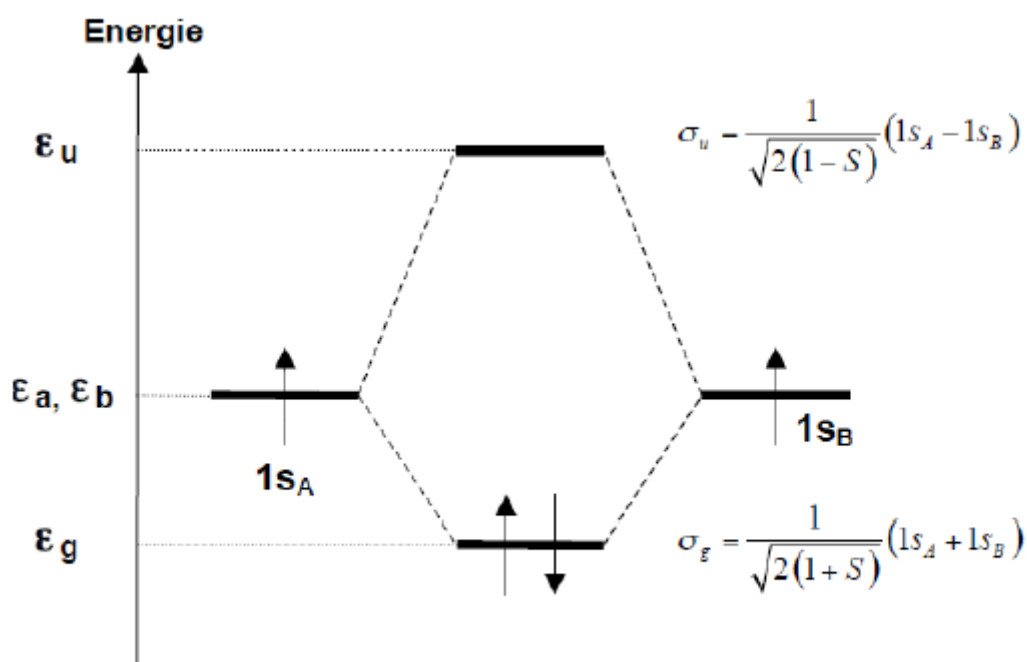
$$\Psi_0 = |\sigma_g \alpha \sigma_g \beta|$$

Les deux électrons fournis par les atomes d'hydrogène se retrouvent donc sur la première orbitale moléculaire σ_g . L'OM antiliante σ_u reste vide.

C'est une illustration quantique de la liaison chimie vue comme une mise en commun de deux électrons par les atomes constituant la molécule. Dans la méthode des orbitales moléculaires, les deux électrons participant à la liaison partagent la même orbitale liante.



La liaison covalente est symbolisée par le diagramme de corrélation représenté ci dessous. A partir des deux OA des atomes séparés décrivant chacune un électron, on forme une OM liante de plus basse énergie qui décrit les deux électrons dans la molécule.



Les états excités sont construits en promouvant les électrons sur l'orbitale antiliante σ_u . Ils sont formés comme combinaisons linéaires des cinq déterminants "excités"

$$\Psi_1 = |\sigma_g \alpha \sigma_u \beta| \quad \Psi_2 = |\sigma_g \alpha \sigma_u \alpha| \quad \Psi_3 = |\sigma_g \beta \sigma_u \alpha| \quad \Psi_4 = |\sigma_g \beta \sigma_u \beta| \quad \Psi_5 = |\sigma_u \alpha \sigma_u \beta|$$

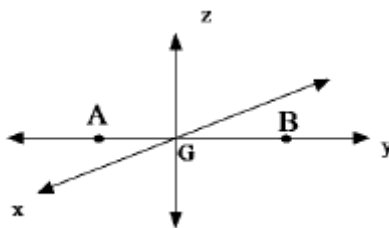
Septième partie

La méthode des orbitales moléculaires : applications/généralisation

Le modèle des OM (ou modèle Hartree-Fock) est le plus employé pour décrire la structure électronique des molécules. Il permet d'interpréter l'existence des liaisons chimiques telles que rationalisées par le modèle descriptif de Lewis. Ce chapitre présente une application qualitative du modèle des OM aux molécules diatomiques homo- et hétéronucléaires.

29 Symétrie des OM

Les OM peuvent être classées suivant leur symétrie. Pour cela, il faut d'abord identifier les éléments de symétrie de la molécule. Dans le cas d'une molécule diatomique AB , on place les deux atomes sur un axe d'un référentiel cartésien dont l'origine est placée au centre de gravité (par convention on prendra pour axe de la liaison l'axe Oy)



On distingue alors deux types d'éléments de symétrie : l'axe de la liaison (Oy) qui est un axe de révolution et deux plans perpendiculaires contenant cet axe (les plans xGy et yGz). Dans le cas des molécules homonucléaires A_2 , G est au centre de la liaison et devient un centre de symétrie.

Chaque OM est alors caractérisée par la manière dont elle se transforme sous l'action de ces éléments de symétrie.

- Une OM est alors caractérisée par la manière dont elle se transforme par rotation autour de l'axe de la liaison. C'est donc une caractéristique de toute orbitale dont l'axe de révolution est l'axe Oy .
- Une OM de symétrie π_x est impaire par rapport au plan yGz

$$\phi(-x, y, z) = -\phi(x, y, z)$$

- Une OM de symétrie π_z est impaire par rapport au plan xGY

$$\phi(x, y, -z) = -\phi(x, y, z)$$

Dans le cas homonucléaire, une OM de symétrie g est invariante par le centre de symétrie

$$\phi(-x, -y, -z) = \phi(x, y, z)$$

Dans le cas homonucléaire, une OM de symétrie u change de signe par le centre de symétrie

$$\phi(-x, -y, -z) = -\phi(x, y, z)$$

On distinguera alors

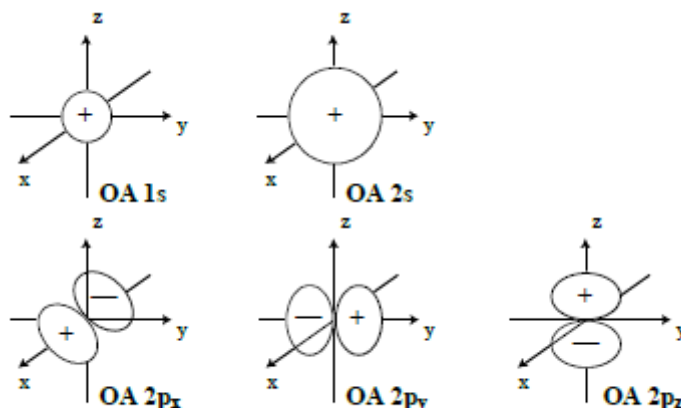
- pour les diatomiques AB les OM de type : σ, π_x et π_z
- pour les diatomiques A_2 les OM de type : $\sigma_g, \sigma_u, \pi_{xg}, \pi_{xu}, \pi_{zg}, \pi_{zu}$

Les propriétés de symétrie des OM imposent alors certaines règles de construction à partir des OA. Ainsi pour former une OM de symétrie σ , on ne mélange que les OA qui ont une symétrie de révolution autour de Oy : les orbitales atomiques s et p_y . Pour former une OM de symétrie π_x (π_z) on ne mélange que les OA qui possèdent le même plan d'antisymétrie : les OA p_x (p_z).

30 Analyse de la formation des OM

30.1 Représentation symbolique des OA

L'approximation LCAO permet de se faire rapidement une idée de l'allure des OM. Pour cela, une règle de représentation graphique qualitative est nécessaire. Il faut d'abord définir une convention de représentation des OA. On se limite ici aux OA des 2 premières couches. Les OA 1s et 2s sont de symétrie sphérique. Leurs propriétés d'interférence avec des OA voisines sont gouvernées par le signe de la partie externe de l'OA. On la choisit positive par convention. On utilise un cercle signé. Les 3 OA 2p réelles sont de symétrie axiale, composées de deux parties de signe opposé. Par convention, on affecte un référentiel cartésien similaire à chaque atome et la partie positive est dans la direction positive. On utilise la représentation à 2 lobes signés.



30.2 Analyse des couplages et représentation des OM

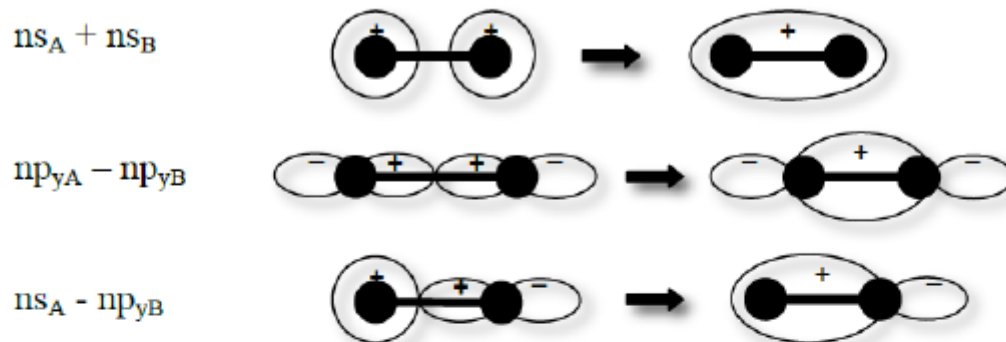
Les différentes OM d'une molécule sont formées par un recouvrement des OA appartenant à chaque atome. La forme qualitative des ces OM nous révèle la nature constructive ou destructive du couplage entre les OA et par conséquent la nature liante ou antiliante de l'OM en question.

On a représenté ci-dessous, de manière schématique, les couplages entre paires d'OA (ex : orbitales s et/ou p_y) appartenant à deux atomes A et B . On regarde donc dans une OM donnée la résultante (figure d'interférence)

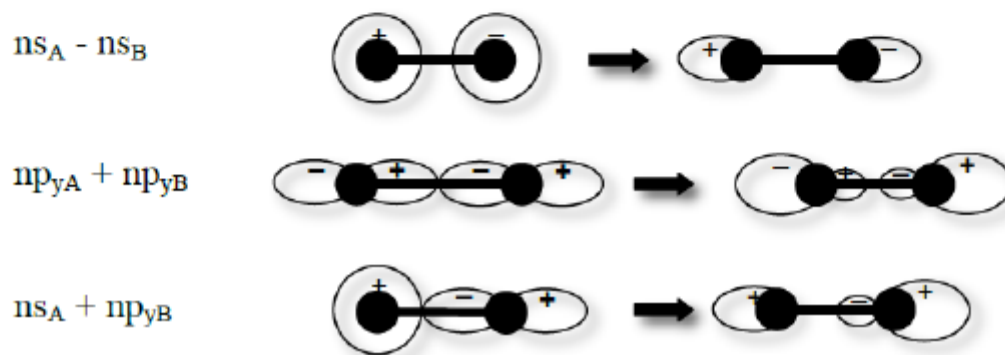
du couplage de deux OA.

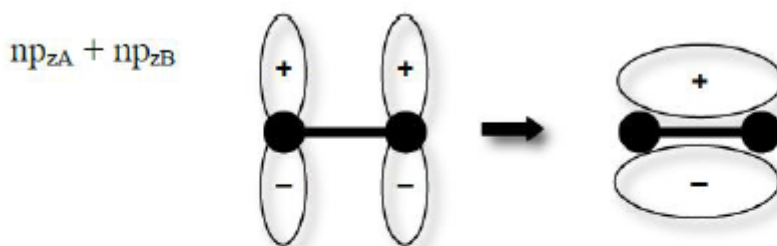
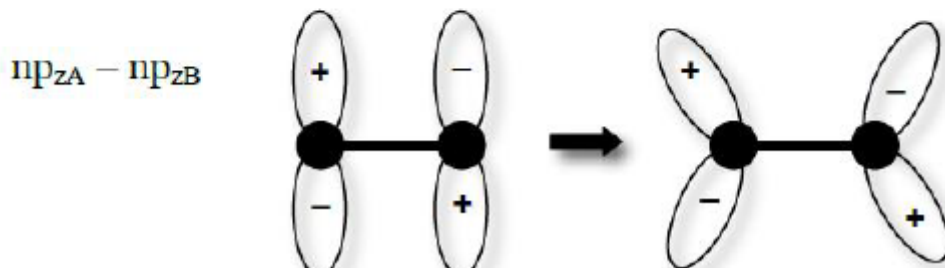
Remarque. pour simplifier on considère, dans les exemples suivants, les coefficients LCAO égaux $|C_{pi}| = |C_{qi}|$.

Interférences constructives (liaisons de type σ):



Interférences destructives (liaisons de type σ):



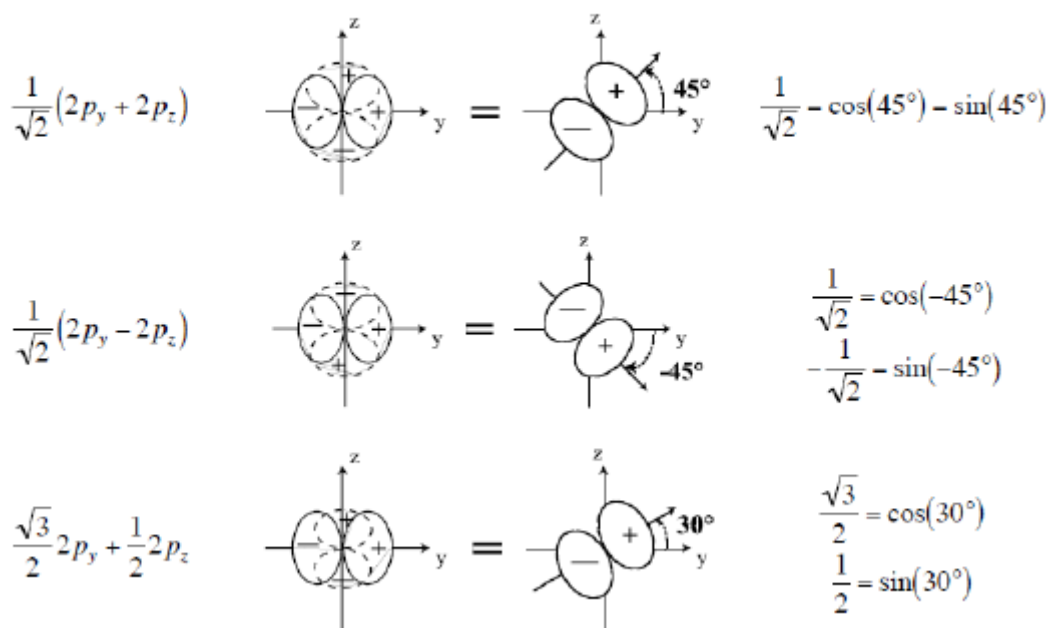
Interférences constructives (liaisons de type π) :**Interférences destructives (liaisons de type π) :**

La nature liante ou antiliante d'une OM n'a pas rigoureusement de sens puisque c'est l'état multiélectronique qui est liant ou antiliant au vu de sa courbe d'énergie potentielle. Il n'en demeure pas moins que plus seront peuplées des OM pour lesquelles les couplages liants sont forts, plus l'état sera liant.

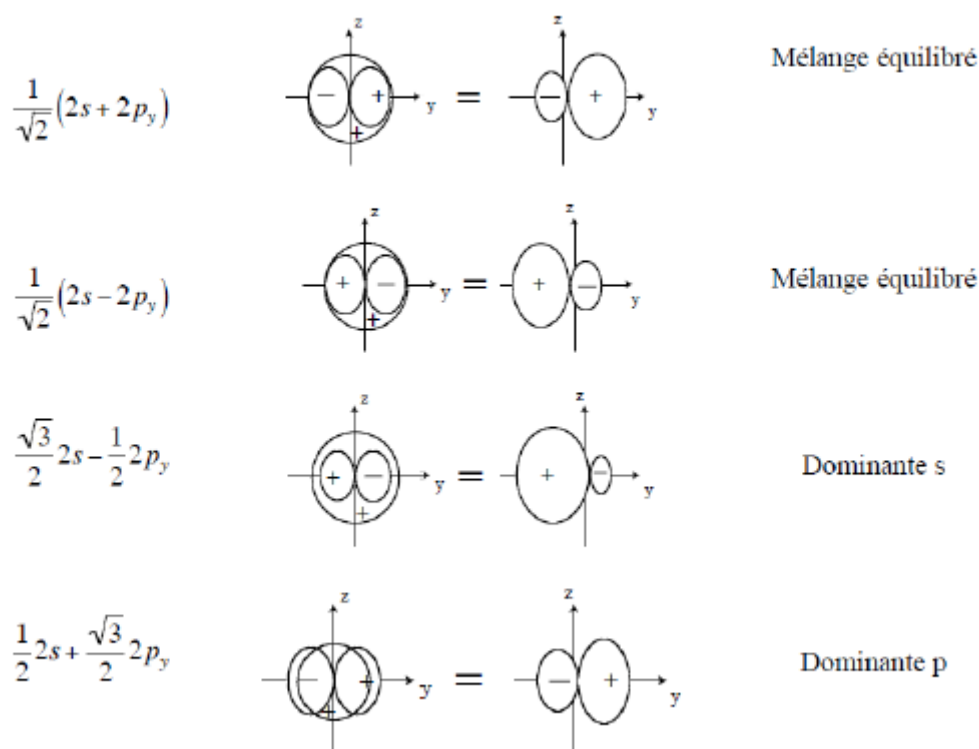
30.3 Notion d'orbitales hybrides

Dans la méthode LCAO, les OM sont construites comme des combinaisons linéaires d'OA appartenant à l'atome A et d'OA appartenant à l'atome B, les deux atomes A et B formant la liaison moléculaire. Ainsi, si on se place du point de vue d'un atome (A ou B) écrire la décomposition de l'OM revient à considérer que les OA se mélangent pour former une nouvelle orbitale que l'on appellera « orbitale hybride ». La notion d'hybridation ou d'orbitale hybride est très utilisée dans la description de la liaison chimique car elle permet de transcrire simplement les concepts de Lewis et Gillespie (forme et propriétés des molécules) en termes de structure électronique. La combinaison des OA sur le même atome se traduit par un schéma de superposition des figures correspondantes. La multiplication d'une OA par un coefficient LCAO négatif inverse les signes. Les parties de même signe se confortent, celles de signe opposé s'annihilent pour former une combinaison hybride. Dans les exemples suivants, on illustre des combinaisons normées d'OA sur un même atome

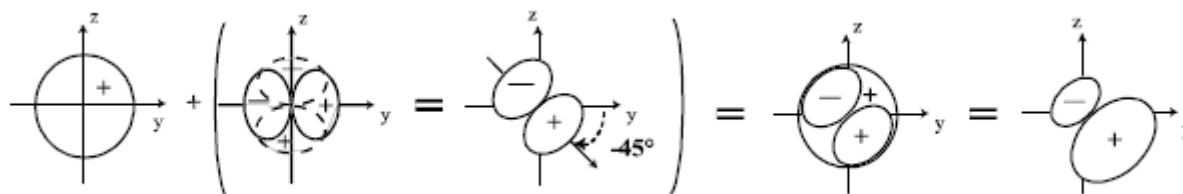
Combinaison p^2 : l'hybridation p^2 est similaire à la combinaison de 2 vecteurs ; elle revient à faire « tourner » une OA $2p$ dans un plan :



Combinaison sp : l'hybridation sp conduit à une hybride dont le caractère est plus ou moins s ou p suivant la valeur relative des coefficients.



Combinaison sp^2 . elle est identique à l'hybridation sp , avec une OA p non alignée sur les axes. On fait d'abord la combinaison p^2 puis on hybride avec l'OA $2s$. C'est une combinaison équilibrée d'une OA $2s$ et d'une hybride p^2 .



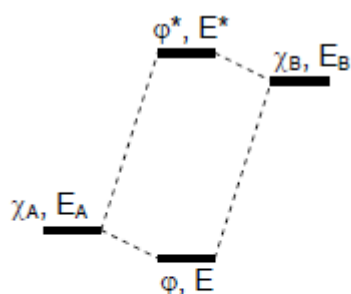
31 Digrammes de corrélation

Les diagrammes de corrélation portent l'énergie des OM et les relient aux niveaux d'énergie des OA qui les composent. En général, les OM liantes ont une énergie plus basse que celles des OA qui les composent et inversement les antiliantes ont une énergie plus haute. Les prédictions sont cependant plus délicates quand le caractère n'est que partiellement liant ou antiliant.

Pour les molécules hétéronucléaires, la dissymétrie des atomes a pour conséquence le couplage d'OA d'énergies différentes. Le couplage des OA (proportionnel au produit $C_{pi}C_{qi}$) est d'autant plus important que les énergies des OA sont proches.

Considérons deux OA χ_A et χ_B d'énergies E_A et E_B ($E_A < E_B$), elles forment deux OM ϕ et ϕ^* d'énergies E et E^* ($E < E^*$). On a : $E < E_B$ et $E^* > E_B$.

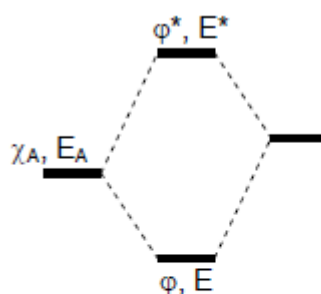
Si $|E_A E_B|$ est grand, le couplage est peu intense. L'OM liante est alors peu stabilisée et l'OM antiliante peu déstabilisée. Le mélange des OA est faible, et les OM sont alors essentiellement les OA d'origine. Dans le cas contraire où les OA ont des énergies voisines, les OM sont très différentes des OA de base.



Couplage faible

$$\Phi = A(\chi_A + \varepsilon\chi_B) \text{ avec } \varepsilon \ll 1$$

$$\Phi^* = A(\varepsilon\chi_A + \chi_B)$$



Couplage fort

$$\Phi = A_1\chi_A + A_2\chi_B \text{ avec } |A_1| > |A_2|$$

$$\Phi^* = B_1\chi_A + B_2\chi_B \text{ avec } |B_1| > |B_2|$$

Conséquences importantes.

- Les OA 1s des atomes lourds (au delà de la première période) ont une énergie beaucoup plus basse que celles de OA de valence; elles ne se couplent pas aux OA de valence. Les coeurs atomiques ne sont donc pas affectés par la liaison chimique. Ceci est à la base de l'approximation qui consiste à séparer les électrons de coeur, qui ne participent pas à la liaison, des électrons de valence qui interviennent directement dans la formation de la liaison.
- Plus un coefficient d'OA dans une OM est grand, plus l'OM est proche en énergie de cette OA.

- L'effet de transfert de charge (effet inductif) entre deux atomes lors de la formation de liaison peut être prédit par l'analyse de la position relative des niveaux d'énergie des OA et des OM.

32 Indice de liaison, charge partielle atomique

32.1 Indice de liaison

On définit l'indice de liaison D_{pq} entre deux OA appartenant respectivement aux atomes A et B par

$$D_{pq} = \sum_{i=1}^M n_i C_{pi} C_{qi}$$

$i = 1, \dots, M$ qui est le nombre total d'OM formées par l'association des atomes A et B .

n_i est le nombre d'électrons appartenant à l'OM i .

C_{pi} est le coefficient LCAO relatif à l'OA χ_p dans l'expression de l'OM i .

C_{qi} est le coefficient LCAO relatif à l'OA χ_q dans l'expression de l'OM i .

Seules contribuent les OM simplement ou doublement occupées. Le caractère liant ou antiliant du couplage est donné par le signe du produit $D_{pq} \chi_p^* \chi_q$

$D_{pq} \chi_p^* \chi_q > 0$ caractère liant

$D_{pq} \chi_p^* \chi_q < 0$ caractère antiliant

$D_{pq} \chi_p^* \chi_q \sim 0$ caractère non liant

$D_{pq} \chi_p^* \chi_q$ donne la contribution du recouvrement entre χ_p et χ_q à la densité électronique. Il est donc important de connaître le signe du recouvrement entre les deux OA.

32.2 Charge partielle atomique

On définit la population moyenne Q_p d'une OA, χ_p par

$$Q_p = D_{PP} = \sum_{i=1}^M n_i (C_{pi})^2$$

On définit le nombre moyen d'électrons de l'atome A (B) comme la somme des populations moyennes de ses OA

$$n_A = \sum_{p \in A} Q_p = \sum_{p \in A} \sum_i n_i (C_{pi})^2$$

La charge partielle de l'atome A (B) dans la molécule est alors (en nombre d'électrons)

$$\delta_A = Z_A - n_a$$

Si $\delta_A < 0$, A se charge négativement. C'est le signe que le nuage électronique de la molécule est déformé vers A . Si on regarde les coefficients LCAO des OM, on constate alors que les plus gros coefficients des OM liantes sont ceux affectés aux OA de l'atome A . Ce phénomène est donc lié au fait que les OA de A ont des énergies plus basses que celle des OA de l'atome B . Cette différence dans l'énergie des OA est le reflet de la différence

d'électronégativité des atomes : plus un atome est électronégatif, plus les énergies de ses orbitales sont basses.

33 Molécules homonucléaires

On considère la molécule diatomique homonucléaire O_2 . Dans la suite, on distinguera les deux atomes par les indices A et B , en gardant à l'esprit que A et B réfèrent tous deux à un atome d'oxygène. On utilise les orbitales atomiques des couches occupées :

$$1s_A, 1s_B, 2s_A, 2s_B, 2p_{xA}, 2p_{xB}, 2p_{yA}, 2p_{yB}, 2p_{zA}, 2p_{zB}$$

Les OM σ sont obtenues par combinaison linéaire des $1s, 2s$ et $2p_y$. On doit donc obtenir 6 OM de type σ . De même, on obtient 2 OM π_x et deux OM π_z . Les OA $1s, 2s$ et $2p$ d'un même atome d'oxygène ayant des énergies très différentes, on considère dans un premier temps qu'elles ne se mélangent pas, et que les orbitales moléculaires peuvent être simulées par des combinaisons de deux orbitales atomiques (une sur chaque atome).

On obtient alors :

- deux OM σ (une liante et une antiliante) formées par les deux OA $1s$
- deux OM σ (une liante et une antiliante) formées par les deux OA $2s$
- deux OM σ (une liante et une antiliante) formées par les deux OA $2p_y$
- deux OM π_x (une liante et une antiliante) formées par les deux OA $2p_x$
- deux OM π_z (une liante et une antiliante) formées par les deux OA $2p_z$

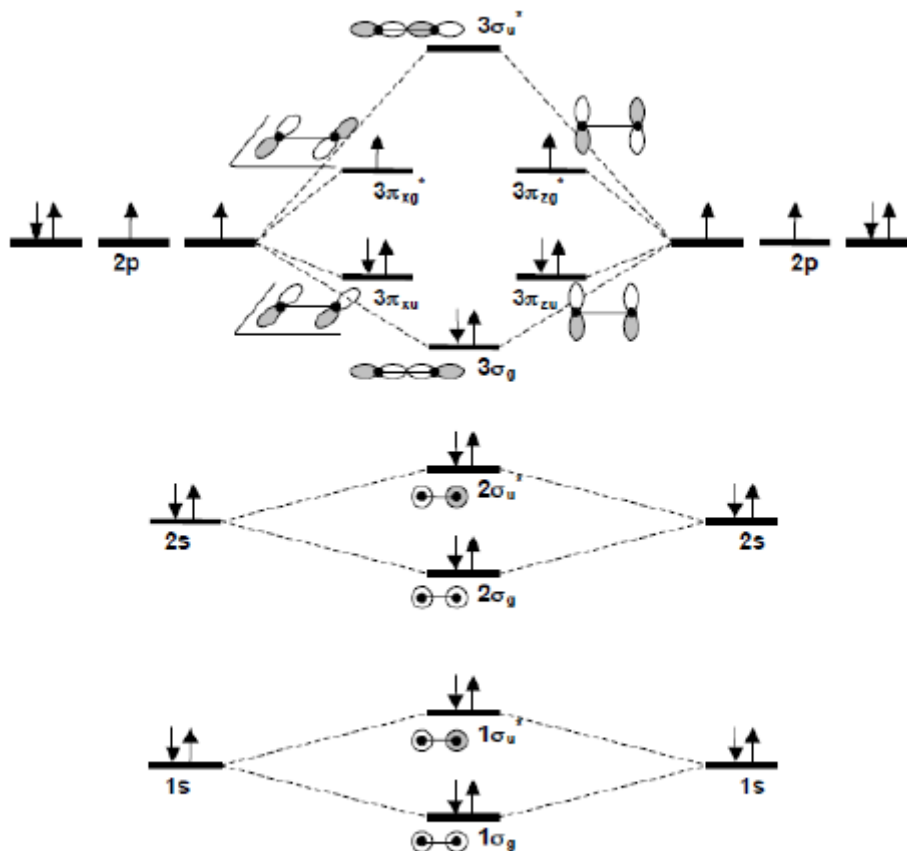


Diagramme de corrélation de O_2 lorsqu'on ne couple les OA que par paires.

L'ordre énergétique que l'on obtient est le suivant

$$1\sigma_g < 1\sigma_u^* < 2\sigma_g < 2\sigma_u^* < 3\sigma_g < \pi_{xu} = \pi_{zu} < \pi_{xg}^* = \pi_{zg}^* < 3\sigma_u^*$$

La molécule contient 16 électrons, la configuration électronique de l'état fondamental est

$$(1\sigma_g)^2, (1\sigma_u^*)^2, (2\sigma_g)^2, (2\sigma_u^*)^2, (3\sigma_g)^2, (\pi_{xu})^2, (\pi_{zu})^2, (\pi_{xg}^*)^1 (\pi_{zg}^*)^1$$

s OM π_{xg}^* et π_{zg}^* sont simplement occupées : la molécule est paramagnétique. Le diagramme de corrélation est représenté ci-dessous.

	<i>configuration électronique</i>	<i>ODL</i>
Li ₂	$(1s_A)^2, (1s_B)^2, (2\sigma_g)^2$	D 1
Be ₂	$(1s_A)^2, (1s_B)^2, (2\sigma_g)^2, (2\sigma_u)^2$	- 0
B ₂	$(1s_A)^2, (1s_B)^2, (2\sigma_g)^2, (2\sigma_u)^2, (\pi_{xu})^1, (\pi_{zu})^1$	P 1
C ₂	$(1s_A)^2, (1s_B)^2, (2\sigma_g)^2, (2\sigma_u)^2, (\pi_{xu})^2, (\pi_{zu})^2$	D 2
N ₂	$(1s_A)^2, (1s_B)^2, (2\sigma_g)^2, (2\sigma_u)^2, (\pi_{xu})^2, (\pi_{zu})^2, (3\sigma_g)^2$	D 3
O ₂	$(1s_A)^2, (1s_B)^2, (2\sigma_g)^2, (2\sigma_u)^2, (3\sigma_g)^2, (\pi_{xu})^2, (\pi_{zu})^2, (\pi_{xg}^*)^1 (\pi_{zg}^*)^1$	P 2
F ₂	$(1s_A)^2, (1s_B)^2, (2\sigma_g)^2, (2\sigma_u)^2, (3\sigma_g)^2, (\pi_{xu})^2, (\pi_{zu})^2, (\pi_{xg}^*)^2 (\pi_{zg}^*)^2$	D 1
Ne ₂	$(1s_A)^2, (1s_B)^2, (2\sigma_g)^2, (2\sigma_u)^2, (3\sigma_g)^2, (\pi_{xu})^2, (\pi_{zu})^2, (\pi_{xg}^*)^2 (\pi_{zg}^*)^2, (3\sigma_u)^2$	- 0

Les OM $1\sigma_g$ et $1\sigma_u^*$ sont toutes deux doublement occupées; il y a alors compensation des effets liants et antiliants. Ces OM ne participent donc pas à la liaison et forment les coeurs atomiques. On pourrait montrer que dans ce cas on peut remplacer ces deux OM par les deux OA $1s$ sans changer la fonction d'onde. Les OM $2\sigma_g$ et $2\sigma_u^*$ sont aussi toutes deux doublement occupées; il y a aussi compensation des effets liants et antiliants; ces OM ne participent donc pas non plus à la liaison : elles forment les doublets non liants. On pourrait également montrer que dans ce cas, d'après le principe d'invariance orbitalaire, on peut remplacer ces deux OM doublement occupées par les deux OA $2s$ doublement occupées sans changer la fonction d'onde. Ces orbitales $2s$ doublement occupées décrivent alors des doublets d'électrons non liants, et la configuration de O_2 peut donc s'écrire alternativement :

$$(1s_A)^2, (1s_B)^2, (2s_A)^2, (2s_B)^2, (3\sigma_g)^2, (\pi_{xu})^2, (\pi_{zu})^2, (\pi_{xg}^*)^1 (\pi_{zg}^*)^1$$

Les configurations électroniques des molécules diatomiques homo-nucléaires de la seconde période sont reportées dans le tableau suivant, ainsi que le caractère dia ou paramagnétique (D/P) de la molécule. La dernière colonne reporte l'ordre de liaison (ODL) pour chaque molécule, qui définit le nombre de liaisons covalentes par la formule

suivante :

$$ODL = \frac{\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électrons antiliants}}{2}$$

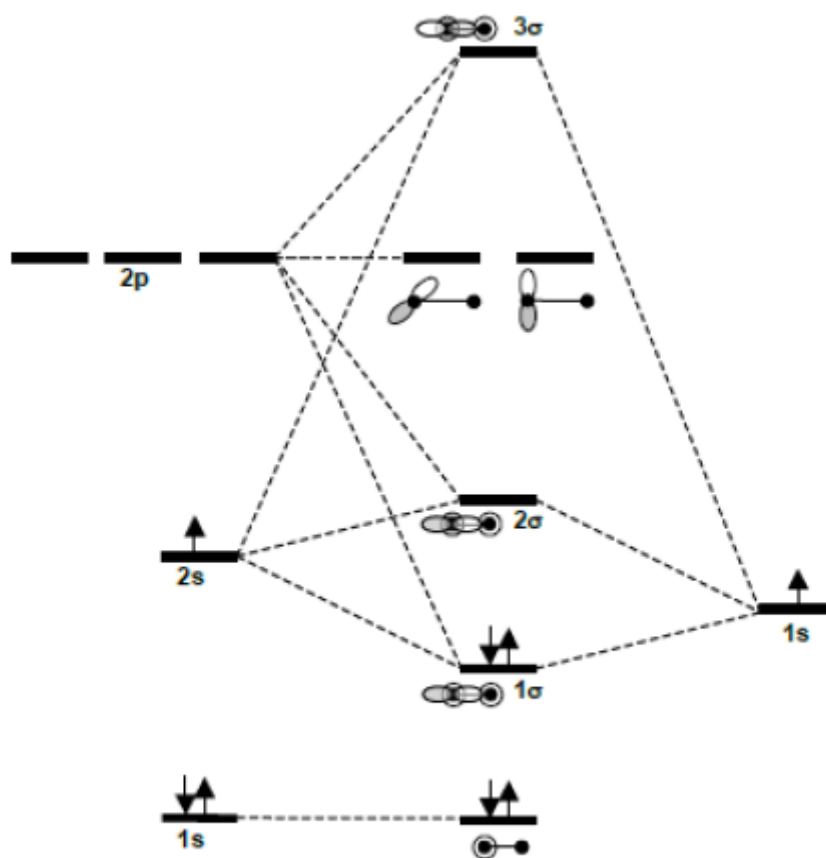


Diagramme de corrélation de LiH.

Les gaz rares ne forment pas de liaison covalente ($ODL=0$ pour Ne_2 et Be_2). Leur couche de valence étant saturée, elles conduisent à peupler également les combinaisons liantes et antiliantes. Le béryllium ne forme pas non plus de liaison covalente pour la même raison.

Le bore et le carbone ne forment pas de liaisons triple et quadruple respectivement, comme le prédit le modèle simple de Lewis.

La triple liaison du diazote est décrite par l'occupation de trois OM liantes sans compensation par les OM antiliantes. Les deux OM non liantes doublement occupées décrivent les paires non liantes des atomes d'azote. Contrairement du modèle de Lewis, le modèle des OM permet de prédire le paramagnétisme de O_2 . O_2 est un diradical possédant deux électrons célibataires à spins parallèles.

34 Molécules hétéronucléaires

Les diagrammes de corrélation se rapprochent des précédents. La dégénérescence des orbitales π est conservée. La différence tient au fait que les OA de A et B n'ont pas la même énergie et la même extension spatiale.

Les OM ne sont plus alors des mélanges équilibrés des OA de A et B : on rend alors compte de la différence d'électronégativité des atomes et d'un effet de transfert de charge ou effet inductif.

34.1 Les hydrures

Dans le cas des hydrures de type AH , il faut mélanger l'orbitale $1s$ de l'hydrogène aux orbitales $2s$ et $2p_z$ de l'autre atome. On obtient alors trois combinaisons de symétrie σ . Les autres orbitales $2p$ restent purement atomiques. Elles sont dites non-liantes. L'orbitale $1s$ de l'atome lourd est d'énergie suffisamment basse pour que l'on puisse négliger son interaction avec l'orbitale de l'hydrogène. C'est une orbitale de coeur, pratiquement insensible aux interactions intermoléculaires. Le diagramme de corrélation de la molécule LiH est présenté ci-dessous. H est plus électronégatif que Li et son orbitale $1s$ est d'énergie plus basse que les orbitales de valence de Li . Dans la première OM (1σ), toutes les interactions sont liantes. Dans la dernière (3σ), elles sont toutes antiliantes. Dans la seconde (2σ), l'interaction $1s_H/2s_{Li}$ est antiliante, alors que l'interaction $1s_H/2p_{Li}$ est liante, ce qui confère à cette OM une nature quasi non-liante, par compensation des effets. L'ordre de liaison est égal à 1, comme dans le modèle de Lewis.

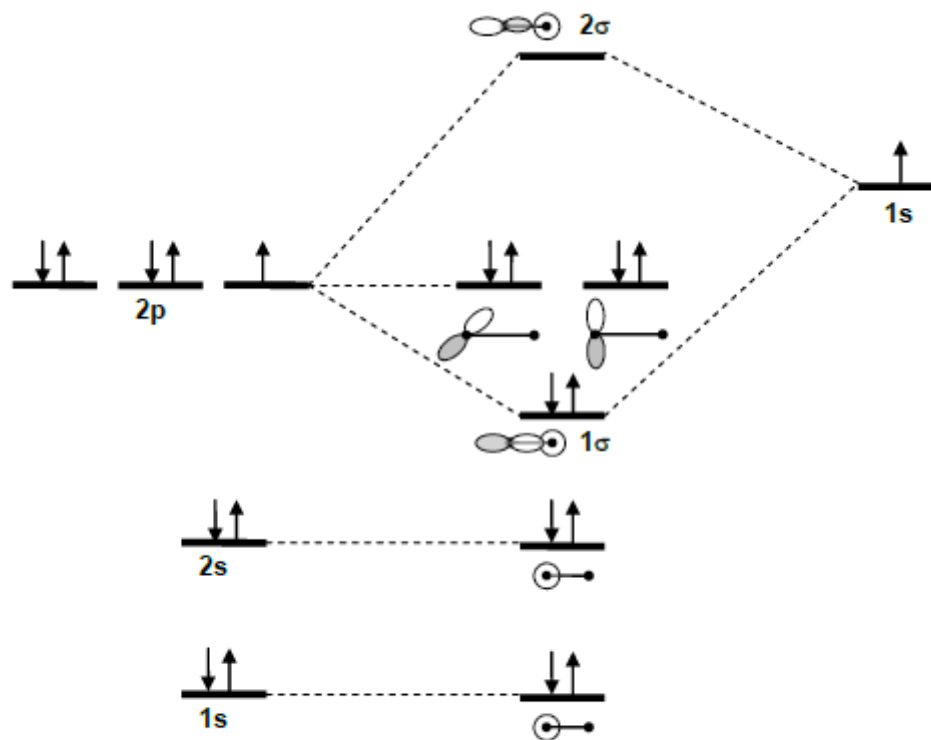


Diagramme de corrélation de FH.