

Plan du cours

Modèles quantiques de la liaison chimique

✓ Rappels de L2

Bases de mécanique quantique

Atomes hydrogénoïdes

Atomes polyélectroniques

✓ Structure électronique des molécules

La méthode des orbitales moléculaires: L'ion moléculaire H_2^+

Généralisation de la méthode des OM aux systèmes polyélectroniques

Diagrammes orbitaux des molécules diatomiques

Structure électronique des molécules polyatomiques

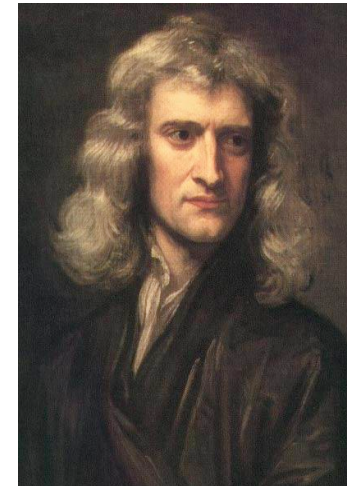
http://theo.ism.u-bordeaux1.fr/~castet/doc3/cours_intro_LPC.pdf

La physique à la fin du 19^e siècle

Deux grands domaines :

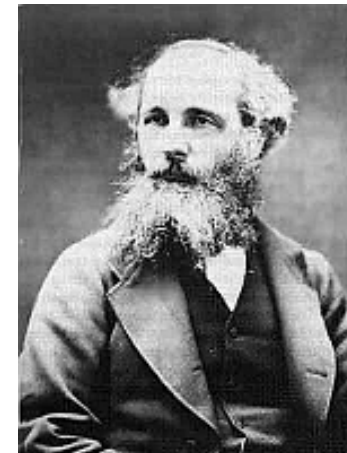
✓ les sciences de la matière :
mécanique, thermodynamique, astronomie

Isaac Newton 1687



✓ les sciences du rayonnement :
optique, électricité, électromagnétisme

James Maxwell 1862



La fin de la physique ?

There is nothing new to be discovered in physics now. All that remains is more and more precise measurement.

Lord Kelvin, 1900

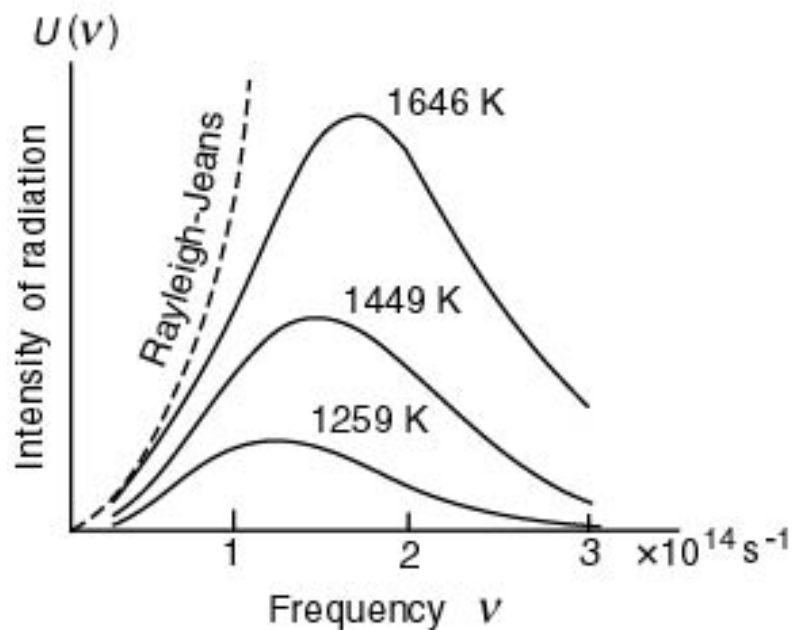
at the British Association for the advancement of Science

La fin de la physique ?

A l'aube du 20ème siècle, quelques expériences mettant en jeu l'interaction entre le rayonnement et la matière restent pourtant inexpliquées :

- ✓ le rayonnement thermique
- ✓ l'effet photoélectrique
- ✓ le spectre de raies de l'atome d'hydrogène

Le rayonnement thermique



Un corps porté à haute température émet un rayonnement électromagnétique. Si T augmente, le rayonnement se déplace vers les hautes fréquences.

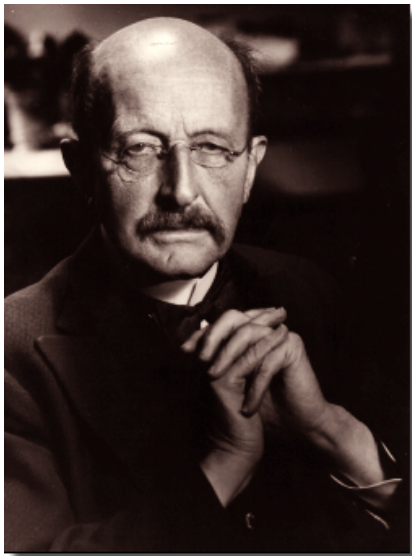
Modèle classique de Rayleigh et Jeans :

Les ions oscillent avec un ensemble continu de fréquences autour de leur position moyenne. Ces oscillations sont responsables de l'émission du rayonnement.

La « catastrophe » UV : basé sur des échanges continus entre la lumière et la matière, le modèle de Rayleigh-Jeans ne décrit le comportement expérimental qu'aux basses fréquences.

Le rayonnement thermique

L'hypothèse de Max Planck (1900)



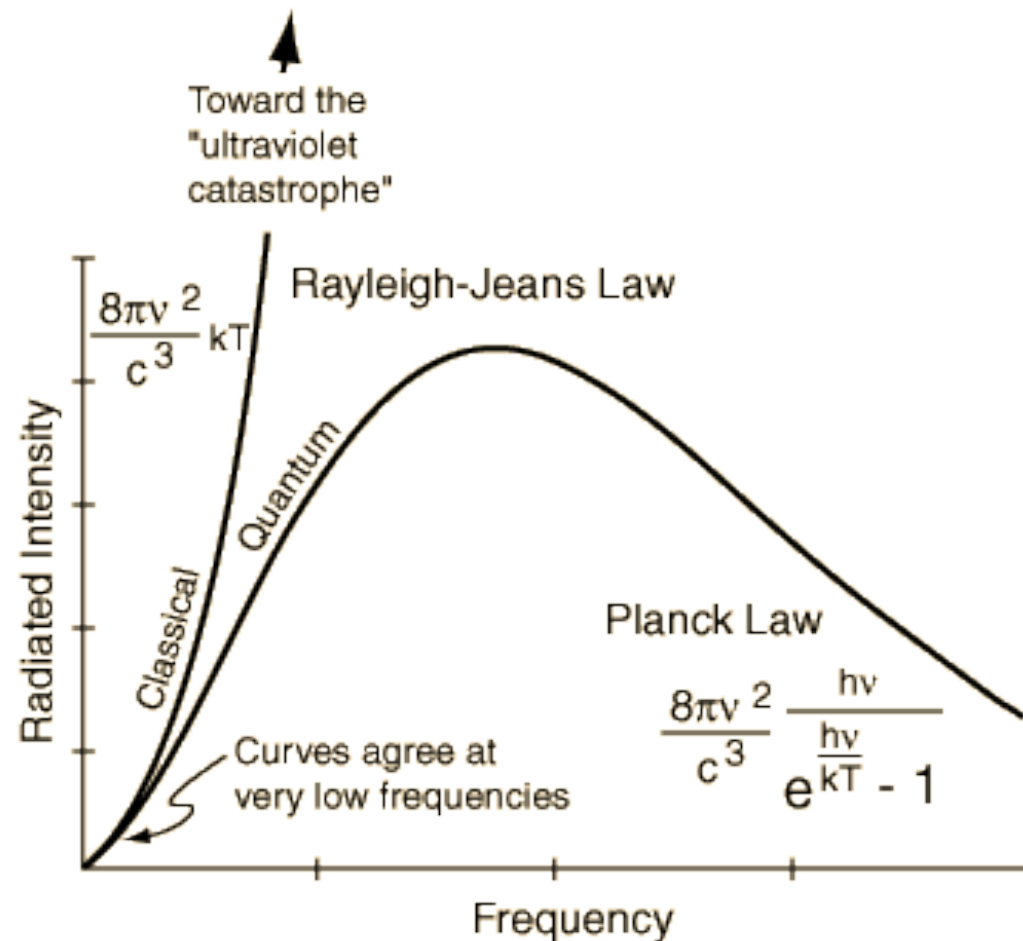
Les ions oscillants ne se comportent pas comme des oscillateurs classiques, et n'émettent pas une énergie variant de façon continue.

Ils ne peuvent émettre qu'une énergie égale à un multiple entier d'une quantité de base $h\nu$ (le *quantum* d'énergie).

$$E = n.h\nu \text{ avec } n = 1, 2, 3...$$

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

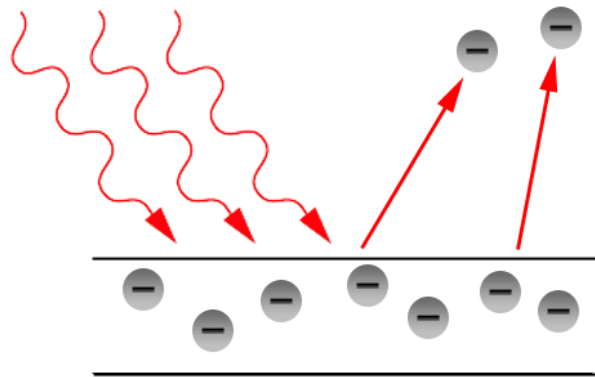
Le rayonnement thermique



L'effet photoélectrique

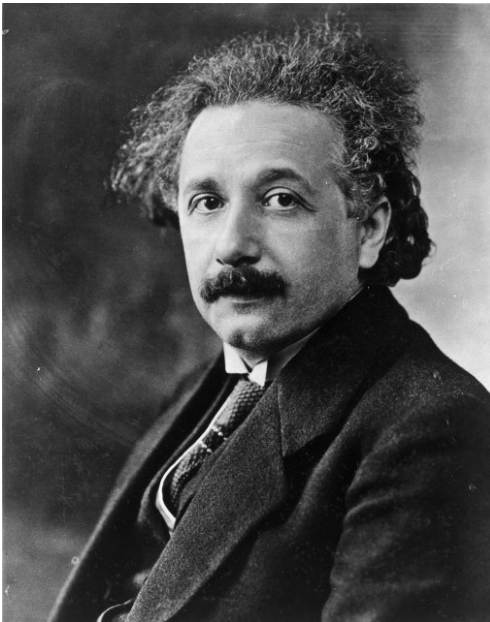


Découvert par **Heinrich Rudolf Hertz** en **1887**. Lois expérimentales énoncées par **Philipp Lenard** en **1899** :



- 1 – le nombre d'électrons émis est proportionnel à l'intensité du rayonnement.*
- 2 – L'énergie cinétique T des électrons émis ne dépend que de la fréquence ν du rayonnement, pas de son intensité.*
- 3 – L'émission d'électrons est instantanée dès que ν est supérieure à un seuil ν_0 caractéristique du métal irradié*

L'effet photoélectrique



Interprétation d'Einstein (1905)

La lumière est formée de grains de lumière, ***les photons***, transportant chacun un quantum d'énergie $h\nu$

L'énergie $W_o = h \cdot \nu_o$ est nécessaire pour amener l'électron à la surface du métal. L'excédent est l'énergie cinétique de l'électron :

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

Dualité onde-corpuscule

Les échanges d'énergie entre le rayonnement et la matière correspondent à un nombre entier de photons.

Chaque photon est porteur d'un quantum d'énergie :

$$E_{\text{ph}} = h.\nu = h.c/\lambda$$

Le photon n'est ni une onde, ni une particule
Les deux aspects, corpusculaire et ondulatoire, coexistent.

Le spectre de raies de l'hydrogène

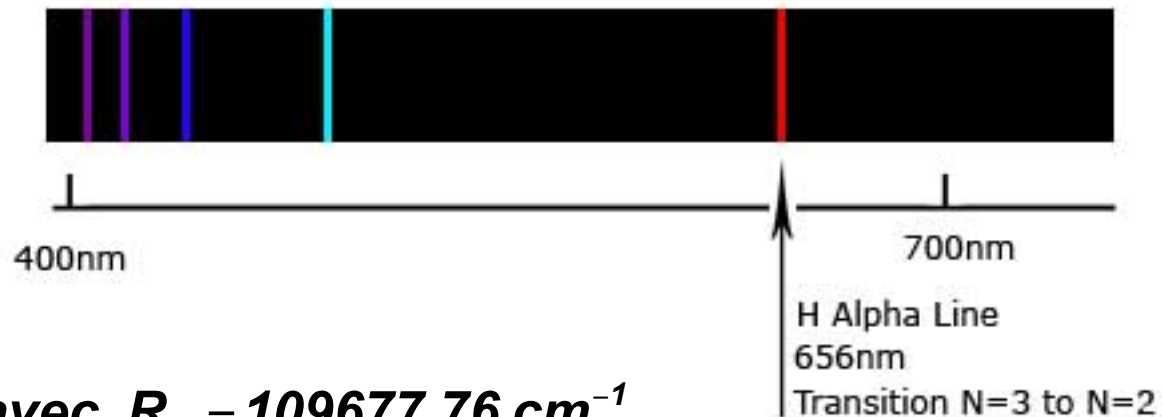
Jacob Balmer (1885)



Hydrogen Absorption Spectrum



Hydrogen Emission Spectrum



$$\frac{1}{\lambda_{np}} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad \text{avec } R_H = 109677,76 \text{ cm}^{-1}$$

Constante de Rydberg

Le spectre de raies de l'hydrogène

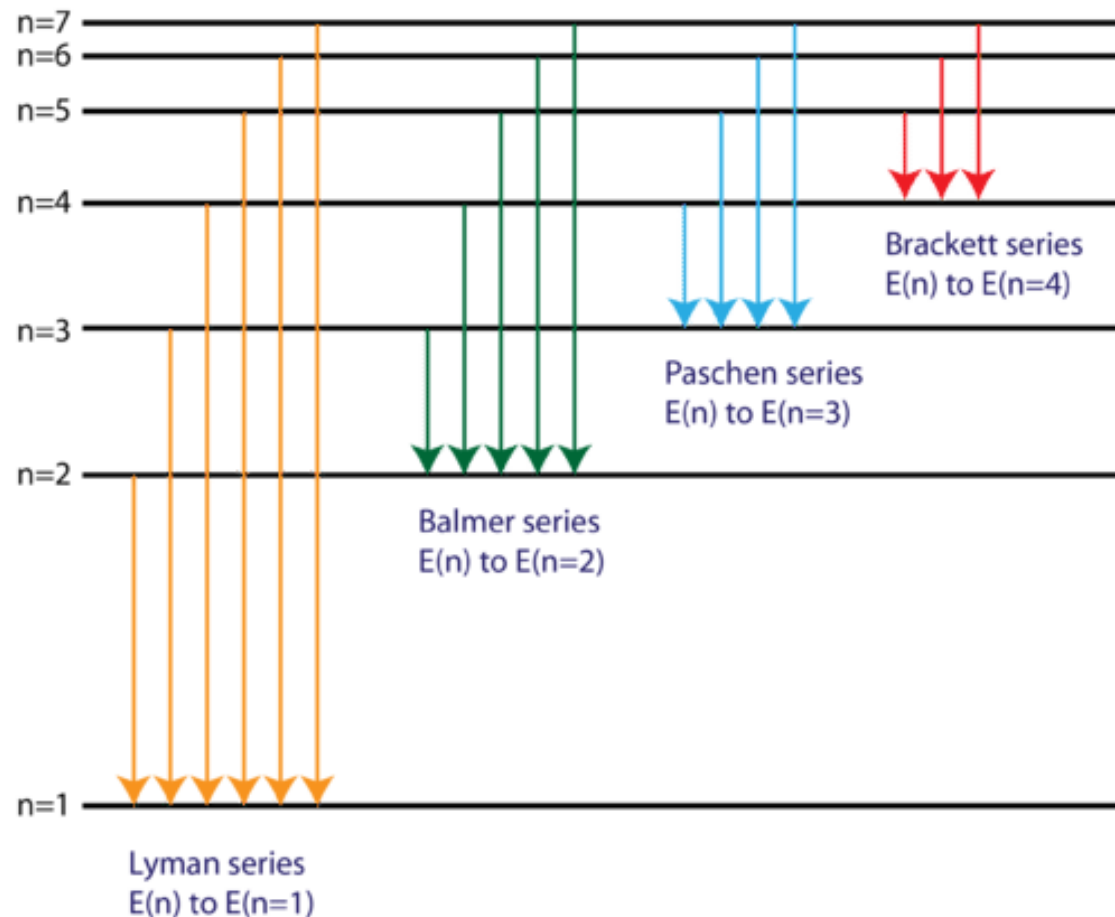
Séries des raies d'émission

$$\frac{1}{\lambda_{np}} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad \text{avec } R_H = 109677,76 \text{ cm}^{-1}$$

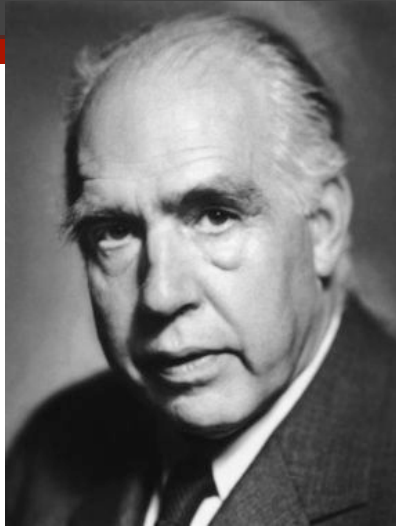
<i>Série</i>	<i>n</i>	<i>p</i>	<i>Région d'émission</i>
Lyman (1906)	1	2,3,4...	UV
Balmer (1885)	2	3,4,5...	visible/proche UV
Pashen (1909)	3	4,5,6...	IR
Brackett (1922)	4	5,6,7...	IR
Pfund (1926)	5	6,7,8...	IR

Le spectre de raies de l'hydrogène

Electron transitions for the Hydrogen atom



Le modèle de Bohr



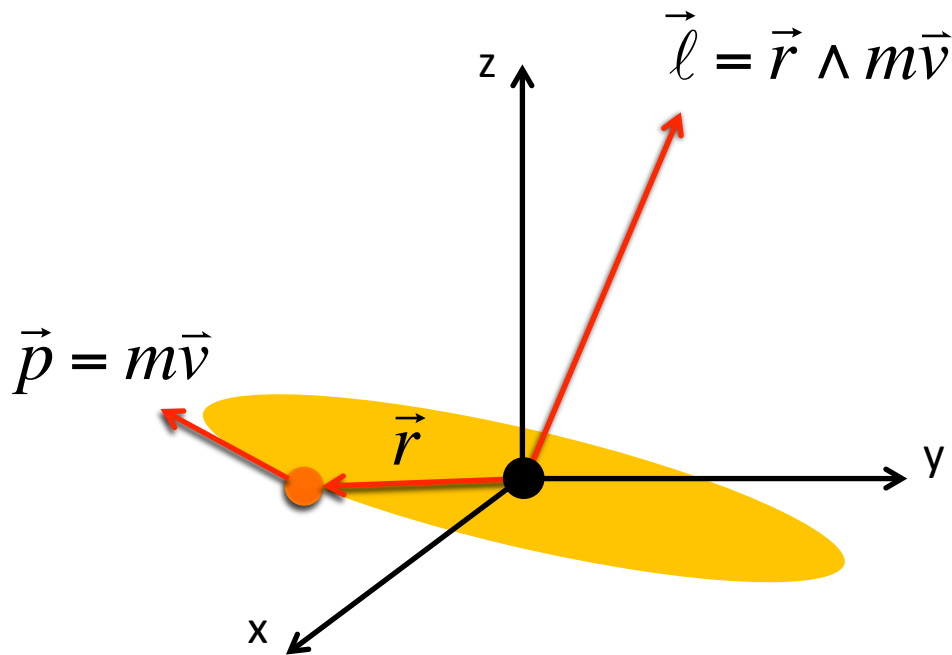
Pour concilier le modèle planétaire proposé par Rutherford et le spectre de H, **Niels Bohr** publie en 1915 un article intitulé *de la constitution des atomes et des molécules*, dans lequel il émet 3 postulats :

- 1. 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.*
- 2. Ces orbites particulières se limitent à celles pour lesquelles le moment cinétique de l'électron est un multiple entier de la constante de Planck h , divisée par 2π .*
- 3. 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.*

Le modèle de Bohr

Postulat 2 :
quantification du moment cinétique

$$\|\vec{\ell}\| = r m v = n \hbar$$



Conséquences :

Quantification des rayons orbitaux :

$$r_n = a_0 \cdot n^2$$

et des niveaux d'énergies associés:

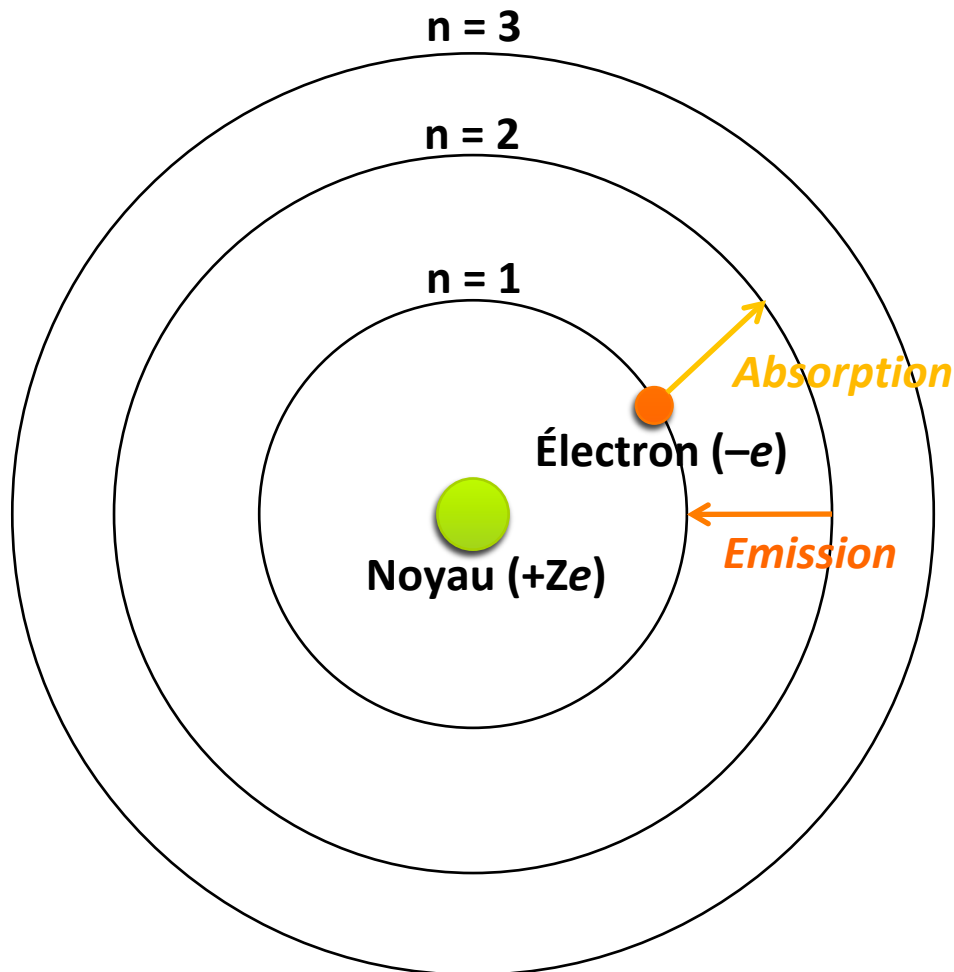
$$E_n = -\frac{m e^4}{(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} \cdot \frac{Z^2}{2n^2} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$n=1$: niveau fondamental

$n>1$: niveaux excités

Le modèle de Bohr

Postulat 3 : transitions électroniques



L'**absorption** ou l'**émission** de photon correspond à un changement d'orbite de l'électron

L'énergie du photon absorbé (ou émis) est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux :

$$E_{ph} = h\nu = |E_n - E_p|$$

Le modèle de Bohr permet de retrouver
l'expression établie par Balmer

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

$$\Delta E_{np} = E_p - E_n = \frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

$$\Delta E_{np} = \frac{hc}{\lambda_{np}}$$

$$\frac{1}{\lambda_{np}} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad \text{avec } R_H = 109677,76 \text{ cm}^{-1}$$

Aspect ondulatoire de la matière

En 1905, Einstein écrit que l'énergie d'un photon : $E = h.\nu$.
En relativité restreinte, la relation entre l'énergie E , la quantité de mouvement (impulsion) p et la masse m des particules s'écrit : $E^2 = c^2.p^2 + m^2.c^4$. Les photons étant des particules de masse nulle, $E = c.p$.

On a donc: $h.\nu = h.c/\lambda = c.p$

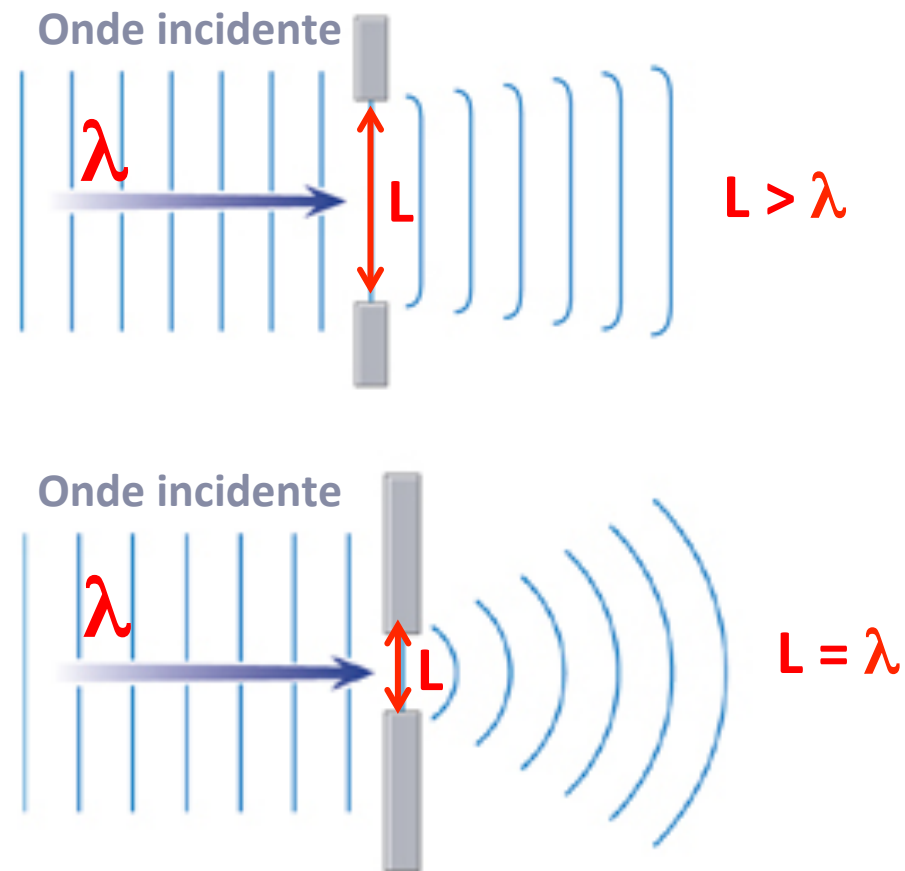
Soit : $\lambda = h/p$



En 1924, **Louis de Broglie** pose une relation analogue **pour toute particule matérielle** :

$$\lambda = h/m.v = h/p$$

Le phénomène de diffraction

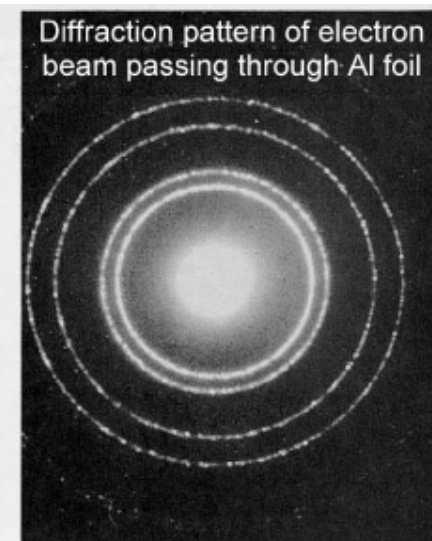
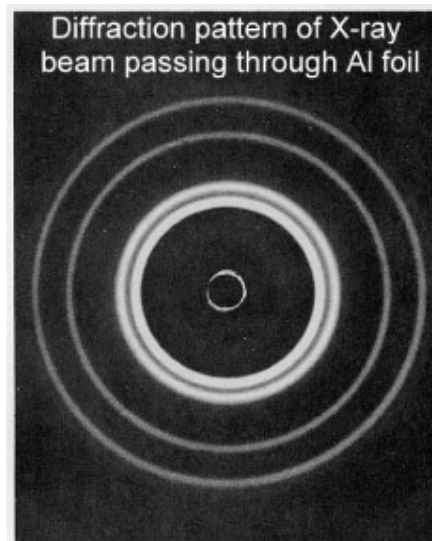


Baie de la Concha, Saint Sébastien

1927 : Les expériences de Davison et Germer

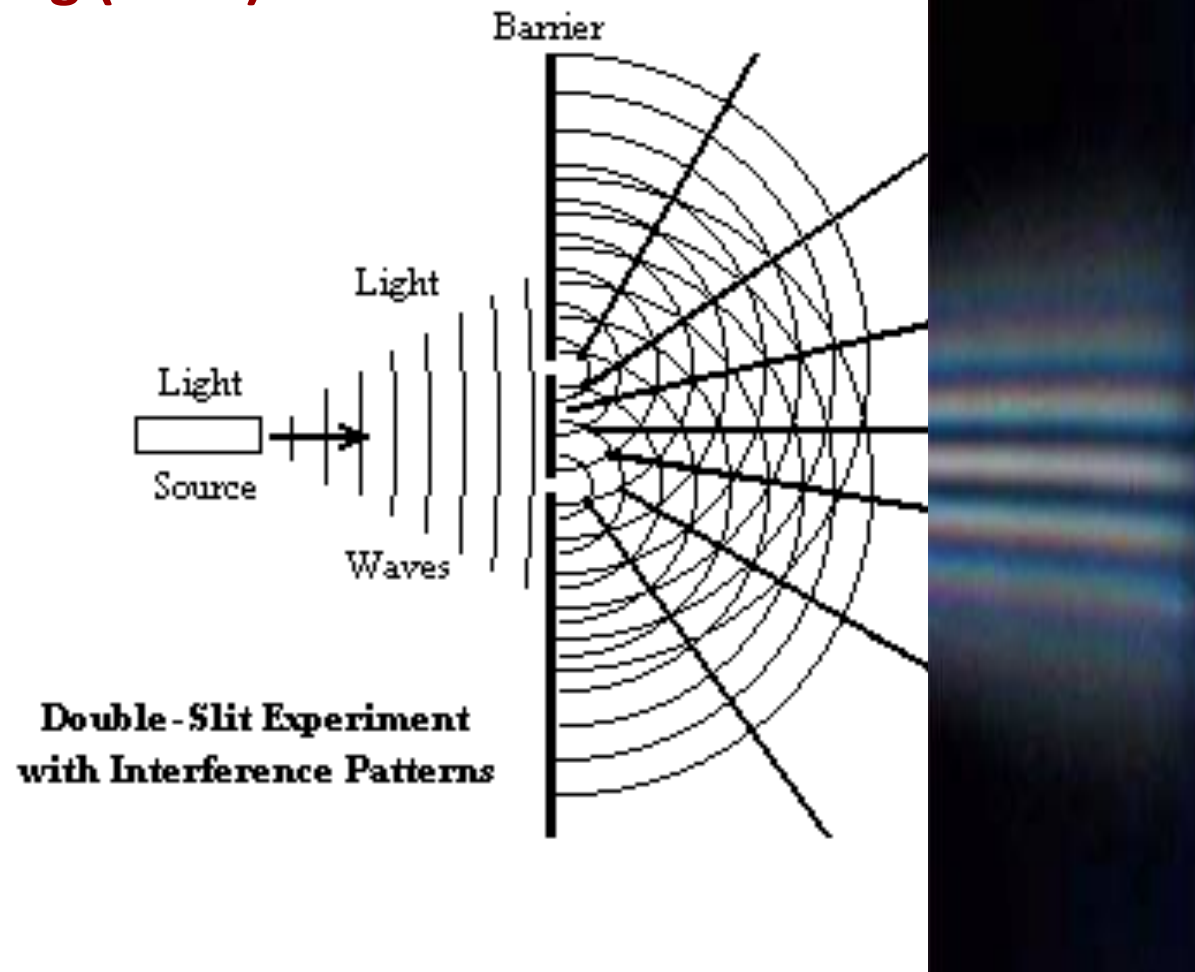


En bombardant un cristal de Nickel par un faisceau d'électrons, **Davison et Germer** observent une figure de diffraction typique d'un comportement ondulatoire, et confirment la théorie de de Broglie.



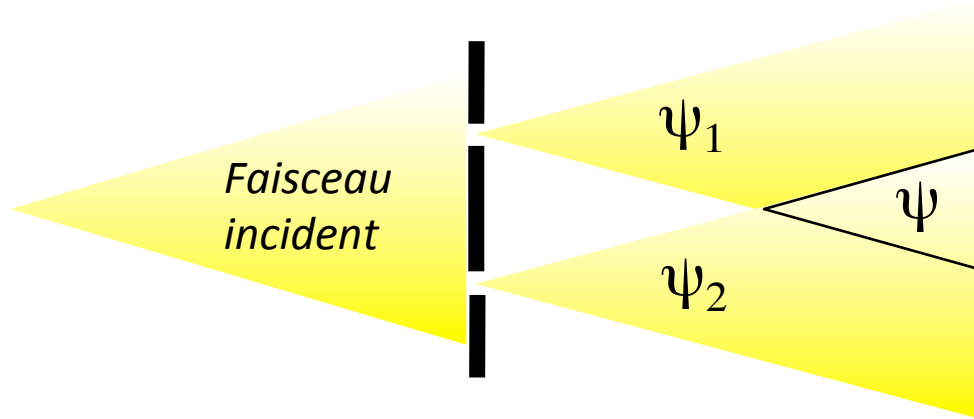
Le phénomène d'interférences

Expérience de Young (1801)



Le phénomène d'interférences

Interprétation du phénomène



Principe de superposition :

$$\psi = \psi_1 + \psi_2$$

Intensité :

$$I = |\psi|^2 = |\psi_1 + \psi_2|^2$$

$$I = \psi_1^2 + \psi_2^2 + \underbrace{2\psi_1\psi_2}_{\text{Terme d'interférences}}$$

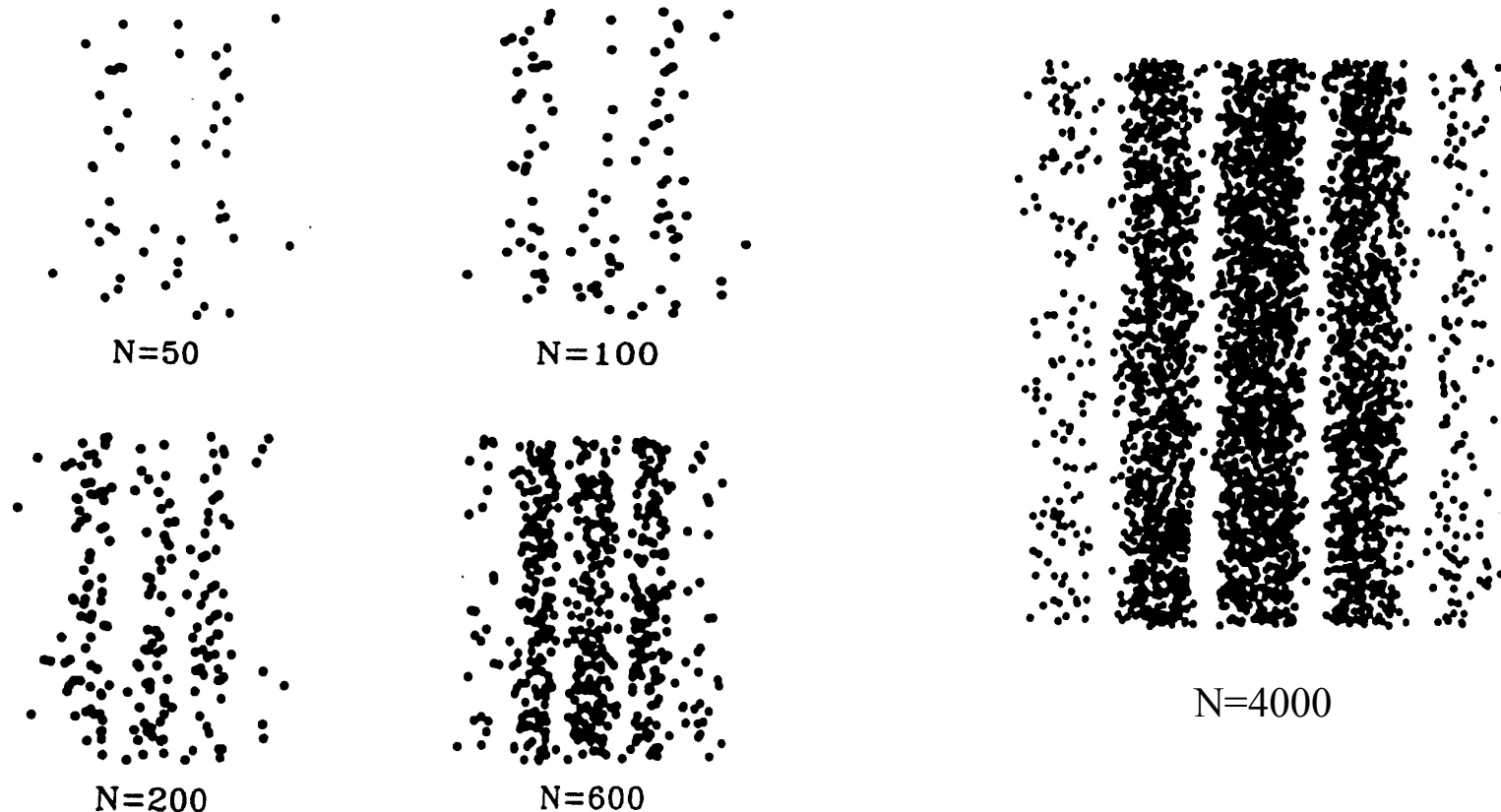
Terme d'interférences

$2\psi_1\psi_2 > 0$ interférences **constructives** : $I > I_1 + I_2$

$2\psi_1\psi_2 < 0$ interférences **destructives** : $I < I_1 + I_2$

Le phénomène d'interférences

Que se passe-t-il si l'on remplace la source lumineuse par une source d'électrons ?



Le phénomène d'interférences

Classical physics: Go through these slits like a particle

Electron:



Dualité onde - particule

La dualité onde / particule existe aussi pour la matière !

En 1925, **Schrödinger** établit l'expression de l'évolution dans le temps d'une particule massive non-relativiste.

C'est l'équation fondamentale de la mécanique quantique.

Elle est basée sur la notion de *fonction d'onde*.

*La fonction d'onde traduit le comportement
ondulatoire de la matière*

La fonction d'onde

Ondes lumineuses

Intensité :

$$I = |\Psi|^2$$

Ψ = amplitude du
rayonnement
électromagnétique

Particules

Densité de probabilité de présence :

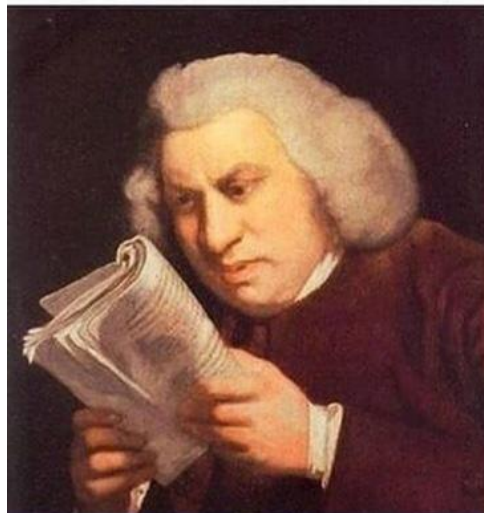
$$dP/dV = |\Psi|^2$$

Ψ = amplitude de probabilité de
présence de la particule
(= fonction d'onde)

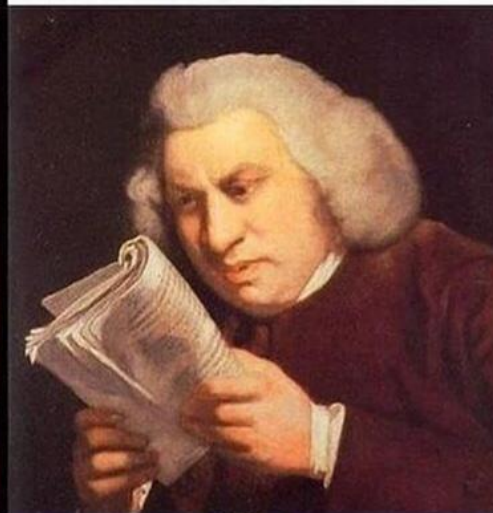
*La fonction d'onde décrit l'état dans lequel se
trouve une (ou un ensemble de) particule(s)*

Rappels de mécanique quantique

The first time you
read about quantum
mechanics:



The 1000th time you
read about quantum
mechanics:



Premier postulat de la mécanique quantique

L'état dynamique d'une particule quantique est défini 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.

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: densité de probabilité de présence

$$|\Psi|^2 = \Psi\Psi^* = \frac{dP}{dV} \quad P = \int_V |\Psi|^2 \cdot dV$$

Condition de normalisation

$$\int_{\text{espace}} |\Psi|^2 \cdot dV = 1$$

Opérateurs et observables

Principe de correspondance : *toute grandeur physique mesurable est associée à un opérateur*

$$G \rightarrow \hat{G}$$

Construction d'un opérateur

$$\vec{r} = \{x ; y ; z\} \rightarrow \hat{r} = \{x \cdot ; y \cdot ; z \cdot\}$$

$$\vec{p} = m\vec{v} = \{p_x ; p_y ; p_z\} \rightarrow \hat{p} = \left\{ -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} ; -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} ; -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right\}$$

Opérateurs associés à l'énergie

$$\text{Energie cinétique : } T \rightarrow \hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

$$\text{Energie potentielle : } V \rightarrow \hat{V}$$

$$\text{Energie totale : } E = T + V \rightarrow \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

Propriétés des opérateurs

somme $(\hat{G} + \hat{F})\Psi = \hat{G}\Psi + \hat{F}\Psi$

produit $\hat{G} \cdot \hat{F} \Psi = \hat{G}(\hat{F} \Psi)$

linéarité si $\Psi = a\Psi_1 + b\Psi_2$ alors $\hat{G}\Psi = a\hat{G}\Psi_1 + b\hat{G}\Psi_2$

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

fonctions et valeurs propres $\hat{G}\Psi_k = g_k \Psi_k$

L'ensemble des fonctions propres de l'opérateur forme une base orthonormée de l'espace vectoriel

$$\int \Psi_k^* \Psi_\ell dV = \delta_{k\ell}$$

Les valeurs propres g_k sont réelles $g_k \in \Re$

Deuxième postulat : mesure d'une grandeur physique

La mesure d'une grandeur physique G s'exprime par l'action de l'opérateur associé sur la fonction d'onde de la particule

2 cas possibles

1) $\Psi = \Psi_k$ est une *fonction propre* de l'opérateur $\hat{G}$ associée à g_k

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

2) Ψ n'est pas fonction propre de $\hat{G}$

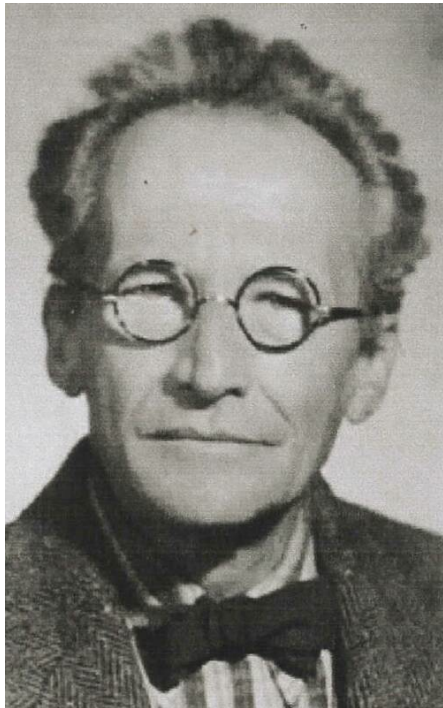
Toute fonction d'onde est exprimable comme une combinaison linéaire des fonctions propres de $\hat{G}$

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

Dans ce cas, on ne peut connaître qu'une valeur moyenne de la grandeur physique

$$\langle G \rangle = \int \Psi^* \hat{G} \Psi dV = \sum_k |a_k|^2 g_k$$

Troisième postulat : L'équation de Schrödinger



La fonction d'onde $\Psi(x,y,z,t)$ d'un système caractérisé par l'opérateur hamiltonien H satisfait à l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi_n(x,y,z,t) = i\hbar \cdot \frac{d\Psi_n(x,y,z,t)}{dt}$$

Cas des systèmes conservatifs :

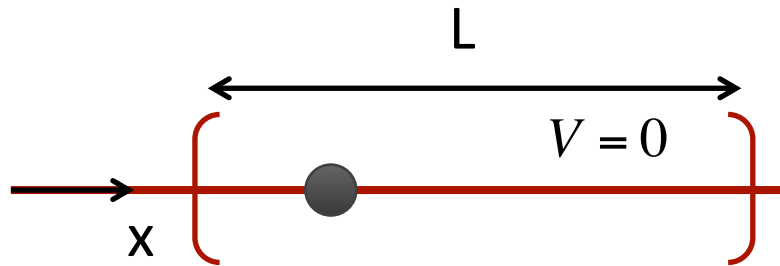
l'hamiltonien est indépendant du temps

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

où les fonctions Φ_n sont les solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\Phi_n(x,y,z) = E_n \cdot \Phi_n(x,y,z)$$

Illustration pour un système virtuel : la particule sur un axe



Opérateur hamiltonien

$$\hat{H} = \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right)$$

Equation de Schrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x) = E \psi(x)$$

Solutions

$$\psi_n(x) = -i \left(\frac{2}{L} \right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right)$$

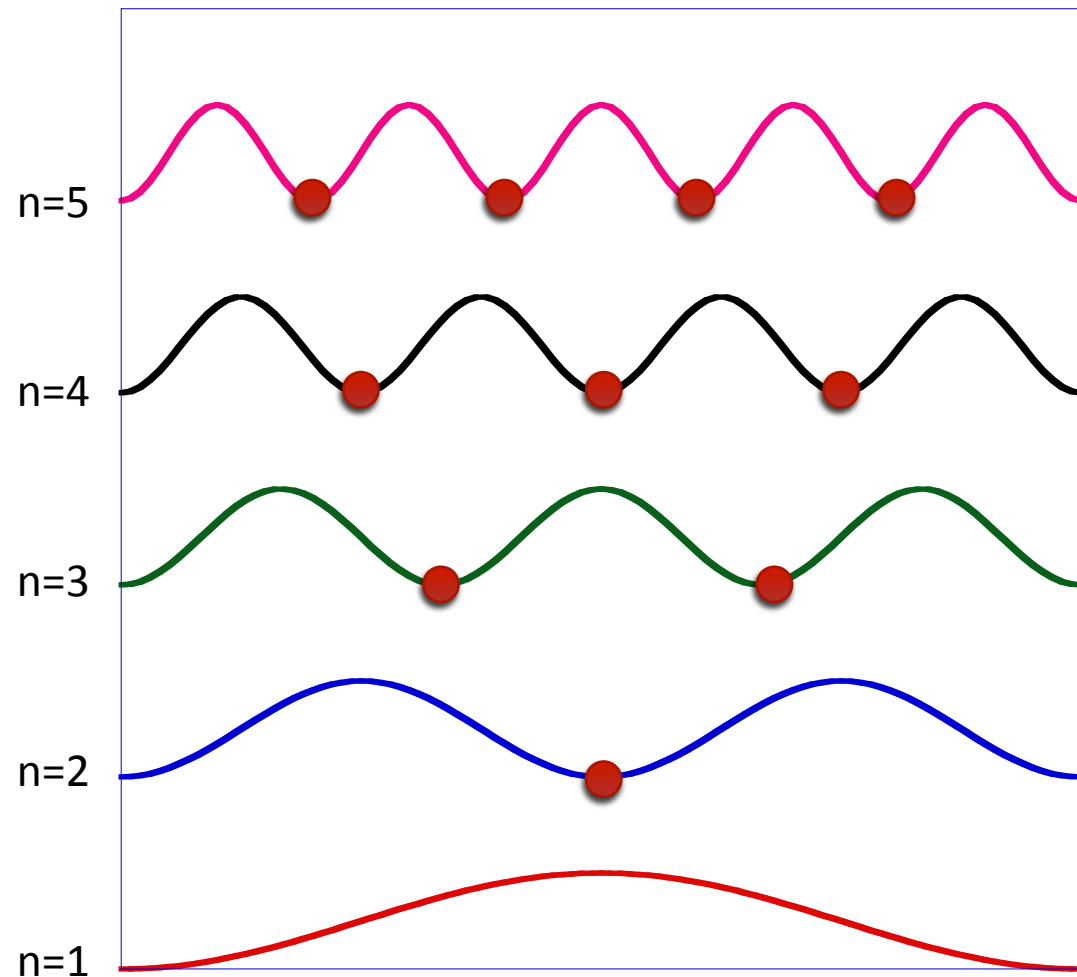
$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} n^2 \quad (\text{avec } n > 0)$$

Illustration pour un système virtuel : la particule sur un axe

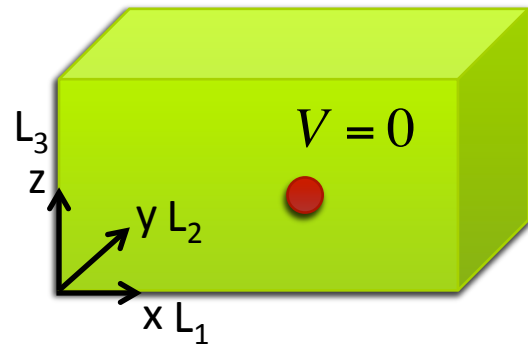
Densité de probabilité
de présence

$$|\psi_n(x)|^2 = \left(\frac{2}{L}\right) \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

Zones de densité nulle
(nœuds) pour $n > 1$



Généralisation en 3D : La particule dans la boîte



Opérateur hamiltonien

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

Equation de Schrödinger indépendante du temps

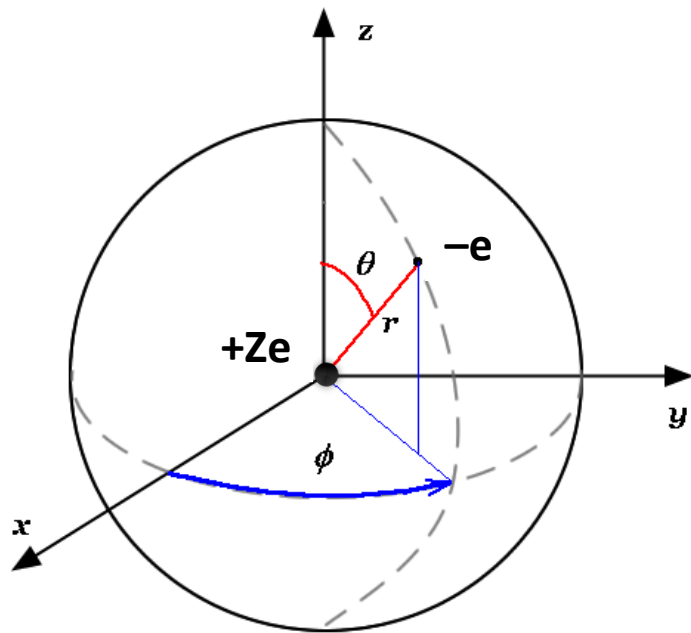
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

Solutions

$$\psi_{nml}(x, y, z) = \sqrt{\frac{2}{L_1}} \sqrt{\frac{2}{L_2}} \sqrt{\frac{2}{L_3}} \sin\left(\frac{n\pi}{L_1} x\right) \sin\left(\frac{m\pi}{L_2} y\right) \sin\left(\frac{\ell\pi}{L_3} z\right)$$

$$E_{nml} = E_n + E_m + E_\ell = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n^2}{L_1^2} + \frac{m^2}{L_2^2} + \frac{\ell^2}{L_3^2} \right) \quad (\text{avec } n, l \text{ et } m > 0)$$

Systèmes hydrogénoïdes



Opérateur hamiltonien

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{-Ze^2}{r}$$

$$\text{En hartree : } \hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z}{r}$$

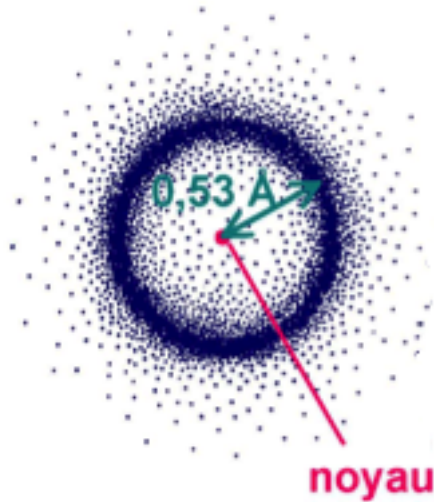
Equation de Schrödinger indépendante du temps

$$-\frac{1}{2} \Delta \Psi(r, \theta, \varphi) - \frac{Z}{r} \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi)$$

Les fonctions d'onde stationnaires solutions de l'équation de Schrödinger sont appelées orbitales atomiques

Le concept d'orbitale remplace celui d'orbite

Mécanique quantique

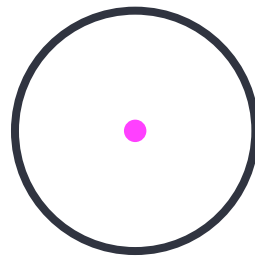


Orbitale

L'électron a une probabilité donnée de se trouver à une distance d du noyau.

L'orbitale définit la région de l'espace dans laquelle cette probabilité est constante.

Mécanique classique



Orbite

L'électron se trouve à une distance d du noyau, il ne peut en aucun cas se trouver ailleurs.

Nombres quantiques

Les orbitales atomiques sont fonctions propres des trois invariants du mouvement, et dépendent de trois nombres quantiques n , l et m :

Energie

$$\hat{H}\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = -Z^2/2n^2 \Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)$$

Moment cinétique

$$\hat{l}^2\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = \ell(\ell+1)\hbar^2\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)$$

Projection du moment cinétique sur l'axe z

$$\hat{l}_z\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = m\hbar\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)$$

$$n > 0$$

$$\ell < n$$

$$-\ell \leq m \leq +\ell$$

Expression des orbitales

$$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = \underbrace{R_{n\ell}(r)}_{\text{partie radiale}} \cdot \underbrace{\Theta_{\ell m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)}_{\text{partie angulaire}}$$

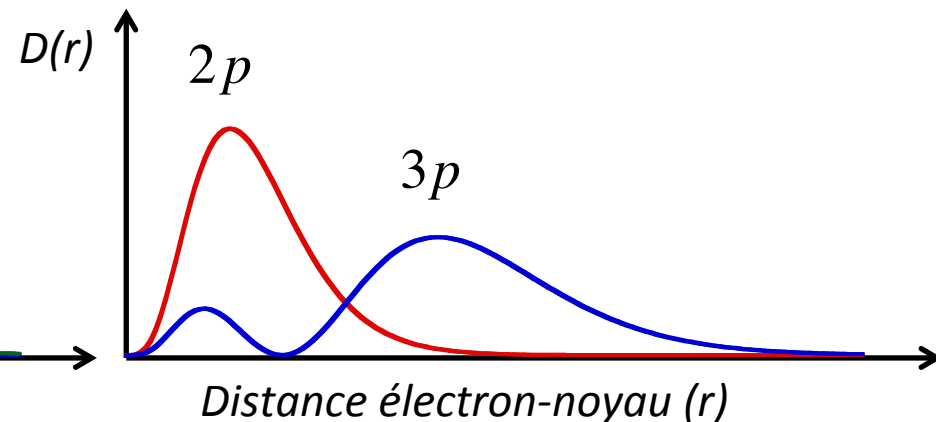
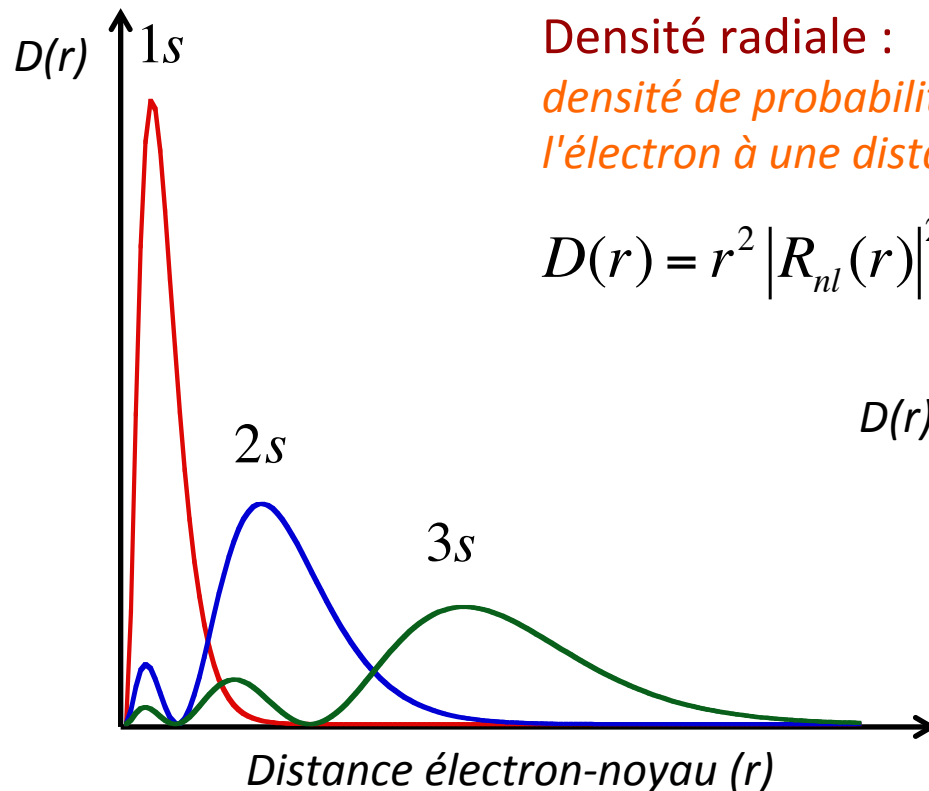
n, ℓ	$R_{n\ell}(r)$	$\ell, m $	$\Theta_{\ell m}(\theta)$	m	$\Phi_m(\varphi)$
1 0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp(-Zr/a_0)$	0 0	$1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2\pi}$
2 0	$\frac{1}{\sqrt{8}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) \exp(-Zr/2a_0)$	1 0	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos(\theta)$	-1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(i\varphi)$
2 1	$\frac{1}{\sqrt{24}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) \exp(-Zr/2a_0)$	1 1	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin(\theta)$	1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-i\varphi)$
3 0	$\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{2}{81} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right) \exp(-Zr/3a_0)$	2 0	$\frac{\sqrt{10}}{4} (3\cos^2(\theta) - 1)$	-2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-2i\varphi)$
3 1	$\frac{1}{\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{4}{81} \left(6\frac{Zr}{a_0} - \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right) \exp(-Zr/3a_0)$	2 1	$\frac{\sqrt{15}}{2} (\sin\theta \cos\theta)$	2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(2i\varphi)$
3 2	$\frac{1}{\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{4}{81} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 \exp(-Zr/3a_0)$	2 2	$\frac{\sqrt{15}}{4} (\sin^2(\theta))$		

Nomenclature des orbitales

n	ℓ	m	<i>orbitales</i>
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

Représentation des orbitales

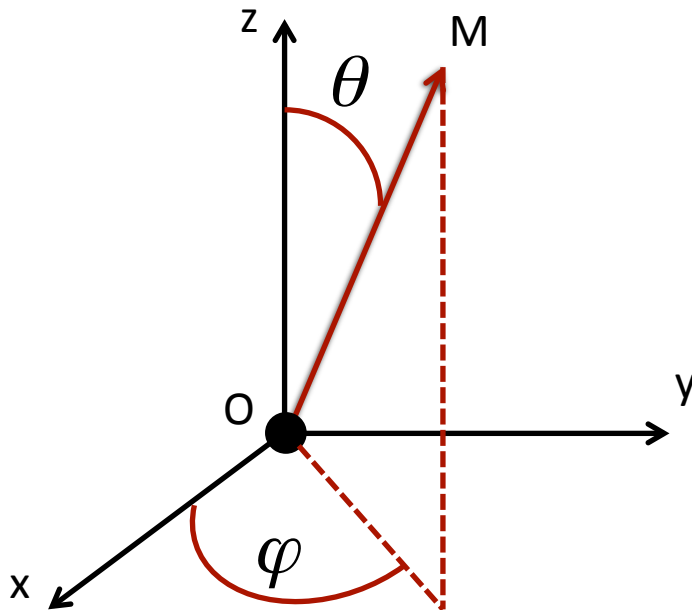
Partie radiale $\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = \underbrace{R_{n\ell}(r)}_{\text{partie radiale}} \cdot \underbrace{\Theta_{\ell m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)}_{\text{partie angulaire}}$



Représentation des orbitales

Partie angulaire

$$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = \underbrace{R_{n\ell}(r)}_{\text{partie radiale}} \underbrace{\Theta_{\ell m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)}_{\text{partie angulaire}}$$



On représente la fonction

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta_{\ell m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

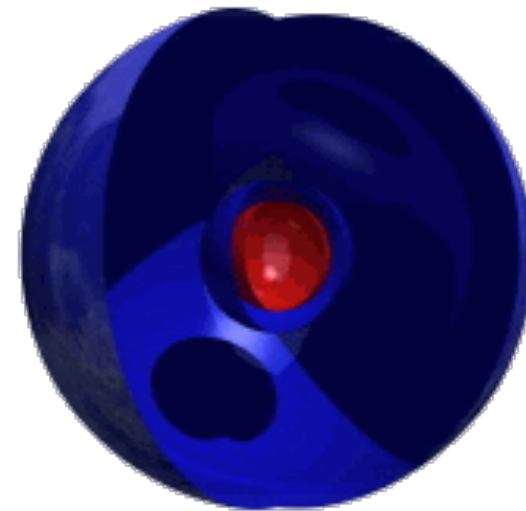
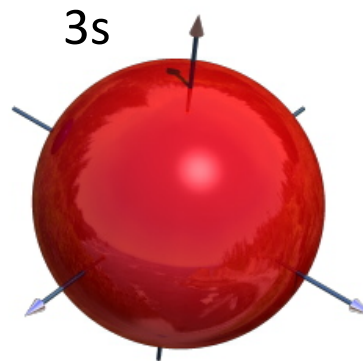
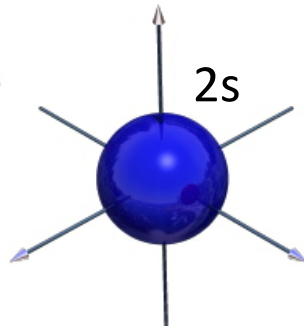
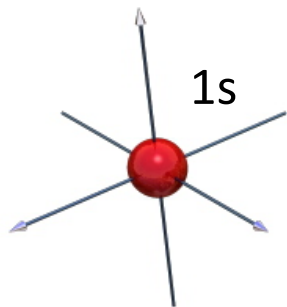
par un diagramme polaire, en portant dans chaque direction de l'espace issue du noyau et caractérisée par les angles θ et φ une longueur

$$OM = |Y(\theta, \varphi)| \quad (\text{ou } OM = |Y(\theta, \varphi)|^2)$$

Pour rappeler le signe de la partie angulaire alors qu'on ne trace que son module, on affecte à la courbe différentes couleurs

Représentation des orbitales

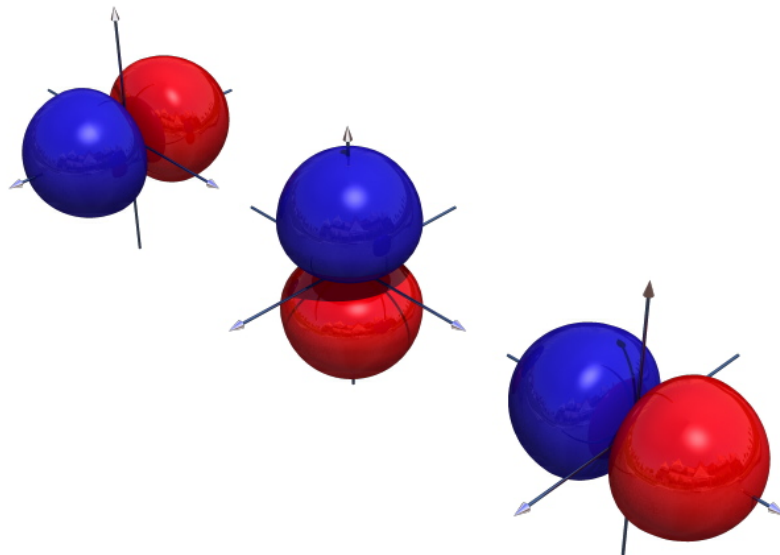
Les orbitales s Représentation 3D



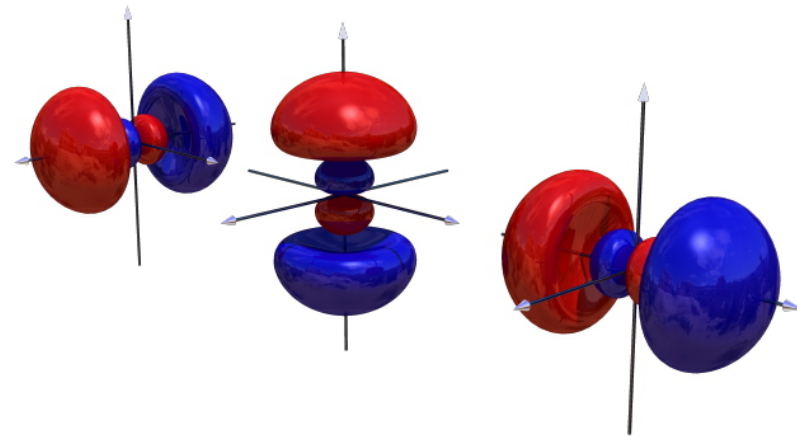
Orbitale 2s

Représentation des orbitales

Les orbitales p Représentation 3D



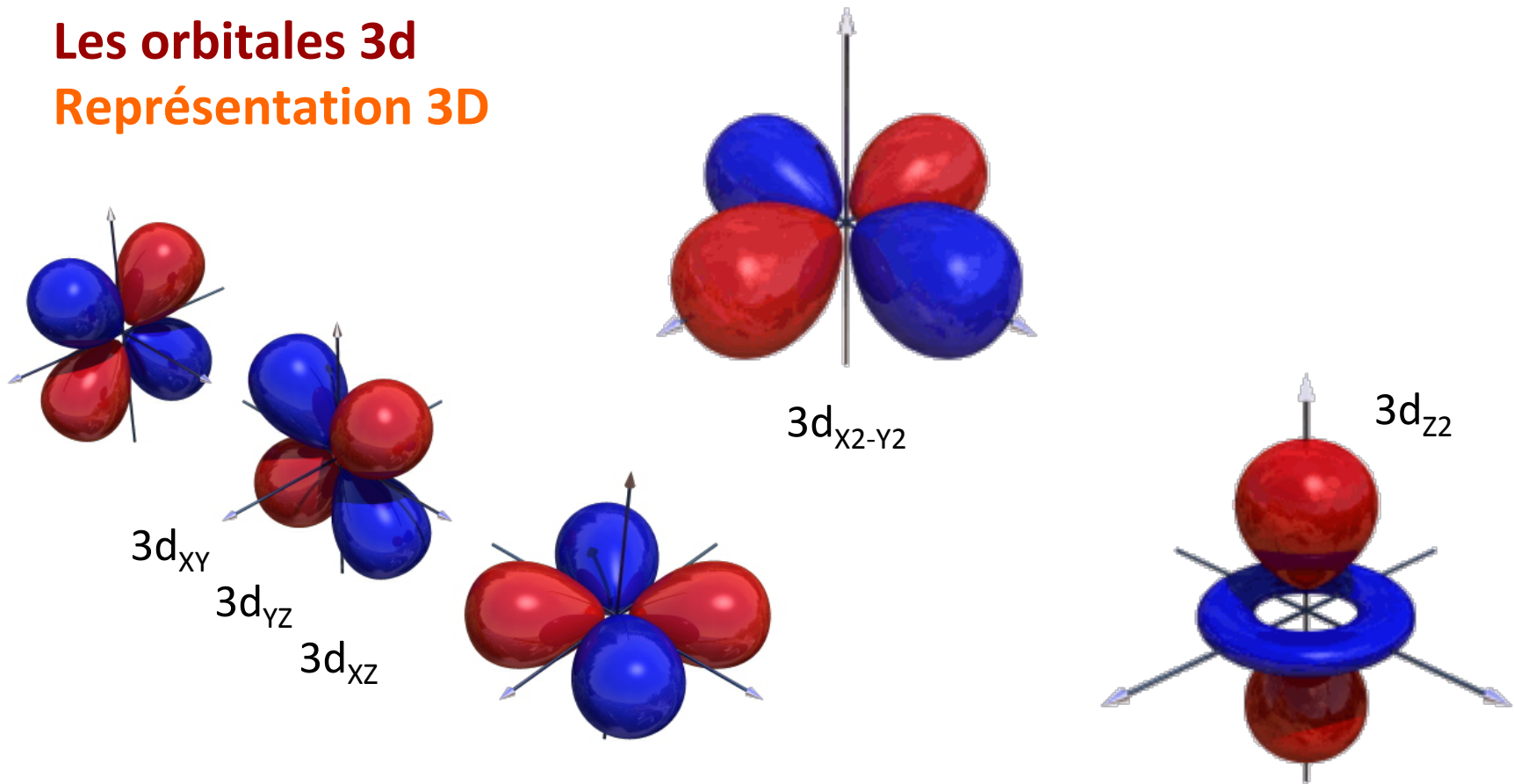
Orbitales 2p



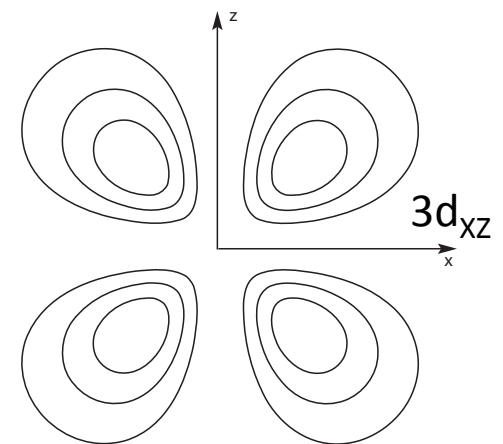
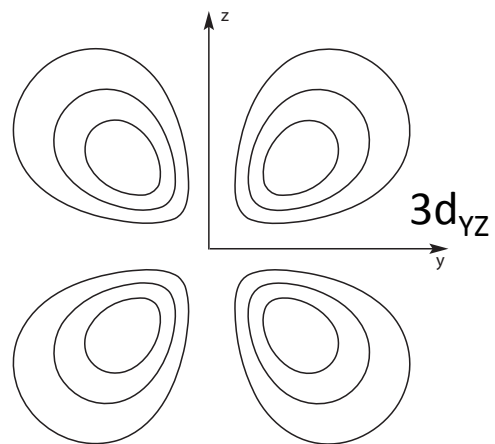
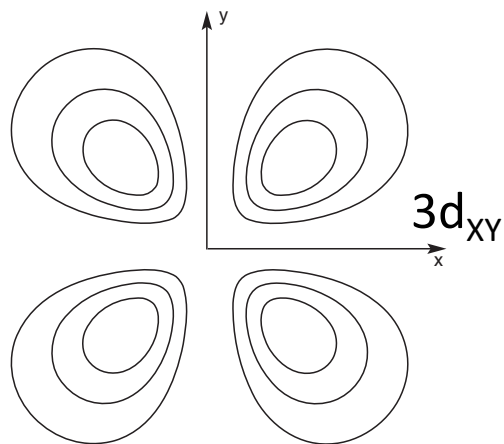
Orbitales 3p

Représentation des orbitales

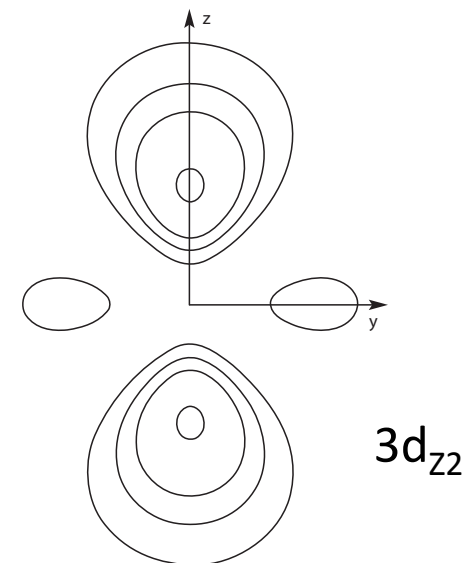
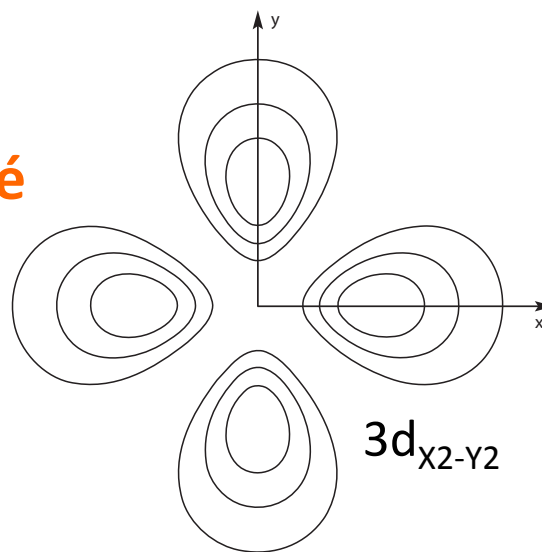
Les orbitales 3d Représentation 3D



Représentation des orbitales



Les orbitales 3d
Surfaces d'isodensité



Le spin de l'électron

La variable de spin σ ne peut prendre que les valeurs $\sigma = +1/2$ et $\sigma = -1/2$.
On définit deux fonctions de spin $\alpha(\sigma)$ et $\beta(\sigma)$:

$$\alpha(1/2) = \beta(-1/2) = 1 \quad \alpha(-1/2) = \beta(1/2) = 0$$

α et β sont fonctions propres de deux opérateurs :

Carré du moment cinétique de spin

$$\begin{aligned} \hat{s}^2 \alpha &= s(s+1)\hbar^2 \alpha = +3/4 \hbar^2 \alpha \\ \hat{s}^2 \beta &= s(s+1)\hbar^2 \beta = +3/4 \hbar^2 \beta \end{aligned}$$

$s = \text{nombre quantique de spin}$
 $s = 1/2$ pour α et β

Composante suivant z du moment cinétique de spin

$$\begin{aligned} \hat{s}_z \alpha &= m_s \hbar \alpha = +1/2 \hbar \alpha \\ \hat{s}_z \beta &= m_s \hbar \beta = -1/2 \hbar \beta \end{aligned}$$

$m_s = \text{nombre quantique magnétique de spin}$
 $m_s = +1/2$ pour α
 $m_s = -1/2$ pour β

Fonction d'onde totale = spin-orbitale $\chi_{n\ell m, m_s}(r, \theta, \varphi, \sigma) = \Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) \cdot \xi_{m_s}(\sigma)$

Atomes polyélectroniques

Opérateur hamiltonien (N électrons)

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_{\mu} - \frac{Z}{r_{\mu}} \right)}_{\text{termes monoélectroniques}} + \underbrace{\sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu>1}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}}}_{\text{termes biélectroniques}} = \sum_{\mu=1}^N \hat{h}_{\mu} + \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu>1}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

Les fonctions d'ondes dépendent des 3N coordonnées électroniques :

$$\Psi_n = \Psi_n(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2 \dots r_N, \theta_N, \varphi_N) = \Psi_n(1, 2 \dots N)$$

Equation de Schrödinger indépendante du temps

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{Insoluble de manière exacte !}$$



On cherche des solutions approchées

Forme de la fonction d'onde

Les fonctions d'onde polyélectroniques sont construites à partir du produit des solutions hydrogénoïdes et doivent respecter

- L'indiscernabilité des électrons (principe d'antisymétrie)
- La condition de normalisation
- La symétrie du système (symétrie spatiale, équivalence en spin)



Les fonctions d'onde s'expriment comme des déterminants normalisés, appelés déterminants de Slater

Exemple: l'atome d'hélium dans l'état fondamental $1s^2$

$$\Psi(1,2) = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}}_{\text{Constante de normalisation}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(1)1s(2) \underbrace{(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))}_{\text{Fonction de spin caractéristique d'une paire d'électrons appariés et indiscernables en spin}}$$

Constante de normalisation

Fonction de spin caractéristique d'une paire d'électrons appariés et indiscernables en spin

Déterminant de Slater à N électrons

Fonction d'onde à N électrons

$$\Psi(1,2,3\dots N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix}$$

Conséquence de l'antisymétrie: principe d'exclusion de Pauli

$$\text{si } \chi_i = \chi_j \text{ alors } \Psi = 0$$

Dans un déterminant, deux spin-orbitales ne peuvent être égales et 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).

Optimisation de la fonction d'onde

Le théorème des variations

Bien qu'inaccessible, on sait qu'il existe une solution exacte : Ψ_{exacte} , E_{exacte}

On définit une fonction d'onde modèle (approchée), dépendant de paramètres ajustables (variationnels) : $\Psi_{\text{app}} = f(\alpha_1, \alpha_2, \dots)$, $\langle E_{\text{app}} \rangle$

On cherche la meilleure fonction d'onde possible dans le cadre de ce modèle

D'après le théorème des variations :

$$\langle E_{\text{app}} \rangle = \int \Psi_{\text{app}} \hat{H} \Psi_{\text{app}} dV \geq E_{\text{exact}}$$

La meilleure Ψ_{app} possible correspond à l'énergie minimale

On cherche donc les meilleurs paramètres α_i tels que :

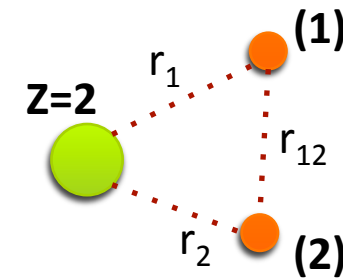
$$\frac{d\langle E_{\text{app}} \rangle}{d\alpha_i} = 0 \quad \forall i$$

Application du principe variationnel

L'atome d'hélium

Hamiltonien :

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{Z}{r_1} - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$



Fonction d'onde :

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

$$1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-Zr/a_0)$$

Introduction d'un paramètre variationnel dans l'expression de l'OA 1s :

$$Z \rightarrow \alpha \Rightarrow 1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-\alpha r/a_0)$$

Application du principe variationnel

L'atome d'hélium

Energie moyenne :

$$\langle E_{app} \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dV$$
$$\langle E_{app} \rangle = \underbrace{\int 1s(1) \hat{h} 1s(1) dV_1}_I + \underbrace{\int 1s(2) \hat{h} 1s(2) dV_2}_I + \underbrace{\int 1s(1) 1s(2) \frac{1}{r_{12}} 1s(1) 1s(2) dV_1 dV_2}_J$$

avec :

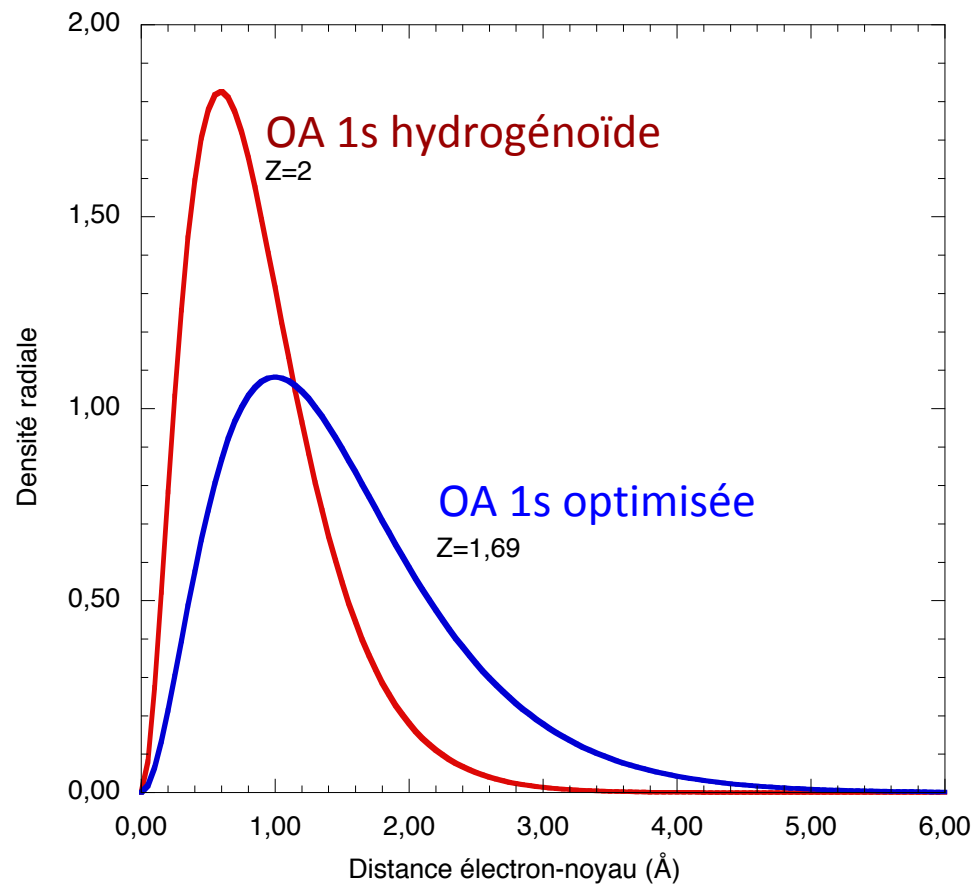
$$I = \frac{1}{2} \alpha^2 - Z\alpha \quad \text{et} \quad J = \frac{5}{8} \alpha$$

Si $\alpha = Z$, $\langle E_{app} \rangle = -2.75 \text{ u.a.}$

La valeur optimale de α est celle qui minimise l'énergie moyenne :

$$\frac{d\langle E_{app} \rangle}{d\alpha} = 0 \Rightarrow \alpha = Z - \frac{5}{16} = 2 - 0,3126 = 1,6875$$
$$\Rightarrow \langle E_{app} \rangle = -2,8477 \text{ u.a.}$$

Densité radiale



La densité radiale dans He s'étend plus loin du noyau que la densité de l'orbitale hydrogénoïde.

L'interaction entre les deux électrons 1s se traduit par un gonflement de l'orbitale

Expression de l'énergie pour 2N électrons

Energie moyenne :

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

$$I_i = \int \varphi_i^*(\mu) \hat{h} \varphi_i(\mu) dV_\mu$$

Energie moyenne d'un électron décrit par l'orbitale dans le champ du noyau seul

$$J_{ij} = \int \frac{\varphi_i^*(\mu) \varphi_i(\mu) \varphi_j^*(\nu) \varphi_j(\nu)}{r_{\mu\nu}} dV_\mu dV_\nu$$

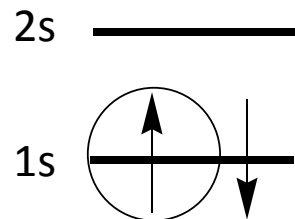
Intégrale de coulomb = Energie d'interaction de Coulomb entre les densité de charge électronique

$$K_{ij} = \int \frac{\varphi_i^*(\mu) \varphi_i(\nu) \varphi_j^*(\nu) \varphi_j(\mu)}{r_{\mu\nu}} dV_\mu dV_\nu$$

Intégrale d'échange (provient de la condition d'antisymétrie de la fonction d'onde)

Energies orbitales

Configuration fondamentale de l'hélium



$$\varepsilon_{1s} = I_{1s1s} + J_{1s1s}$$

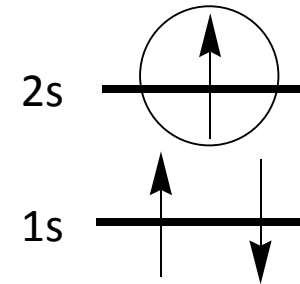
L'énergie d'une orbitale dépend du remplissage des autres orbitales :

$$\varepsilon_i = I_i + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$$

L'énergie électronique totale n'est pas égale à la somme des énergies orbitales :

$$\langle E_{app} \rangle = \sum_i 2\varepsilon_i - \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$$

Configuration fondamentale du Lithium

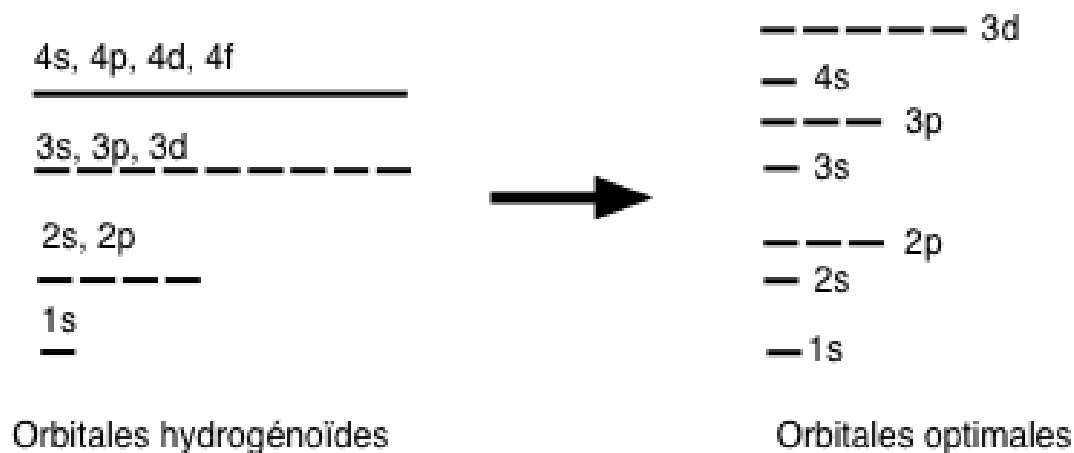


$$\varepsilon_{1s} = I_{1s1s} + J_{1s1s} + J_{1s2s} - K_{1s2s}$$

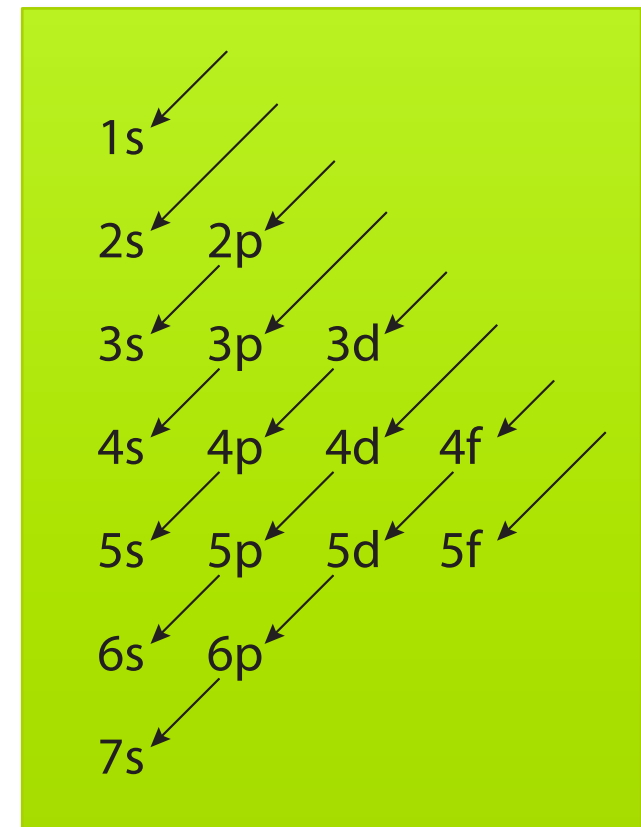
$$\varepsilon_{2s} = I_{2s2s} + 2J_{1s2s} - K_{1s2s}$$

Energies orbitales

La prise en compte explicite des termes de répulsion biélectronique dans l'hamiltonien a pour conséquence de lever la dégénérescence entre les orbitales :

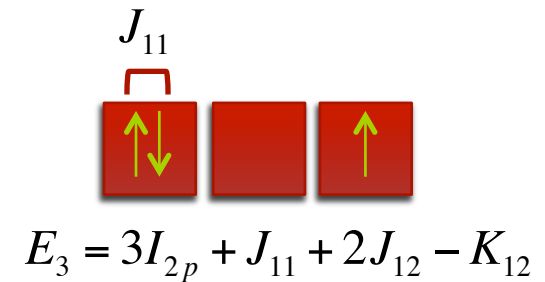
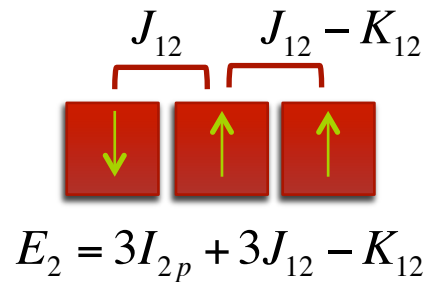
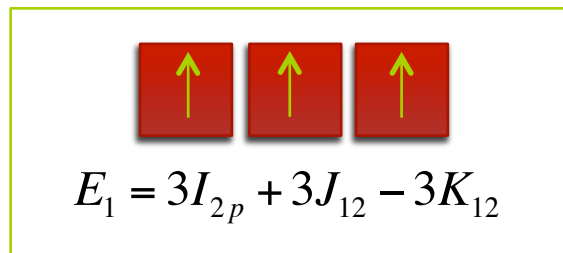


Règle de Klechkowski : les orbitales de plus basse énergie sont occupées dans la configuration fondamentale



Ordre de remplissage des OA dégénérées

Configuration $2p^3$ de l'azote



$$J > 0, K > 0 \Rightarrow E_1 < E_2 < E_3$$

→ Configuration la plus stable

Règles de Hund :

- 1) Les répartitions à électrons célibataires sont plus stables
- 2) L'interaction d'échange favorise les spins célibataires identiques