



Structure de la matière

*Atomes, liaisons chimiques
et cristallographie*

Michel **GUYMONT**

BELIN

8, rue Férou 75278 Paris cedex 06
www.editions-belin.com

DANS LA COLLECTION BELIN SUP SCIENCES

N. BILLY, M.-A. DUVAL, J. DESBOIS, M. ELIAS,
P. MONCEAU, A. PLASZCZYNSKI, M. TOULMONDE

CAPES de Sciences physiques. Tome 1. La physique, cours et exercices

S. BACH, F. BUET, G. VOLET

CAPES de Sciences physiques. Tome 2. La chimie, cours et exercices

A. MAUREL

Optique ondulatoire, cours

Optique géométrique, cours

A. MAUREL, J.-M. MALBEC

Optique géométrique, rappels de cours et exercices

A. MAUREL et G. BOUCHET

Optique ondulatoire, rappels de cours et exercices

J. BRUNEAUX, M. SAINT-JEAN et J. MATRICON

Électrostatique et magnétostatique, cours

Électrostatique et magnétostatique, rappels de cours et exercices

DANS LA COLLECTION BELIN SUP HISTOIRE DES SCIENCES

A. BARBEROUSSE

La mécanique statistique. De Clausius à Gibbs

M. BLAY

La science du mouvement. De Galilée à Lagrange

Photo de couverture © D. R.

Schémas: Laurent Blondel/Corédoc

Le code de la propriété intellectuelle n'autorise que « les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » [article L. 122-5] ; il autorise également les courtes citations effectuées dans un but d'exemple ou d'illustration. En revanche « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle, sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite » [article L. 122-4]. La loi 95-4 du 3 janvier 1994 a confié au C.F.C. (Centre français de l'exploitation du droit de copie, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris), l'exclusivité de la gestion du droit de reprographie. Toute photocopie d'œuvres protégées, exécutée sans son accord préalable, constitue une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

Sommaire

Avant-propos	5
1. La théorie atomique avant la mécanique quantique	7
Résultats expérimentaux de la spectroscopie atomique	8
Interprétation des interactions matière/lumière	12
Le modèle planétaire et l'atome de Bohr	18
2. La mécanique quantique	32
La formule de de Broglie (1924)	33
L'équation de Schrödinger des états stationnaires (1926)	37
Signification physique de la fonction d'onde $\Psi(x, y, z)$	42
Le principe d'incertitude de Heisenberg (1927)	45
Autres principes de la mécanique quantique	46
* Les opérateurs	46
* Notation de Dirac	59
3. * Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger	64
Résolution de l'équation dans des cas simples (1 dimension)	65
Méthode variationnelle	82
Méthode des perturbations	85
4. L'atome à un électron	93
Orbitales atomiques des hydrogénoïdes	94
* Le moment cinétique orbital de l'électron	111
Le spin de l'électron	116
5. Atomes polyélectroniques 1. Principes généraux	126
L'atome à deux électrons indépendants	127
Principes généraux appliqués à l'atome à deux électrons	130
Description des états des atomes par la configuration électronique	140
6. Atomes polyélectroniques 2. Les descriptions fines	156
Le modèle de la charge effective de Slater	157
* Le modèle de Hartree-Fock	160
* Le modèle de Thomas et Fermi	181
* La prise en compte qualitative des interactions interélectroniques	183
* L'atome dans un champ magnétique	195
Énergies expérimentales des orbitales atomiques	197
7. Les divers types de liaisons chimiques	202
Introduction. Énergies de liaison et de dissociation	203
Les liaisons fortes	203
Les liaisons faibles	217
Forme géométrique des molécules	221
Valeurs des énergies de liaison	223

8. Théorie quantique de la liaison chimique 1. Les molécules diatomiques	229
L'approximation de Born et Oppenheimer (1927)	230
Étude de la molécule H_2	234
Les molécules diatomiques homonucléaires (étude qualitative)	255
Les molécules diatomiques hétéronucléaires	274
Mise en garde à propos de l'emploi des symboles σ et π	277
9. * Symétrie des molécules et théorie des groupes	280
Opérateurs de symétrie	281
Les groupes de symétrie	282
Les représentations des groupes	287
Applications des représentations	297
10. * Théorie quantique de la liaison chimique 2. Les molécules polyatomiques	304
Les orbitales moléculaires des molécules polyatomiques	306
Évolution des orbitales moléculaires (diagrammes de corrélation)	319
L'hybridation des OA et les orbitales localisées OL	321
La méthode de Hückel	329
Les complexes (composés de coordination)	337
11. Les cristaux et le réseau cristallin	356
Le réseau tripériodique d'un cristal	357
Les sept systèmes cristallins (syngonies)	362
* Le réseau réciproque du cristal	365
* La symétrie d'orientation des cristaux (groupes ponctuels)	368
* Les mailles élémentaires de symétrie maximum (mailles de Bravais)	371
* Les groupes spatiaux	374
12. Cristallochimie	380
Les solides classés en quatre types suivant les liaisons	381
* Les orbitales cristallines (OC)	396
13. * Diffraction des rayons X par les cristaux (radiocristallographie)	405
Production et détection des rayons X	406
Interaction des rayons X avec la matière	408
Diffraction par un cristal	410
Méthodes expérimentales de diffraction X	418
Réponses aux exercices	422
Appendice	441
Bibliographie	444
Index	445

Avant-propos

Cet ouvrage peut se lire à deux niveaux, ou même à trois. Les parties marquées du signe * sont plus spécifiquement enseignées en Licence (Licence 3 dans le schéma LMD). Elles ne sont pas indépendantes des autres, qui sont censées être connues ; un étudiant de premier cycle (Licence 1 et 2) peut les sauter sans inconvénient. En revanche, les parties non assorties d'une étoile sont autonomes, au prix de quelques redites avec les autres. Cette séparation Premier cycle/Licence est valable à la date (2003) de la rédaction de cet ouvrage, jusqu'à ce que les programmes changent. Or, on sait par expérience que les programmes sont fluctuants, dans le temps, comme dans l'espace : chaque université a les siens propres. Certains domaines de l'enseignement actuel peuvent être supprimés, être enseignés plus tôt ou plus tard... Cependant, les fondements demeureront et l'étudiant trouvera toujours dans cet ouvrage les outils et les références dont il a besoin. Le troisième niveau de lecture est surtout constitué des encadrés appelés « Approfondissement », mais aussi de quelques prolongements dans le corps même du texte de niveau Licence. J'ai voulu traiter plusieurs questions de manière détaillée, ce qui a pu, parfois, alourdir la rédaction. Je garde l'espoir que certains étudiants exigeants y trouveront les réponses à des questions qu'ils se posent...

Quelques mots sur la pédagogie.

La cristallographie ne pose guère de difficultés : c'est une théorie géométrique, de même que la radiocristallographie, en fin de compte. En revanche, le domaine délicat de la chimie quantique est susceptible de plusieurs présentations, à cause de la théorie quantique elle-même. En effet, les concepts quantiques, qui sont ici indispensables, figurent parmi les concepts intellectuels les plus difficiles à comprendre. À l'époque de l'élaboration de la théorie quantique, disons approximativement entre 1905 et la Seconde Guerre mondiale, il y eut un grand trouble et de nombreuses discussions parmi les savants concernés. Commencés à propos de l'indétermination et de la limitation intrinsèque de l'information qu'on peut extraire de la nature, les débats ont rapidement débordé sur l'épistémologie. Qu'est-ce que la connaissance ? Et qu'est-ce que la compréhension ? Quand dit-on qu'on a compris quelque chose ? On s'est aperçu alors que beaucoup de concepts scientifiques qui nous paraissent clairs ne le sont que parce que nous y sommes habitués. Par exemple, les notions classiques de masse, de force, d'amplitude en optique, de champ, etc., nous sont familières et pourtant elles sont incompréhensibles pour peu qu'on y réfléchisse. Mais les relations entre ces concepts sont éminemment utiles et ce sont ces relations (pas seulement quantitatives) qui constituent la connaissance. Ainsi, un électron est quelque chose de mystérieux, son individualité est d'ailleurs suspecte. Mais il a une charge, un spin, une masse... Les grandeurs sont incompréhensibles, mais on connaît leurs valeurs précises et celles-ci entrent dans les relations qui permettent de prévoir ce qui va se passer dans telles ou telles conditions. Voilà ce qu'il faut comprendre.

Passons maintenant à la pratique.

Une notion n'est assimilable (compréhensible) que lorsqu'elle est présentée progressivement et rattachée aux autres notions/reliées déjà assimilées. Il faut y aller doucement : l'étudiant ne peut pas assimiler beaucoup de choses en peu de temps, surtout quand ces choses sont reliées entre elles, car il faut en plus assimiler les liens. Il faut aussi répéter : la redondance est la bienvenue. Bref, la pédagogie est tout le contraire de l'axiomatique qui nous communique en un minimum de mots (donc de temps) l'information complète (ou supposée telle...). En fait, l'axiomatique n'est vraiment assimilable que lorsqu'on a déjà beaucoup pratiqué la matière enseignée. Depuis von Neumann et Dirac, la mécanique quantique est souvent présentée de façon axiomatique, ou presque axiomatique. C'est formidable... quand on connaît déjà la mécanique quantique. Mais trop dur pour un étudiant qui commence. De plus, on risque de perdre le contact avec la physique (au sens grec du terme) et de ne voir que le formalisme.

À côté de l'axiomatique, il y a les présentations historiques : on décrit les observations et on invente au fur et à mesure les concepts nécessaires pour les interpréter. Il y a des chances pour que ce ne soit ni le plus clair, ni le plus direct. Il y a une part de hasard et d'errements rectifiés par la suite, qui est ennuyeuse. On sait que certaines matières ne doivent surtout pas être enseignées en suivant l'histoire : l'électricité et la thermodynamique en sont des cas exemplaires.

Il y a encore une troisième façon de présenter les choses : la méthode « axiomatique pédagogique ». C'est la méthode suivie par Feynman dans la partie quantique de son fameux traité de physique, ouvrage remarquable (malheureusement mal traduit en français) : on y fait de l'axiomatique, mais en douceur, progressivement ; le propos est émaillé d'expériences réelles (lorsqu'elles sont simples), ou conceptuelles. L'auteur a fait un travail admirable, et aussi des émules. Mais il me semble que c'est encore trop abstrait.

J'ai opté pour une méthode historique simplifiée, c'est-à-dire en sautant parfois des étapes et en prenant quelques raccourcis. Cela permet d'introduire les concepts et les relations nécessaires au fur et à mesure des besoins et donc d'instiller progressivement l'information, en l'accrochant à ce qu'on connaît déjà. Et comme en chimie quantique, on n'a pas besoin de toute la mécanique quantique, quelques omissions possibles soulagent l'effort intellectuel demandé à l'étudiant, effort qui, malgré tout, reste grand. Il faut s'habituer aux concepts qu'on ne comprend pas pour pouvoir s'en servir sans se tromper. Comme le mouvement, auquel on est habitué depuis notre enfance, et qu'on utilise, pratiquement et intellectuellement, comme des virtuoses, bien qu'il reste inintelligible...

Michel Guymont
Orsay, février 2003

La théorie atomique avant la mécanique quantique

Contrairement à ce qu'indique son étymologie (« a-tome » signifie en grec « indivisible »), l'atome est constitué d'autres particules, dites élémentaires. C'est la constitution détaillée de l'atome qui est l'objet de ce qu'on appelle la théorie atomique.

En 1911, Rutherford proposa pour l'atome un modèle planétaire où les électrons, chargés négativement, tournent autour d'un noyau constitué de protons chargés positivement, la force d'attraction électrostatique remplaçant la force de gravitation. Mais nous verrons que ce séduisant modèle ne donne qu'un atome instable. Bohr le modifia en 1913 en y injectant des « conditions de quanta ». Dans son modèle, le rayon de l'orbite de l'électron ne peut prendre que certaines valeurs (dites « quantifiées »), qui font intervenir la constante h , introduite par Planck en 1900. Une des deux conditions de quanta de Bohr fait intervenir le photon, particule de lumière inventée par Einstein en 1905, dont l'énergie s'exprime également à l'aide de la constante de Planck. Avec le modèle atomique de Bohr, on peut retrouver toutes les fréquences (ou les longueurs d'onde) des raies d'émissions de l'atome d'hydrogène et des ions à un électron, appelés hydrogénoïdes.

1.1 Résultats expérimentaux de la spectroscopie atomique

- 1 Production des spectres d'émission atomique
- 2 Spectres d'absorption
- 3 Propriétés des spectres atomiques

1.2 Interprétation des interactions matière/lumière

- 1 L'introduction de la constante de Planck
- 2 L'introduction du photon par Einstein

1.3 Le modèle planétaire et l'atome de Bohr

- 1 Le modèle planétaire de Rutherford
- 2 Le modèle de Bohr des hydrogénoïdes

Mots-clés

- Spectres d'émission et d'absorption atomique
- Raies spectrales
- Corps noir (radiateur intégral)
- Effet photoélectrique
- Photon
- Atome de Bohr
- Niveaux d'énergie

1.1. Résultats expérimentaux de la spectroscopie atomique

La spectroscopie est née au XIX^e siècle, grâce à l'invention des spectroscopes (à prisme et à réseau), qui permettent l'analyse d'un rayonnement polychromatique en ses composantes monochromatiques.

Définition : On appelle **spectre d'un rayonnement** la répartition des intensités monochromatiques en fonction de la longueur d'onde λ , ou de son inverse, le nombre d'ondes $1/\lambda$, ou encore de la fréquence ν .

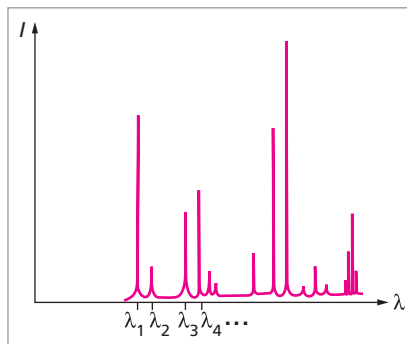


Fig. 1.1. Allure d'un spectre d'émission.

1 Production des spectres d'émission atomique

En excitant suffisamment (électriquement ou thermiquement) des éléments ou leurs sels (composés ioniques), ils émettent de la lumière (visible ou non) qui, analysée au spectroscope, donne toujours un spectre de *raies* monochromatiques *discrètes* (et en plus, éventuellement, un spectre *continu*). Les raies sont caractéristiques des atomes ou ions monoatomiques. La partie continue du spectre (spectre de bandes) est due aux liaisons entre atomes dans les molécules. En réalité, ce spectre continu est constitué de raies fines très serrées que les spectroscopes modernes arrivent à séparer grâce à leur meilleure résolution.

Rappels

Monochromatique : Constitué d'une seule longueur d'onde.

Polychromatique : Constitué de plusieurs longueurs d'onde.

Discret : S'oppose à « continu ».

Résolution : La résolution d'un instrument donnant une image est sa capacité à séparer deux points très proches. Quand la résolution n'est pas bonne, l'instrument ne peut séparer les deux points, qui n'en forment alors qu'un seul, plus ou moins net.

En mesurant les nombres d'ondes des raies des spectres atomiques, on a rassemblé progressivement une énorme quantité de données, qui ont été inscrites dans des tables. La consultation de ces tables permet d'identifier des éléments inconnus d'après leurs spectres d'émission, par exemple les éléments composant le soleil et les étoiles.

Les divers modes d'excitation sont électriques (*électroluminescence*) ou thermiques (*incandescence*).

Excitations électriques

– *Décharge électrique* (de quelques volts à quelques centaines de volts) dans un gaz (H_2 , O_2 , N_2 , He , ...) sous faible pression (de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} bar) ou dans une vapeur métallique (sodium, potassium, mercure...). Alors que O_2 , N_2 , etc., donnent des spectres de bandes, la molécule H_2 est très facilement dissociée en 2 atomes H dans les conditions d'observation et donne le spectre de raies de H.

– *Spectre d'arc* : on soumet deux électrodes conductrices (C, Fe, Cu, Ni, ...), placées éventuellement dans une vapeur métallique (lampe à vapeur de mercure ou à vapeur de cadmium), à une différence de potentiel continue (220 V ou moins) ; l'intensité est réglée par un rhéostat à environ 4 A. Entre les deux électrodes, qu'on écarte légèrement, apparaît un arc lumineux. Une fois l'arc amorcé, il subsiste lorsqu'on diminue la tension. Le spectre obtenu en analysant cette lumière est le spectre émis par les atomes du métal des électrodes et aussi par les atomes de la vapeur métallique éventuellement présente. Pour produire le spectre d'arc d'un sel, comme NaCl, on emploie des électrodes en graphite, le charbon positif étant percé d'un trou axial rempli d'un mélange du sel.

– *Spectre d'étincelle* : on produit des étincelles entre deux électrodes par décharge d'un condensateur (les électrodes peuvent même être liquides).

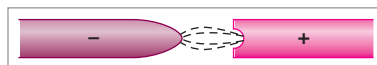


Fig. 1.2. Arc électrique entre électrodes de carbone.

Excitations thermiques

– On analyse l'émission lumineuse de vapeurs métalliques chauffées dans un tube au four électrique. L'élévation progressive de la température fait apparaître l'ensemble du spectre d'arc, puis, pour certains éléments au moins, les raies du spectre d'étincelle.

– *Spectre de flamme* : on projette une poudre d'un corps simple ou d'un de ses sels (NaCl , LiF , ...) dans une flamme. La température y est relativement basse. La flamme d'un bec Bunsen est voisine de $1\,700\text{ }^{\circ}\text{C}$, alors que la température d'un arc électrique est voisine de $3\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$. On peut aussi utiliser un chalumeau oxyhydrique ou oxyacétylénique, dont la flamme, plus chaude, permet d'obtenir les spectres de métaux : zinc, magnésium, ...

2 Spectres d'absorption

Inversement, si, par exemple, on éclaire un gaz avec une lumière « blanche » (c'est-à-dire contenant toutes les longueurs d'onde, telle que la lumière du cratère d'un arc électrique pour le rayonnement visible), on constate, après traversée du gaz, l'absorption de certaines raies. Ces raies « noires » sont les mêmes que les raies d'émission du même gaz ; elles constituent le *spectre d'absorption*.

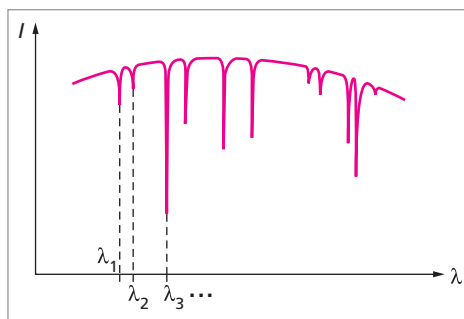


Fig. 1.3. Allure d'un spectre d'absorption.

La lumière blanche émise par le soleil comporte de nombreuses raies d'absorption dues aux éléments contenus dans la couronne solaire et dans l'atmosphère terrestre.

3 Propriétés des spectres atomiques

Séries spectrales

La plupart des spectres atomiques montrent un enchevêtrement complexe de raies. Mais pour certains atomes ou ions, en particulier pour l'atome H, on constate que les raies sont réparties par séries de façon régulière (*séries spectrales*).

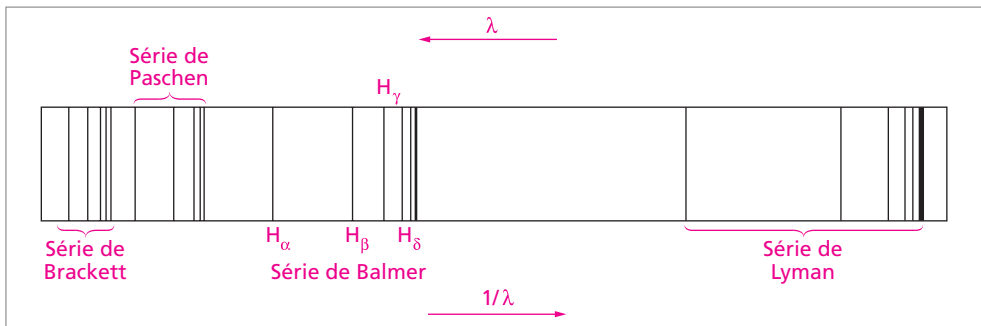


Fig. 1.4. Les raies spectrales de l'atome d'hydrogène. Le spectre complet s'analyse en plusieurs séries (Lyman, Balmer, Paschen, Brackett).

Sur la figure 1.4 sont représentées les raies d'émission caractéristiques de l'atome d'hydrogène telles qu'elles apparaissent sur un film photographique quelque peu idéalisé.

Les séries de raies du spectre d'émission de H sont complètement séparées et s'étendent de l'ultraviolet à l'infrarouge. Ces séries portent les noms des spectroscopistes qui les ont découvertes : la série de Lyman est entièrement dans l'ultraviolet, la série de Balmer est en partie visible, puis, pour des longueurs d'onde de plus en plus grandes, viennent successivement les séries de Paschen, de Brackett, et de Pfund (toutes entièrement dans l'infrarouge).

Historiquement, la série observée la première est la série de Balmer, dont quatre raies sont dans le visible. Balmer (1885) a donné une formule qui permet de trouver le nombre d'ondes de toutes les raies de la série qui porte son nom ; converties en fréquences ν (en s^{-1} , ou Hz), les raies de la série de Balmer sont données par :

$$\nu = 3,3 \cdot 10^{15} \cdot \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.1)$$

avec $n = 3, 4, 5$, etc. Les raies vont en se resserrant de plus en plus : pour n grand, on ne les distingue plus. Seules les quatre premières raies ($n = 3, 4, 5$ et 6), appelées respectivement H_α , H_β , H_γ , et H_δ , sont dans le visible, la fin de la série se trouvant dans l'ultraviolet.

Les raies de la série de Lyman sont toutes données par une formule analogue :

$$\nu = 3,3 \cdot 10^{15} \cdot \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$$

mais avec $n = 2, 3, 4$, etc.

Recherche & Développement

Nombres d'ondes, longueurs d'onde et fréquences

Les nombres d'ondes $\frac{1}{\lambda}$ (en cm^{-1}) et les longueurs d'onde λ (en Å ou nm) sont mesurés avec une très grande précision, alors que les fréquences ne sont pas directement accessibles à la mesure ; on ne peut les obtenir que par le calcul, avec la formule :

$$\nu = \frac{u}{\lambda}$$

où u est la vitesse de la lumière dans le milieu traversé (air, par exemple). Dans le vide, la vitesse de la lumière est notée c ($c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

Du point de vue théorique, la fréquence est cependant la grandeur la plus intéressante, car c'est elle (et non la longueur d'onde ou le nombre d'ondes) qui reste constante quel que soit le milieu traversé, même si l'indice

de réfraction varie. C'est en fait la fréquence qui doit être associée à la couleur « monochromatique » : au passage de l'air dans le verre par exemple, le jaune monochromatique reste jaune, le bleu reste bleu, etc. : leur fréquence reste inchangée. Au contraire, la longueur d'onde varie avec le milieu traversé : il y a dispersion, due à l'indice de réfraction $n = \lambda_{\text{vide}}/\lambda = c/u$. C'est cette propriété qui est utilisée dans les prismes des spectroscopes à prismes pour disperser un rayonnement polychromatique en ses composantes monochromatiques : l'indice de réfraction n'étant pas le même pour toutes les longueurs d'onde, celles-ci sont réfractées à des angles différents à leur entrée dans le prisme et en sortent ensuite séparées (d'où le mot « dispersion »).

Un peu d'histoire

La vitesse de la lumière

La valeur $c = 299\,792\,458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ de la vitesse de la lumière dans le vide a été adoptée comme constante fondamentale à la 17^e Conférence générale des Poids et

Mesures en 1983, et c'est à partir de cette valeur, supposée exacte, et de la définition spectroscopique de la seconde qu'est maintenant défini le mètre.

Principe de combinaison

On constate que, pour les séries spectrales observées, la fréquence (ou le nombre d'ondes $\frac{1}{\lambda}$) de chaque raie peut s'écrire comme la différence de deux termes de la forme $T_i = \frac{\text{Const.}}{n_i^2}$:

$$\nu = \text{Const.} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

où n_1 et n_2 sont des nombres entiers positifs ($n_1 < n_2$). Les termes T_i sont appelés *termes spectraux*.

La constante dépend de l'atome et non de la série ; n_1 est caractéristique de la série (pour H : $n_1 = 1$, série de Lyman ; $n_1 = 2$, série de Balmer...), et n_2 est caractéristique de la raie dans la série.

Le principe de combinaison de Ritz (1908) énonce que n'importe quelle raie spectrale d'un atome peut être déterminée en effectuant toutes les différences possibles entre deux termes spectraux caractéristiques d'un atome ou d'un ion, numérotés de telle sorte que l'accroissement du numéro corresponde à une diminution du terme :

$$\nu_{n_1 n_2} = T_{n_1} - T_{n_2}$$

Le nombre entier positif n_1 désigne la série spectrale.

En effectuant les différences des fréquences de raies d'une même série, on trouve les fréquences d'une autre série. Par exemple :

$$\nu_{13} - \nu_{12} = T_1 - T_3 - T_1 + T_2 = T_2 - T_3 = \nu_{23}$$

La différence des fréquences ν_{13} et ν_{12} de deux raies de la série de Lyman donne la fréquence ν_{23} d'une raie de la série de Balmer.

La réciprocité du principe de combinaison n'est pas vraie : toute raie provient effectivement de la différence de deux termes, mais la différence de deux termes quelconques ne donne pas toujours une raie ; certaines raies sont dites interdites (« règles de sélection »).

Après l'introduction du modèle de Bohr (§ 1.3), l'expression « terme » ou « terme spectral » est devenue synonyme de « niveau » .

1.2. Interprétation des interactions matière/lumière

À l'aube du XX^e siècle, deux explications théoriques de phénomènes apparemment sans relation vont s'avérer fondamentales pour toute l'orientation future de la théorie atomique. Ces deux phénomènes sont : le rayonnement du corps « noir » (voir plus loin sa définition), interprété par Planck en 1900, et l'effet photoélectrique, interprété par Einstein en 1905. Pour chacune de ces interprétations, ces deux physiciens ont été obligés d'introduire des concepts entièrement nouveaux dans la science.

1 L'introduction de la constante de Planck

Nous allons maintenant considérer le rayonnement par incandescence, émis non pas par des atomes ou des molécules séparés (à l'état gazeux), mais par un corps condensé (solide) et dans des conditions particulières : lorsque ce rayonnement a atteint l'équilibre thermique avec le corps, c'est-à-dire lorsque la température du corps et du rayonnement sont les mêmes et que le spectre du rayonnement polychromatique émis est invariable.

En 1900, Planck a réussi à expliquer la forme expérimentale du spectre du rayonnement électromagnétique en équilibre thermique avec la matière, c'est-à-dire la répartition de l'énergie de ce rayonnement en fonction de la longueur d'onde. Aucun raisonnement basé sur la physique classique n'y était parvenu.

Le rayonnement du corps noir

Lorsqu'on chauffe un matériau solide quelconque à une certaine température, il émet dans tout l'espace un rayonnement électromagnétique polychromatique. Lorsqu'on augmente progressivement la température T , la couleur de ce rayonnement change, indiquant une modification de son spectre, c'est-à-dire que les proportions respectives de ses composantes monochromatiques changent. D'abord invisible (infrarouge) aux températures relativement basses, le rayonnement devient rouge sombre, puis, lorsqu'on augmente T , il devient plus clair, puis jaune, puis blanc aveuglant (ce qui indique une certaine proportion d'ultraviolets). Ces spectres sont tous continus, les couleurs observées étant des moyennes de toutes les longueurs d'onde présentes.

Si on isole le matériau dans une enceinte thermostatée à une température T fixe, il faut ajouter au rayonnement qu'il émet le rayonnement inévitablement émis par la paroi intérieure de l'enceinte (qui est à la même température). L'expérience montre que, non seulement la quantité totale de rayonnement, mais aussi la répartition spectrale de ses composantes monochromatiques, atteint un équilibre. Ainsi, à une température T , l'enceinte est remplie d'un rayonnement qui est émis et absorbé continuellement par le corps et la paroi de l'enceinte. Une fois l'équilibre atteint, l'énergie rayonnante par unité de volume dans l'enceinte et son spectre ne dépendent que de la température T et non de la nature ou de l'état de surface du corps et des parois.

À chaque instant, le corps et la paroi interne, chauffés, émettent continuellement du rayonnement, et absorbent aussi le rayonnement qu'ils reçoivent. Pour que l'équilibre ait lieu, il faut qu'ils en absorbent autant qu'ils en émettent, de façon à ce que la quantité totale de rayonnement présente à chaque instant dans l'enceinte soit constante pour chaque fréquence monochromatique. L'ensemble corps-paroi interne de l'enceinte en équilibre thermique émet toutes les fréquences (*radiateur intégral*) et absorbe aussi toutes les fréquences : c'est donc en même temps un *absorbeur intégral*, appelé aussi « *corps noir* ». L'adjectif « noir » exprime symboliquement le fait que toutes les fréquences sont absorbées.

On peut réaliser un corps noir en perçant un petit trou dans la paroi de l'enceinte thermostatée. Il en sort une partie négligeable du rayonnement thermique, insuffisante pour perturber l'équilibre, mais suffisante pour être étudiée expérimentalement.

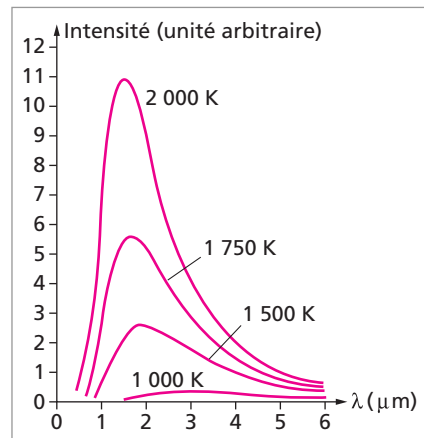


Fig. 1.5. Intensité (unité arbitraire) du rayonnement d'équilibre d'un corps noir en fonction de λ .

Le rayonnement à l'intérieur, et donc aussi le rayonnement qui sort par le trou, doivent avoir la même répartition spectrale d'intensité que celle qui est caractéristique du rayonnement d'un corps noir à la température considérée.

Les quanta d'énergie

Le spectre du rayonnement thermique du corps noir a un maximum d'intensité pour une longueur d'onde d'autant plus petite que la température est élevée (Wien, 1893) :

$$\lambda_{\max} T = \text{Const.} = 0,298 \text{ cm} \cdot \text{K}$$

Par ailleurs, l'intensité émise tend vers zéro pour les grandes et pour les petites longueurs d'onde (voir fig. 1.5). La théorie classique ne peut expliquer la décroissance des intensités lorsque la longueur d'onde tend vers zéro (appelée, de façon imagée, « catastrophe ultraviolette »). Elle prévoit au contraire que ces intensités croissent indéfiniment lorsque $\lambda \rightarrow 0$, ce qui est absurde.

Planck a pu expliquer toute la forme de la courbe de répartition spectrale des intensités émises par un corps noir à une température T en fonction de la longueur d'onde (ou de la fréquence), en supposant que les échanges énergétiques (absorption et émission) entre le corps et le rayonnement se faisaient, non pas de façon quelconque, mais par multiples de petites quantités *discrètes*, les « *quanta* » (pluriel de *quantum*) d'énergie $h\nu$, toutes proportionnelles à la fréquence ν du rayonnement.

La constante h , depuis appelée *constante de Planck*, est maintenant déterminée avec une grande précision :

$$h = 6,626\,17 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

On remarque que les unités de cette constante sont des joules multipliés par des secondes : cette grandeur est une action. C'est pourquoi la constante de Planck est aussi appelée *quantum d'action*. Nous ne verrons pas la formule donnée par Planck pour le spectre du corps noir, car nous n'en aurons pas l'usage. Par contre, l'introduction du quantum d'énergie $h\nu$ est d'une importance capitale, et va servir constamment par la suite. À partir de 1900, les explications de phénomènes faisant intervenir la constante de Planck devinrent de plus en plus nombreuses. Nous allons en voir un certain nombre. On a appelé « théorie des quanta » l'ensemble des concepts et relations qui faisaient apparaître explicitement la constante de Planck.

Un peu d'histoire

Max Planck

Max Planck (1858-1947), physicien allemand, montra la nécessité de décrire les échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement électromagnétique par des petites quantités discontinues, les *quanta*, et introduisit la constante h qui porte son nom. C'est le 14 décembre 1900 qu'il exposa

devant la Société allemande de Physique sa théorie des échanges énergétiques entre matière et rayonnement. Cette date marque l'apparition des quanta dans la science. Planck fut professeur à l'Université de Berlin de 1899 à 1927. Il a obtenu le prix Nobel de physique en 1918.

2 L'introduction du photon par Einstein

Il est bien connu que la lumière est un phénomène ondulatoire : c'est une onde électromagnétique. Cette description est confirmée par de très nombreuses expériences. Malgré cela, deux expériences fondamentales, l'*effet photoélectrique* et l'*effet Compton*, ne peuvent être expliquées que par l'hypothèse d'une structure corpusculaire de la lumière : on doit, dans ces deux cas, supposer que la lumière est constituée non d'ondes mais de particules (ou corpuscules). Nous ne verrons que le premier phénomène.

L'effet photoélectrique

L'effet photoélectrique (découvert par Hertz en 1887) est l'émission d'électrons par la matière recevant un rayonnement électromagnétique. La lumière visible produit cette émission à la surface de plusieurs corps, en particulier les métaux alcalins (Na, K, Rb, Cs). L'ultraviolet la produit dans la plupart des substances. Comme la lumière apporte de l'énergie à tous les corps qui l'absorbent, il est naturel de penser qu'une partie de cette énergie sert à éjecter des électrons, de façon analogue à l'émission d'électrons d'un filament qu'on chauffe par effet Joule.

On mesure l'énergie cinétique des électrons éjectés (appelés *photoélectrons*) :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

Sur la fig. 1.6, une lumière monochromatique est envoyée par une fenêtre transparente sur la surface d'un matériau dans un récipient où l'on a fait le vide. Si des électrons sont éjectés de la surface, ils sont attirés par la grille, chargée positivement, passent à travers, et arrivent sur la plaque collectrice. Ce collecteur est porté à une différence de potentiel \mathcal{V} négative par rapport à la surface émettrice. Ainsi il repousse les électrons et ne collecte que ceux qui ont quitté la surface avec une énergie cinétique au moins égale à \mathcal{V} électron-volts. Les électrons moins énergétiques sont repoussés. La mesure du courant i en fonction de \mathcal{V} donne une analyse fidèle de la distribution en énergie des électrons.

L'expérience montre que le nombre de photoélectrons, mesuré par l'intensité électrique i , est proportionnel à l'intensité de la lumière. D'autre part, on constate que l'énergie cinétique des électrons éjectés est proportionnelle à la fréquence ν du rayonnement

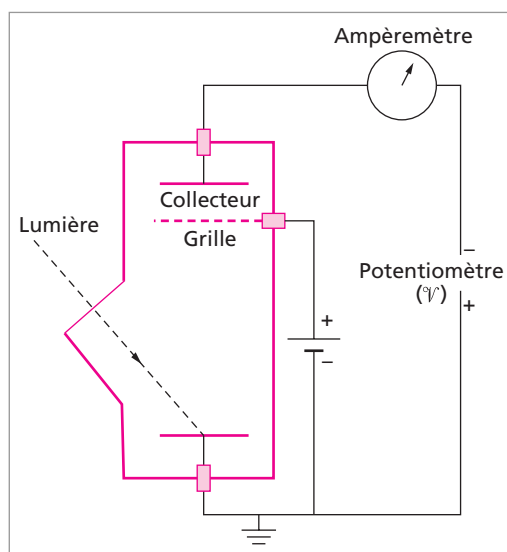


Fig. 1.6. Cellule photoélectrique.

(monochromatique) et non à son intensité. Par ailleurs, aucun électron n'est émis pour des fréquences ν inférieures à un certain « seuil » ν_0 , qui ne dépend que de la nature de la substance et est indépendant de l'intensité de la lumière.

Un peu d'histoire

Heinrich Hertz

Heinrich Hertz (1857-1894) est un physicien allemand, contemporain de Max Planck, mais malheureusement mort jeune. Il a découvert en 1887 l'effet photoélectrique avec de la lumière ultraviolette. D'autre part, en déchargeant un condensateur par une étincelle et en observant simultanément à distance, sous une cloche à vide, l'impulsion de courant circulant dans une spire (ce qu'on appela plus tard une

antenne), il découvrit et étudia les oscillations électriques et la propagation des ondes électromagnétiques, que, depuis, on appelle ondes hertziennes. À la fois expérimentateur et théoricien, il posa les bases théoriques de l'électrodynamique entre 1888 et 1889, anticipant le développement de la radio, inventée plus tard par Marconi. Il soupçonna aussi l'existence de la radioactivité dès 1888.

La théorie des photons

Les raisonnements classiques utilisant la nature ondulatoire de la lumière ne purent expliquer le phénomène.

Einstein a supposé (1905) que le rayonnement se comportait dans l'effet photoélectrique comme un faisceau de particules. Chaque particule est un « grain » (quantum) de lumière (qu'on appelle maintenant *photon*) d'énergie E proportionnelle à la fréquence du rayonnement monochromatique qui l'accompagne :

$$E = h\nu$$

où h est la constante de Planck.

Quand un photon incident est absorbé par la substance, la totalité de son énergie $h\nu$ est communiquée à un électron dans le matériau. Si cette énergie est supérieure à une valeur minimum $h\nu_0$ (ν_0 est le seuil), l'électron surmonte la « barrière d'énergie » $h\nu_0$ et sort du matériau avec l'énergie :

$$\frac{1}{2}mv^2 = h(\nu - \nu_0) = e\mathcal{V}$$

où \mathcal{V} est la différence de potentiel qui annule le courant. $h\nu_0$ est appelé *travail d'extraction* car c'est le travail minimum qu'il faut fournir pour extraire un électron du matériau solide. Il est de l'ordre de quelques eV ; un des plus faibles est celui du césium (Cs) : 1,93 eV.

Planck pensait que les quanta ne se manifestaient que lors des échanges (émission et absorption) entre matière et lumière. Einstein alla plus loin en conférant une structure discontinue à la lumière elle-même. La formule $E = h\nu$ montre à elle seule que la théorie des photons n'est pas autonome vis-à-vis de la théorie ondulatoire de la lumière puisqu'il y figure la fréquence ν à laquelle seule une théorie introduisant une idée de périodicité

peut donner un sens. Pourtant, dans la représentation ondulatoire de la lumière, l'énergie d'une onde n'est pas déterminée par sa fréquence mais par son amplitude : l'énergie est proportionnelle au carré de l'amplitude, c'est-à-dire à l'intensité ; et il n'existe aucun lien physique entre l'amplitude d'une onde et sa fréquence. Dès son invention, le photon est paradoxal.

Le nombre de photons qui traversent une surface unité par seconde s'identifie à l'intensité du rayonnement. Classiquement, le carré de l'amplitude du rayonnement monochromatique de fréquence ν est l'énergie de l'onde ; l'intensité est alors la quantité de cette énergie qui traverse une surface unité par seconde (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$). En divisant cette énergie par l'énergie d'un photon de la fréquence correspondante, on obtient l'intensité mesurée en nombre de photons par unité de surface et par seconde (voir exercice 3).

Outre l'énergie, une autre grandeur importante est la *quantité de mouvement*. La quantité de mouvement d'une particule est le produit de sa masse par sa vitesse. C'est un vecteur avec trois composantes, comme la vitesse : $\vec{p} = m\vec{v}$.

Des raisonnements simples ont conduit à attribuer au photon une quantité de mouvement :

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

En effet, la théorie de la relativité donne comme énergie de toute matière ou lumière $E = mc^2$. Un photon a donc cette énergie. On peut alors écrire :

$$E = mc^2 = h\nu$$

Sa quantité de mouvement étant mc , on en déduit :

$$p = mc = \frac{h\nu}{c} \quad \text{et} \quad E = pc$$

La théorie électromagnétique donnait d'ailleurs déjà $E = pc$ comme relation entre l'énergie et la quantité de mouvement p d'une onde.

La relation $p = \frac{h\nu}{c}$, jointe à $E = h\nu$, a permis en 1923 d'expliquer parfaitement l'effet Compton (découvert en 1922), qui est l'effet de la diffusion des photons par les électrons.

Conclusion : Le photon défini par le couple (E, p) est ainsi « associé » à une onde plane monochromatique (ν, λ) , infinie dans le temps comme dans l'espace. Bien qu'on dise que c'est une particule, un photon n'est pas une petite bille. Toutes les expériences tentées pour le localiser ont échoué. Parler de la position du photon en un point particulier de l'onde n'a pas de sens. On peut seulement dire qu'un rayonnement quasi monochromatique de fréquence à peu près définie, émis par une source lumineuse, est formé de paquets (quanta) de rayonnement discrets, les photons, en nombre d'autant plus grand que son intensité est élevée.

Approfondissement

La masse du photon

Le photon a une masse au repos nulle. En effet, pour une particule relativiste, l'énergie E a une partie « mouvement » et une partie « repos » (dans laquelle m_0 est la masse au repos) :

$$E^2 = m^2 c^4 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4$$

$m_0^2 c^4$ est la partie « repos ». Le photon, se déplaçant par définition toujours à la vitesse de la lumière (c), est évidemment une particule relativiste. Or, on sait que, pour

le photon, $E = pc$. Ce qui implique que $m_0 = 0$. Cela signifie que le photon n'existe pas au repos.

Par contre, il a une masse « effective » m : celle qu'on trouve en identifiant $v = c$ dans l'expression générale de la quantité de mouvement $p = mv$. La masse effective du photon est par conséquent $m = p/c$. Avec $E = pc$, on retrouve bien $E = mc^2$ pour son énergie, par ailleurs aussi égale à $h\nu$.

Un peu d'histoire

Albert Einstein

Albert Einstein (1879-1955) est un illustre physicien théoricien allemand. Né à Ulm, il fit ses études supérieures à Zürich, puis travailla successivement à Berne, Zürich et Prague. Nommé directeur du Kaiser Wilhelm Institut à Berlin, il émigra dans les années trente aux États-Unis où il devint membre de l'Institute for Advanced Studies de Princeton (Massachusetts). Il est l'auteur de nombreux travaux de physique, souvent d'une importance fondamentale. En 1905, il publie la même année dans les *Annalen der Physik* trois articles capitaux : l'un qui fonde la théorie de la relativité (dite « restreinte »), l'autre où il explique l'effet

photoélectrique par l'introduction de la particule de lumière (appelée depuis « photon »), et le dernier sur le mouvement brownien qui apportait des arguments solides en faveur de l'existence des atomes et indiquait en même temps les limites de la thermodynamique. On lui doit aussi la relativité générale, avec une interprétation géométrique de la gravitation, et une théorie du champ dit « unitaire ». Un autre de ses articles (1917) introduit la nécessité de l'existence de l'émission stimulée, qui est à la base de la possibilité des rayonnements LASER. Il obtint le prix Nobel de physique en 1921.

1.3. Le modèle planétaire et l'atome de Bohr

1 Le modèle planétaire de Rutherford

Au début du XX^e siècle, on savait, principalement grâce aux études sur la radioactivité, que l'atome est composé d'électrons (de charge $-e$) et de protons (chargés $+e$), dont les

caractéristiques sont les suivantes :

$$m_e = \text{masse (au repos) de l'électron} = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} ;$$

$$m_p = \text{masse (au repos) du proton} = 1\,836,15 m_e = 1,672 \cdot 10^{-27} \text{ kg} ;$$

$$e = \text{charge élémentaire} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}.$$

Le neutron n'a été découvert et identifié sans ambiguïté qu'en 1932 par J. Chadwick. Il est électriquement neutre (comme son nom l'indique) et a une masse au repos sensiblement voisine de celle du proton :

$$m_n = \text{masse (au repos) du neutron} = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}.$$

On sait maintenant que c'est un constituant important du noyau, qui distingue les isotopes d'un même élément, et qu'il est responsable de la fission nucléaire. Mais, à l'époque des premiers modèles atomiques, il était inconnu.

Plusieurs modèles atomiques ont été successivement proposés par divers auteurs (J. Perrin, J.J. Thomson, Nagaoka), mais le plus séduisant a été le modèle planétaire, proposé par E. Rutherford (1911), qui se basait sur les expériences de Geiger et Marsden (1909).

Ceux-ci bombardaient des feuilles de métal mince (quelques μm d'épaisseur), de l'or par exemple, avec un faisceau de particules α issues d'une source radioactive (du radium), chargées $+2e$. Ces particules α sont des noyaux d'hélium ${}^4_2\text{He}$: 2 protons et 2 neutrons ; l'analyse chimique montra que, revenu à l'état neutre, ce sont des atomes d'hélium. Geiger et Marsden constatèrent que la plupart des particules α (détectées à l'époque par leurs impacts fluorescents sur un écran recouvert de sulfure de zinc ZnS) passent sans aucune déflexion. Ils en conclurent que les particules α traversent surtout du vide et donc que les atomes de métal sont presque entièrement constitués de vide.

De plus, l'étude de la diffusion des particules déviées montra que la masse de chaque atome est concentrée dans un tout petit corps de charge positive $+Ze$, qu'on appela le noyau (Z est un entier positif). Les atomes ont un diamètre de l'ordre de 1 \AA et les noyaux constitués de protons (et aussi de neutrons, mais à l'époque on l'ignorait) sont 10^4 à 10^5 fois plus petits.

Dans le modèle atomique de Rutherford, les électrons (chargés négativement) tournent en orbite autour de ce noyau (chargé positivement) comme un système solaire en miniature, la force électrostatique attractive remplaçant la force de gravitation.

Ces deux forces étant toutes deux proportionnelles à l'inverse du carré de la distance r au centre, elles donnent les mêmes trajectoires elliptiques et hyperboliques.

Détermination de la vitesse de l'électron

Si on prend pour simplifier une orbite circulaire (cas particulier de l'ellipse), en se plaçant sur l'électron, on « voit » alors le noyau tourner autour de l'électron immobile. Faisons le bilan des forces s'exerçant sur l'électron pour le maintenir immobile (fig. 1.7).

Il y a d'abord la force d'attraction électrostatique (force de Coulomb) :

$$F = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2}$$

Elle est dirigée vers le noyau (force centrale). Mais la vitesse de l'électron (dans le référentiel du noyau), qui est perpendiculaire à chaque instant à cette force, l'empêche de tomber sur le noyau. Dans le référentiel de l'électron, tout se passe alors comme si il y avait une force effective qui le tire vers l'extérieur (force centrifuge) :

$$F_{\text{cen}} = m \frac{v^2}{r}$$

où m est la masse de l'électron ; son accélération est : $\gamma = \frac{v^2}{r}$. Les deux forces s'équilibrent (voir la figure 1.7) :

$$F + F_{\text{cen}} = 0$$

On va en tirer une relation entre v et r :

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} + m \frac{v^2}{r} = 0$$

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = mv^2$$

On en déduit l'expression de l'énergie cinétique de l'électron et sa vitesse :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

$$v^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mr} \quad (1.2)$$

Détermination de l'énergie totale de l'électron

L'énergie totale E de l'électron est égale à la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle. Calculons son énergie potentielle E_p : c'est l'énergie potentielle d'une charge dans un champ électrique. La mécanique nous apprend que la variation dE_p d'énergie potentielle d'un système est l'opposée de la variation du travail dW effectué par la force (ici, la force de Coulomb) :

$$dE_p = -dW = -F dr$$

On doit calculer l'énergie potentielle $E_p(r)$ de l'électron à la distance r du noyau. Pour cela, on calcule le travail W qu'il faut effectuer pour amener l'électron depuis l'infini (où l'on supposera que l'énergie potentielle $E_p(\infty)$ est nulle) jusqu'à la distance r du noyau.

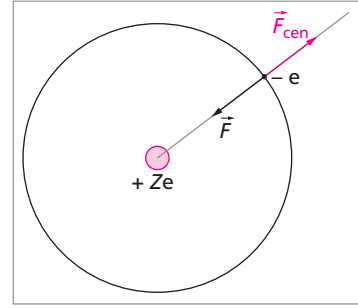


Fig. 1.7. Schéma de l'atome planétaire à un électron (orbite circulaire).

Connaissant la force F , on peut calculer l'énergie potentielle si on sait calculer l'intégrale :

$$\begin{aligned}\int_{\infty}^r dE_p &= - \int_{\infty}^r F(r) dr \\ E_p(r) - E_p(\infty) &= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\infty}^r \frac{1}{r^2} dr \\ E_p(r) - E_p(\infty) &= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{1}{r} - \left(-\frac{1}{\infty} \right) \right] = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}\end{aligned}$$

Avec $E_p(\infty) = 0$, on obtient :

$$E_p(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

Notons que l'énergie potentielle est négative. Finalement :

$$E = E_c + E_p = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Soit :

$$E = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (1.3)$$

On note la relation :

$$E = \frac{1}{2}E_p = -E_c$$

On peut démontrer cette relation pour une énergie potentielle en $1/r$ en partant d'un théorème général appelé le *théorème du viriel*.

Critique du modèle planétaire

Malheureusement, le modèle planétaire est théoriquement impossible. Selon la théorie de l'électromagnétisme, les électrons qui décrivent des orbites, étant des particules chargées accélérées (car ils suivent une trajectoire non rectiligne), devraient constamment émettre un rayonnement de fréquence égale à la fréquence de rotation autour du noyau, perdant ainsi de l'énergie. Or l'énergie doit se conserver. L'énergie ainsi perdue par rayonnement dans l'espace doit donc être prélevée sur l'énergie totale E de l'électron. Cette énergie (électrostatique) est négative, proportionnelle à $-\frac{1}{r}$, où r est la distance électron-noyau : elle doit donc diminuer, en devenant un nombre négatif de plus en plus grand. Donc r diminue. L'orbite devient de plus en plus petite, et la relation $E = -E_c$ montre que l'énergie cinétique, et donc la vitesse, est de plus en plus grande. Le rayon de l'orbite devenant de plus en plus petit au fur et à mesure que l'énergie diminue et la vitesse de plus en plus grande, la fréquence de rotation devient de plus en plus grande et donc la fréquence du rayonnement émis doit augmenter *continûment*, ce qui ne correspond pas du tout aux fréquences discrètes des raies expérimentales de l'émission atomique. D'ailleurs, suivant ces hypothèses, l'électron tombe en spirale sur le noyau en un temps très court, de l'ordre de 10^{-11} s (voir Approfondissement). En conclusion, l'atome planétaire ne peut exister.

Approfondissement

Durée de vie de l'atome planétaire

Calculons le temps mis par l'électron d'un atome H ($Z = 1$) pour tomber en spirale sur le noyau dans le cadre du modèle planétaire. La perte d'énergie par unité de temps, $-dE/dt$, est égale à l'énergie du rayonnement émis par l'électron accéléré. Ici, il faut emprunter à la théorie électromagnétique l'expression qui donne l'énergie de rayonnement émise par unité de temps par une charge d'accélération γ :

$$\frac{2}{3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^3} \gamma^2$$

L'énergie perdue doit donc être égale à l'énergie émise pendant la même unité de temps :

$$\begin{aligned} -\frac{dE}{dt} &= \frac{2}{3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^3} \gamma^2 = \frac{2}{3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^3} \frac{v^4}{r^2} \\ &= \frac{2}{3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^3} \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 m^2 r^4} \end{aligned}$$

Par ailleurs, en remplaçant E par l'expression de l'énergie totale (équ. 1.3), on trouve :

$$-\frac{dE}{dt} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r} \right)$$

Donc, en égalant les deux expressions :

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r} \right) &= \frac{2}{3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^3} \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 m^2 r^4} \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r} \right) &= \frac{4}{3} \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 m^2 c^3 r^4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -\frac{dr}{r^2} &= \frac{4}{3} \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 m^2 c^3 r^4} dt \\ -r^2 dr &= \frac{4}{3} \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 m^2 c^3} dt \end{aligned}$$

Intégrons les deux membres, le premier membre entre deux positions r_1 et r_2 , et le deuxième membre entre les instants correspondant à ces positions (appelons Δt cet intervalle de temps) :

$$r_1^3 - r_2^3 = 4 \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 m^2 c^3} \Delta t$$

Pour calculer le temps Δt mis par l'électron pour passer de sa position initiale $r_1 = r$ à la position finale $r_2 = 0$ (électron sur le noyau), on remplace par ces valeurs :

$$\Delta t = \frac{(4\pi\epsilon_0)^2 m^2 c^3 r^3}{4e^4}$$

Or : $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 10^{-7} \text{ c}^2 \simeq 9.10^9 \text{ SI}$.

On donne pour l'hydrogène (voir le calcul dans le modèle de Bohr, équ. 1.8) $r = 0,529 \text{ Å}$.

Donc :

$$\begin{aligned} \Delta t &= \frac{10^{14} m^2 r^3}{4e^4} \\ &= \frac{10^{14} (9,1 \times 10^{-31})^2 (0,529 \times 10^{-10})^3}{4 \times 3 \times 10^8 \times (1,6 \times 10^{-19})^4} \\ \Delta t &= 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ s.} \end{aligned}$$

2 Le modèle de Bohr des hydrogénoïdes

En reprenant le modèle planétaire et en ajoutant deux hypothèses supplémentaires, N. Bohr a construit un modèle d'atome stable valable pour les *hydrogénoïdes*, c'est-à-dire les atomes ou ions à un seul électron (H , He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , ...). L'idée de Bohr est que l'atome planétaire ne peut effectivement pas exister, *sauf* lorsque l'électron suit certaines orbites particulières sur lesquelles il ne rayonne pas, donc sur lesquelles la théorie électromagnétique est en défaut. Mais comment trouver ces orbites, si elles existent ? Bohr s'est arrangé pour imposer des conditions qui permettent de retrouver le principe de combinaison, et en particulier la formule de Balmer (équ. 1.1), lorsque l'atome émet ou absorbe un rayonnement électromagnétique.

Les grandeurs mécaniques importantes à considérer dans tout problème physique sont l'énergie E et la quantité de mouvement $p = mv$. Si, dans le système ont lieu des rotations au lieu de translations, plutôt que la quantité de mouvement, il est plus intéressant de considérer le *moment cinétique* : $L = mvr$, produit de la quantité de mouvement par la distance r du point où l'on considère cette quantité de mouvement. (Plus précisément, le moment cinétique est un vecteur \vec{L} qui est, par définition, le *produit vectoriel* de \vec{r} par la quantité de mouvement $\vec{p} = m\vec{v}$: $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$.)

Bohr a introduit deux hypothèses de « quantification », l'une sur le moment cinétique et l'autre sur l'énergie. Le mot « quantification » signifie que les grandeurs considérées ne peuvent varier que par « quanta », c'est-à-dire, comme on l'a déjà dit pour le rayonnement du corps noir, par quantités discrètes, multiples d'une unité quantique minimale. Un autre exemple de quantification était en fait déjà connu depuis des années à l'époque, mais n'était pas alors considéré comme tel : la quantification de la charge électrique, qui ne peut varier que par multiple du quantum minimum d'électricité $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Un peu d'histoire

Niels Bohr

Niels Bohr (1885-1962) est un physicien danois. Il a proposé le modèle atomique qui porte son nom en 1913. Plus tard, il introduisit le principe de complémentarité qui stipule que les propriétés ondulatoire et particulière d'un système sont exclusives et ne peuvent se manifester simultanément. Il anima à Copenhague un Institut

de Physique théorique, fondé en 1921. Cet institut devint un centre où séjournèrent de nombreux jeunes physiciens qui, par la suite, acquirent une grande notoriété, comme W. Heisenberg ou L. Landau. Il étudia aussi la fission nucléaire des noyaux lourds. Il obtint le prix Nobel de physique en 1922.

Première hypothèse de Bohr

La *première hypothèse de Bohr* est la quantification du moment cinétique orbital L de l'électron :

$$L = r \cdot mv = n \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (1.4)$$

Le moment cinétique de l'électron en mouvement sur son orbite ne peut prendre comme valeurs que des multiples entiers n de l'unité $h/2\pi$, où h est la constante de Planck. Les orbites ainsi définies, que Bohr a appelées « *orbites stationnaires* », sont les seules compatibles avec la stabilité de l'atome.

Expression du rayon des orbites permises (orbites stationnaires)

Bohr introduit ainsi une première fois la constante de Planck h dans l'atome. On avait déjà une relation (équ. 1.2) entre la vitesse v de l'électron et le rayon r de son orbite, qu'on

peut réécrire :

$$m v^2 r = \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0} \quad (1.5)$$

La condition imposée fournit une deuxième relation entre v et r . On peut alors éliminer r entre les deux relations. En effet, faisons le rapport membre à membre (1.4)/(1.5) :

$$v = \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 n \cdot \frac{h}{2 \pi}} \quad (1.6)$$

Remplaçons v dans (1.4) par l'expression qu'on vient de trouver, et tirons-en r :

$$\begin{aligned} m \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 n \cdot \frac{h}{2 \pi}} r &= n \cdot \frac{h}{2 \pi} \\ r &= n^2 \cdot \frac{4 \pi \epsilon_0 \cdot \left(\frac{h}{2 \pi} \right)^2}{Z m e^2} \end{aligned} \quad (1.7)$$

À l'exception de n et Z , toutes les quantités sont des constantes connues. On pose :

$$a_0 \equiv \frac{4 \pi \epsilon_0 \cdot \left(\frac{h}{2 \pi} \right)^2}{m e^2} = 0,529 \text{ \AA} \quad (1.8)$$

où \equiv est le signe de définition d'une quantité.

L'expression des rayons r_n des orbites stationnaires en fonction de n et Z est donc :

$$r_n = n^2 \cdot \frac{a_0}{Z}$$

Ce sont les seules orbites permises par la condition de quantification du moment cinétique orbital. La longueur a_0 est appelée « rayon de la première orbite de Bohr de l'hydrogène ».

En effet, on voit que, pour H ($Z = 1$), si $n = 1$, on obtient $r = a_0$. Le rayon de la deuxième orbite de l'atome H est $r = 4a_0$. On peut ainsi tracer toutes les orbites permises (celles sur lesquelles l'électron ne rayonne pas) dans l'atome considéré.

Expression des énergies permises pour l'électron

Calculons maintenant l'énergie de l'atome hydrogénoïde en fonction de l'orbite occupée par l'électron. L'énergie E de l'électron est la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle. En utilisant l'équation 1.6, son énergie cinétique E_c est :

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m \left[\frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 n \cdot \frac{h}{2 \pi}} \right]^2$$

En utilisant l'équation 1.7, calculons son énergie potentielle E_p :

$$E_p(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{m(Ze^2)^2}{n^2 4\pi\epsilon_0 \cdot \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2} = -m \left[\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 n \cdot \frac{h}{2\pi}} \right]^2$$

On aurait pu la trouver directement en appliquant le résultat : $\frac{1}{2}E_p = -E_c$.

Reprenons le calcul de l'énergie totale :

$$E = E_c + E_p = -\frac{1}{2}E_p + E_p = \frac{1}{2}E_p = -\frac{1}{2}m \left[\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 n \cdot \frac{h}{2\pi}} \right]^2$$

On pose :

$$\mathcal{R} \equiv \frac{1}{2}m \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \frac{h}{2\pi}} \right]^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \quad (1.9)$$

\mathcal{R} est la constante énergétique de Rydberg. Elle est égale à 13,60 eV ou $2,179 \cdot 10^{-18}$ J.

Les énergies E permises pour l'électron sont donc toutes négatives et valent :

$$E = -\frac{\mathcal{R}Z^2}{n^2} \quad (1.10)$$

Ce sont les énergies des états stationnaires de l'atome. Ces valeurs sont quantifiées : on les notera E_n et on parlera de *niveaux d'énergie*. L'énergie la plus basse est celle qui correspond à $n = 1$ (niveau *fondamental*), puis viennent les niveaux d'énergies $n = 2, 3, 4, \dots$ (niveaux *excités*).

Ainsi, n'importe quel hydrogéoïde, caractérisé par son nombre de protons Z , ne peut avoir pour énergie totale que l'une des valeurs données par :

$$E_n = -\frac{\mathcal{R}Z^2}{n^2}$$

Calculons la vitesse v , pour avoir un ordre de grandeur. Elle est d'autant plus grande que n est petit. En utilisant l'équation 1.6, calculons-la pour $n = 1$.

$$v = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot \frac{h}{2\pi}} = 2,19 \cdot 10^6 Z \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Pour les noyaux légers, la vitesse est négligeable devant celle de la lumière. Mais pour des noyaux lourds ($Z > 40$ environ), la vitesse devient relativiste. Il faut alors se placer dans le cadre de la théorie de la relativité où l'énergie totale ne peut être décomposée en

la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle. L'énergie totale s'écrit mc^2 et, dans cette formule, la masse m est variable :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

m_0 est la masse au repos de l'électron ($9,1095 \cdot 10^{-31}$ kg).

Pour les petits Z , on peut, sans faire intervenir la relativité, estimer l'énergie cinétique par la formule habituelle et l'équation 1.6. Pour $n = 1$:

$$E_c = \frac{1}{2}m \left[\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot \frac{h}{2\pi}} \right]^2 = \mathcal{R} \cdot Z^2 = 13,6Z^2 \text{ eV}$$

Deuxième hypothèse de Bohr

Introduisons maintenant la seconde hypothèse de Bohr, qui va nous permettre de relier l'énergie de l'atome aux raies des séries d'émission spectrale :

Lorsque l'électron d'un hydrogénoïde est sur une orbite excitée (c'est-à-dire lorsque $n > 1$), il n'y reste pas. Il « saute » sur une orbite de n plus petit (transition entre deux niveaux) en émettant un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux :

$$h\nu = E_{n_i} - E_{n_f}$$

où n_i est le numéro de l'orbite initiale, et n_f le numéro de l'orbite finale.

Expression des nombres d'onde des raies d'émission

Avec cette deuxième hypothèse, basée sur la conservation de l'énergie du système atome + rayonnement, Bohr introduisait une deuxième fois la constante de Planck, cette fois à propos de l'échange d'énergie atome/rayonnement ; de plus, il faisait intervenir le photon, inventé seulement quelques années auparavant.

Remplaçons maintenant E_{n_i} et E_{n_f} par leurs expressions (éq. 1.10) :

$$h\nu = \mathcal{R}Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

On obtient ainsi toutes les formules donnant la fréquence des raies d'émission des hydrogénoïdes :

$$\nu = \frac{\mathcal{R}}{h} Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Les termes spectraux sont identifiés (à la constante h multiplicative près) aux niveaux d'énergie des atomes. Pour $Z = 1$, on a l'atome d'hydrogène. On retrouve alors la constante de la formule empirique de Balmer (éq. 1.1) :

$$\frac{\mathcal{R}}{h} = 3,3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

L'expression du nombre d'ondes $1/\lambda$, qui est la grandeur mesurée directement pour chaque raie par les spectroscopistes, se trouve facilement en effectuant $\nu = c/\lambda$:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\mathcal{R}}{hc} Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Pour les raies d'absorption, la même formule est valable, mais avec le signe moins : ce signe n'indique pas que la fréquence est négative mais que l'énergie est absorbée par l'atome qui s'excite.

Constante de Rydberg

Au lieu de calculer \mathcal{R} comme on l'a fait plus haut à partir des valeurs des constantes e , ϵ_0 et a_0 (éq. 1.9), il est plus précis de partir de la détermination spectroscopique de la constante de Rydberg. Mais ce qui est déterminé alors n'est pas la constante \mathcal{R} en énergie mais la constante de Rydberg proprement dite, $\mathcal{R}_H \equiv \frac{\mathcal{R}}{hc}$, qui se mesure en m^{-1} (ou cm^{-1}). Cette valeur est déterminée avec une grande précision :

$$\mathcal{R}_H = \frac{\mathcal{R}}{hc} = 10\,973\,731,77 \pm 0,83 \text{ m}^{-1}$$

\mathcal{R} est calculée à partir de cette valeur.

On mesure parfois les énergies en unité \mathcal{R} , appelée le *rydberg* : $\mathcal{R} \equiv 1 \text{ rydberg}$.

Diagrammes énergétiques

Lorsque l'électron est sur l'orbite la plus proche ($n = 1$) du noyau, l'hydrogénoïde est dans son état fondamental : son énergie totale E_1 (cinétique + potentielle) est la plus basse possible. Il est indéfiniment stable s'il n'est pas perturbé. Si l'électron est à un niveau supérieur ($n > 1$), l'atome est *excité* : son énergie totale E_n est alors supérieure à celle de son état fondamental. Au contraire de l'état fondamental, les niveaux excités sont instables : leur durée de vie est de l'ordre de 10^{-8} s . L'atome se désexcite lorsque l'électron saute sur une orbite n' plus proche du noyau, en émettant un photon d'énergie $\epsilon = h\nu = E_n - E_{n'}$ ($n > n'$). En définitive, l'électron retombera sur le premier niveau ($n = 1$) soit directement, soit indirectement.

On représente les niveaux et les transitions sur un diagramme énergétique (ou diagramme de niveaux). Pour H, on trouve bien toutes les séries de raies, dues aux photons émis pour les transitions possibles. Ce sont les séries de Lyman ($n_f = 1$), Balmer ($n_f = 2$), Paschen ($n_f = 3$), Brackett ($n_f = 4$), Pfund ($n_f = 5$) (fig. 1.8).

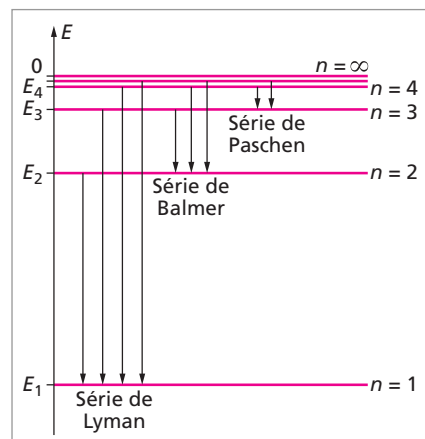


Fig. 1.8. Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène. Seules les 3 premières séries sont représentées.

La série de Lyman est constituée des raies correspondant aux transitions depuis tous les niveaux $n_i > 1$ jusqu'au niveau fondamental $n_f = 1$. La série de Balmer est constituée des raies correspondant aux transitions depuis tous les niveaux $n_i > 2$ jusqu'au niveau $n_f = 2$. Etc.

Dans l'atome H :

- pour la série de Lyman : $h\nu = E_n - E_1 = \mathcal{R} \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n > 1);$
- pour la série de Balmer : $h\nu = E_n - E_2 = \mathcal{R} \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n > 2).$

À la limite où l'atome est excité par l'absorption de l'énergie 13,6 eV ou plus, l'électron est arraché à l'atome, qui est alors ionisé en H^+ . La constante énergétique de Rydberg $\mathcal{R} = 13,6$ eV est donc l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

Dans l'ion hydrogénoïde He^+ ($Z = 2$), on retrouve aussi des séries expérimentales. Par exemple :

- série de Fowler : $h\nu = E_n - E_3 = 4\mathcal{R} \cdot \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 4, 5, \dots);$
- série de Pickering : $h\nu = E_n - E_4 = 4\mathcal{R} \cdot \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 5, 6, \dots).$

Un autre résultat expérimental est expliqué par la théorie de Bohr. Si on observe dans le spectre d'émission de H (H est alors lumineux) la série de Lyman, on observera forcément aussi toutes les autres séries spectrales. Par contre, on observe dans le spectre d'absorption de H (non lumineux) seulement la série de Lyman, toutes les autres séries étant absentes. L'explication est que, pour faire apparaître dans le spectre d'émission la série de Lyman, il faut fournir une énergie suffisante pour exciter un électron occupant le niveau le plus bas (fondamental) et l'envoyer sur un niveau plus élevé. Or, cette énergie est largement suffisante pour exciter les électrons qui se trouvent déjà sur les niveaux plus hauts en énergie (dans des atomes H excités) et les envoyer sur des niveaux encore plus hauts. Lors du retour de ces électrons sur leur niveau initial, les autres séries spectrales sont émises. Dans le cas des spectres d'absorption, si H n'est pas lumineux, c'est que ses atomes sont tous à l'état fondamental. Lorsque de la lumière est absorbée, seules les transitions entre le niveau le plus bas et les niveaux supérieurs peuvent se produire.

Remarque : La deuxième hypothèse de Bohr énonce que les transitions entre deux niveaux créent ou absorbent toujours *un seul* photon. C'est généralement vrai. Cependant, on a découvert depuis qu'avec des rayonnements très intenses comme dans les lasers de puissance, une transition d'un niveau à un autre peut s'accompagner de l'émission (ou de l'absorption) *simultanée* de plusieurs photons.

Insuffisance du modèle de Bohr

Malgré l'arbitraire de ses deux hypothèses de quantification, le modèle de Bohr connu à l'époque un grand succès, car lui seul permettait de calculer la constante de Rydberg et de retrouver les raies d'émission des hydrogénoïdes. Par ailleurs, ce modèle, ainsi que l'intervention de la constante de Planck dans d'autres explications théoriques (photon,

effet Compton), prépara les savants à accepter l'idée que les conceptions de la physique classique ne suffisaient pas à la compréhension des phénomènes microscopiques.

On sait aujourd'hui que ce modèle ne donne pas une bonne description de l'atome. Nous verrons qu'on ne peut pas définir précisément des orbites pour les électrons. Cependant, l'expression donnant E_n pour les hydrogénoïdes reste toujours actuellement exacte (à l'interaction spin-orbite près, qui modifie un peu la valeur des niveaux d'énergie : voir chapitre 4).

Le modèle de Bohr n'expliquait pas les spectres des atomes à plusieurs électrons. Sommerfeld généralisa la règle de quantification de Bohr au mouvement des électrons sur des orbites elliptiques et fit même intervenir la relativité, mais ne put étendre la règle aux atomes à plusieurs électrons, même à l'atome He qui n'a que deux électrons. On put encore moins expliquer la formation des molécules. Par ailleurs, la théorie de Bohr ne permettait pas de calculer les intensités des raies des spectres, même des hydrogénoïdes. Bohr avait alors proposé un principe permettant ces calculs, le principe de correspondance. Mais ce principe revenait en définitive à calculer ces grandeurs par les méthodes de la physique classique. À partir de 1924, la théorie des quanta fut progressivement abandonnée et complètement remplacée par une théorie beaucoup plus cohérente, la *mécanique quantique*, qui a pu expliquer tout ce que la théorie des quanta laissait dans l'ombre.

Approfondissement

L'entraînement du noyau

La spectroscopie atomique est rapidement arrivée à une extrême précision. Aujourd'hui encore, c'est le domaine scientifique où la précision est la plus grande (les longueurs d'onde de certains rayonnements sont connus avec 10 chiffres exacts). Des spectroscopes interférentiels comme l'interféromètre de Perot-Fabry ont un pouvoir de résolution tel qu'il n'est limité que par la largeur naturelle des raies.

Ainsi, la mesure très précise de $\frac{\mathcal{R}}{hc}$ dans l'expression (série de Balmer) :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\mathcal{R}}{hc} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$$

donne :

$$\mathcal{R}_H \equiv \frac{\mathcal{R}}{hc} = 10967\,770 \text{ m}^{-1}$$

au lieu de :

$$10973\,731,7 \text{ m}^{-1}$$

Cette différence s'explique par l'approximation qui a été faite dans le modèle planétaire (et aussi celui de Bohr) de considérer la masse de l'électron comme négligeable

devant celle du proton. Pour un calcul très précis, il faut rapporter l'origine du système électron-proton non pas au centre du proton mais au centre d'inertie C ; en même temps que l'électron tourne, le proton, de masse m_p , décrit ainsi une petite orbite autour du centre d'inertie : c'est l'« entraînement du noyau ».

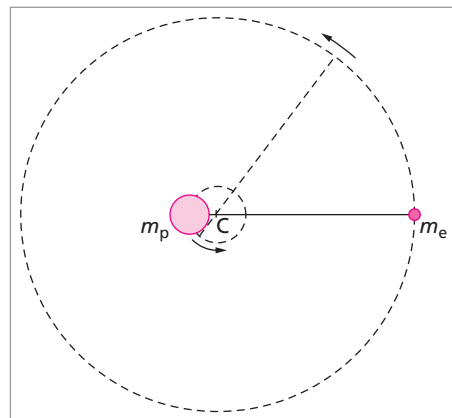


Fig. 1.9. L'entraînement du noyau dans la rotation de l'électron.

Cela revient à remplacer la masse m_e de l'électron par une masse réduite μ :

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = \frac{m_p}{1 + \frac{m_p}{m_e}} = \frac{1836}{1 + 1836} m_e$$

La véritable valeur de $\frac{\mathcal{R}}{hc}$ doit donc être :

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{R}}{hc} &= \frac{1836}{1837} \times 10973731,7 \\ &= 10967758 \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

valeur plus proche de la valeur expérimentale (quoiqu'il y ait encore une petite différence). On pourrait donc noter :

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{R}_\infty}{hc} &= 10973731,7 \text{ m}^{-1} \\ &= 109737,317 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

l'indice ∞ signifiant que l'on considère que la masse m_p du proton est infiniment plus

grande que la masse m_e de l'électron, et réserver $\frac{\mathcal{R}}{hc}$ à la valeur expérimentale pour l'atome H. En prenant :

$$h = 6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$c = 299792458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$e = 1,602189 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

on trouve alors :

$$\mathcal{R}_\infty = 2,179907 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13,6058 \text{ eV}$$

$$\mathcal{R} = 2,17872 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13,5984 \text{ eV}$$

Pour les calculs courants, on peut pratiquement identifier \mathcal{R} et \mathcal{R}_∞ et prendre 13,6 eV. Mais si on veut une grande précision, il faut faire la distinction.

La correction d'entraînement du noyau est surtout importante pour l'atome d'hydrogène. Elle devient vite négligeable lorsque la masse du noyau augmente.

Résumé du cours

Résultats de la spectroscopie atomique

♦ Les études de spectroscopie atomique montrent que les spectres d'émission et d'absorption sont constitués de raies fines discrètes. Dans le cas de l'atome H et des ions atomiques à un seul électron, ces raies sont disposées en séries séparées (pour H : séries de Lyman, Balmer, etc.).

La théorie des quanta

♦ Pour expliquer la forme du spectre du rayonnement en équilibre thermique avec la matière (corps noir), Planck a dû supposer que l'émission et l'absorption de la lumière par la matière se produit, non pas de façon continue, mais par portions finies, les quanta $h\nu$, où ν est la fréquence des composantes monochromatiques du spectre et h une constante universelle : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$.

♦ Pour expliquer l'effet photoélectrique, Einstein a inventé les particules de lumière (photons), dont l'énergie est précisément $h\nu$.

Le modèle de Bohr

♦ Bohr a introduit deux conditions de quanta dans le modèle planétaire de l'atome. Ses deux hypothèses contiennent la constante h de Planck, et elles rattachent le photon au comportement de l'atome, créant un lien intime entre atome et lumière, par le biais de la conservation de l'énergie. L'atome à un électron ne peut exister que

dans des états d'énergie quantifiés (niveaux d'énergie) :

$$E_n = -\frac{\mathcal{R}Z^2}{n^2}$$

où $n = 1, 2, 3, \dots$; Z est le numéro atomique et \mathcal{R} une constante qu'il calcule : $\mathcal{R} = 13,6 \text{ eV}$. L'énergie la plus basse, E_1 , est le niveau fondamental. Les autres sont les niveaux excités.

♦ Il retrouve alors les raies des spectres des hydrogénoïdes (atomes à un seul électron : $\text{H}, \text{He}^+, \text{Li}^{2+}, \dots$) :

$$h\nu = E_{n_i} - E_{n_f} = \mathcal{R}Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Les émissions et absorptions de photons correspondent ainsi à des transitions entre les niveaux n_i et n_f des atomes.

Exercices

1 Calculer en nm les longueurs d'onde des raies extrêmes ($n = 3$ et $n = \infty$) de la série de Balmer.

2 Le travail d'extraction W_e du potassium solide est 2 eV, celui du platine solide est 6,3 eV. Quelles sont les fréquences minimales des rayonnements qui peuvent donner l'effet photoélectrique avec ces métaux ?

3 Calculer le nombre de photons par m^2 et par seconde dans un rayonnement monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ (jaune) et d'intensité $0,1 \text{ watt} \cdot \text{m}^{-2}$ (intensité d'une lampe de bureau).

4 Calculer en eV les cinq premiers niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

5 Quelle est l'énergie (en eV) de l'état fondamental de l'ion Be^{3+} ? Peut-on calculer l'énergie de l'état fondamental de l'atome Be ?

6 Calculer le nombre d'ondes (cm^{-1}) de la première raie et de la dernière raie de la série de Lyman.

7 Quelle est l'énergie minimale nécessaire pour ioniser un ion He^+ ?

8 On envoie un rayonnement monochromatique de fréquence $9,12 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ sur un atome H déjà excité au niveau $n = 2$. L'énergie du rayonnement est-elle suffisante pour arracher l'électron de l'atome H ? Calculer la vitesse de l'électron éjecté.

La mécanique quantique

Les insuffisances du modèle atomique de Bohr ont conduit les savants à édifier une théorie entièrement nouvelle où la constante de Planck h joue un grand rôle, la *mécanique quantique*.

Nous allons voir les notions de mécanique quantique nécessaires à la description de la structure des atomes et des liaisons chimiques. Dans cette théorie, les particules se comportent tantôt comme des particules, au sens classique du terme, et tantôt comme des ondes. L'équation de Schrödinger permet d'accéder aux caractéristiques de ces ondes.

2.1 La formule de de Broglie (1924)

2.2 L'équation de Schrödinger des états stationnaires (1926)

1 Formes de l'équation

2 L'équation de Schrödinger est linéaire et homogène

3 Fonctions propres et valeurs propres

2.3 Signification physique de la fonction d'onde $\Psi(x, y, z)$

2.4 Le principe d'incertitude de Heisenberg (1927)

2.5 Autres principes de la mécanique quantique

2.6 * Les opérateurs

1 Définitions

2 Opérateurs « quantité de mouvement » et « énergie cinétique »

3 Grandeurs incompatibles et commutateur

4 Les opérateurs des grandeurs observables sont hermitiens

5 L'ensemble des fonctions propres d'un opérateur est complet

6 Orthogonalité des fonctions propres

7 Valeur moyenne et probabilité d'une mesure

8 Matrice d'un opérateur

9 Diagonalisation d'un opérateur

2.7 * Notation de Dirac

Mots-clés

- Formule de de Broglie
- Équation de Schrödinger
- Amplitude de probabilité
- Probabilité de présence
- Hamiltonien
- Opérateurs
- Valeurs propres
- Éléments de matrice
- Principe d'incertitude

2.1. La formule de de Broglie (1924)

Si on compare les propriétés des photons aux propriétés des particules mécaniques ordinaires (non relativistes), on obtient le tableau suivant :

	photon	particule mécanique
énergie	$E = h\nu$	$E = \frac{1}{2}mv^2$ + énergie potentielle E_p
quantité de mouvement	$p = \frac{h\nu}{c}$	$p = mv$

En 1924, Louis de Broglie a supposé que, de même qu'on avait associé à un rayonnement électromagnétique monochromatique une particule (le photon) ayant une énergie $h\nu$ et une quantité de mouvement de module $p = \frac{h\nu}{\lambda}$, on pouvait, réciproquement, associer à une particule matérielle (électron, proton, atome, ...) une onde (« onde de de Broglie », ou « onde de matière ») dont la longueur d'onde se calcule par :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (2.1)$$

et la fréquence (fréquence interne à la particule, qu'il ne faut pas confondre avec les fréquences des rayonnements qui peuvent être émis par ces particules) par :

$$\nu = \frac{E}{h} \quad (2.2)$$

m et v sont la masse et la vitesse de la particule et E l'énergie totale de la particule. La première relation est plus spécifiquement appelée *formule de de Broglie*.

Il est facile de déduire des deux formules (2.1) et (2.2) la relation entre λ et ν pour les ondes de de Broglie :

$$\lambda\nu = \frac{E}{mv}$$

où la constante de Planck est éliminée. Cette relation, valable pour toute particule matérielle, remplace la relation $\lambda\nu = c$ qui, elle, n'est valable que pour un rayonnement électromagnétique dans le vide. Remarquons que, écrite sous la forme :

$$\lambda\nu = \frac{E}{p}$$

cette relation est valable aussi bien pour la matière que pour la lumière (dans le vide), puisqu'il suffit d'écrire $E = pc$ (valable pour les photons) pour retrouver $\lambda\nu = c$.

Si la particule est libre, E s'identifie à l'énergie cinétique E_c . Si la particule est soumise à des champs, elle est « liée », avec une énergie potentielle E_p , en général fonction de la position. Dans ce dernier cas, on a :

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{E_c + E_p}{h}$$

Pour les particules relativistes, c'est-à-dire dont la vitesse est voisine de celle de la lumière dans le vide (c), l'énergie totale de la particule est $E = mc^2$, où :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

m_0 étant la masse au repos de la particule.

La formule de de Broglie relie ainsi une grandeur mécanique ($p = mv$) à une grandeur ondulatoire (λ). Vectoriellement, si \vec{k} est le *vecteur d'onde* (de longueur : $k = \frac{2\pi}{\lambda}$) dans la direction de propagation, la formule de de Broglie peut s'écrire :

$$\vec{p} = \frac{h}{2\pi} \vec{k} \quad (2.3)$$

Dans le cas non relativiste, si E est l'énergie cinétique d'une particule libre, son énergie potentielle E_p est nulle et son énergie cinétique constitue toute l'énergie :

$$E = E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

d'où :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}};$$

et si $E_p \neq 0$ (particule dans un champ), $E - E_p = E_c$, et :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m(E - E_p)}}$$

Quand E_p n'est pas constant, λ varie d'un point à un autre et dépend de la position.

Dualité onde-particule

Ainsi est établi un certain parallélisme entre les comportements des rayonnements électromagnétiques et des particules matérielles : suivant les expériences, on observe un effet ondulatoire ou un effet particulaire (dualité onde-particule) :

photons	$\begin{cases} \nearrow \\ \searrow \end{cases}$	interférences ; diffraction (explicables en formalisme ondulatoire)
		effet photoélectrique ; effet Compton (explicables en formalisme particulaire : chocs)
électrons, etc.	$\begin{cases} \nearrow \\ \searrow \end{cases}$	chocs ; diffusion de particules ; ... (explicables par la Mécanique classique)
		diffraction des ondes de de Broglie ??

Si les particules, en particulier les électrons, se comportaient parfois comme des ondes, il devait être possible de les faire interférer et diffracter. En effet, la diffraction d'électrons, observée pour la première fois (en 1927) par Davisson et Germer aux États-Unis et simultanément par G.P. Thomson et Reid en Angleterre, a été une confirmation éclatante de la justesse de l'hypothèse de de Broglie. La diffraction d'électrons est aujourd'hui couramment réalisée dans les microscopes électroniques, où un faisceau d'électrons remplace l'éclairage lumineux des microscopes optiques.

Les « ondes de matière » ou « ondes de de Broglie » ne sont ni des ondes électromagnétiques ni des ondes acoustiques. On va voir qu'on les interprète comme des ondes de *probabilité de présence*.

Recherche & Développement

Le microscope électronique

Les électrons en tant qu'ondes de de Broglie peuvent interférer et être diffractés par la matière comme les rayons X (voir la diffraction des rayons X au chapitre 13). La diffraction des électrons par un échantillon, aussi bien que l'image de cet échantillon formée avec les faisceaux diffractés, est réalisée dans la colonne d'un microscope électronique où règne un vide poussé (10^{-9} à 10^{-10} bar). Les électrons produits par un filament chauffé sont accélérés par des tensions allant de 50 à 200 kV (et jusqu'à 10^3 kV ou plus pour certains appareils), passent par des lentilles magnétiques entre lesquelles est placé l'échantillon qu'ils traversent (dans le *microscope en transmission*), et viennent frapper un écran fluorescent, qui peut être remplacé par une plaque photographique. En modifiant l'excitation des lentilles magnétiques, on forme sur l'écran soit la diffraction soit l'image. L'interaction des électrons avec les atomes de

l'échantillon est très forte et ils sont très vite absorbés : il faut donc, en transmission, utiliser des échantillons extrêmement minces (environ 50 Å pour 200 kV). Les images à haute résolution arrivent à séparer des atomes distants de 2 Å. Leur qualité est limitée par l'épaisseur de l'échantillon et diverses aberrations analogues à celles de l'optique classique.

La théorie de la diffraction des électrons par un cristal a été élaborée dès 1928 par Bethe. Les premiers microscopes électroniques furent commercialisés en 1939, simultanément en Allemagne (von Borries et Ruska) et aux États-Unis (Marton et Hillier), mais la guerre arrêta leur développement pendant plusieurs années.

Dans le *microscope électronique à balayage*, instrument plus simple, les électrons sont étudiés après réflexion sur l'échantillon (qui peut donc être épais). On en tire des informations sur la surface du matériau.

Amplitude des ondes de de Broglie

Une onde électromagnétique plane de fréquence ν et de longueur d'onde λ , se propageant selon la direction x s'écrit :

$$\Phi(x, t) = A \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right)$$

La fonction Φ est l'*amplitude* (c'est-à-dire la forme) de l'onde. On aurait pu aussi l'écrire avec un sinus. A est une constante. Si l'onde se propage dans l'espace selon la direction de son vecteur d'onde \vec{k} ($\vec{k} = 2\pi/\lambda$), elle peut s'écrire :

$$\Phi(\vec{r}, t) = A \cos 2\pi \left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{r}}{2\pi} - \nu t \right)$$

où \vec{r} est le vecteur position.

En se laissant guider par l'analogie avec les ondes électromagnétiques, l'amplitude d'une onde de de Broglie plane s'écrit :

$$\Phi(\vec{r}, t) = A \cos 2\pi \left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{r}}{2\pi} - \nu t \right) = A \cos 2\pi \left(\frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{h} - \frac{Et}{h} \right)$$

On a remplacé $\vec{k}/2\pi$ par \vec{p}/h et ν par E/h (équations 2.2 et 2.3).

Considérer des ondes planes est essentiel, car on peut montrer que toute onde, plane ou non, périodique ou non périodique, peut s'écrire comme une superposition (addition) d'ondes planes avec des fréquences et des longueurs d'onde différentes. C'est le développement de l'onde en *série* ou *intégrale de Fourier*.

Une onde qui ne se propage pas, et qui, donc, oscille sur place, est dite *stationnaire*. Mathématiquement cela signifie qu'on peut alors mettre en facteur un terme sinusoïdal dépendant du temps :

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r}) \cdot \cos 2\pi \nu t$$

L'amplitude $\Psi(\vec{r})$ est indépendante du temps : c'est l'amplitude maximale de l'onde au point \vec{r} . Les points où l'amplitude de l'oscillation est maximum s'appellent les *ventres*, et les points où il n'y a pas d'oscillation s'appellent les *nœuds*.

Aux nœuds, l'amplitude Ψ est nulle. Les nœuds alternent avec les ventres. Ils sont régulièrement répartis : deux nœuds successifs sont séparés d'une longueur $\lambda/2$. Sur la figure 2.1, Ψ est sinusoïdale. Ce n'est pas toujours le cas.

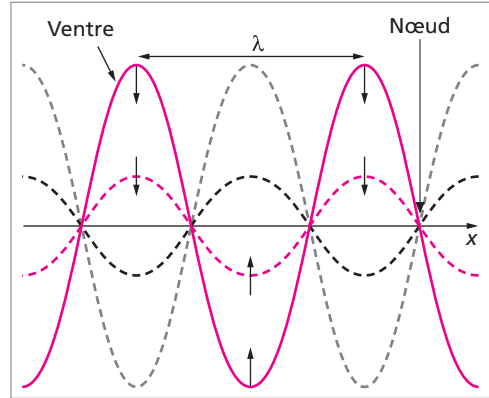


Fig. 2.1. Onde stationnaire à une dimension x .

Déduction de la première hypothèse de Bohr de la formule de de Broglie

À l'aide de la formule de de Broglie, on peut retrouver la première hypothèse de Bohr (quantification du moment cinétique orbital). Si un électron se meut avec une vitesse v sur une orbite (circulaire) de rayon r et si cette orbite est stationnaire au sens de Bohr, l'onde correspondante doit être une onde stationnaire. Or, l'onde doit se refermer sur elle-même puisque l'orbite est fermée (fig. 2.2) et, pour qu'elle oscille sur place sans se propager, il faut que la longueur totale de l'orbite soit égale à un nombre entier exact n de longueurs d'onde de l'onde :

$$\text{longueur de l'orbite} = 2\pi r = n\lambda$$

Or (éq. 2.1) :

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

donc :

$$2\pi r = \frac{nh}{mv}$$

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

On retrouve ainsi la formule de la première hypothèse de Bohr.

Ainsi, un électron sur une orbite de Bohr, qui est une orbite stationnaire d'énergie totale E_n fixe, est décrit par une onde de de Broglie stationnaire. Le nombre n est le nombre de longueurs d'onde constituant la longueur de l'orbite. Le nombre de nœuds, c'est-à-dire le nombre de points où l'onde de de Broglie est nulle, est $2n$.

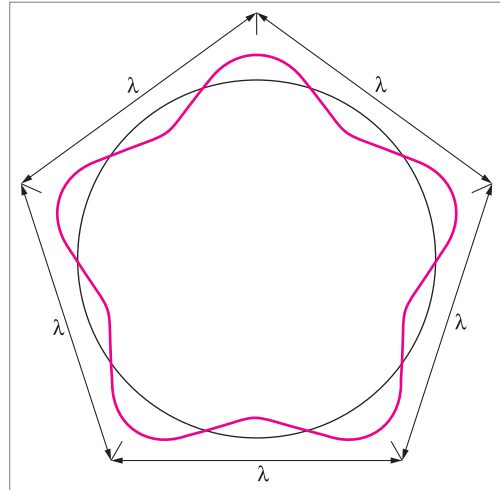


Fig. 2.2. Onde de de Broglie stationnaire sur une orbite ($n = 5$). Le nombre de nœuds est $2n = 10$.

Un peu d'histoire

Louis-Victor de Broglie

Louis-Victor de Broglie (1892-1987) est un physicien français. Dans sa thèse de doctorat (1924), à partir de considérations relativistes et de certaines analogies entre l'optique et la mécanique, il parvint à la conclusion que le mouvement de toute particule, de matière

ou de lumière, devait être guidé par une onde dont la longueur d'onde est $\lambda = h/p$, où p est la quantité de mouvement de la particule et h la constante de Planck.

Il a été récompensé du prix Nobel de physique en 1929.

2.2. L'équation de Schrödinger des états stationnaires (1926)

L'équation de Schrödinger des états stationnaires est une équation différentielle qui donne les amplitudes Ψ possibles des ondes stationnaires de de Broglie. Schrödinger a également donné une autre équation pour les ondes qui varient avec le temps.

1 Formes de l'équation

Équation de Schrödinger pour une particule

Commençons d'abord par écrire l'équation différentielle pour une seule particule soumise à un champ d'énergie potentielle E_p à une dimension x . C'est, par exemple, un électron

de masse m dans un champ électrique à une dimension :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + E_p(x) \cdot \Psi(x) = E \cdot \Psi(x)$$

C'est l'équation de Schrödinger des états stationnaires à une dimension spatiale. Le premier terme contient la dérivée seconde de l'amplitude (dite aussi « fonction d'onde ») Ψ ; $E_p(x)$ est l'énergie potentielle de la particule, qui, pour le moment, reste indéterminée, mais est en général fonction de la position x . Dans le second membre se trouve la constante E (énergie totale), multipliée par la fonction inconnue $\Psi(x)$. Les ondes (ou états) stationnaires ne varient pas avec le temps, ce qui entraîne que leur énergie totale E est constante.

Nous allons maintenant écrire l'équation de Schrödinger, toujours pour une seule particule, mais dans l'espace à trois dimensions. Ψ et l'énergie potentielle deviennent alors des fonctions de trois variables (x, y, z en coordonnées cartésiennes). Vont donc apparaître les dérivées par rapport à chacune des trois variables : on dit que ce sont des *dérivées partielles*. Lorsqu'on dérive une fonction de plusieurs variables par rapport à l'une des variables, les autres variables sont maintenues constantes. Et les signes de dérivation sont notés non plus « d » mais « ∂ » (dit « d rond »).

À trois dimensions, en coordonnées cartésiennes, l'équation de Schrödinger est une équation aux dérivées partielles :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} \right) + E_p(x, y, z) \cdot \Psi(x, y, z) = E \cdot \Psi(x, y, z)$$

L'expression $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ est un « opérateur » qui « agit » sur la fonction $\Psi(x, y, z)$.

On l'appelle le *laplacien*. Il est noté Δ (ou parfois ∇^2 (nabla ou del carré), le « 2 » indiquant qu'on dérive 2 fois) et a donc pour expression, en coordonnées cartésiennes :

$$\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

La constante $\hbar/2\pi$ revient tellement souvent qu'on lui a donné un symbole spécial : $\frac{\hbar}{2\pi} \equiv \hbar$ (dit « h barre »).

L'équation de Schrödinger s'écrit donc aussi, en remplaçant les coordonnées cartésiennes x, y, z de la particule par son vecteur-position \vec{r} :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}) + E_p(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$$

Ainsi une onde stationnaire décrit un état stationnaire, c'est-à-dire un état d'énergie fixe E .

Erwin Schrödinger

Erwin Schrödinger (1887-1961) est un physicien autrichien. Il travailla d'abord en Suisse et fut professeur à Zürich jusqu'en 1927, date à laquelle il devint le successeur de Planck à Berlin. Il quitta l'Allemagne en 1933, puis fut directeur d'une école de physique théorique à l'Institute for Advanced

Studies de Dublin. Il proposa ses équations qui sont à la base de la mécanique ondulatoire (1926) et montra l'équivalence de leur description du monde physique avec la mécanique des matrices de Heisenberg et Born. On lui décerna le prix Nobel de physique en 1933.

Équation de Schrödinger d'un système à N particules

On peut généraliser l'équation précédente à un nombre N de particules en interaction. Ces particules peuvent être des électrons, des protons, des neutrons, etc. Leurs masses m_j sont donc différentes. Et chaque particule a son jeu de trois coordonnées. L'équation de Schrödinger des états stationnaires s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \Delta_j \Psi(x_1, y_1, z_1; \dots; x_N, y_N, z_N) \\
 + E_p(x_1, y_1, z_1; \dots; x_N, y_N, z_N) \cdot \Psi(x_1, y_1, z_1; \dots; x_N, y_N, z_N) \\
 = E \cdot \Psi(x_1, y_1, z_1; \dots; x_N, y_N, z_N)
 \end{aligned}$$

En posant $\vec{r}_j \equiv (x_j, y_j, z_j)$, on a une écriture plus condensée :

$$\begin{aligned}
 -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \Delta_j \Psi(\vec{r}_1; \vec{r}_2; \dots; \vec{r}_N) + E_p(\vec{r}_1; \vec{r}_2; \dots; \vec{r}_N) \cdot \Psi(\vec{r}_1; \vec{r}_2; \dots; \vec{r}_N) \\
 = E \cdot \Psi(\vec{r}_1; \vec{r}_2; \dots; \vec{r}_N)
 \end{aligned}$$

Il faut bien comprendre qu'une seule onde d'amplitude Ψ décrit l'ensemble des N particules. C'est une onde dans ce qu'on appelle l'espace de configuration, à $3N$ dimensions, du système physique.

L'opérateur $\{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \Delta_j + E_p\}$, agissant sur Ψ , s'appelle le *hamiltonien* \mathcal{H} . On peut donc encore écrire l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\mathcal{H}\Psi = E \cdot \Psi$$

ou :

$$(\mathcal{H} - E)\Psi = 0$$

2 L'équation de Schrödinger est linéaire et homogène

L'équation différentielle de Schrödinger est linéaire et homogène. Il s'ensuit que la somme (plus généralement : toute combinaison linéaire) de deux solutions est aussi une solution. L'homogénéité signifie que l'équation peut s'écrire :

$$\mathcal{O}\Psi = 0$$

où \mathcal{O} est un « opérateur » agissant sur Ψ (comme par exemple $\frac{d}{dx}$) et qu'il n'y a pas de terme $f(x, t)$ sans Ψ en facteur.

Ici, on peut écrire :

$$(\mathcal{H} - E)\Psi = 0$$

Une équation inhomogène s'écrirait : $\mathcal{O}\Psi = f(x, t)$.

Cette condition de linéarité-homogénéité est l'expression mathématique d'un principe physique : le *principe de superposition*. Si l'équation différentielle est linéaire et homogène, alors le principe de superposition des ondes est valable : la somme de deux ondes est encore une onde, ce qui signifie qu'il peut y avoir des interférences. Ainsi, si Ψ_1 et Ψ_2 sont deux solutions, alors $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ est aussi solution. Ce résultat sera démontré un peu plus loin.

3 Fonctions propres et valeurs propres

L'équation de Schrödinger des états stationnaires est une équation dite « aux valeurs propres », c'est-à-dire qu'elle est de la forme :

$$\mathcal{O}\Psi = \kappa\Psi$$

où \mathcal{O} est un opérateur (ici, le hamiltonien \mathcal{H}) et κ un nombre (ici, l'énergie E).

Une équation aux valeurs propres n'a de solutions Ψ que pour certaines valeurs κ_n de κ , appelées *valeurs propres* de l'opérateur \mathcal{O} . Les solutions Ψ_n correspondantes sont appelées *fonctions propres* de l'opérateur \mathcal{O} . Pour les autres valeurs de κ , l'équation n'a pas de solution.

Ici, dans le cas de l'équation de Schrödinger, où l'opérateur \mathcal{O} est le hamiltonien \mathcal{H} , ces valeurs propres sont les valeurs déterminées E_n de l'énergie totale E du système de particules. Les fonctions propres Ψ_n sont les amplitudes des ondes stationnaires décrivant les états stationnaires d'énergies E_n du système. Il faut noter toutefois que, suivant les conditions imposées par la physique du système (conditions aux limites), l'ensemble des valeurs propres peut être *discret* ou *continu*, ou en partie discret et en partie continu. Nous verrons que ce dernier cas est justement celui de l'atome à un électron (chapitre 4).

À chaque valeur propre E_n correspond une fonction propre (on dit aussi *état propre*). Mais il se peut que plusieurs fonctions propres $\Psi_{n,j}$ correspondent à la même valeur propre E_n : on dit alors que l'état propre ou le niveau E_n est *dégénéré* ; on dit aussi que le niveau E_n est multiple, et que l'état est *multiplet*. Le nombre de fonctions propres $\Psi_{n,j}$ linéairement *indépendantes* correspondant à une même valeur propre est le *degré de dégénérescence* g .

Si, par exemple, un état est dégénéré trois fois (ou de dégénérescence $g = 3$), l'état est triplet. Des fonctions sont linéairement indépendantes lorsqu'aucune d'entre elles n'est une combinaison linéaire des autres.

Solutions quelconques de l'équation

Si Ψ_1 et Ψ_2 sont deux fonctions propres de \mathcal{H} , respectivement d'énergies E_1 et E_2 , alors $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ est aussi solution, puisque l'équation est linéaire homogène, mais n'est pas une fonction propre. En effet :

$$\mathcal{H}\Psi_1 = E_1\Psi_1$$

$$\mathcal{H}\Psi_2 = E_2\Psi_2$$

Faisons la combinaison linéaire membre à membre :

$$c_1\mathcal{H}\Psi_1 + c_2\mathcal{H}\Psi_2 = c_1E_1\Psi_1 + c_2E_2\Psi_2$$

\mathcal{H} est linéaire :

$$\mathcal{H}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = c_1E_1\Psi_1 + c_2E_2\Psi_2$$

Si la combinaison linéaire était fonction propre de \mathcal{H} , on aurait :

$$\mathcal{H}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = E(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2)$$

alors qu'ici, on a un *mélange* de deux états Ψ_1 et Ψ_2 , d'énergies E_1 et E_2 . C'est seulement dans le cas où Ψ_1 et Ψ_2 sont des fonctions propres avec la *même* valeur propre E (le niveau E étant alors dégénéré) que $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ est aussi fonction propre, avec encore la même valeur propre E . Mais alors, le niveau E est dégénéré (au moins) deux fois.

Approfondissement

Déduction de l'équation de Schrödinger de la formule de de Broglie

On peut retrouver l'équation de Schrödinger à partir de la formule de de Broglie et de l'équation différentielle qui régit la propagation de toute onde (optique ou acoustique). Raisonnons à une dimension spatiale x pour plus de simplicité.

Les formes (amplitudes) possibles $\Phi(x, t)$ d'une onde qui se propage dans la direction x doivent obéir à l'équation générale des ondes :

$$\lambda^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2}$$

où λ et v sont la longueur d'onde et la fréquence.

On cherche des solutions qui soient des ondes stationnaires, donc de la forme :

$$\Phi(x, t) = \Psi(x) \cdot \cos 2\pi\nu t$$

Au cours du temps, Φ oscille sinusoïdalement avec la fréquence ν , son amplitude $\Psi(x)$ variant avec la position x d'une manière qui n'est pas forcément sinusoïdale.

Substituons cette expression dans l'équation de propagation des ondes ; on arrive à la nouvelle équation :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -4\pi^2 \cdot \frac{1}{\lambda^2} \cdot \Psi(x)$$

Il est à noter que l'on serait arrivé au même résultat avec $\sin 2\pi\nu t$ ou $\exp(i2\pi\nu t)$ à la place de $\cos 2\pi\nu t$. Introduisons maintenant la formule de de Broglie (éq. 2.1) :

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

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -4\pi^2 \cdot \frac{p^2}{h^2} \cdot \Psi(x)$$

D'autre part, l'énergie totale E d'une particule est :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + E_p(x) = \frac{p^2}{2m} + E_p(x)$$

où $E_p(x)$ est l'énergie potentielle de la particule. Cette relation n'est plus valable en relativité ; l'équation de Schrödinger n'est donc pas valable pour des particules relativistes, c'est-à-dire animées d'une très grande vitesse ; en particulier, elle n'est pas valable pour le photon. La relation de

de Broglie, en revanche, est aussi valable en relativité, à condition de prendre pour m la masse relativiste.

On tire de l'expression précédente l'expression du carré de la quantité de mouvement :

$$p^2 = 2m[E - E_p(x)]$$

D'où l'équation de Schrödinger des états stationnaires à une dimension :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - E_p(x)] \cdot \Psi(x)$$

2.3. Signification physique de la fonction d'onde $\Psi(x, y, z)$

Avant de chercher les solutions de l'équation de Schrödinger dans quelques systèmes simples (chapitre 3), puis dans le cas d'un atome (au chapitre 4), examinons la signification physique de cette mystérieuse amplitude, ou fonction d'onde, Ψ .

$\Psi(x, y, z)$ est l'amplitude de l'onde « de matière » (onde de de Broglie) associée à une particule. De Broglie pensait que l'onde « pilotait » la particule, un peu à la manière dont les vagues peuvent transporter une embarcation.

En réalité, l'onde Ψ n'est pas surajoutée en quelque sorte à la particule. En un sens, elle *est* cette particule, qui doit se comporter tantôt comme une particule au sens classique, tantôt comme une onde susceptible d'interférer. Cette propriété est caractéristique de la mécanique ondulatoire ou mécanique quantique.

L'interprétation de la fonction d'onde a été suggérée par l'analogie avec l'amplitude en optique. En optique, on utilise, dans les calculs d'interférence et de diffraction, une fonction $\Psi(x, y, z)$ analogue, l'amplitude lumineuse, souvent sous forme complexe $\rho e^{i\theta}$ pour la commodité des calculs. La grandeur observable expérimentalement n'est jamais l'amplitude Ψ mais son carré complexe $\Psi\Psi^*$, l'intensité lumineuse (si Ψ est réelle, l'intensité est simplement Ψ^2). En mécanique quantique, la fonction d'onde $\Psi(x, y, z)$ est une amplitude (réelle ou complexe), qui n'est ici aussi qu'un intermédiaire de calcul. La grandeur qui correspond à l'intensité lumineuse sera donc $|\Psi(x, y, z)|^2$, toujours réelle (et positive). C'est cette dernière grandeur qui est observable et qui a une signification physique. En résumé : comme en optique, l'amplitude Ψ est indispensable pour rendre compte de l'existence, ou non, d'interférences, mais c'est son carré qui est la grandeur observable.

Soit $dV = dx dy dz$ un petit volume élémentaire entourant le point M à la position x, y, z ; l'expression :

$$|\Psi(x, y, z)|^2 \cdot dV$$

est interprétée comme la *probabilité de présence* de la particule dans le volume dV .

La somme sur un volume V de Ψ^2 ,

$$\int_V \Psi^2 dV$$

est la probabilité de présence de la particule dans ce volume. La probabilité de présence est un nombre sans unité, compris entre 0 et 1.

Mais dV a une unité : c'est un volume $[L]^3$. Donc, si le produit $|\Psi(x, y, z)|^2 \cdot dV$ est sans unité, c'est que $|\Psi(x, y, z)|^2$ a l'unité inverse de dV , donc $[L]^{-3}$. Puisque $|\Psi(x, y, z)|^2$ est une probabilité par unité de volume, c'est une densité.

$|\Psi(x, y, z)|^2 \equiv \rho(x, y, z)$ est la *densité de probabilité de présence* en x, y, z , mesurée en général en \AA^{-3} ou en nm^{-3} .

Donc $\Psi(x, y, z)$ est l'amplitude d'une onde de probabilité, et a pour dimension $[L]^{-3/2}$. Si la particule est un électron, $\rho(x, y, z)$ est aussi appelée *densité électronique*. L'expression $-e \cdot \rho(x, y, z)$ est alors la densité de charge électrique.

Condition de normalisation

En conséquence, si on somme sur tout l'espace,

$$\int_{\text{espace}} |\Psi(x, y, z)|^2 dV$$

on obtient un nombre qui n'est autre que la probabilité que la particule soit quelque part dans l'espace, ce qui est une certitude. Donc on doit toujours avoir, quelle que soit la particule et quelle que soit la forme d'onde :

$$\int_{\text{espace}} |\Psi(x, y, z)|^2 dV = 1$$

C'est la *condition de normalisation* de la fonction d'onde. (On n'a mis symboliquement qu'un seul signe d'intégration, mais, comme l'espace a trois dimensions, il va de soi qu'il y a trois intégrations dans le calcul effectif.) Les solutions physiquement acceptables de l'équation de Schrödinger devront donc toutes être normées (on dit aussi « normalisées ») de cette façon.

De telles fonctions sont dites « de carré intégrable ». Cela signifie que la fonction Ψ , non seulement doit tendre vers zéro à l'infini, mais encore doit le faire en décroissant « suffisamment vite » pour que son carré soit intégrable sur tout l'espace.

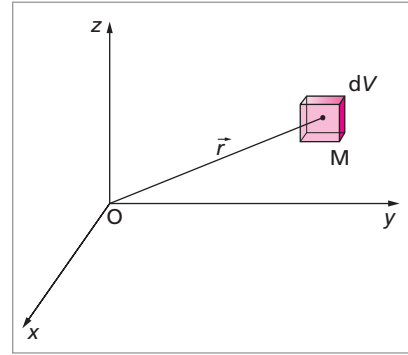


Fig. 2.3. Volume infinitésimal dV en un point M.

Autres conditions

Les solutions $\Psi(\vec{r})$ doivent aussi remplir d'autres conditions :

- i. Elles doivent évidemment être *univoques*, c'est-à-dire n'avoir qu'une seule valeur possible en un point (on dit aussi *uniformes*).
- ii. La probabilité doit être toujours finie, varier continûment de point en point et ne pas présenter de point anguleux. Les fonctions d'onde devront donc être finies, continues et avoir leurs dérivées premières continues. Il est cependant possible que les dérivées premières ne soient pas continues en des points où l'énergie potentielle devient infinie (voir le cas du puits de potentiel infiniment profond, chapitre 3).

Expression des valeurs propres

Une autre conséquence importante de la condition de normalisation est la suivante. Écrivons l'équation de Schrödinger :

$$\mathcal{H}\Psi = E \cdot \Psi$$

Cela signifie que Ψ est fonction propre de l'opérateur \mathcal{H} avec la valeur propre E . Multiplions à gauche les deux membres de l'équation par la fonction complexe conjuguée Ψ^* et intégrons-les sur tout l'espace :

$$\begin{aligned}\Psi^* \mathcal{H}\Psi &= \Psi^* E \Psi \\ \int_{\text{espace}} \Psi^* \mathcal{H}\Psi \, dV &= E \int_{\text{espace}} \Psi^* \Psi \, dV \\ \text{Puisque } \int_{\text{espace}} \Psi^* \Psi \, dV &= 1, \text{ on trouve :} \\ \int_{\text{espace}} \Psi^* \mathcal{H}\Psi \, dV &= E\end{aligned}\tag{2.4}$$

Cette équation est valable quelle que soit la fonction propre $\Psi = \Psi_n$ solution de l'équation. Donc la valeur propre E_n est donnée par :

$$E_n = \int_{\text{espace}} \Psi_n^* \mathcal{H}\Psi_n \, dV$$

Dans ce qui suit nous omettrons souvent l'indication « espace » sous le signe d'intégration. Il est entendu que chaque signe d'intégration représentera (sauf mention explicite) une triple intégrale définie sur tout l'espace à 3 dimensions.

Comparaison entre les ondes de de Broglie et les ondes électromagnétiques

L'analogie des ondes de de Broglie avec les ondes électromagnétiques a été un guide précieux pour interpréter la fonction d'onde d'une particule, un électron par exemple. Il y a d'importantes similitudes entre les ondes « de matière » et les ondes « de lumière » :

1. Les relations $E = h\nu$ et $p = h/\lambda$ sont satisfaites par les deux types d'ondes.
2. Les amplitudes déterminent seulement la probabilité de présence sous forme d'une intensité.

Mais il y a des différences. D'abord le nombre de photons dans un champ électromagnétique peut varier par émission ou absorption par la matière présente, alors que le nombre d'électrons, par exemple, ne varie pas. Donc la probabilité qu'un électron soit quelque part dans l'espace reste constamment égale à un, alors que l'intensité lumineuse peut varier.

Une autre différence vient de ce qu'une seule onde électromagnétique, dont la propagation est déterminée par quatre variables x, y, z, t , peut porter un grand nombre de photons, alors qu'une onde de de Broglie fonction de ces quatre variables ne porte qu'un seul électron. Ainsi, l'analogie avec l'optique ne peut être poursuivie lorsqu'on a affaire à plusieurs particules comme des électrons. Ces particules sont décrites par une seule fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, t)$ dépendant des vecteurs-position de toutes les particules. En optique, les photons sont sans interaction mutuelle (quoiqu'on ait mis en évidence une certaine interaction dans les champs électromagnétiques très intenses que sont les LASER de puissance), et leur nombre en un point \vec{r} est déterminé par le champ électromagnétique, qui ne dépend que de ce point. On ne peut transposer cette propriété qu'à un ensemble de particules sans interaction. Malheureusement, les électrons sont (au moins) en interaction coulombienne.

2.4. Le principe d'incertitude de Heisenberg (1927)

Le caractère probabiliste de la fonction d'onde se traduit par l'impossibilité de déterminer *exactement simultanément* certaines grandeurs physiques.

Ainsi, même dans l'hypothèse où les instruments de mesure auraient une précision absolue, il est impossible de mesurer précisément à la fois la position x et la vitesse v_x (ou la quantité de mouvement p_x) d'une particule. Les incertitudes Δx et Δp_x sont telles que :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \gtrsim h$$

Il s'agit seulement d'un ordre de grandeur : 10^{-34} J·s ; dans certains textes, la relation d'incertitude donnée est : $\Delta x \cdot \Delta p_x \gtrsim \hbar$.

De même, on a les limitations :

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \gtrsim h$$

$$\Delta z \cdot \Delta p_z \gtrsim h$$

Et enfin :

$$\Delta t \cdot \Delta E \gtrsim h$$

Ces grandeurs sont dites deux à deux *incompatibles*. Toute tentative pour obtenir une mesure plus précise de x se traduit *ipso facto* par une incertitude plus grande sur p_x . En revanche, x et p_y , par exemple, sont simultanément mesurables sans limite imposée à la précision : ces deux grandeurs sont *compatibles*. Les inégalités écrites sont l'expression du *principe dit d'incertitude de Heisenberg*.

Attardons-nous un peu sur la quatrième relation. Une détermination de l'énergie avec une incertitude ΔE ne peut être obtenue par une expérience dont la durée est inférieure à $\Delta t = \frac{h}{\Delta E}$. Si un système est dans un état donné pendant un temps Δt , l'énergie du système dans cet état a une incertitude $\Delta E \approx \frac{h}{\Delta t}$. On en déduit des conséquences intéressantes : puisque la transition spontanée d'un état excité à un état d'énergie inférieure est un phénomène aléatoire, la durée de vie ne peut être la même pour tous les atomes excités et on ne peut parler que d'une durée de vie Δt moyenne. À l'incertitude sur l'instant de transition est donc liée une incertitude sur l'énergie du niveau, et ce n'est que pour une durée de vie infinie que le niveau a une énergie parfaitement déterminée. Il s'ensuit que la fréquence de la raie spectrale de la transition a également une certaine incertitude.

Un peu d'histoire

Werner Heisenberg

Werner Heisenberg (1901-1976), physicien théoricien allemand, est un des fondateurs, avec Max Born, de la mécanique quantique. Il fit ses études supérieures à Munich où il travailla sous la direction de A. Sommerfeld. D'abord assistant de M. Born à Göttingen, il alla étudier trois ans à l'Institut fondé par Bohr à Copenhague, puis revint poursuivre ses recherches théoriques avec Born et Jordan. Plus tard, il

travailla à Leipzig et à Berlin. À partir de 1946, il fut directeur pour la physique du Max Planck Institut à Göttingen. Outre sa contribution de premier ordre à la création de la mécanique quantique, il a effectué de nombreux travaux en physique théorique, en particulier sur le magnétisme. Son principe d'indétermination est fondamental. Il a reçu le prix Nobel de physique en 1932.

2.5. Autres principes de la mécanique quantique

Outre la formule de de Broglie, l'équation de Schrödinger et le principe d'incertitude (qu'on appelle aussi principe d'indétermination), il existe d'autres principes (« spin », principe de Pauli, principe d'indiscernabilité) qui seront introduits au fur et à mesure des besoins.

2.6. * Les opérateurs

1 Définitions

Nous avons vu déjà les opérateurs laplacien, Δ , et hamiltonien, \mathcal{H} , qui agissent sur des fonctions pour les transformer en d'autres fonctions. Il y en a d'autres. Si on considère la

fonction $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$, on peut dire que $\frac{\partial}{\partial t}$ est l'opérateur « dérivation par rapport au temps », qui transforme la fonction Ψ en sa dérivée par rapport au temps, $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$. La dérivée à l'ordre n , l'intégration, sont aussi des opérateurs.

- Tous ces opérateurs sont des opérateurs *linéaires*. On dit qu'un opérateur O est linéaire si la transformée par lui d'une combinaison linéaire est la même combinaison linéaire des transformées :

$$O(a\Psi + b\Phi) = aO(\Psi) + bO(\Phi)$$

a et b étant des nombres réels ou complexes.

- L'action successive de deux opérateurs, O puis P , est notée de droite à gauche pour respecter la notation fonctionnelle ; ainsi, si P agit après O sur Ψ , on note $P[O(\Psi)]$, et l'opérateur résultant est PO . On parle de « produit » (ou de « composition ») des opérateurs.

- En général, ce produit d'opérateurs n'est pas commutatif : $OP \neq PO$, car la fonction résultant de l'action de O , puis de P , sur une fonction initiale Ψ , n'est en général pas égale à la fonction résultant de l'action de P d'abord, puis de O , sur la même fonction Ψ . On appelle *commutateur* $[O, P]$ l'opérateur différence :

$$[O, P] = OP - PO$$

Si deux opérateurs commutent, leur commutateur est nul.

Donnons un exemple de deux opérateurs agissant sur une fonction $\Psi(x)$ qui ne commutent pas entre eux : l'opérateur $\frac{\partial}{\partial x}$ et l'opérateur « multiplication par la fonction $f(x)$ ». En effet :

$$\frac{\partial}{\partial x} f(x) \cdot \Psi = \frac{\partial}{\partial x} (f\Psi) = \frac{\partial f}{\partial x} \Psi + f(x) \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \left(\frac{\partial f}{\partial x} + f(x) \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi$$

Et, d'autre part :

$$f(x) \cdot \frac{\partial}{\partial x} \Psi = f(x) \frac{\partial \Psi}{\partial x}$$

Donc leur commutateur n'est pas nul :

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}, f(x) \right] = \left(\frac{\partial}{\partial x} f(x) - f(x) \frac{\partial}{\partial x} \right) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} + f(x) \frac{\partial}{\partial x} \right) - f(x) \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial x}$$

En particulier, dans le cas où $f(x) = x$:

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}, x \right] = \left(\frac{\partial}{\partial x} x - x \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\partial x}{\partial x} = 1$$

2 Opérateurs « quantité de mouvement » et « énergie cinétique »

Revenons à l'équation de Schrödinger.

On peut montrer que l'opérateur « quantité de mouvement selon x » p_x a pour expression :

$$p_x \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

Cherchons les opérateurs présents dans l'équation de Schrödinger à une dimension :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + E_p(x) \cdot \Psi = E \cdot \Psi$$

Si on la compare terme à terme avec l'équation classique de conservation de l'énergie :

$$\frac{p^2}{2m} + E_p = E$$

où le premier terme représente l'énergie cinétique, on constate une analogie. Cette analogie peut être transformée en identité si on remplace les grandeurs p , E_c et E_p par les opérateurs :

$$p \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.5)$$

$$E_c = \frac{p^2}{2m} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$E_p \equiv \text{multiplication par la fonction } E_p(x)$$

On vérifie bien que :

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

À trois dimensions, ces opérateurs sont :

$$p_x \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}; \quad p_y \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}; \quad p_z \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

$$E_p \equiv \text{multiplication par la fonction } E_p(x, y, z)$$

$$E_c = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

À un facteur constant près, l'opérateur laplacien représente donc l'énergie cinétique d'une particule.

Ainsi, en mécanique quantique, à chaque grandeur variable on peut faire correspondre un opérateur linéaire. Nous verrons d'autres opérateurs au chapitre 4 : les opérateurs qui correspondent au moment cinétique et à ses composantes.

3 Grandeurs incompatibles et commutateur

Calculons le commutateur $[p_x, x]$:

$$[p_x, x] = -i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial x}, x \right] = -i\hbar$$

C'est la relation de Heisenberg.

On a des relations analogues pour $[p_y, y]$ et $[p_z, z]$. Les opérateurs des composantes de la position et de la quantité de mouvement sur le même axe ne commutent pas.

Les opérateurs qui ne commutent pas représentent justement les grandeurs qui sont incompatibles : celles qui sont liées par le principe d'incertitude de Heisenberg.

4 Les opérateurs des grandeurs observables sont hermitiens

On appelle *observables* les grandeurs vraiment physiques qui ne sont pas seulement des intermédiaires de calcul. Ces grandeurs sont en principe mesurables, même si leur mesure n'est pas toujours réalisable pour des raisons techniques. Exemples de grandeurs observables : énergie, quantité de mouvement, position, moment cinétique, probabilité de présence... Exemple d'intermédiaire de calcul : l'amplitude Ψ .

Le résultat de la mesure d'une grandeur est une des valeurs propres de l'opérateur associé à cette grandeur. C'est bien ainsi que nous pouvons interpréter l'équation de Schrödinger : la mesure de l'énergie (totale) d'une particule donne une des valeurs propres du hamiltonien, qui est l'opérateur associé à la grandeur énergie totale. Les valeurs propres des opérateurs représentant des grandeurs observables sont forcément réelles, puisque ce sont les résultats de mesures. Les fonctions propres (amplitudes de probabilité) pouvant être complexes, les opérateurs représentant des grandeurs observables doivent être tels qu'en agissant sur une fonction propre complexe, ils donnent une valeur propre réelle.

Opérateur hamiltonien

Raisonnons sur l'opérateur hamiltonien qui représente l'énergie totale :

$$\mathcal{H}\Psi = E \cdot \Psi$$

On a vu qu'en multipliant à gauche par Ψ^* et en intégrant sur tout l'espace, on avait (équ. 2.4) :

$$\int_{\text{espace}} \Psi^* (\mathcal{H}\Psi) dV = E$$

grâce à la normalisation de Ψ . Revenons à l'équation de Schrödinger :

$$\mathcal{H}\Psi = E \cdot \Psi$$

et prenons le complexe conjugué des deux membres (E est réelle) :

$$(\mathcal{H}\Psi)^* = \mathcal{H}^* \Psi^* = E \cdot \Psi^*$$

Multiplions à gauche les deux membres par Ψ et intégrons sur tout l'espace :

$$\Psi \mathcal{H} \Psi^* = E \cdot \Psi \Psi^*$$

$$\int_{\text{espace}} \Psi (\mathcal{H} \Psi)^* dV = E \int_{\text{espace}} \Psi \Psi^* dV = E$$

On peut donc retrouver la même valeur propre E (réelle) aussi bien en calculant $\int_{\text{espace}} \Psi^* (\mathcal{H} \Psi) dV$ qu'en calculant $\int_{\text{espace}} \Psi (\mathcal{H} \Psi)^* dV$.

$$E = \int_{\text{espace}} \Psi^* (\mathcal{H} \Psi) dV = \int_{\text{espace}} \Psi (\mathcal{H} \Psi)^* dV = \int_{\text{espace}} \Psi \mathcal{H}^* \Psi^* dV$$

L'opérateur hamiltonien \mathcal{H} , qui possède cette propriété, est dit *hermitien* ou *auto-adjoint*. On est arrivé à cette égalité parce que E est réelle.

D'une façon plus générale, deux opérateurs \mathcal{F} et \mathcal{G} tels que :

$$\int_{\text{espace}} \psi^* (\mathcal{F} \phi) dV = \int_{\text{espace}} \phi (\mathcal{G} \psi)^* dV$$

où ϕ et ψ sont deux fonctions quelconques, sont dits *adjoints* (ou *transposés conjugués*) l'un de l'autre.

Opérateur quantité de mouvement

L'opérateur quantité de mouvement est aussi hermitien. En effet, montrons que c'est le cas pour p_x :

$$p_x \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

Considérons d'abord $\frac{\partial}{\partial x}$, qui est à une dimension. C'est un opérateur réel (non complexe).

Intégrons par partie :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi \right) dx = [\Psi^* \Psi]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \Psi \left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi^* \right)^* dx$$

Les fonctions d'onde Ψ tendent vers 0 à l'infini, donc $[\Psi^* \Psi]_{-\infty}^{\infty}$ est nul. Mais, même si elles n'étaient pas nulles à l'infini, il suffirait qu'elles tendent vers la même constante dans toutes les directions, de sorte que la différence $\Psi^* \Psi(\infty) - \Psi^* \Psi(-\infty) = 0$.

Il reste :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi \right) dx = - \int_{-\infty}^{\infty} \Psi \left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi^* \right)^* dx \neq \int_{-\infty}^{\infty} \Psi \left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi \right)^* dx$$

L'opérateur $\frac{\partial}{\partial x}$ n'est donc pas hermitien : son adjoint est $-\frac{\partial}{\partial x}$. Mais il suffit de le multiplier par i pour qu'il le devienne, à cause de la conjugaison :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* i \frac{\partial}{\partial x} \Psi \, dx &= - \int_{-\infty}^{\infty} \Psi \left(i \frac{\partial}{\partial x} \Psi \right)^* \, dx = - \int_{-\infty}^{\infty} \Psi (-i) \frac{\partial}{\partial x} \Psi^* \, dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi i \frac{\partial}{\partial x} \Psi^* \, dx \end{aligned}$$

On en déduit que $p_x \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ est hermitien.

Ainsi une grandeur observable sera toujours représentée par un opérateur hermitien, dont les valeurs propres sont réelles.

5 L'ensemble des fonctions propres d'un opérateur est complet

Une propriété très importante des fonctions propres ψ_m d'un opérateur est qu'elles forment un ensemble *complet* $\{\psi_m\}$ de fonctions. Une fonction quelconque Ψ qui n'est pas fonction propre de cet opérateur, peut alors être représentée par une combinaison linéaire de ces fonctions propres $\{\psi_m\}$.

Ces fonctions propres étant en nombre infini, on obtient ainsi un développement de la fonction Ψ en série de ces fonctions ψ_m , analogue au développement bien connu en série de Fourier :

$$\Psi = \sum_{m=0}^{\infty} a_m \psi_m$$

6 Orthogonalité des fonctions propres

On dit que deux fonctions f et g sont *orthogonales* l'une à l'autre si on a :

$$\int_{\text{espace}} f \cdot g \cdot dV = 0$$

L'intégrale $\int_{\text{espace}} f \cdot g \cdot dV$ est une généralisation aux fonctions du produit scalaire $\vec{v} \cdot \vec{w}$ de deux vecteurs. Si les deux fonctions f et g sont complexes, la définition précédente est généralisée en :

$$\int_{\text{espace}} f^* \cdot g \cdot dV = 0$$

Montrons que les fonctions propres correspondant à des valeurs propres différentes d'un opérateur hermitien sont orthogonales les unes aux autres.

Considérons un opérateur \mathcal{O} . Si ψ_1, ψ_2, \dots sont ses fonctions propres, son équation aux valeurs propres est :

$$\mathcal{O}\psi_n = \lambda_n \psi_n$$

Pour une autre valeur propre $\lambda_m \neq \lambda_n$, on aura une fonction propre différente ψ_m (alors que, s'il y a dégénérescence, des fonctions propres différentes peuvent correspondre à une même valeur propre). Si l'opérateur \mathcal{O} est auto-adjoint, on a l'égalité :

$$\begin{aligned}\int_{\text{espace}} \psi_m^* (\mathcal{O}\psi_n) dV &= \int_{\text{espace}} \psi_n (\mathcal{O}\psi_m)^* dV \\ \lambda_n \int_{\text{espace}} \psi_m^* \psi_n dV &= \lambda_m \int_{\text{espace}} \psi_n \psi_m^* dV \\ (\lambda_n - \lambda_m) \int_{\text{espace}} \psi_m^* \psi_n dV &= 0\end{aligned}$$

d'où, puisque $\lambda_m \neq \lambda_n$,

$$\int_{\text{espace}} \psi_m^* \psi_n dV = 0$$

Étant également normées, les fonctions d'onde, qui sont orthogonales, sont dites *orthonormées* et l'expression de l'orthogonalité jointe à la condition de normalisation s'écrit (condition d'orthonormalisation) :

$$\int_{\text{espace}} \psi_m^* \psi_n dV = \delta_{mn}$$

où δ_{mn} est le *symbole de Kronecker* qui vaut 1 si $m = n$ et 0 si $m \neq n$.

Quant aux fonctions propres correspondant à une même valeur propre, elles ne sont pas forcément orthogonales, mais il est toujours possible de les orthogonaliser, c'est-à-dire de les remplacer par d'autres fonctions, combinaisons linéaires des premières fonctions propres correspondant à la même valeur propre, ces nouvelles fonctions étant orthogonales les unes aux autres.

7 Valeur moyenne et probabilité d'une mesure

Solutions générales de l'équation de Schrödinger

On a vu qu'une combinaison linéaire de deux fonctions propres donne une fonction qui n'est pas fonction propre, mais est encore solution de l'équation de Schrödinger (§ 2.2.3). Ce n'est pas un état propre mais un mélange entre les états propres. Montrons que, si ψ_1 et ψ_2 sont fonctions propres de \mathcal{H} avec les valeurs propres E_1 et E_2 , $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ est solution avec l'énergie $c_1^*c_1E_1 + c_2^*c_2E_2$, qui est une valeur moyenne entre les états propres ψ_1 et ψ_2 . En effet :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}\psi_1 &= E_1\psi_1 \\ \mathcal{H}\psi_2 &= E_2\psi_2\end{aligned}$$

Effectuons la combinaison linéaire membre à membre des deux équations :

$$c_1\mathcal{H}\psi_1 + c_2\mathcal{H}\psi_2 = c_1E_1\psi_1 + c_2E_2\psi_2$$

\mathcal{H} est linéaire :

$$\mathcal{H}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1E_1\psi_1 + c_2E_2\psi_2$$

Posons $\Psi \equiv c_1\psi_1 + c_2\psi_2$.

Multiplions à gauche par $\Psi^* = (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)^*$ et intégrons sur tout l'espace :

$$\begin{aligned}\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi dV &= \int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)^* (c_1 E_1 \psi_1 + c_2 E_2 \psi_2) dV \\ \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi dV &= \int (c_1^* c_1 E_1 \psi_1^* \psi_1 + c_1^* c_2 E_2 \psi_1^* \psi_2 + c_2^* c_1 E_1 \psi_2^* \psi_1 + c_2^* c_2 E_2 \psi_2^* \psi_2) dV\end{aligned}$$

Or, les fonctions propres ψ_j sont orthonormées : $\int \psi_j^* \psi_k dV = \delta_{jk}$. Il reste donc :

$$\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi dV = c_1^* c_1 E_1 + c_2^* c_2 E_2$$

$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ devant aussi être normée, on en déduit :

$$\int \Psi^* \Psi dV = c_1^* c_1 + c_2^* c_2 = 1$$

Donc $c_1^* c_1 E_1 + c_2^* c_2 E_2$ est la *valeur moyenne* $\langle E \rangle$ de E_1 et E_2 :

$$\langle E \rangle = c_1^* c_1 E_1 + c_2^* c_2 E_2 = |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2$$

$|c_1|^2$ et $|c_2|^2$ étant les *probabilités* (comprises entre 0 et 1) de chacune des valeurs propres : la valeur E_1 est mesurée avec la probabilité $|c_1|^2$.

Résultats de mesure

Supposons que la fonction d'onde ψ_1 décrive un état d'un système physique dans lequel, en mesurant plusieurs fois une certaine grandeur physique décrite par un opérateur (par exemple l'énergie, décrite par l'opérateur hamiltonien), on obtienne *à chaque fois* une certaine valeur propre déterminée E_1 , et que la fonction ψ_2 décrive un état dans lequel la mesure de la même grandeur donne *toujours* la valeur propre E_2 . Ces deux états ψ_1 et ψ_2 sont alors des états propres de l'opérateur représentant la grandeur que l'on mesure.

Formons la superposition $\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ de ces états. Cela signifie que le système est maintenant dans un état qui n'est plus un état propre de l'opérateur considéré, et qu'il « oscille » en passant d'un état propre à l'autre. Quel résultat donnera alors la mesure de la grandeur correspondante ? En mécanique classique, la grandeur considérée prendrait, dans le nouvel état décrit par Ψ , une valeur intermédiaire entre E_1 et E_2 . Mais, en mécanique quantique, quand les valeurs propres sont discrètes, c'est-à-dire quantifiées (niveaux d'énergie par exemple, ou valeurs du moment cinétique), la mesure de cette grandeur à l'état « mélangé » Ψ donnera encore soit exactement E_1 , soit exactement E_2 . Il n'y a pas d'autre valeur possible. Mais dans cet état « mélange », on mesurera parfois une valeur, parfois l'autre, et beaucoup de mesures successives donneront les deux valeurs E_1 et E_2 avec les probabilités $|c_1|^2$ et $|c_2|^2$ respectivement. Ainsi la distribution des résultats de ces mesures se présentera sous forme de probabilités.

Généralisation

Il est facile de généraliser ces résultats à un nombre quelconque de fonctions propres.

En mécanique quantique, si un système peut se trouver dans des états décrits par les fonctions propres ψ_1, ψ_2, \dots d'un certain opérateur \mathcal{O} , il peut se trouver aussi dans l'état mélangé décrit par une combinaison linéaire arbitraire de ces fonctions :

$$\Psi = \sum_k c_k \psi_k$$

Il n'est pas alors dans un état propre de l'opérateur \mathcal{O} considéré.

Si, le système étant dans cet état mélangé, on effectue plusieurs mesures de la grandeur physique O représentée par l'opérateur \mathcal{O} , on obtient, au total, une valeur moyenne des valeurs propres λ_j de \mathcal{O} :

$$\langle \lambda \rangle = \int \Psi^* \mathcal{O} \Psi \, dV = \sum_j \lambda_j |c_j|^2 \quad (2.6)$$

avec

$$\int |\Psi|^2 \, dV = \int \left(\sum_j c_j \psi_j \right)^* \left(\sum_k c_k \psi_k \right) \, dV = \sum |c_j|^2 = 1$$

Si Ψ est remplacée par une fonction propre ψ_n de l'opérateur \mathcal{O} , tous les c_j sont nuls, sauf c_n qui est de module 1. On retrouve un état propre de l'opérateur \mathcal{O} : $\mathcal{O}\psi_n = \lambda_n \psi_n$.

8 Matrice d'un opérateur

Définition

Soit

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} a_n u_n$$

le développement d'une fonction d'onde arbitraire représentant l'état d'un système, en fonctions propres u_n d'un certain opérateur. Pour fixer les idées, supposons que cet opérateur soit le hamiltonien \mathcal{H} du système : les u_n sont alors les états stationnaires du système. Rappelons que « stationnaire » signifie « à énergie totale constante ». Si on mesure l'énergie E du système dans l'état Ψ , on vient de voir qu'on obtenait comme résultat tour à tour l'une des valeurs propres E_n , chacune d'elles avec la probabilité correspondante $|c_n|^2$, de sorte qu'un grand nombre de mesures nous donne la valeur moyenne. L'équation 2.6 donne :

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi \, dV = \sum_m |c_m|^2 E_m$$

Effectuons sur ce système dans le même état Ψ la mesure d'une autre grandeur O , représentée par un opérateur \mathcal{O} . La grandeur mesurée O donnera aussi une valeur moyenne :

$$\langle O \rangle = \int \Psi^* \mathcal{O} \Psi \, dV$$

Substituons le développement

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} a_n u_n$$

dans l'intégrale. Il vient :

$$\langle O \rangle = \int_{\text{espace}} \left(\sum_n a_n u_n \right)^* \mathcal{O} \left(\sum_m a_m u_m \right) dV = \sum_n \sum_m a_n^* a_m \int_{\text{espace}} u_n^* \mathcal{O} u_m dV$$

Posons :

$$O_{nm} \equiv \int_{\text{espace}} u_n^* \mathcal{O} u_m dV$$

On écrit alors :

$$\langle O \rangle = \sum_n \sum_m a_n^* a_m O_{nm}$$

L'ensemble des nombres O_{nm} , avec toutes les valeurs possibles de n et m , est appelé *matrice* de l'opérateur \mathcal{O} . Il est en effet commode de les ranger sous forme d'une matrice :

$$\begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} & O_{13} & \cdots \\ O_{21} & O_{22} & O_{23} & \cdots \\ O_{31} & O_{32} & O_{33} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$$

Un nombre O_{nn} est appelé *élément de matrice*. Les éléments O_{nn} sont les éléments *diagonaux*.

Cette terminologie a son origine dans la mécanique des matrices de W. Heisenberg, M. Born et P. Jordan (1925), qui a précédé la mécanique quantique et en est devenue, par la suite, partie intégrante. On dit qu'on a choisi une *base* de fonctions $\{u_n\}$, et la matrice représente l'expression de l'opérateur \mathcal{O} , représentant la grandeur O qu'on mesure, sur cette base (qui est constituée par les fonctions propres u_n de \mathcal{H}). Le même opérateur \mathcal{O} serait représenté en général par une matrice différente dans une autre base, constituée par les fonctions propres d'un autre opérateur que \mathcal{H} . Et si l'opérateur \mathcal{O} est représenté dans la base de ses propres fonctions propres, la matrice est diagonale et les éléments de matrice diagonaux sont les valeurs propres κ_j de l'opérateur \mathcal{O} :

$$\begin{pmatrix} \kappa_1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \kappa_2 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \kappa_3 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$$

Alors :

$$\langle O \rangle = \int \Psi^* \mathcal{O} \Psi dV = \sum_m |c_m|^2 \kappa_m$$

C'est le cas de $\langle E \rangle$, on l'a vu, lorsque \mathcal{H} est représenté dans la base de ses fonctions propres u_m . \mathcal{H} est alors diagonal (c'est-à-dire que sa matrice est diagonale).

Grandeurs compatibles et incompatibles

Si la matrice de \mathcal{O} est diagonale dans la base des fonctions propres d'un autre opérateur \mathcal{P} , cela signifie que les fonctions propres de \mathcal{O} et \mathcal{P} coïncident, et qu'on peut donc, en les rapportant à cette base commune de fonctions propres, les diagonaliser *simultanément*. Rapportés à ce système de fonctions propres commun, \mathcal{O} et \mathcal{P} ont des valeurs propres bien déterminées, qui sont les valeurs que peut donner la mesure des grandeurs correspondantes.

Montrons que les opérateurs simultanément diagonalisables commutent : $\mathcal{P}\mathcal{O} = \mathcal{O}\mathcal{P}$. C'est le cas, par exemple, des composantes p_x et p_y d'une quantité de mouvement : p_x et p_y commutent. En effet, si on représente ces deux opérateurs par leurs matrices, la composition des opérateurs s'effectue par le produit matriciel, qui, en général, n'est pas commutatif. Mais ici, puisque les deux opérateurs ont les mêmes fonctions propres, on peut les représenter par leurs matrices diagonales en prenant pour base leurs fonctions propres. Or, le produit de deux matrices diagonales est toujours commutatif. Par conséquent, deux opérateurs simultanément diagonaux commutent. Ces deux opérateurs représentent donc des grandeurs *compatibles*, au sens du principe d'incertitude (§2.6.3). Ainsi, les grandeurs compatibles sont les grandeurs dont les opérateurs commutent, ce qui équivaut à dire qu'ils sont simultanément diagonalisables dans la base de leurs fonctions propres communes.

Si, au contraire, les deux grandeurs sont incompatibles, comme c'est le cas, par exemple, des deux composantes L_z et L_y d'un moment cinétique, alors aucun des deux opérateurs de ce couple ne s'exprimera par une matrice diagonale dans la base des fonctions propres de l'autre opérateur du couple et ces opérateurs ne commutent pas.

Ainsi deux opérateurs A et B qui ne commutent pas entre eux, c'est-à-dire tels que $AB \neq BA$, ne sont pas simultanément diagonalisables, et correspondent à des grandeurs qui sont incompatibles. Lorsque deux opérateurs commutent, cela signifie qu'ils ont le même ensemble de fonctions propres, et donc qu'ils s'expriment par des matrices diagonales sur la base de ces fonctions propres communes.

Cas particulier important : Si la matrice d'un opérateur \mathcal{O} est diagonale dans la base particulière des états stationnaires u_n d'un système (qui sont, rappelons-le, les fonctions propres de \mathcal{H}), cela signifie que les fonctions propres de \mathcal{O} et \mathcal{H} coïncident, c'est-à-dire que ces deux opérateurs commutent, et que les valeurs propres de \mathcal{O} correspondent à des états d'énergie constante. On dit que la grandeur O représentée par \mathcal{O} est une *constante du mouvement* du système. Cela signifie que, pour une énergie (valeur propre de \mathcal{H}) déterminée, la mesure de la grandeur O donnera une valeur propre déterminée de cet opérateur et non une moyenne de plusieurs valeurs propres.

9 Diagonalisation d'un opérateur

Rappels sur les déterminants

La diagonalisation de la matrice d'un opérateur nécessite l'utilisation d'un *déterminant* du type :

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}$$

Il ne faut pas confondre un déterminant avec une matrice. Une matrice est un tableau de nombres. Un déterminant est un seul nombre (et non tout un tableau de nombres), obtenu par un algorithme défini à partir d'un tableau carré de coefficients. Un déterminant d'ordre 2 est le nombre obtenu comme suit à partir du tableau de 2×2 coefficients :

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$$

Le premier indice est l'indice de la ligne, le second est l'indice de la colonne (comme dans les matrices). Un déterminant d'ordre 3 se développe en trois déterminants d'ordre 2 comme suit, en alternant les signes en commençant par + :

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{12} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{13} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix}$$

Ensuite, il n'y a plus qu'à développer les déterminants d'ordre 2. On peut aussi développer selon une colonne au lieu d'une ligne, en alternant les signes de la même façon. Le résultat est identique.

Un déterminant d'ordre 4 se développe en quatre déterminants d'ordre 3, en alternant les signes, comme suit :

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} = a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} - a_{12} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} \\ + a_{13} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{44} \end{vmatrix} - a_{14} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} \end{vmatrix}$$

Etc. On voit que les déterminants du développement (appelés « mineurs d'ordre $n - 1$ ») sont obtenus en supprimant dans le déterminant d'ordre n la ligne et la colonne qui passent par le coefficient en facteur dans le développement.

Un déterminant a certaines propriétés, notamment l'antisymétrie. Lorsqu'on échange deux colonnes (ou deux lignes), le déterminant est changé de signe. Lorsque deux colonnes (ou deux lignes) sont égales, ou proportionnelles, le déterminant est nul.

Méthode de diagonalisation

On diagonalise un opérateur en changeant de base pour le rapporter à la base de ses fonctions propres. Comment diagonaliser pratiquement un opérateur \mathcal{O} ? Il faut trouver ses valeurs propres et ses fonctions propres. Partons de son équation aux valeurs propres :

$$\mathcal{O}\Psi = \kappa\Psi$$

où Ψ et κ sont les fonctions propres et les valeurs propres inconnues. Substituons à Ψ son développement sur un ensemble de fonctions propres connues u_n (comme, par exemple, les états stationnaires du système) :

$$\Psi = \sum_n a_n u_n$$

Les fonctions propres Ψ cherchées seront déterminées par les coefficients a_n de leurs combinaisons linéaires avec les fonctions u_n connues. Après la substitution dans l'équation aux valeurs propres, il vient :

$$\sum_n a_n \mathcal{O}u_n = \kappa \sum_n a_n u_n$$

Multiplions à gauche par u_m^* et intégrons sur tout l'espace :

$$\begin{aligned} \sum_n a_n \int u_m^* \mathcal{O}u_n dV &= \kappa \sum_n a_n \int u_m^* u_n dV \\ \sum_n a_n O_{mn} &= \kappa \sum_n a_n \delta_{mn} \\ \sum_n a_n (O_{mn} - \kappa \delta_{mn}) &= 0 \end{aligned}$$

Il y a une telle équation pour chaque valeur de m : on a donc affaire à un système d'équations. La résolution de ce système déterminera les inconnues a_n qui, à leur tour, permettront de construire les fonctions propres de \mathcal{O} . Pour que le système d'équations ait des solutions non nulles, il faut que le *déterminant* des coefficients des a_n soit nul :

$$|O_{mn} - \kappa \delta_{mn}| = \begin{vmatrix} O_{11} - \kappa & O_{12} & O_{13} & \cdots \\ O_{21} & O_{22} - \kappa & O_{23} & \cdots \\ O_{31} & O_{32} & O_{33} - \kappa & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} = 0$$

C'est l'*équation caractéristique* (ou *équation séculaire*, terme emprunté à la mécanique céleste) du système d'équations. C'est une équation algébrique de degré n si le déterminant est $n \times n$. Elle a des racines, qui sont les valeurs propres cherchées κ de \mathcal{O} . Certaines de ces racines peuvent être égales : elles correspondent alors à des dégénérescences. Chaque valeur propre trouvée est insérée à la place de κ dans le système d'équations et donne un jeu de a_n , déterminant une fonction propre Ψ de l'opérateur en fonction des u_n .

Opérateurs hermitiens

Un opérateur hermitien est représenté par une *matrice hermitienne* dans une base de fonctions *orthonormées*, c'est-à-dire que les éléments de la matrice symétriques par rapport à la diagonale principale sont complexes conjugués :

$$O_{nm}^* = O_{mn}$$

En particulier, les éléments de la diagonale principale sont réels :

$$O_{mm}^* = O_{mm}$$

Il en est ainsi pour tous les opérateurs représentant les grandeurs physiques, puisque leurs valeurs propres sont réelles. Tous les opérateurs hermitiens sont diagonalisables.

Remarque : Lorsqu'on a trouvé les fonctions propres u_j de l'équation de Schrödinger d'un système :

$$\mathcal{H}u_j = E_j u_j,$$

on a diagonalisé le hamiltonien du système, les éléments diagonaux étant les valeurs propres E_j . On dit aussi qu'on s'est placé dans la *représentation énergétique*, celle où la base est constituée des fonctions propres u_j de \mathcal{H} , c'est-à-dire les états stationnaires du système.

2.7. * Notation de Dirac

Vecteurs « bras » et vecteurs « kets »

Beaucoup de textes font usage de la notation de Dirac. Il est donc utile de la connaître.

L'intégrale

$$\int_{\text{espace}} \psi^* \phi \, dV$$

qui est un nombre, généralise, nous l'avons vu, le produit scalaire de deux vecteurs, avec la condition supplémentaire qu'il faut prendre le complexe conjugué de la première fonction.

Dirac écrit :

$$\int_{\text{espace}} \psi^* \phi \, dV \equiv \langle \psi | \phi \rangle$$

notation appelée **produit scalaire des « vecteurs » $\langle \psi |$ et $|\phi \rangle$** .

Ces « vecteurs » sont en fait des fonctions. Une fonction ψ est considérée comme un « vecteur » dont les « composantes » sont les valeurs (en nombre infini) $\psi(x)$ de la fonction. En anglais (Dirac était anglais) un crochet, \langle ou \rangle , se dit *bracket*. Le « vecteur » $\langle \psi |$ est alors appelé « vecteur bra », et le « vecteur » $|\phi \rangle$ est appelé « vecteur ket ». Les vecteurs bras représentent les fonctions d'onde conjuguées complexes dans le produit scalaire :

$$\int_{\text{espace}} \psi^* \phi \, dV$$

Ce produit scalaire $\langle \psi | \phi \rangle$ est à *symétrie hermitienne*, c'est-à-dire que :

$$\langle \psi | \phi \rangle^* = \langle \phi | \psi \rangle$$

Si les deux fonctions sont orthogonales, il est nul.

Si on considère l'ensemble des fonctions propres u_n d'un opérateur hermitien, on sait qu'elles sont orthogonales (tout au moins lorsqu'il n'y a pas de dégénérescence ; mais dans ce dernier cas, on peut toujours construire une base orthonormée). On écrira donc :

$$\langle u_m | u_n \rangle = 0, \quad \text{si } m \neq n$$

Et si on les a normalisées, $\langle u_m | u_n \rangle = 1$. On peut donc écrire :

$$\langle u_m | u_n \rangle = \delta_{mn}$$

On note parfois simplement $\langle m | n \rangle$ lorsqu'il n'y a pas d'ambiguïté.

Action d'un opérateur et d'un opérateur adjoint

Un opérateur A agissant sur ψ s'écrira : $A | \psi \rangle$. Il agit sur un ket, et le transforme en un autre ket :

$$A | \psi \rangle = | \varphi \rangle$$

Par exemple, si A est le hamiltonien \mathcal{H} ,

$$\mathcal{H}\psi = \varphi$$

peut s'écrire :

$$\mathcal{H} | \psi \rangle = | \varphi \rangle$$

L'opérateur A^A , adjoint de A , agira dans l'espace des bras, en faisant correspondre au bra $\langle \psi |$ associé au ket $| \psi \rangle$, le bra $\langle \varphi |$ associé au ket $| \varphi \rangle$:

$$\langle \psi | A^A = \langle \varphi |$$

Par définition, l'opérateur adjoint d'un opérateur agissant (à droite) sur les kets agit à gauche sur les bras. Effectuons les produits scalaires $\langle \eta | \varphi \rangle$ et $\langle \varphi | \eta \rangle$. On doit avoir, du fait de la symétrie hermitienne :

$$\langle \varphi | \eta \rangle^* = \langle \eta | \varphi \rangle$$

On en tire :

$$\langle \psi | A^A | \eta \rangle^* = \langle \eta | A | \psi \rangle$$

qui est la définition de l'opérateur adjoint en notation de Dirac. En effet :

$$\begin{aligned} \langle \psi | A^A | \eta \rangle^* &= \left(\int_{\text{espace}} \psi^*(A^A \eta) dV \right)^* = \int_{\text{espace}} \psi (A^A \eta)^* dV \\ \langle \eta | A | \psi \rangle &= \int_{\text{espace}} \eta^* (A \psi) dV \end{aligned}$$

La relation en notation de Dirac exprime donc la définition de l'opérateur adjoint d'un opérateur A :

$$\int_{\text{espace}} \psi(A^\dagger \eta)^* dV = \int_{\text{espace}} \eta^* (A\psi) dV$$

Si l'opérateur est hermitien (auto-adjoint), comme par exemple le hamiltonien \mathcal{H} d'un système, on a :

$$\mathcal{H}^\dagger = \mathcal{H} \quad \text{c'est-à-dire} \quad \langle \psi | \mathcal{H} | \eta \rangle^* = \langle \eta | \mathcal{H} | \psi \rangle$$

Si on a choisi une base, par exemple les fonctions propres $|n\rangle \equiv u_n$ du hamiltonien \mathcal{H} d'un système (c'est-à-dire ses états stationnaires), un élément de matrice d'un opérateur A s'écrit :

$$\langle n | A | m \rangle$$

Un peu d'histoire

Paul Dirac

Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984) est né à Bristol (Grande-Bretagne). Illustre physicien théoricien, il apporta dès le début de la théorie quantique d'importantes contributions à son développement, en particulier avec l'algèbre des opérateurs. Il proposa en 1928 une équation relativiste de l'électron incluant le spin

et en donna une interprétation montrant qu'elle prédisait aussi l'existence du positon, antiparticule qui fut ensuite découverte (en 1933) dans le rayonnement cosmique et constitua la première particule d'antimatière observée. Il fut récompensé du prix Nobel de physique en 1933.

Résumé du cours

Formule de de Broglie

Selon de Broglie, on peut associer à toute particule matérielle (électron, proton, atome, ...), de masse m et de vitesse v , une onde dont la longueur d'onde est :

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

Équation de Schrödinger des états stationnaires

Dans l'approximation non relativiste ($v \ll c$), l'amplitude Ψ de cette onde est donnée, pour une particule dans un état d'énergie E constante (état stationnaire), par l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}) + E_p(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$$

où $E_p(\vec{r})$ est l'énergie potentielle, en général fonction de la position \vec{r} . Le carré $|\Psi|^2$ de l'amplitude de cette onde est la densité de probabilité de présence de la particule,

et la somme sur un volume V de $|\Psi|^2 : \int_V |\Psi|^2 dV$ est la *probabilité de présence* de la particule dans ce volume.

Principe d'incertitude

Le caractère probabiliste de la fonction d'onde Ψ se traduit par l'impossibilité de déterminer *exactement simultanément* les grandeurs physiques dites *incompatibles*. Les incertitudes sur ces grandeurs sont telles que :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \gtrsim h, \quad \Delta y \cdot \Delta p_y \gtrsim h, \quad \Delta z \cdot \Delta p_z \gtrsim h, \quad \Delta t \cdot \Delta E \gtrsim h$$

Opérateur hamiltonien

♦ En mécanique quantique, les grandeurs physiques telles que la quantité de mouvement et l'énergie sont associées à des *opérateurs* qui agissent sur les fonctions d'onde Ψ . L'équation de Schrödinger elle-même s'écrit sous forme opératorielle :

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

où $\mathcal{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + E_p(\vec{r})$ est l'opérateur *hamiltonien*.

♦ Les valeurs possibles de l'énergie E sont les *valeurs propres* du hamiltonien. Les fonctions d'onde, qui sont les solutions associées à ces valeurs propres, sont les *fonctions propres* de l'opérateur hamiltonien.

♦ Une combinaison linéaire de fonctions propres n'est pas en général elle-même fonction propre. Elle correspond à une moyenne $\langle E \rangle$ des valeurs propres associées aux fonctions propres combinées. Physiquement, cela signifie que le système passe d'un état stationnaire à un autre, avec en moyenne l'énergie $\langle E \rangle$.

* Propriétés des opérateurs

♦ Les opérateurs associés aux grandeurs physiques observables ont des valeurs propres réelles, comme le hamiltonien ; on dit qu'ils sont *hermitiens*.

♦ L'ensemble des fonctions propres ψ_m d'un opérateur est *complet*, c'est-à-dire qu'une fonction quelconque Ψ peut alors être représentée par une combinaison linéaire de ces fonctions propres, qui, de plus, sont, ou peuvent être, *orthonormées* :

$$\Psi = \sum_m a_m \psi_m$$

♦ Deux opérateurs A et B qui ne commutent pas entre eux, c'est-à-dire tels que $AB \neq BA$, représentent des grandeurs qui sont incompatibles. Lorsque deux opérateurs commutent, cela signifie qu'ils ont le même ensemble de fonctions propres. Dans la base commune de ces fonctions propres, leurs matrices sont diagonales, et les coefficients diagonaux sont leurs valeurs propres.

Exercices

1 Calculer la longueur de l'onde de de Broglie de :

- a. un électron d'énergie 0,05 eV ;
- b. un atome de carbone d'énergie 0,05 eV ;
- c. un proton d'énergie 1 MeV.

2 Un électron est confiné sur une distance de longueur 10 \AA . Quelles sont les incertitudes minimales sur sa quantité de mouvement et sur sa vitesse ?

3 Parmi les fonctions suivantes, lesquelles sont fonctions propres de d/dx : a. $\exp(ikx)$;

b. $\cos(kx)$; c. kx ; d. $\exp(-ax^2)$; e. k ? Donner la valeur propre quand il y en a une.

4 * Démontrer que le produit de deux opérateurs linéaires est un opérateur linéaire.

5 * Démontrer que l'adjoint d'un produit de deux opérateurs est le produit des opérateurs adjoints dans l'ordre inverse. En déduire que le produit de deux opérateurs hermitiens n'est hermitien que si les deux opérateurs commutent.

* Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est appliquée ici à des problèmes à une dimension (puits de potentiel, oscillateur harmonique). À trois dimensions, cette équation est rarement soluble, et on procède alors par des approximations, principalement par la méthode variationnelle et la méthode des perturbations.

3.1 Résolution de l'équation dans des cas simples (1 dimension)

- 1 Puits de potentiel à une dimension
- 2 Barrière de potentiel et effet tunnel
- 3 Oscillateur harmonique

3.2 Méthode variationnelle

3.3 Méthode des perturbations

- 1 Perturbation d'un niveau non dégénéré
- 2 Perturbation d'un niveau dégénéré

Mots-clés

- Équation de Schrödinger • Puits de potentiel • Effet tunnel • Méthode variationnelle
- Méthode des perturbations

3.1. Résolution de l'équation dans des cas simples (1 dimension)

Nous allons examiner quelques systèmes à une dimension pour lesquels on sait résoudre exactement l'équation de Schrödinger. Écrivons-la sous la forme :

$$(\mathcal{H} - E)\Psi \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + [E_p(x) - E]\Psi(x) = 0$$

L'équation différentielle est linéaire en Ψ , mais ses coefficients ne sont pas constants : le coefficient de $\Delta\Psi$ est constant, mais pas celui de Ψ , à cause de l'énergie potentielle qui dépend de x . C'est ce terme qui sera responsable (avec les conditions aux limites imposées par le problème) de la grande variété des solutions obtenues pour les différents systèmes.

1 Puits de potentiel à une dimension

Supposons une particule de masse m piégée dans un puits de potentiel, de forme rectangulaire pour simplifier (fig. 3.1). On a, si le puits va de l'abscisse $-a$ à l'abscisse $+a$:

$$E_p(x) = U, \quad \text{si } x < -a$$

$$E_p(x) = 0, \quad \text{si } -a < x < a \text{ (on choisit le zéro de l'énergie potentielle dans le puits)}$$

$$E_p(x) = U, \quad \text{si } x > a$$

En plus de son énergie potentielle, la particule possède une certaine énergie cinétique, et son énergie totale est E . Pour qu'elle ne puisse sortir du puits, E doit être inférieure à la valeur U de l'énergie potentielle à l'extérieur du puits. Dans le puits, son énergie totale se réduit à l'énergie cinétique (puisque $E_p = 0$) ; à l'extérieur du puits, la particule ne peut exister car alors elle aurait une énergie au moins égale à U . Or, par hypothèse, on suppose que $E < U$.

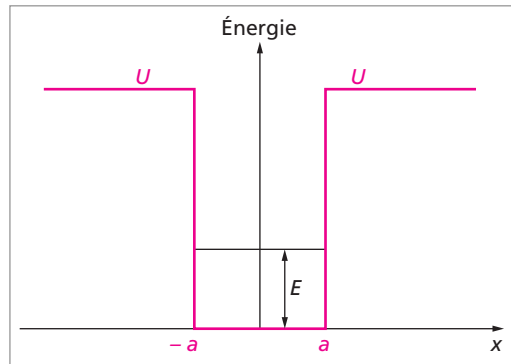


Fig. 3.1. Puits de potentiel à une dimension.

Le puits de potentiel est une idéalisation. Ce modèle est le plus simple possible (après le potentiel partout nul, évidemment) pour décrire un électron attiré dans une région limitée de l'espace. Lorsque l'électron a une énergie cinétique trop faible, il est piégé dans le puits et son confinement se traduit par des états d'énergies (totales) discrètes : il ne peut exister que dans ces états. On retrouve ce type de comportement chaque fois qu'un électron est attiré par une région de l'espace (par exemple par un noyau positif) et qu'il a une énergie cinétique insuffisante pour s'échapper.

On peut comparer ce modèle par exemple à un mobile entre deux hautes montagnes et qui n'a pas assez d'énergie cinétique pour atteindre le sommet de l'une ou l'autre montagne. Dans ce cas, l'énergie potentielle est celle de la pesanteur. Dans le paragraphe 3, nous verrons l'oscillateur harmonique, qui est un modèle plus réaliste, mais aussi plus compliqué.

Établissement de l'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + E_p(x) \cdot \psi = E \cdot \psi$$

1. À l'intérieur du puits :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + E \cdot \psi = 0$$

Posons :

$$k \equiv \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$$

L'équation de Schrödinger peut alors être écrite :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0$$

C'est une équation différentielle du second ordre linéaire et homogène, à coefficients constants. Sa solution générale doit être une double famille de solutions avec deux constantes d'intégration puisque l'équation différentielle est du second ordre :

$$\psi = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx}$$

Il s'agit d'exponentielles imaginaires. Donc ces solutions sont oscillantes. Nous allons voir que ψ doit être réelle. Il faut alors que les deux termes soient complexes conjugués l'un de l'autre, donc que $C_2^* = C_1$.

2. À l'extérieur du puits, où $U > E$, posons :

$$\kappa \equiv \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (U - E)}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \kappa^2\psi = 0$$

Cette fois les solutions sont des exponentielles réelles, avec des coefficients réels :

$$\psi = C_3 e^{\kappa x} + C_4 e^{-\kappa x}$$

Application des conditions aux limites

Appliquons maintenant les conditions que les fonctions d'onde ψ doivent satisfaire pour être des amplitudes de probabilité.

Tout d'abord, il faut que les solutions ne tendent pas vers l'infini pour $x \rightarrow \pm \infty$. Donc, à l'extérieur du puits, les solutions à retenir sont :

$$x < -a : \quad \psi = C_3 e^{\kappa x}$$

$$x > a : \quad \psi = C_4 e^{-\kappa x}$$

En mécanique classique, la particule ne peut quitter le puits car son énergie E est inférieure à la hauteur des bords du puits. Donc les points $\pm a$ sont des points limites du mouvement oscillatoire. Au contraire, en mécanique quantique, en voyant les solutions ψ obtenues, on voit qu'il y a une certaine probabilité que la particule soit détectée à l'extérieur du puits au voisinage des bords : la probabilité $|\psi(x)|^2 \cdot dx$ décroît exponentiellement lorsqu'on s'éloigne du puits. Si U est infini, κ est infini, et les exponentielles s'annulent en $\pm a$: c'est seulement dans ce cas que la particule n'a aucune probabilité d'être observée hors du puits (comme c'est déjà le cas en mécanique classique).

Continuons d'appliquer les conditions requises pour les fonctions d'onde. Il faut raccorder les fonctions d'onde des trois régions aux points limites $\pm a$ entre ces régions. Pour que ψ soit continue, il faut que les solutions oscillantes pour $x = \pm a$ coïncident avec les solutions exponentielles.

$$\text{-- Au point } -a : C_3 e^{-\kappa a} = C_1 e^{-ika} + C_2 e^{ika}$$

$$\text{-- Au point } a : C_1 e^{ika} + C_2 e^{-ika} = C_4 e^{-\kappa a}$$

Puisque la fonction d'onde à l'intérieur du puits doit se continuer par des fonctions réelles à l'extérieur, il faut qu'elle soit réelle : il faut donc avoir : $C_2^* = C_1$.

Et pour que ψ n'ait pas de point anguleux en ces deux points limites, il faut aussi que les dérivées premières de ψ coïncident en ces points.

$$\text{-- Au point } -a : \kappa C_3 e^{-\kappa a} = ikC_1 e^{-ika} - ikC_2 e^{ika}$$

$$\text{-- Au point } a : ikC_1 e^{ika} - ikC_2 e^{-ika} = -\kappa C_4 e^{-\kappa a}$$

Considérons les deux conditions de raccordement (sur la fonction d'onde et sur sa dérivée) au point $-a$:

$$C_3 e^{-\kappa a} = C_1 e^{-ika} + C_2 e^{ika} \quad (3.1)$$

$$\kappa C_3 e^{-\kappa a} = ikC_1 e^{-ika} - ikC_2 e^{ika} \quad (3.2)$$

Explicitons les parties réelle et imaginaire :

$$\begin{aligned} C_3 e^{-\kappa a} &= C_1 [\cos(ka) - i \sin(ka)] + C_2 [\cos(ka) + i \sin(ka)] \\ C_3 e^{-\kappa a} &= (C_1 + C_2) \cos(ka) + i(C_2 - C_1) \sin(ka) \end{aligned} \quad (3.3)$$

On procède de façon analogue avec l'équation (3.2) :

$$\begin{aligned} \kappa C_3 e^{-\kappa a} &= ikC_1 [\cos(ka) - i \sin(ka)] - ikC_2 [\cos(ka) + i \sin(ka)] \\ \kappa C_3 e^{-\kappa a} &= ik(C_1 - C_2) \cos(ka) + k(C_1 + C_2) \sin(ka) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Effectuons le rapport membre à membre (3.4)/(3.3) :

$$\kappa = \frac{ik(C_1 - C_2) \cos(ka) + k(C_1 + C_2) \sin(ka)}{(C_1 + C_2) \cos(ka) - i(C_1 - C_2) \sin(ka)}$$

Raisonnant de façon identique sur les deux conditions à suivre au point a , on arrive à :

$$C_4 e^{-\kappa a} = (C_1 + C_2) \cos(ka) + i(C_1 - C_2) \sin(ka) \quad (3.5)$$

$$-\kappa C_4 e^{-\kappa a} = ik(C_1 - C_2) \cos(ka) - k(C_1 + C_2) \sin(ka) \quad (3.6)$$

Effectuons le rapport membre à membre (3.6)/(3.5) :

$$-\kappa = \frac{ik(C_1 - C_2) \cos(ka) - k(C_1 + C_2) \sin(ka)}{(C_1 + C_2) \cos(ka) + i(C_1 - C_2) \sin(ka)}$$

En considérant les deux rapports obtenus, on doit avoir :

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{ik(C_1 - C_2) \cos(ka) + k(C_1 + C_2) \sin(ka)}{(C_1 + C_2) \cos(ka) - i(C_1 - C_2) \sin(ka)} \\ &= \frac{-ik(C_1 - C_2) \cos(ka) + k(C_1 + C_2) \sin(ka)}{(C_1 + C_2) \cos(ka) + i(C_1 - C_2) \sin(ka)} \end{aligned}$$

On ne peut avoir l'égalité de ces deux rapports que dans les deux cas suivants :

– soit $C_1 = C_2$, qui est alors réel, et :

$$\kappa = \frac{k(C_1 + C_2) \sin(ka)}{(C_1 + C_2) \cos(ka)} = k \tan(ka) \quad (3.7)$$

– soit $C_1 = -C_2$, qui est alors imaginaire pur, et :

$$\kappa = \frac{ik(C_1 - C_2) \cos(ka)}{-i(C_1 - C_2) \sin(ka)} = -k \cotan(ka) \quad (3.8)$$

Ces deux équations sont appelées équations transcendantes, car elles contiennent des fonctions qui ne sont pas des polynômes.

Détermination des valeurs propres (niveaux d'énergie)

En général, les deux équations transcendantes (3.7) et (3.8) ne peuvent être vérifiées, sauf pour des valeurs particulières de k et κ . Or, k et κ dépendent de constantes (m , \hbar) ou de constantes imposées (U , a) ; le seul paramètre ajustable pour que les deux équations soient vérifiées est l'énergie E de la particule. Les valeurs possibles de E (qui solutionnent les deux équations) forment un ensemble discret de niveaux d'énergie.

Les équations transcendantes peuvent être résolues graphiquement. En remplaçant k et κ par leurs valeurs, la relation (3.7) devient :

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(U - E)} &= \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E} \cdot \tan\left[a\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E}\right] \\ \sqrt{U - E} &= \sqrt{E} \cdot \tan\left(\sqrt{2mE}\frac{a}{\hbar}\right) \end{aligned}$$

et la relation (3.8) devient :

$$\sqrt{U - E} = -\sqrt{E} \cdot \cotan\left(\sqrt{2mE}\frac{a}{\hbar}\right)$$

Traçons les fonctions de chacun des membres en fonction de \sqrt{E} et notons les intersections (fig. 3.2). La fonction du premier membre, $\sqrt{U-E}$, tracée en fonction de \sqrt{E} , est un cercle de rayon \sqrt{U} , et la fonction du deuxième membre (tan ou cotan) donne un nombre infini de branches qui coupent l'axe des abscisses aux points :

$$\sqrt{2mE} \frac{a}{\hbar} = n \frac{\pi}{2} \quad \text{où } n = 1, 2, 3, \dots$$

$$E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$$

Attention, ces valeurs de E ne sont pas les valeurs propres, mais les valeurs pour lesquelles $\tan\left(\sqrt{2mE} \frac{a}{\hbar}\right) = 0$ et $\cotan\left(\sqrt{2mE} \frac{a}{\hbar}\right) = 0$.

Les intersections entre les deux courbes, qui donnent les valeurs propres E_n , sont en nombre fini. Leur nombre est égal à 1 plus le plus grand entier pour lequel E est encore inférieure à U . Sur la figure 3.2, le plus grand entier est 3 : il y a 4 niveaux : $\sqrt{E_1}$, $\sqrt{E_2}$, $\sqrt{E_3}$, $\sqrt{E_4}$. Ces valeurs propres E_n sont donc déterminées numériquement et sont toujours inférieures aux valeurs $E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$.

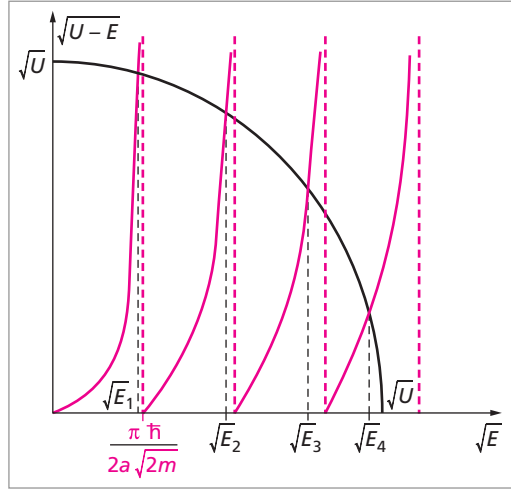


Fig. 3.2. Résolution graphique des équations transcendentes $\sqrt{U-E} = \sqrt{E} \cdot \tan\left(\sqrt{2mE} \frac{a}{\hbar}\right)$ et $\sqrt{U-E} = -\sqrt{E} \cdot \cotan\left(\sqrt{2mE} \frac{a}{\hbar}\right)$.

Fonctions propres

Les fonctions propres ψ_n sont, à l'extérieur du puits, des exponentielles réelles qui décroissent lorsqu'on s'éloigne du puits, d'autant plus rapidement que U est élevé (puits profond), et, à l'intérieur du puits, alternativement des cosinus et des sinus. Posons $C_1 = A - iB$, où A et B sont des réels. On a alors : $C_2 = C_1^* = A + iB$.

– Dans le cas où $C_1 = C_2$ (n impair), $C_1 = A$ (réel) :

$$\psi_n = A(e^{ikx} + e^{-ikx}) = 2A \cos(kx) = 2A \cos\left(\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_n} x\right)$$

– Dans le cas où $C_1 = -C_2$ (n pair), $C_1 = -iB$ (imaginaire pur) :

$$\psi_n = -iB(e^{ikx} - e^{-ikx}) = -2i^2 B \sin(kx) = 2B \sin\left(\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_n} x\right)$$

On a donc en alternance des fonctions paires et impaires de x : d'abord une fonction ψ_1 paire sans nœud, puis une fonction ψ_2 impaire avec un nœud en $x = 0$, puis une fonction ψ_3 paire avec deux nœuds symétriques par rapport à $x = 0$, etc. Cette propriété

d'avoir seulement des fonctions propres paires ou impaires se retrouve dans tout problème où le potentiel est une fonction paire (symétrique) de x .

Cas du puits de potentiel infiniment profond

Voyons le cas limite où le puits est infiniment profond : $U = \infty$. Comme on peut le déduire facilement de la figure 3.2, les valeurs propres sont alors en nombre infini, commencent à E_1 , et valent :

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{8m(2a)^2}$$

Comme on l'a déjà vu plus haut, les fonctions d'onde s'annulent alors toutes aux points limites $\pm a$, ce qui signifie que la particule n'a aucune probabilité d'être à l'extérieur du puits.

– Au point $-a$: $C_1 e^{-ika} + C_2 e^{ika} = 0$

– Au point a : $C_1 e^{ika} + C_2 e^{-ika} = 0$

Par addition et soustraction de ces deux expressions, on tire :

$$(C_1 + C_2) \cos ka = 0 \quad \text{et} \quad (C_1 - C_2) \sin ka = 0$$

Il y a donc deux séries de solutions :

1. $C_1 = C_2$: $\cos ka = 0$ et $\sin ka \neq 0$; on en déduit que $ka = n \frac{\pi}{2}$ (n impair)

2. $C_1 = -C_2$: $\cos ka \neq 0$ et $\sin ka = 0$; on en déduit que $ka = n \frac{\pi}{2}$ (n pair)

Pour n impair :

$$\psi_n = 2A \cos(kx) = 2A \cos\left(n \frac{\pi x}{2a}\right)$$

Pour n pair :

$$\psi_n = 2B \sin(kx) = 2B \sin\left(n \frac{\pi x}{2a}\right)$$

La constante C_1 se calcule par normalisation. Effectuons le calcul sur le cosinus :

$$\int_{-a}^{+a} 4A^2 \cos^2\left(n \frac{\pi x}{2a}\right) dx = 1$$

Or :

$$\cos^2\left(n \frac{\pi x}{2a}\right) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos\left(n \frac{\pi x}{a}\right)$$

En substituant dans l'intégrale, on obtient :

$$\frac{1}{2} 4A^2 \int_{-a}^{+a} dx + \frac{1}{2} 4A^2 \int_{-a}^{+a} \cos\left(n \frac{\pi x}{a}\right) dx = 1$$

La deuxième intégrale est nulle, puisque les bornes sont symétriques et que le cosinus est une fonction paire. Il reste :

$$4A^2 a = 1$$

$$2A = \frac{1}{\sqrt{a}}$$

Pour la fonction d'onde avec un sinus, le calcul est semblable :

$$\int_{-a}^{+a} 4B^2 \sin^2 \left(n \frac{\pi x}{2a} \right) dx = 1$$

et conduit au même résultat.

Les fonctions propres sont donc :

$$\begin{aligned} \psi_n &= \frac{1}{\sqrt{a}} \cos \left(n \frac{\pi x}{2a} \right) \quad \text{pour } n \text{ impair} \\ \psi_n &= \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \left(n \frac{\pi x}{2a} \right) \quad \text{pour } n \text{ pair} \end{aligned}$$

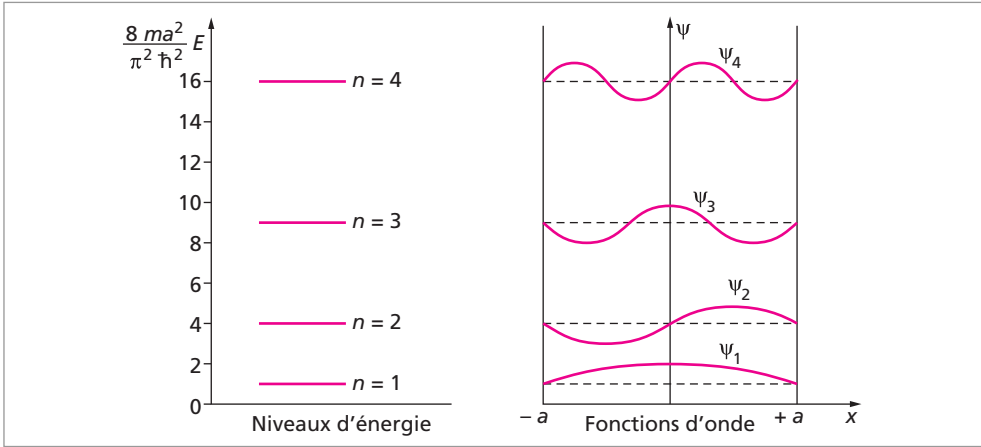


Fig. 3.3. Niveaux et fonctions propres dans un puits de potentiel infiniment profond.

Il est facile d'étendre ces résultats à un puits de potentiel infiniment profond à trois dimensions : $U = 0$ dans la région $-a < x < a$, $-b < y < b$, $-c < z < c$, et $U = \infty$ ailleurs. Les niveaux d'énergie sont donnés par l'expression :

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

avec $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$ Les états (fonctions propres) sont donnés par des produits de trois sinus ou cosinus, selon les valeurs paires ou impaires des trois nombres quantiques.

Par exemple, si n_x, n_y, n_z sont tous trois impairs, la fonction propre est :

$$\psi_{n_x n_y n_z} = \frac{1}{\sqrt{abc}} \cos \left(n_x \frac{\pi x}{2a} \right) \cos \left(n_y \frac{\pi y}{2b} \right) \cos \left(n_z \frac{\pi z}{2c} \right)$$

2 Barrière de potentiel et effet tunnel

On a vu que, lorsque l'énergie potentielle U est finie, la particule, même lorsqu'elle a une énergie E inférieure à U , a une certaine probabilité d'être à l'extérieur du puits, près du bord. On peut dire que la particule a une certaine probabilité de pénétration. Si, à côté

du puits, il y a un autre puits, de telle sorte qu'on n'a qu'une barrière de largeur et de hauteur U finies, la particule a, on va le voir, une certaine probabilité de passer, même si son énergie E est inférieure à la hauteur U de la barrière.

Considérons non plus un puits de potentiel de profondeur finie, mais en quelque sorte le problème « en négatif » : une barrière de potentiel de largeur $2a$ et de hauteur U , supérieure à E qui est l'énergie totale d'une particule se trouvant, par exemple, sur la gauche de la barrière, pour $x < -a$.

Un problème tout à fait analogue existe en optique : on a une onde qui se propage de gauche à droite en traversant une lame transparente, qui possède un indice de réfraction, et à chaque discontinuité (face d'entrée, face de sortie de la lame) il y a une partie de l'onde qui est réfléchi. Mais ici, à la différence de l'optique, les longueurs d'onde sont reliées aux quantités de mouvement (formule de de Broglie) et les fréquences à l'énergie. Nous savons que les amplitudes sont des exponentielles imaginaires lorsque $U = 0$ (à l'extérieur de la barrière), et des exponentielles réelles quand $U > E$ (dans la barrière).

L'onde incidente s'écrit :

$$\exp\left(i\sqrt{2mE}\frac{x}{\hbar}\right) = \exp\left(i2\pi\frac{x}{\lambda}\right)$$

Elle est en partie réfléchi à la discontinuité de potentiel que constitue l'entrée de la barrière (onde réfléchi : $b_1 \exp\left(-i\sqrt{2mE}\frac{x}{\hbar}\right)$) et en partie transmise (onde transmise (réelle) : $a_2 \exp\left(\sqrt{2m(U-E)}\frac{x}{\hbar}\right)$). À l'intérieur de la barrière, on a l'onde transmise, mais aussi l'onde réfléchi sur la sortie de la barrière : $b_2 \exp\left(-\sqrt{2m(U-E)}\frac{x}{\hbar}\right)$. Enfin, à droite de la barrière, l'onde est $a_3 \exp\left(i\sqrt{2mE}\frac{x}{\hbar}\right)$.

Les fonctions d'ondes vont être (aux constantes de normalisation près) :

– pour $x < -a$:

$$\psi_1 = \exp\left(i\sqrt{2mE}\frac{x}{\hbar}\right) + b_1 \exp\left(-i\sqrt{2mE}\frac{x}{\hbar}\right)$$

– pour $-a < x < a$:

$$\psi_2 = a_2 \exp\left(\sqrt{2m(U-E)}\frac{x}{\hbar}\right) + b_2 \exp\left(-\sqrt{2m(U-E)}\frac{x}{\hbar}\right)$$

– pour $x > a$:

$$\psi_3 = a_3 \exp\left(i\sqrt{2mE}\frac{x}{\hbar}\right)$$

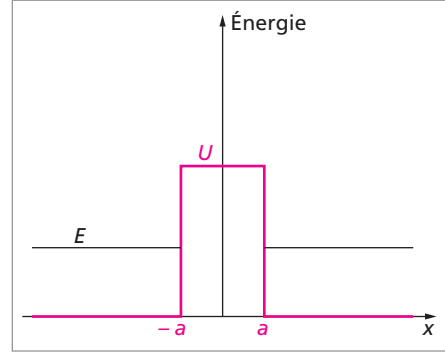


Fig. 3.4. Barrière de potentiel.

ψ_2 est réelle, puisque $(U - E) > 0$. Noter que b_1 et a_3 peuvent être complexes. Pour simplifier les expressions, on va poser :

$$k_1 \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

$$k_2 \equiv \frac{\sqrt{2m(U - E)}}{\hbar}$$

Application des conditions aux limites

En utilisant les conditions de continuité aux points $x = \pm a$ des fonctions d'onde et de leurs dérivées :

$$\begin{aligned} (\psi_1)_{x=-a} &= (\psi_2)_{x=-a} ; & (\psi_2)_{x=a} &= (\psi_3)_{x=a} ; \\ (\psi_1')_{x=-a} &= (\psi_2')_{x=-a} ; & (\psi_2')_{x=a} &= (\psi_3')_{x=a} \end{aligned}$$

on obtient les relations entre les coefficients :

$$\exp(-ik_1a) + b_1 \exp(ik_1a) = a_2 \exp(-k_2a) + b_2 \exp(k_2a) \quad (3.9)$$

$$\frac{ik_1}{k_2} \exp(-ik_1a) - \frac{ik_1}{k_2} b_1 \exp(ik_1a) = a_2 \exp(-k_2a) - b_2 \exp(k_2a) \quad (3.10)$$

$$a_2 \exp(k_2a) + b_2 \exp(-k_2a) = a_3 \exp(ik_1a) \quad (3.11)$$

$$a_2 \exp(k_2a) - b_2 \exp(-k_2a) = \frac{ik_1}{k_2} a_3 \exp(ik_1a) \quad (3.12)$$

On a 4 relations pour 4 coefficients.

Calcul du coefficient de transmission D

Comme en optique, on peut définir un coefficient de transmission D :

$$D \equiv a_3 a_3^* = |a_3|^2$$

On va calculer ce facteur. Éliminons b_1 en multipliant (3.9) par $\frac{ik_1}{k_2}$ et l'ajoutant membre à membre à (3.10) :

$$2 \frac{ik_1}{k_2} \exp(-ik_1a) = \left(\frac{ik_1}{k_2} + 1 \right) a_2 \exp(-k_2a) + \left(\frac{ik_1}{k_2} - 1 \right) b_2 \exp(k_2a) \quad (3.13)$$

Calculons maintenant a_2 et b_2 en fonction de a_3 en effectuant la somme puis la différence de (3.11) et (3.12) :

$$\begin{aligned} 2a_2 \exp(k_2a) &= \left(1 + \frac{ik_1}{k_2} \right) a_3 \exp(ik_1a) \\ 2b_2 \exp(-k_2a) &= \left(1 - \frac{ik_1}{k_2} \right) a_3 \exp(ik_1a) \end{aligned}$$

On remplace ensuite a_2 et b_2 dans (3.13). Après quelques manipulations, on arrive alors à l'expression de a_3 suivante :

$$a_3 = \frac{4 \frac{ik_1}{k_2} \exp(-2ik_1a)}{\left(1 + \frac{ik_1}{k_2}\right)^2 \exp(-2k_2a) - \left(1 - \frac{ik_1}{k_2}\right)^2 \exp(2k_2a)}$$

Séparons les parties réelle et imaginaire dans le dénominateur et introduisons les sinus et cosinus hyperboliques :

$$\begin{aligned} & \left(1 + \frac{ik_1}{k_2}\right)^2 \exp(-2k_2a) - \left(1 - \frac{ik_1}{k_2}\right)^2 \exp(2k_2a) \\ &= \left(1 - \frac{k_1^2}{k_2^2}\right) (\exp(-2k_2a) - \exp(2k_2a)) + 2 \frac{ik_1}{k_2} (\exp(-2k_2a) + \exp(2k_2a)) \\ &= -2 \left(1 - \frac{k_1^2}{k_2^2}\right) \text{sh}(2k_2a) + 4 \frac{ik_1}{k_2} \text{ch}(2k_2a) \end{aligned}$$

Nous pouvons maintenant calculer D :

$$\begin{aligned} D &= a_3 a_3^* \\ &= \frac{16 \frac{k_1^2}{k_2^2}}{\left[-2 \left(1 - \frac{k_1^2}{k_2^2}\right) \text{sh}(2k_2a) + 4 \frac{ik_1}{k_2} \text{ch}(2k_2a)\right] \left[-2 \left(1 - \frac{k_1^2}{k_2^2}\right) \text{sh}(2k_2a) - 4 \frac{ik_1}{k_2} \text{ch}(2k_2a)\right]} \\ &= \frac{16 \frac{k_1^2}{k_2^2}}{4 \left(1 - \frac{k_1^2}{k_2^2}\right)^2 \text{sh}^2(2k_2a) + 16 \frac{k_1^2}{k_2^2} \text{ch}^2(2k_2a)} \end{aligned}$$

Utilisons la formule $\text{ch}^2 u - \text{sh}^2 u = 1$ pour modifier le dénominateur :

$$\begin{aligned} D &= \frac{16 \frac{k_1^2}{k_2^2}}{4 \left(1 - \frac{k_1^2}{k_2^2}\right)^2 \text{sh}^2(2k_2a) + 16 \frac{k_1^2}{k_2^2} \text{sh}^2(2k_2a) + 16 \frac{k_1^2}{k_2^2}} \\ &= \frac{16 \frac{k_1^2}{k_2^2}}{4 \left(1 + \frac{k_1^2}{k_2^2}\right)^2 \text{sh}^2(2k_2a) + 16 \frac{k_1^2}{k_2^2}} \end{aligned}$$

Divisons numérateur et dénominateur par $4 \frac{k_1^2}{k_2^2}$:

$$D = a_3 a_3^* = \frac{4}{\left(\frac{k_2}{k_1} + \frac{k_1}{k_2}\right)^2 \text{sh}^2(2k_2 a) + 4}$$

Conclusion

Grosso modo, D est proportionnel à l'inverse de $\text{sh}^2(2k_2 a)$, c'est-à-dire à :

$$\exp(-4k_2 a) = \exp\left(-4a \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}\right)$$

La transmission diminue rapidement lorsque la largeur $2a$ de la barrière augmente. Calculons un ordre de grandeur pour un électron ; pour $U - E = 5 \text{ eV}$, le facteur D vaut 0,1 pour $2a = 1 \text{ Å}$, et seulement 0,008 pour $2a = 2 \text{ Å}$.

Ainsi, même si l'énergie E de la particule à gauche est inférieure à son énergie potentielle U dans la barrière (hauteur de la barrière), la particule a une probabilité de traverser la barrière et d'être dans la région de droite avec l'énergie qu'elle avait à gauche. La traversée d'une barrière de potentiel ne s'accompagne pas d'une perte d'énergie de la particule : elle sort de la barrière avec l'énergie avec laquelle elle y a pénétré.

Quand une barrière de potentiel n'est pas infiniment épaisse, la fonction d'onde aura une valeur non nulle de l'autre côté, aux points où E est à nouveau supérieure à U . Une particule arrivant sur la barrière depuis les x négatifs a une probabilité non nulle de passer, malgré la barrière, vers les x positifs au lieu d'être totalement réfléchi. Cette transmission partielle est appelée *effet tunnel*. C'est une façon imagée, mais fautive, de parler : il n'y a bien sûr aucun tunnel ; on veut simplement dire que la particule n'escalade pas la barrière mais la traverse en quelque sorte.

Expériences mettant en jeu un effet tunnel

On décèle l'effet tunnel dans plusieurs phénomènes. Par exemple, on explique ainsi la désintégration radioactive des noyaux émettant des particules α . Les particules α passent la barrière constituée par les forces d'attraction intenses (mais à très courte portée) des nucléons.

Un autre exemple est l'*émission froide* des électrons d'un métal (on dit aussi *émission de champ*). Dans les métaux, il y a des électrons presque libres, qui sont responsables de leur bonne conductibilité électrique. Normalement, la fuite des électrons quasi libres d'un métal est empêchée par l'attraction des ions des atomes de métal (dont proviennent les électrons quasi libres), ce qui constitue une barrière de potentiel à la sortie des électrons du métal. L'émission habituelle d'électrons est l'émission thermoionique : on chauffe un filament métallique par passage d'un courant dedans (effet Joule) et des électrons sont émis par le filament dans tout l'espace. Dans l'émission froide, on applique un champ électrique intense à l'extérieur du filament et les électrons commencent à sortir du métal à

une température aussi basse que l'on veut. Les calculs effectués à partir de l'électrostatique montrent que, pour un filament de tungstène, par exemple, il faut appliquer un champ de l'ordre de 10^8 V/cm pour avoir un courant d'électrons non négligeable. Or, l'expérience montre qu'on obtient déjà des courants puissants pour des champs de quelques 10^6 V/cm. Ceci est expliqué par l'effet tunnel à travers la barrière de potentiel empêchant la sortie des électrons quasi libres du métal.

Recherche & Développement

Le microscope à effet tunnel

Mis au point en 1982 par Binnig et Rohrer, le microscope à effet tunnel utilise l'effet tunnel des électrons à travers l'espace entre la pointe très fine d'un fil métallique et la surface d'un solide conducteur électrique pour produire des images des atomes de cette surface. Une petite tension (du mV au V) est appliquée entre le solide et le fil, et à mesure que la pointe est déplacée le long de la surface à une hauteur de quelques Å, la hauteur

de la pointe est ajustée pour maintenir l'intensité du courant constante (sans contact avec la surface !). On enregistre la variation de la hauteur de la pointe en fonction de la position, ce qui donne une image de la surface. Techniquement, la principale difficulté à surmonter afin d'obtenir des résultats fiables est d'éliminer toutes les vibrations parasites venant du sol ou de l'air ambiant.

3 Oscillateur harmonique

Le mouvement d'un oscillateur harmonique, c'est-à-dire le mouvement à une dimension d'un point attiré par un centre fixe avec une force F proportionnelle à la distance x du point au centre, est un des problèmes fondamentaux de la mécanique classique, où il est complètement soluble. Il est également soluble à l'aide de fonctions connues en mécanique quantique, et cette solution est fondamentale, car de nombreux systèmes plus compliqués peuvent être analysés en fonction de modes de mouvement qui sont formellement équivalents à des oscillateurs harmoniques. En première approximation, les vibrations thermiques des atomes dans les molécules polyatomiques et dans les cristaux, par exemple, sont décrites comme des oscillations harmoniques.

L'oscillateur harmonique en physique classique

L'origine physique de ce problème est une masse ponctuelle liée par un ressort idéal à un point fixe (le centre). À une dimension, la distance au centre est x et la force de rappel est :

$$F = -Kx$$

où K est la *constante de rappel* (ou *constante de force*, ou encore *constante de liaison*).

Le travail d'une force est l'opposé de la variation d'énergie potentielle. On a donc, lorsqu'on tend le ressort de 0 à la position x :

$$E_p(x) - E_p(0) = -W = - \int_0^x F \cdot dx = \left[K \frac{x^2}{2} \right]_0^x = K \frac{x^2}{2}$$

Si on pose, comme c'est l'habitude, $E_p(0) = 0$, on déduit que l'énergie totale est :

$$E = \frac{p^2}{2m} + E_p(x) = \frac{p^2}{2m} + K \frac{x^2}{2}$$

La force $F = -Kx$ donne donc une énergie potentielle $E_p(x) = \frac{1}{2}Kx^2$.

Passage en mécanique quantique

On introduit l'énergie potentielle précédente dans l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}Kx^2 \cdot \psi = E \cdot \psi$$

En cherchant les solutions (compatibles avec les conditions imposées aux fonctions d'onde) de cette équation différentielle, on va trouver les valeurs propres E_n de l'opérateur :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}Kx^2$$

et les fonctions propres ψ_n qui leur correspondent. Pour ramener cette équation à un type d'équation différentielle déjà étudié en mathématique, on l'écrit sous la forme :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{m}{\hbar^2}(2E - Kx^2)\psi = 0$$

En posant :

$$\xi \equiv \left(\frac{mK}{\hbar^2} \right)^{1/4} x$$

$$\mu \equiv \frac{2E}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{K}}$$

on peut se ramener à l'équation :

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + (\mu - \xi^2)\psi = 0 \quad (3.14)$$

Remarquons que, dans un oscillateur,

$$\sqrt{\frac{K}{m}} = 2\pi\nu_0 = \omega_0$$

où ν_0 est la fréquence propre de vibration de l'oscillateur harmonique et ω_0 sa pulsation propre. Ainsi :

$$\mu \equiv \frac{2E}{\hbar\nu_0} \quad (3.15)$$

et

$$\xi = \sqrt{\frac{2\pi m v_0}{\hbar}} x \quad (3.16)$$

Recherche des solutions

Essayons de déterminer les solutions de l'équation sous forme de série de Taylor :

$$\psi = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k$$

En substituant cette série dans l'équation, on arrive à une formule de récurrence entre trois coefficients : a_{k+2} , a_{k+1} et a_k ; leur détermination est donc impossible. Il faut procéder autrement.

Examinons le comportement de l'équation lorsque ξ tend vers $\pm \infty$ (comportement *asymptotique*). Lorsque ξ est grand, on peut négliger μ devant ξ^2 . L'équation devient :

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \xi^2\psi = 0$$

Elle admet pour solution, lorsque ξ est très grand, $\psi = e^{\pm \xi^2/2}$. En effet, si on dérive cette fonction, on trouve :

$$\begin{aligned} \frac{d\psi}{d\xi} &= \pm \xi e^{\pm \xi^2/2} \\ \frac{d^2\psi}{d\xi^2} &= \xi^2 e^{\pm \xi^2/2} \pm e^{\pm \xi^2/2} = (\xi^2 \pm 1)\psi \approx \xi^2\psi \end{aligned}$$

Puisque la fonction d'onde doit rester finie lorsque ξ tend vers $\pm \infty$, on ne peut conserver que le signe moins dans l'exponentielle. Ayant déterminé son comportement asymptotique, nous allons maintenant chercher des solutions à l'équation sous la forme (à une constante multiplicative près) :

$$\psi = e^{-\xi^2/2} X(\xi)$$

Substituons cette expression dans l'équation (3.14). On arrive à :

$$\frac{d^2X}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dX}{d\xi} + (\mu - 1)X(\xi) = 0$$

Si maintenant on cherche X sous forme d'une série de Taylor :

$$X = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k$$

en substituant ce développement à X dans l'équation précédente, on obtient une formule de récurrence à deux coefficients seulement, ce qui permet leur détermination :

$$(k+2)(k+1)a_{k+2} - (2k - \mu + 1)a_k = 0$$

d'où :

$$a_{k+2} = \frac{2k - \mu + 1}{(k+2)(k+1)} a_k$$

Cependant, un examen détaillé montre qu'en général, la série obtenue diverge plus vite que e^{ξ^2} quand ξ tend vers l'infini, et que, par conséquent, les fonctions d'onde :

$$e^{-\xi^2/2} \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k$$

tendraient vers l'infini quand ξ tend vers l'infini. Elles seraient donc inacceptables. Mais si la série X s'arrête à un nombre fini de termes, l'exponentielle l'emporte et les fonctions d'onde s'annulent alors à l'infini. Pour que la série se réduise à un polynôme de degré $k = n$, il faut que le facteur multipliant a_n s'annule, ce qui entraîne :

$$\begin{aligned} 2n - \mu + 1 &= 0 \\ \mu &= 2n + 1, \quad \text{où } n = 0, 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (3.17)$$

Les solutions ψ_n à retenir sont des polynômes multipliés par $e^{-\xi^2/2}$. On peut écrire ces polynômes :

$$X(\xi) = \text{const.} H_n(\xi) \quad (3.18)$$

où les $H_n(\xi)$ sont des polynômes connus, les *polynômes d'Hermite*. Ils sont définis par la relation :

$$H_n(\xi) \equiv (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}$$

Les premiers polynômes d'Hermite sont :

$$\begin{aligned} H_0 &= 1 \\ H_1 &= 2\xi \\ H_2 &= 4\xi^2 - 2 \\ H_3 &= 8\xi^3 - 12\xi \\ H_4 &= 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12 \\ H_5 &= 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi \end{aligned}$$

Calcul de la constante de normalisation et détermination des fonctions propres

On détermine la constante de X (éq. 3.18) de façon à ce que les fonctions d'onde $\psi_n(x)$ soit normalisées :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} [\psi_n(x)]^2 dx &= 1 \\ \xi &= \left(\frac{m2\pi\nu_0}{\hbar} \right)^{1/2} x \quad \text{d'où} \quad d\xi = \left(\frac{m2\pi\nu_0}{\hbar} \right)^{1/2} dx \\ \int_{-\infty}^{\infty} [\psi_n(x)]^2 dx &= \int_{-\infty}^{\infty} [\psi_n(\xi)]^2 \left(\frac{m2\pi\nu_0}{\hbar} \right)^{-1/2} d\xi = 1 \end{aligned}$$

Posons :

$$\psi_n(\xi) = \text{const.} e^{-\xi^2/2} H_n(\xi) \equiv N e^{-\xi^2/2} H_n(\xi)$$

On en déduit :

$$N^2 \left(\frac{m2\pi\nu_0}{\hbar} \right)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} [e^{-\xi^2/2} H_n(\xi)]^2 d\xi = 1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} [e^{-\xi^2/2} H_n(\xi)]^2 d\xi = N^{-2} \left(\frac{m2\pi\nu_0}{\hbar} \right)^{1/2}$$

Pour calculer

$$\int_{-\infty}^{\infty} [e^{-\xi^2/2} H_n(\xi)]^2 d\xi,$$

on remplace un des $H_n(\xi)$ de $H_n(\xi)^2$ par sa relation de définition :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} (-1)^n H_n(\xi) \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} d\xi$$

et on intègre n fois par parties. On arrive à :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} \frac{d^n H_n(\xi)}{d\xi^n} d\xi$$

Deux formules mathématiques classiques vont nous aider. D'abord, on a, pour les polynômes d'Hermite :

$$\frac{d^n H_n(\xi)}{d\xi^n} = 2^n n!$$

Par ailleurs, l'aire de la fonction de Laplace-Gauss $e^{-\xi^2}$ est :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}$$

Au total :

$$\int_{-\infty}^{\infty} [e^{-\xi^2/2} H_n(\xi)]^2 d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} \frac{d^n H_n(\xi)}{d\xi^n} d\xi = 2^n n! \sqrt{\pi}$$

Donc :

$$2^n n! \sqrt{\pi} = N^{-2} \left(\frac{m2\pi\nu_0}{\hbar} \right)^{1/2}$$

Soit :

$$N = \left(\frac{m2\pi\nu_0}{\hbar} \right)^{1/4} \left(\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}} \right)^{1/2}$$

Les solutions (fonctions propres) s'écrivent alors :

$$\psi_n(\xi) = \left(\frac{m2\pi\nu_0}{\hbar} \right)^{1/4} \left(\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}} \right)^{1/2} e^{-\xi^2/2} H_n(\xi)$$

Remplaçons ξ par sa valeur en fonction de x :

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2m\nu_0}{\hbar}\right)^{1/4} \left(\frac{1}{2^n n!}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{m\pi\nu_0}{\hbar}x^2\right] \cdot H_n\left(x\sqrt{\frac{2\pi m\nu_0}{\hbar}}\right)$$

Voici les premiers états :

$$\begin{aligned}\psi_0(x) &= \left(\frac{2m\nu_0}{\hbar}\right)^{1/4} \exp\left[-\frac{m\pi\nu_0}{\hbar}x^2\right] \\ \psi_1(x) &= \left(\frac{2m\nu_0}{\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left[-\frac{m\pi\nu_0}{\hbar}x^2\right] 2x\sqrt{\frac{2\pi m\nu_0}{\hbar}} \\ \psi_2(x) &= \left(\frac{2m\nu_0}{\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{4 \times 2}} \exp\left[-\frac{m\pi\nu_0}{\hbar}x^2\right] \left[4\frac{2\pi m\nu_0}{\hbar}x^2 - 2\right] \\ \psi_3(x) &= \left(\frac{2m\nu_0}{\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{8 \times 6}} \exp\left[-\frac{m\pi\nu_0}{\hbar}x^2\right] \left(8\left(x\sqrt{\frac{2\pi m\nu_0}{\hbar}}\right)^3 - 12\left(x\sqrt{\frac{2\pi m\nu_0}{\hbar}}\right)\right) \\ \psi_4(x) &= \left(\frac{2m\nu_0}{\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{16 \times 24}} \exp\left[-\frac{m\pi\nu_0}{\hbar}x^2\right] \left(16\left(x\sqrt{\frac{2\pi m\nu_0}{\hbar}}\right)^4 - 48\left(x\sqrt{\frac{2\pi m\nu_0}{\hbar}}\right)^2 + 12\right)\end{aligned}$$

On constate que $\psi_0(x)$ n'a pas de zéro : l'onde stationnaire n'a pas de nœud. $\psi_1(x)$ s'annule pour $x = 0$ et a donc un nœud. D'une façon générale, $\psi_n(x)$ a n nœuds.

Expression des niveaux d'énergie

D'après l'expression (éq. 3.15 et 3.17) :

$$\mu = \frac{2E}{h\nu_0} = 2n + 1$$

les énergies possibles (valeurs propres) sont :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0$$

n est le nombre quantique de vibration. Voici les premiers niveaux d'énergie :

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu_0 ; \quad E_1 = \frac{3}{2}h\nu_0 ; \quad E_2 = \frac{5}{2}h\nu_0 ; \quad E_3 = \frac{7}{2}h\nu_0 \quad \text{etc.}$$

Les niveaux d'énergie sont tous équidistants de $h\nu_0$. Ils commencent non pas à zéro mais à $\frac{1}{2}h\nu_0$ (état fondamental). L'énergie de l'état fondamental est appelée *énergie du point zéro*. Ces niveaux d'énergie sont non dégénérés : une seule fonction d'onde correspond à chaque niveau.

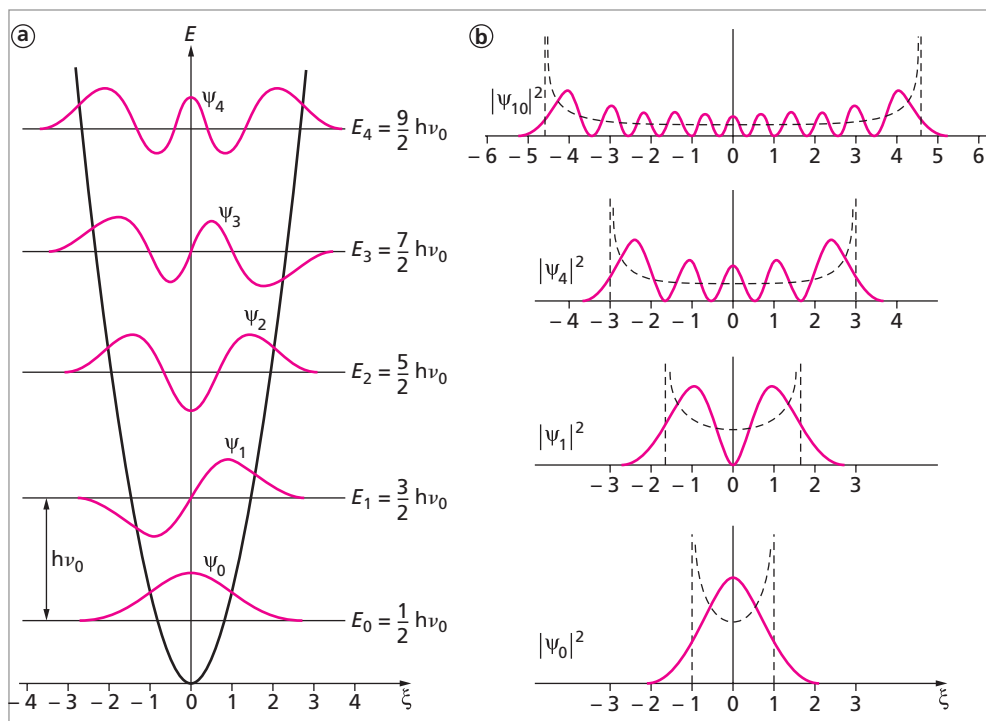


Fig. 3.5. Oscillateur harmonique à une dimension : a. niveaux et fonctions propres ; b. densités de probabilité (en pointillé : probabilité de position pour un oscillateur classique).

À trois dimensions, l'oscillateur harmonique est tout simplement équivalent au produit de trois oscillateurs indépendants, les niveaux d'énergie étant la somme des trois énergies de ces oscillateurs.

3.2. Méthode variationnelle

On ne peut arriver à des solutions exactes de l'équation de Schrödinger que dans le cas des systèmes à deux corps (atome d'hydrogène, oscillateur harmonique, ...). Dans la plupart des applications de la mécanique quantique, en particulier en chimie, on doit faire appel à des méthodes d'approximation. La méthode variationnelle est la plus employée. Elle est basée sur le théorème de minimum suivant :

Si E_1 est la valeur propre la plus basse du hamiltonien \mathcal{H} d'un système, et si u_1 est la fonction d'onde exacte de l'état correspondant, alors pour toute fonction Ψ quelconque normalisée, on a la relation suivante :

$$E = \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi dV \geq \int u_1^* \mathcal{H} u_1 dV = E_1$$

Si Ψ n'est pas normalisée :

$$E = \frac{\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi dV}{\int \Psi^* \Psi dV} \geq \int u_1^* \mathcal{H} u_1 dV = E_1$$

En effet, une fonction Ψ quelconque peut être développée en série de fonctions propres (orthonormées) d'un opérateur hermitien quelconque, en particulier du hamiltonien \mathcal{H} :

$$\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i u_i$$

Si Ψ est normalisée, on sait qu'on a (voir éq. 2.6) :

$$E = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^* c_i E_i = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^2 E_i \quad (3.19)$$

avec :

$$\sum_{i=1}^{\infty} c_i^2 = 1 \quad (3.20)$$

On voit ainsi que E est égale à la valeur moyenne $\langle E \rangle$ correspondant au mélange d'états propres $\sum_{i=1}^{\infty} c_i u_i$. Multiplions par E_1 les deux membres de l'équation (3.20), et soustrayons-les membre à membre de l'équation (3.19). Il vient :

$$E - E_1 = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^2 (E_i - E_1)$$

Or, $\sum_{i=1}^{\infty} c_i^2 (E_i - E_1)$ est toujours positif car $E_i > E_1$, sauf si Ψ est identique à u_1 , cas où tous les c_i sont nuls, sauf c_1 qui vaut 1, et où $E - E_1 = (E_1 - E_1) = 0$. Donc :

$$E - E_1 \geq 0$$

l'égalité étant vraie si, et seulement si, $\Psi = u_1$.

Une fonction d'onde telle que Ψ , prise comme fonction d'essai pour l'état fondamental du système étudié, aura une valeur propre E d'autant plus proche de E_1 que Ψ sera plus proche de la fonction u_1 exacte (mais inconnue). Formellement, on fait donc varier (d'où le nom de « méthode variationnelle ») la fonction Ψ de $\delta\Psi$ jusqu'à obtenir la valeur minimum de E , c'est-à-dire telle que : $\delta E = 0$. Pratiquement, on construit une fonction Ψ de départ avec des paramètres a_1, a_2, \dots, a_n susceptibles d'être variés, et on cherche les valeurs optimales de ces paramètres en cherchant à atteindre le minimum pour E , c'est-à-dire qu'on applique les conditions :

$$\frac{\partial E}{\partial a_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Voir l'exercice 5 pour une application.

Méthode de Ritz

Dans la méthode de Ritz, la fonction d'essai Ψ est prise sous forme d'une combinaison linéaire de n fonctions indépendantes, mais *non orthonormées* :

$$\Psi = \sum_{i=1}^n a_i \varphi_i$$

A priori, Ψ n'est pas normalisée. On écrit donc, en utilisant l'équation $E = \int_{\text{espace}} \Psi^* \mathcal{H} \Psi \, dV$:

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_i^* a_j \int \varphi_i^* \mathcal{H} \varphi_j \, dV}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_i^* a_j \int \varphi_i^* \varphi_j \, dV} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_i^* a_j \mathcal{H}_{ij}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_i^* a_j S_{ij}}$$

Les $\mathcal{H}_{ij} = \int \varphi_i^* \mathcal{H} \varphi_j \, dV$ sont les éléments de matrice du hamiltonien \mathcal{H} . Les $S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j \, dV$ s'appellent les *intégrales de recouvrement* des fonctions φ_i ; elles sont égales à δ_{ij} si ces fonctions sont orthonormées.

Réécrivons la relation sous la forme :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_i^* a_j \mathcal{H}_{ij} - E \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_i^* a_j S_{ij} = 0$$

Dérivons cette équation par rapport au paramètre a_j :

$$\sum_{i=1}^n a_i^* \mathcal{H}_{ij} - \frac{\partial E}{\partial a_j} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_i^* a_j S_{ij} - E \sum_{i=1}^n a_i^* S_{ij} = 0$$

Or $\frac{\partial E}{\partial a_j} = 0$, d'où :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n a_i^* \mathcal{H}_{ij} - E \sum_{i=1}^n a_i^* S_{ij} &= 0 \\ \sum_{i=1}^n a_i^* (\mathcal{H}_{ij} - E S_{ij}) &= 0 \end{aligned}$$

Il y a une telle équation pour chaque valeur de j . Ce système d'équations linéaires homogènes d'inconnues a_i^* n'a de solutions autres que la solution triviale $a_i^* = 0$ que si le déterminant des coefficients est nul :

$$|\mathcal{H}_{ij} - E S_{ij}| = 0$$

C'est l'équation caractéristique (ou équation séculaire) du système. C'est une équation algébrique de degré n dont les racines sont les valeurs de l'énergie E_1, E_2, \dots, E_n . La plus faible valeur est l'énergie E_1 de l'état fondamental. Les autres valeurs sont des énergies

d'états excités. Pour obtenir la fonction d'onde de l'état fondamental, on substitue E_1 à E dans le système :

$$\sum_{i=1}^n a_i^* (\mathcal{H}_{ij} - E_1 \delta_{ij}) = 0,$$

et on calcule les valeurs des inconnues a_i^* , qui, en en déduisant les a_i , déterminent la fonction d'onde. En substituant successivement les autres valeurs de l'énergie dans le même système, on trouve les fonctions d'onde des états excités.

3.3. Méthode des perturbations

Appliquée aux états stationnaires, la méthode des perturbations permet de chercher les changements des niveaux d'énergie et des fonctions propres d'un système physique quand une faible perturbation est appliquée.

On suppose que le hamiltonien \mathcal{H} de l'équation de Schrödinger du problème étudié (c'est-à-dire le problème incluant la perturbation) peut être écrit comme la somme de deux parties :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \lambda \mathcal{H}'$$

la partie \mathcal{H}^0 correspondant au problème « non perturbé ». Le système physique correspondant à \mathcal{H}^0 est un système de structure simple, le plus proche possible du système réel étudié, et dont l'équation de Schrödinger est (ou peut être) résolue :

$$\mathcal{H}^0 u_n^{(0)} = E_n^{(0)} u_n^{(0)}$$

Les $E_n^{(0)}$ sont les valeurs propres et les $u_n^{(0)}$ les fonctions propres, supposées connues, de ce système non perturbé.

L'autre partie, $\lambda \mathcal{H}'$, est suffisamment faible pour être considérée comme une perturbation sur \mathcal{H}^0 . Le paramètre λ explicité dans la perturbation $\lambda \mathcal{H}'$ est un intermédiaire de calcul commode : c'est un nombre positif compris entre 0 et 1, qui, lorsqu'on va développer les calculs, apparaîtra aux puissances zéro, un, deux, etc., ce qui permettra de savoir à quel ordre d'approximation est le calcul de perturbation. À la fin du calcul, il suffira de poser $\lambda = 1$ pour le faire disparaître des résultats. D'autre part, si $\lambda = 0$, la perturbation s'annule.

L'équation de Schrödinger du problème examiné, incluant la perturbation, est :

$$\mathcal{H}\Psi_n = (\mathcal{H}^0 + \lambda \mathcal{H}')\Psi_n = W_n \Psi_n$$

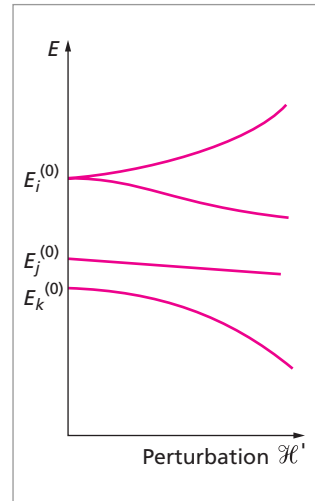


Fig. 3.6. Exemple de niveaux d'énergie d'un système perturbé. L'un des niveaux, $E_i^{(0)}$, était double et sa dégénérescence est levée par la perturbation.

Les solutions propres Ψ_n et les valeurs propres W_n en sont inconnues. Proposons-nous de calculer la (ou les) valeur propre de \mathcal{H} qui tendent vers $E_n^{(0)}$ lorsque $\lambda \rightarrow 0$ et de déterminer les fonctions propres correspondantes.

1 Perturbation d'un niveau non dégénéré

Supposons d'abord que la valeur propre connue $E_n^{(0)}$ ne soit pas dégénérée.

Développons W_n et Ψ_n en séries, dont le terme de rang k est une petite correction du terme précédent de rang $k - 1$:

$$W_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (3.21)$$

$$\Psi_n = u_n^{(0)} + \lambda u_n^{(1)} + \lambda^2 u_n^{(2)} + \dots \quad (3.22)$$

$E_n^{(0)}, u_n^{(0)}$ satisfont l'équation de Schrödinger du problème non perturbé (ordre zéro); $E_n^{(1)}, u_n^{(1)}$ sont les corrections du premier ordre, $E_n^{(2)}, u_n^{(2)}$ sont les corrections du deuxième ordre, etc.

Substituons les développements en série dans l'équation de Schrödinger du système perturbé :

$$\begin{aligned} (\mathcal{H}^0 + \lambda \mathcal{H}') (u_n^{(0)} + \lambda u_n^{(1)} + \lambda^2 u_n^{(2)} + \dots) \\ = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (u_n^{(0)} + \lambda u_n^{(1)} + \lambda^2 u_n^{(2)} + \dots) \end{aligned}$$

On égale chaque ordre de correction, qui est repéré par l'exposant de λ :
ordre zéro :

$$\mathcal{H}^0 u_n^{(0)} = E_n^{(0)} u_n^{(0)}$$

ordre un (facteur de λ) :

$$\mathcal{H}^0 u_n^{(1)} + \mathcal{H}' u_n^{(0)} = E_n^{(0)} u_n^{(1)} + E_n^{(1)} u_n^{(0)} \quad (3.23)$$

ordre deux (facteur de λ^2) :

$$\mathcal{H}^0 u_n^{(2)} + \mathcal{H}' u_n^{(1)} = E_n^{(0)} u_n^{(2)} + E_n^{(1)} u_n^{(1)} + E_n^{(2)} u_n^{(0)} \quad (3.24)$$

etc.

En résumé, \mathcal{H} (et donc \mathcal{H}^0 et \mathcal{H}'), $u_n^{(0)}$ et $E_n^{(0)}$ sont connus et les inconnues sont maintenant $u_n^{(1)}, u_n^{(2)}, \dots$, et $E_n^{(1)}, E_n^{(2)}, \dots$, qu'il faut déterminer pour arriver à la connaissance de Ψ_n et W_n .

Perturbation du premier ordre

La fonction $u_n^{(1)}$, correction du premier ordre à $u_n^{(0)}$, peut, comme toute fonction, être développée en série sur n'importe quelle base complète de fonctions. Prenons pour base l'ensemble orthonormé des solutions $u_j^{(0)}$ ($j = 1, 2, \dots, n, \dots$) du problème non perturbé :

$$u_n^{(1)} = \sum_j a_j^{(1)} u_j^{(0)} \quad (3.25)$$

On peut de même faire :

$$u_n^{(2)} = \sum_j a_j^{(2)} u_j^{(0)} ; \quad u_n^{(3)} = \sum_j a_j^{(3)} u_j^{(0)} ; \quad \text{etc.}$$

D'où :

$$\begin{aligned} \Psi_n &= u_n^{(0)} + \lambda u_n^{(1)} + \lambda^2 u_n^{(2)} + \dots = u_n^{(0)} + \lambda \left(\sum_j a_j^{(1)} u_j^{(0)} \right) + \lambda^2 \left(\sum_j a_j^{(2)} u_j^{(0)} \right) + \dots \\ &= u_n^{(0)} + \sum_j (\lambda a_j^{(1)} + \lambda^2 a_j^{(2)} + \dots) u_j^{(0)} \end{aligned}$$

Substituons le développement de $u_n^{(1)}$ dans l'équation à l'ordre un (éq. 3.23) :

$$\sum_j a_j^{(1)} \mathcal{H}^0 u_j^{(0)} + \mathcal{H}' u_n^{(0)} = E_n^{(0)} \sum_j a_j^{(1)} u_j^{(0)} + E_n^{(1)} u_n^{(0)}$$

Remplaçons $\mathcal{H}^0 u_j^{(0)}$ par $E_j^{(0)} u_j^{(0)}$:

$$\sum_j a_j^{(1)} E_j^{(0)} u_j^{(0)} + \mathcal{H}' u_n^{(0)} = E_n^{(0)} \sum_j a_j^{(1)} u_j^{(0)} + E_n^{(1)} u_n^{(0)}$$

Multiplions à gauche par une des fonctions $u_k^{(0)*}$ de la série (3.25) et intégrons sur tout l'espace, en utilisant l'orthonormalité des $u_k^{(0)}$: $\int u_k^{(0)*} u_j^{(0)} dV = \delta_{kj}$. Il vient :

$$\begin{aligned} \sum_j a_j^{(1)} E_j^{(0)} \int u_k^{(0)*} u_j^{(0)} dV + \int u_k^{(0)*} \mathcal{H}' u_n^{(0)} dV \\ = E_n^{(0)} \sum_j a_j^{(1)} \int u_k^{(0)*} u_j^{(0)} dV + E_n^{(1)} \int u_k^{(0)*} u_n^{(0)} dV \\ \sum_j a_j^{(1)} E_j^{(0)} \delta_{kj} + \int u_k^{(0)*} \mathcal{H}' u_n^{(0)} dV = E_n^{(0)} \sum_j a_j^{(1)} \delta_{kj} + E_n^{(1)} \delta_{kn} \\ a_k^{(1)} (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) + E_n^{(1)} \delta_{kn} = \int u_k^{(0)*} \mathcal{H}' u_n^{(0)} dV \end{aligned}$$

On pose : $\int u_k^{(0)*} \mathcal{H}' u_n^{(0)} dV = \mathcal{H}'_{kn}$, élément de matrice (k, n) de l'hamiltonien de perturbation \mathcal{H}' .

Si $k = n$, on trouve :

$$E_n^{(1)} = \mathcal{H}'_{nn} \quad (3.26)$$

Si $k \neq n$:

$$a_k^{(1)} = \frac{\mathcal{H}'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (3.27)$$

On a donc une solution au premier ordre en \mathcal{H}' pour tous les $a_k^{(1)}$, sauf pour $a_n^{(1)}$ car, pour $k = n$, il disparaît de l'équation :

$$a_k^{(1)}(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) + E_n^{(1)}\delta_{kn} = \int u_k^{(0)*} \mathcal{H}' u_n^{(0)} dV$$

On l'obtiendra plus bas par la normalisation de Ψ_n . L'hypothèse d'une faible valeur de la perturbation \mathcal{H}' par comparaison avec \mathcal{H}^0 se traduit par une faible valeur du rapport $\left| \frac{\mathcal{H}'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \right|$ pour $k \neq n$. Il faut donc que \mathcal{H}'_{kn} soit petit et que les niveaux $E_n^{(0)}$ et $E_k^{(0)}$ soient suffisamment séparés.

Perturbation du deuxième ordre

Les solutions au deuxième ordre en \mathcal{H}' se trouvent en substituant dans l'équation d'ordre deux (éq. 3.24) :

$$u_n^{(1)} = \sum_j a_j^{(1)} u_j^{(0)} \quad \text{et} \quad u_n^{(2)} = \sum_j a_j^{(2)} u_j^{(0)}$$

Il vient :

$$\mathcal{H}^0 \sum_j a_j^{(2)} u_j^{(0)} + \mathcal{H}' \sum_j a_j^{(1)} u_j^{(0)} = E_n^{(0)} \sum_j a_j^{(2)} u_j^{(0)} + E_n^{(1)} \sum_j a_j^{(1)} u_j^{(0)} + E_n^{(2)} u_n^{(0)}$$

On procède comme précédemment en multipliant à droite par $u_k^{(0)*}$ et en intégrant sur tout l'espace. Il vient alors :

$$a_k^{(2)}(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) = \sum_j a_j^{(1)} \mathcal{H}'_{kj} - E_n^{(1)} a_k^{(1)} - E_n^{(2)} \delta_{kn}$$

Si $k = n$, on trouve, en utilisant $E_n^{(1)} = \mathcal{H}'_{nn}$ et l'équation 3.27 :

$$E_n^{(2)} = \sum_j ' a_j^{(1)} \mathcal{H}'_{nj} = \sum_j ' \frac{\mathcal{H}'_{nj} \mathcal{H}'_{jn}}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} = \sum_j ' \frac{|\mathcal{H}'_{nj}|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (3.28)$$

où la somme primée signifie l'omission du terme $j = n$ de la sommation sur j . On a utilisé l'hermiticité de \mathcal{H}' : $\mathcal{H}'_{nj}^* = \mathcal{H}'_{jn}$. Si $k \neq n$, on obtient :

$$a_k^{(2)} = \sum_j ' \frac{\mathcal{H}'_{kj} \mathcal{H}'_{jn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_j^{(0)})} - \frac{\mathcal{H}'_{kn} \mathcal{H}'_{nn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} + \frac{a_n^{(1)} \mathcal{H}'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \quad (3.29)$$

On a obtenu une solution à l'ordre deux en \mathcal{H}' pour tous les $a_k^{(2)}$, sauf $a_n^{(2)}$, qui, comme $a_n^{(1)}$, n'est pas encore déterminé. Nous allons le déterminer maintenant.

Détermination de $a_n^{(1)}$ et $a_n^{(2)}$

Pour déterminer $a_n^{(1)}$ et $a_n^{(2)}$, normalisons Ψ_n . À l'ordre zéro, $\Psi_n = u_n^{(0)}$ est déjà normalisée. Posons alors $\int |\Psi_n|^2 dV = 1$ à tous les ordres. On en déduit, en utilisant l'équation 3.22 :

Au premier ordre :

$$\int (u_n^{(0)} u_n^{(1)*} + u_n^{(0)*} u_n^{(1)}) dV = 0$$

Au deuxième ordre :

$$\int (u_n^{(0)} u_n^{(2)*} + |u_n^{(1)}|^2 + u_n^{(0)*} u_n^{(2)}) dV = 0$$

On tire de ces relations :

$$\begin{aligned} a_n^{(1)*} + a_n^{(1)} &= 2\mathcal{Re}\{a_n^{(1)}\} = 0 \\ a_n^{(2)*} + a_n^{(2)} + \sum_j |a_j^{(1)}|^2 &= 0 = 2\mathcal{Re}\{a_n^{(2)}\} + \sum_j |a_j^{(1)}|^2 \end{aligned}$$

Seules les parties réelles de $a_n^{(1)}$ et $a_n^{(2)}$ sont fixées par ces relations. Les parties imaginaires restent arbitraires. Le plus simple est de les prendre nulles. Il s'ensuit :

$$a_n^{(1)} = \mathcal{Re}\{a_n^{(1)}\} = 0 \quad \text{et} \quad a_n^{(2)} = \mathcal{Re}\{a_n^{(2)}\} = -\frac{1}{2} \sum_j |a_j^{(1)}|^2 \quad (3.30)$$

Les énergies perturbées sont indépendantes de ce choix.

Conclusion

Si l'on effectue la synthèse des résultats des équations 3.21, 3.26 et 3.28, en s'arrêtant au deuxième ordre en \mathcal{H}' , pour $\lambda = 1$, l'énergie est :

$$W_n = E_n^{(0)} + \mathcal{H}'_{nn} + \sum_j' \frac{|\mathcal{H}'_{nj}|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

et la fonction d'onde est (éq. 3.22, 3.25, 3.27, 3.29 et 3.30) :

$$\begin{aligned} \Psi_n &= u_n^{(0)} + \sum_k' \frac{\mathcal{H}'_{kn} u_k^{(0)}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \\ &+ \sum_k' \left\{ \left[\sum_j' \frac{\mathcal{H}'_{kj} \mathcal{H}'_{jn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_j^{(0)})} - \frac{\mathcal{H}'_{kn} \mathcal{H}'_{nn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \right] u_k^{(0)} - \frac{1}{2} \frac{|\mathcal{H}'_{kj}|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} u_n^{(0)} \right\} \end{aligned}$$

2 Perturbation d'un niveau dégénéré

Examinons maintenant le cas où le niveau $E_n^{(0)}$ non perturbé est dégénéré g fois. Il y a donc g fonctions propres correspondant à ce niveau : $u_{n1}^{(0)}, u_{n2}^{(0)}, \dots, u_{ng}^{(0)}$. On peut toujours les prendre orthonormées. Mais on peut aussi bien, pour cette même énergie $E_n^{(0)}$, choisir

g autres fonctions $v_{n\alpha}^{(0)}$, combinaisons linéaires indépendantes de ces fonctions propres $u_{n\alpha}^{(0)}$,

$$v_{n\alpha}^{(0)} = \sum_{\beta=1}^g c_{\alpha\beta} u_{n\beta}^{(0)}$$

pour représenter les g états dégénérés. Ces fonctions $v_{n\alpha}^{(0)}$ sont aussi solutions de l'équation du système non perturbé avec la même valeur propre $E_n^{(0)}$. La question est alors de savoir quelle est la fonction propre, parmi toutes celles qui sont possibles, qui apparaîtra comme l'approximation d'ordre zéro des fonctions propres Ψ_n de $\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \lambda \mathcal{H}'$.

Reprenons du développement de Ψ_n . Au lieu d'écrire :

$$\Psi_n = u_n^{(0)} + \sum_j (\lambda a_j^{(1)} + \lambda^2 a_j^{(2)} + \dots) u_j^{(0)}$$

il faut maintenant écrire :

$$\Psi_n = \sum_{\alpha=1}^g c_{\alpha} u_{n\alpha}^{(0)} + \sum_j (\lambda a_j^{(1)} + \lambda^2 a_j^{(2)} + \dots) u_j^{(0)}$$

et déterminer les coefficients c_{α} définissant la fonction propre qu'on recherche. Une fois cette fonction déterminée, le calcul de perturbation s'effectuera comme s'il n'y avait pas de dégénérescence. Écrivons que la fonction en question, $\sum_{\alpha=1}^g c_{\alpha} u_{n\alpha}^{(0)}$, doit satisfaire l'équation de perturbation au premier ordre, qui était :

$$\mathcal{H}^0 u_n^{(1)} + \mathcal{H}' u_n^{(0)} = E_n^{(0)} u_n^{(1)} + E_n^{(1)} u_n^{(0)}$$

On remplace $u_n^{(0)}$ par $\sum_{\alpha=1}^g c_{\alpha} u_{n\alpha}^{(0)}$:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^0 u_n^{(1)} + \mathcal{H}' \sum_{\alpha=1}^g c_{\alpha} u_{n\alpha}^{(0)} &= E_n^{(0)} u_n^{(1)} + E_n^{(1)} \sum_{\alpha=1}^g c_{\alpha} u_{n\alpha}^{(0)} \\ (\mathcal{H}^0 - E_n^{(0)}) u_n^{(1)} &= - \sum_{\alpha=1}^g c_{\alpha} (\mathcal{H}' - E_n^{(1)}) u_{n\alpha}^{(0)} \end{aligned}$$

Multiplions à gauche par le complexe conjugué de $u_{n\beta}^{(0)}$ et intégrons sur tout l'espace. On obtient :

$$\int u_{n\beta}^{(0)*} \mathcal{H}^0 u_n^{(1)} dV - E_n^{(0)} \int u_{n\beta}^{(0)*} u_n^{(1)} dV = - \sum_{\alpha=1}^g c_{\alpha} \left(\int u_{n\beta}^{(0)*} \mathcal{H}' u_{n\alpha}^{(0)} dV - E_n^{(1)} \int u_{n\beta}^{(0)*} u_{n\alpha}^{(0)} dV \right) \quad (3.31)$$

Or :

$$\int u_{n\beta}^{(0)*} u_{n\alpha}^{(0)} dV = \delta_{\beta\alpha}$$

Par ailleurs, \mathcal{H}^0 étant hermitien, on a :

$$\int u_{n\beta}^{(0)*} \mathcal{H}^0 u_n^{(1)} dV = \int (\mathcal{H}^0 u_{n\beta}^{(0)})^* u_n^{(1)} dV$$

On peut ensuite effectuer :

$$\mathcal{H}^0 u_{n\beta}^{(0)} = E_n^{(0)} u_{n\beta}^{(0)}$$

et donc :

$$\int u_{n\beta}^{(0)*} \mathcal{H}^0 u_n^{(1)} dV = E_n^{(0)} \int u_{n\beta}^{(0)*} u_n^{(1)} dV$$

L'équation (3.31) devient donc :

$$E_n^{(0)} \int u_{n\beta}^{(0)*} u_n^{(1)} dV - E_n^{(0)} \int u_{n\beta}^{(0)*} u_n^{(1)} dV = - \sum_{\alpha=1}^g c_{\alpha} \left(\int u_{n\beta}^{(0)*} \mathcal{H}' u_{n\alpha}^{(0)} dV - E_n^{(1)} \delta_{\beta\alpha} \right)$$

Il reste :

$$0 = \sum_{\alpha=1}^g c_{\alpha} \left(\int u_{n\beta}^{(0)*} \mathcal{H}' u_{n\alpha}^{(0)} dV - E_n^{(1)} \delta_{\beta\alpha} \right)$$

On pose :

$$\mathcal{H}'_{\beta\alpha} \equiv \int u_{n\beta}^{(0)*} \mathcal{H}' u_{n\alpha}^{(0)} dV$$

Il vient finalement :

$$\sum_{\alpha=1}^g c_{\alpha} (\mathcal{H}'_{\beta\alpha} - E_n^{(1)} \delta_{\beta\alpha}) = 0 \quad (3.32)$$

Ce système de g équations linéaires homogènes en les inconnues c_{α} n'a de solutions autres que la solution triviale $c_{\alpha} = 0$ que si le déterminant des coefficients est nul (équation séculaire) :

$$|\mathcal{H}'_{\beta\alpha} - E_n^{(1)} \delta_{\beta\alpha}| = 0 \quad (3.33)$$

De façon détaillée :

$$\begin{vmatrix} \mathcal{H}'_{11} - E_n^{(1)} & \mathcal{H}'_{12} & \mathcal{H}'_{13} & \cdots & \mathcal{H}'_{1g} \\ \mathcal{H}'_{21} & \mathcal{H}'_{22} - E_n^{(1)} & \mathcal{H}'_{23} & \cdots & \mathcal{H}'_{2g} \\ \mathcal{H}'_{31} & \mathcal{H}'_{32} & \mathcal{H}'_{33} - E_n^{(1)} & \cdots & \mathcal{H}'_{3g} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \mathcal{H}'_{g1} & \mathcal{H}'_{g2} & \mathcal{H}'_{g3} & \cdots & \mathcal{H}'_{gg} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

Cette équation de degré g en $E_n^{(1)}$ admet en général g racines réelles distinctes, qui sont les corrections du premier ordre aux valeurs propres. Les éléments de matrice $\mathcal{H}'_{\beta\alpha}$ sont petits puisque la perturbation est petite. Les g racines seront donc proches les unes des autres. Ainsi, la perturbation subdivise un niveau $E_n^{(0)}$ dégénéré en niveaux rapprochés (g niveaux au plus). La dégénérescence est levée au premier ordre. S'il y a moins de g racines distinctes, c'est que la dégénérescence n'est que partiellement levée au premier ordre.

En substituant successivement les racines dans le système des g équations en les c_α et en le résolvant, on trouve les coefficients qui déterminent les fonctions propres cherchées à l'approximation d'ordre zéro (voir exercice 6). Il y a une telle fonction propre pour chaque niveau $E_n^{(1)}$.

Autrement dit, chaque fonction propre trouvée est une combinaison linéaire des fonctions propres de l'opérateur \mathcal{H}^0 , et l'ensemble des fonctions trouvées diagonalise l'opérateur de perturbation \mathcal{H}' . La valeur de la perturbation au premier ordre est alors la valeur propre correspondante de cet opérateur.

Exercices

1 Démontrer que, à une dimension x , lorsqu'une particule a son énergie totale E toujours inférieure à la valeur U de l'énergie potentielle (particule confinée), les niveaux d'énergie sont non dégénérés (on raisonnera par l'absurde en supposant qu'un niveau a deux états u_1 et u_2).

2 Un électron est confiné dans une molécule de 10 Å de longueur. En assimilant la molécule à un puits de potentiel infiniment profond, calculer :

- l'énergie minimale de l'électron ;
- son énergie d'excitation minimale à partir de cet état ;
- la probabilité de le trouver au milieu de la molécule, sur un segment de largeur 0,02 nm, lorsqu'il est dans son état d'énergie minimale.

3 Calculer l'énergie du point zéro de la molécule O_2 formée de deux isotopes ^{16}O (il faut utiliser comme masse la masse réduite $\mu = mm'/(m + m')$, ce qui ici donne la moitié de la masse de la molécule). On donne la constante de force $K = 1\,177 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.

4 La transition depuis le niveau fondamental de vibration de la molécule HF à son premier niveau excité se produit par absorption d'un photon de nombre d'ondes $\frac{1}{\lambda} = 3\,958 \text{ cm}^{-1}$. En supposant que la molécule est un oscillateur harmonique, calculer la constante de force K .

5 Appliquer la méthode variationnelle à l'oscillateur harmonique linéaire de hamiltonien :

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} Kx^2$$

en partant de la fonction d'essai gaussienne $Y = c \cdot \exp(-ax^2)$, où le paramètre de variation est a . On donne les intégrales :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \exp(-ax^2) dx &= \int_{-\infty}^0 \exp(-ax^2) dx \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_0^\infty x^2 \exp(-ax^2) dx &= \int_{-\infty}^0 x^2 \exp(-ax^2) dx \\ &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} \end{aligned}$$

6 En reprenant les notations du cours, déterminer les corrections de perturbation de l'approximation d'ordre un à l'énergie et les fonctions propres de l'approximation d'ordre zéro d'un niveau de dégénérescence 2.

L'atome à un électron

Nous allons maintenant utiliser l'équation de Schrödinger à trois dimensions pour résoudre le problème de l'atome à un électron (atome ou ion hydrogénoïde). L'équation est soluble en coordonnées sphériques. Nous n'étudierons pas la résolution de l'équation mais nous examinerons en détail les solutions décrivant les états où l'électron est lié au noyau. Ces états liés possibles sont décrits par des fonctions appelées « orbitales », identifiées sans ambiguïté par trois nombres « quantiques » n , ℓ , m_ℓ , et les énergies de ces états, E_n , ne sont autres que les énergies données par le modèle de Bohr. Cependant, les orbitales ne décrivent pas complètement l'électron dans l'atome. Il faut leur ajouter le moment cinétique propre de l'électron, appelé aussi « spin ».

4.1 Orbitales atomiques des hydrogénoïdes

- 1 Établissement de l'équation de Schrödinger
- 2 Les coordonnées sphériques
- 3 Équation de Schrödinger en coordonnées sphériques
- 4 Niveaux et nombres quantiques
- 5 Les premières orbitales de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes
- 6 Expressions générales des orbitales hydrogénoïdes
- 7 Les orbitales hydrogénoïdes réelles
- 8 Représentations géométriques des orbitales réelles
- 9 Probabilité radiale et densité radiale de probabilité

4.2 * Le moment cinétique orbital de l'électron

- 1 Grandeurs constantes dans le mouvement d'un système
- 2 L'opérateur moment orbital
- 3 Signification des nombres quantiques ℓ et m_ℓ

4.3 Le spin de l'électron

- 1 La fonction spin-orbitale
- 2 * Les opérateurs de spin
- 3 * Couplage spin-orbite

Mots-clés

- Coordonnées sphériques
- Nombres quantiques
- Orbitales atomiques (OA)
- Moment cinétique orbital
- Spin (moment cinétique intrinsèque)
- Densité de probabilité de présence radiale

4.1. Orbitales atomiques des hydrogénoïdes

1 Établissement de l'équation de Schrödinger

Considérons un atome hydrogénoïde, avec son noyau de charge $+Ze$ et un électron de charge $-e$. L'énergie potentielle E_p est purement électrostatique et s'écrit :

$$E_p = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

si, comme d'habitude, on a pris égale à zéro l'énergie potentielle d'interaction lorsque le noyau et l'électron sont infiniment éloignés l'un de l'autre.

Pour écrire l'équation de Schrödinger de la façon la plus simple, on prend l'origine des coordonnées sur le noyau : cela élimine de l'équation les coordonnées du noyau, et il ne reste plus dans l'équation que les coordonnées des électrons.

En réalité, pour les hydrogénoïdes légers, comme H lui-même, il faut prendre l'origine au centre de gravité de l'atome pour éviter une petite erreur (voir l'encadré « Entraînement du noyau » au chapitre 1) et il faut considérer que la masse m dans l'équation est la *masse réduite* μ au lieu de la masse m_e de l'électron : $\mu = m_e \frac{M}{m_e + M}$, où M est la masse du noyau. Si, en revanche, on peut négliger cette correction (qui est surtout sensible dans H où la masse M est la plus faible de tous les éléments), μ sera identique à la masse de l'électron que nous noterons m .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot \Psi(\vec{r}) = E \cdot \Psi(\vec{r})$$

où le vecteur-position \vec{r} a les coordonnées cartésiennes x, y, z . Dans ce système de coordonnées, il faut remplacer r , qui est la distance de l'origine O au point M considéré dans l'espace par :

$$r = OM = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

et l'équation s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(x, y, z) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \cdot \Psi(x, y, z) = E \cdot \Psi(x, y, z)$$

Malheureusement, cette équation est insoluble, car on ne peut séparer les trois variables x, y et z contenues dans le radical $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ qui se trouve dans le terme d'énergie potentielle.

On remarque alors que l'expression la plus simple de l'énergie potentielle était celle qu'on avait au départ, avec r comme unique variable au lieu de x, y et z . Il faut donc faire un changement de variables et abandonner les coordonnées cartésiennes. Les variables parmi lesquelles se trouve r sont les *coordonnées sphériques*. Ces coordonnées sont très bien adaptées à la description de tout objet à géométrie sphérique comme un atome.

2 Les coordonnées sphériques

Comme l'espace a 3 dimensions, de même qu'il y a 3 coordonnées cartésiennes, il y aura 3 coordonnées sphériques. L'une d'elles est la distance r du point M considéré à l'origine O :

$$r = OM = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Cette distance r est un nombre toujours positif : $0 \leq r < \infty$

Les deux autres coordonnées sphériques sont deux angles déterminant l'orientation de la direction OM :

- la *colatitute* θ , qui est l'angle entre OM et l'axe z vertical :

$$0 \leq \theta < \pi$$

La colatitute est ainsi nommée car elle est le complément de la *latitude*, angle entre OM et l'équateur, qui est une des coordonnées géographiques utilisées sur la Terre ;

- l'*azimut* φ (c'est la longitude sur le repère terrestre), qui est l'angle entre l'axe x et le plan vertical passant par l'axe z et contenant OM :

$$0 \leq \varphi < 2\pi$$

Les coordonnées sphériques sont liées aux coordonnées cartésiennes par les relations :

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

On vérifie bien que :

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

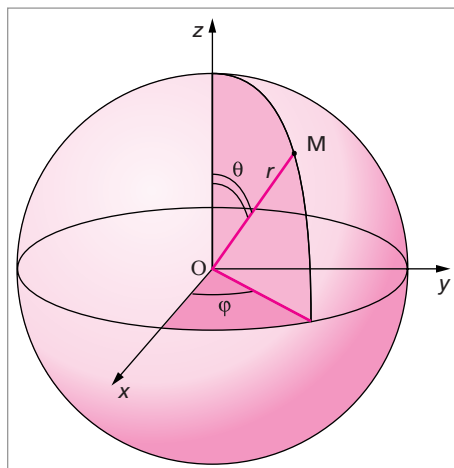


Fig. 4.1. Les coordonnées sphériques.

3 Équation de Schrödinger en coordonnées sphériques

Revenons à l'équation de Schrödinger. Ψ est maintenant fonction des coordonnées sphériques : $\Psi(r, \theta, \varphi)$. On voit que l'énergie potentielle E_p ne dépend ni de θ , ni de φ mais uniquement de la distance r : on dit qu'elle est à *symétrie sphérique*, ou encore *isotrope*. On peut alors montrer que le hamiltonien lui-même est à symétrie sphérique : il est invariant dans toutes les transformations géométriques (rotations, symétries par rapport à un plan diamétral, par rapport au centre, etc.) qui laissent invariante une sphère centrée sur le noyau.

L'équation de Schrödinger s'écrit donc :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(r, \theta, \varphi) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot \Psi(r, \theta, \varphi) = E \cdot \Psi(r, \theta, \varphi),$$

la position (r, θ, φ) de l'électron étant mesurée par rapport au noyau.

En coordonnées sphériques (r, θ, φ) , l'expression du laplacien Δ est compliquée, mais les variables restent séparables.

4 Niveaux et nombres quantiques

Solutions de l'équation

Par économie de place, je donnerai les solutions sans démonstration. Ces solutions se répartissent en deux groupes très différents par leurs propriétés :

1. les fonctions d'onde correspondant à des valeurs *positives, continues* de 0 à ∞ , de la valeur propre énergie E . Ces fonctions décrivent des états stationnaires où l'électron n'est pas lié au noyau. L'atome est ionisé : il n'y a plus que le noyau d'une part et un électron libre d'autre part. L'électron peut être dévié en passant près du noyau (diffusion), mais il ne reste pas à son voisinage : ces fonctions d'onde (et donc leurs carrés, les densités de probabilité) ne sont pas nulles à grande distance du noyau. Toutes les valeurs de E positives sont permises : en effet, l'énergie cinétique de l'électron, $E_c = \frac{1}{2}mv^2$, peut prendre toutes les valeurs positives possibles, et est ici toujours supérieure à son énergie potentielle. Quant aux fonctions d'onde Ψ correspondantes, elles ne peuvent s'exprimer à l'aide de fonctions connues : elles sont représentées par des développements en série. Ces états ne nous intéresseront pas dans la suite du cours car ils n'entrent pas dans la formation des liaisons chimiques ;
2. les fonctions d'onde, qui tendent vers zéro à grande distance du noyau, correspondant à des valeurs *néglatives, discrètes*, de la valeur propre énergie totale E : $E_1 < E_2 < E_3 < \dots < 0$. Dans ces états, l'électron est lié au noyau.

Pour chaque valeur permise de la valeur propre E , on trouve une *ou plusieurs* fonctions propres Ψ , donc un ou plusieurs états stationnaires. Une fonction Ψ ne décrit pas une « orbite » comme dans la théorie de Bohr mais ce qu'on appelle une *orbitale atomique* (OA), qui est l'*amplitude de probabilité de présence de l'électron*. Les valeurs permises E_n de E sont exactement celles qu'on trouve par la théorie de Bohr :

$$E_n = -\mathcal{R} \frac{Z^2}{n^2}$$

On voit que, comme on l'a annoncé au chapitre 2 (§ 2.2.3), l'ensemble des valeurs propres « énergie » de l'atome monoélectronique est en partie discret (les valeurs négatives) et en partie continu (les valeurs positives).

Niveaux dégénérés

À une valeur particulière E_k de l'énergie (niveau) correspondent le plus souvent plusieurs orbitales $\Psi_{k_1}(r, \theta, \varphi)$, $\Psi_{k_2}(r, \theta, \varphi)$, \dots , $\Psi_{k_g}(r, \theta, \varphi)$, chaque orbitale déterminant ce qu'on appelle un *état quantique*. Ainsi, il y a dégénérescence du niveau, avec g orbitales (c'est-à-dire g états stationnaires) correspondant à ce niveau E_k .

Il faudra donc plus d'un indice pour numéroter les fonctions propres, alors qu'il suffit, pour les hydrogénoides, d'un seul indice n pour numéroter le niveau.

On montre qu'il faut 3 nombres entiers (appelés *nombres quantiques*) pour numéroter n'importe quelle orbitale dans n'importe quel atome hydrogénoïde.

Ces trois nombres apparaissent naturellement lorsqu'on résout mathématiquement l'équation de Schrödinger : ce sont des indices de termes de développements en série. Ces trois indices sont :

1. *le nombre quantique principal $n = 1, 2, 3, 4, \dots$* Nous le connaissons déjà : c'est l'indice qui repère les niveaux d'énergie de l'atome. On dit aussi qu'il numérote la *couche* électronique. On pourra se rappeler mnémotechniquement que n est l'initiale de « niveau ». Autre notation des couches (qui vient des spectres d'émission de rayons X) : K ($n = 1$), L ($n = 2$), M ($n = 3$), N ($n = 4$), ...
2. *le nombre quantique orbital ℓ ; c'est un entier positif : $0 \leq \ell \leq n - 1$;* par exemple, si $n = 2$, ℓ peut prendre deux valeurs : 0 et 1. On dit qu'il numérote la *sous-couche*. On l'appelle aussi *nombre quantique secondaire* ou encore *azimutal* ;
3. *le nombre quantique magnétique m_ℓ . C'est un entier positif ou négatif : $-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$,* soit $2\ell + 1$ valeurs possibles ; par exemple, si $\ell = 0$, $m_\ell = 0$; si $\ell = 1$, $m_\ell = -1, 0$ ou $+1$.

Ainsi, à chaque jeu de nombres quantiques n, ℓ, m_ℓ correspondent sans ambiguïté une orbitale atomique $\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi)$ et une énergie E_n . L'usage (d'origine spectroscopique) veut que les valeurs de ℓ ne soient pas notées par des nombres mais par des lettres minuscules, qui, à l'origine, sont les initiales de qualificatifs en anglais de raies d'émission de métaux alcalins :

$\ell = 0$	se note	s (« sharp »)
$\ell = 1$	—	p (« principal »)
$\ell = 2$	—	d (« diffuse »)
$\ell = 3$	—	f (« fundamental »)
$\ell = 4$	—	g

Et ainsi de suite, par ordre alphabétique. Par exemple, une orbitale pour laquelle $n = 2$ et $\ell = 1$ est une orbitale $2p$. Il y a 3 orbitales $2p$, puisque m_ℓ peut prendre 3 valeurs : $-1, 0, +1$.

Rappelons que les fonctions propres sont orthogonales entre elles lorsqu'elles correspondent à des valeurs propres différentes, et que, si, lorsqu'elles correspondent à une même valeur propre, elles ne sont pas orthogonales entre elles, on peut toujours les remplacer par des combinaisons linéaires orthogonales.

5 Les premières orbitales de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes

Commençons par donner les premières orbitales de l'atome H.

Premier niveau ($n = 1$) de l'hydrogène

Considérons le niveau $n = 1$ (couche K) : $E_1 = -\mathcal{R} = -13,6$ eV. C'est l'énergie la plus basse de l'atome H (niveau fondamental). Il lui correspond une seule orbitale atomique, notée Ψ_{1s} ; on ne met pas de troisième indice, car m_ℓ est forcément égal à zéro.

$$\Psi_{1s} = N_{1s} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

où N_{1s} est la constante de normalisation, et a_0 , le rayon de la première orbite de Bohr (0,529 Å). On voit que l'orbitale $1s$ (c'est-à-dire la fonction d'onde Ψ_{1s}) est réelle.

Pour calculer la constante de normalisation, il faut effectuer l'intégration :

$$\int_{\text{espace}} \Psi_{1s}(r)^2 dV = 1$$

mais l'élément de volume dV doit être pris en coordonnées sphériques. On montre que :

$$dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

Le symbole \int_{espace} signifie toujours une intégrale triple selon les trois coordonnées de l'espace à trois dimensions. Il faut effectuer trois intégrations : selon r , selon θ et selon φ :

$$\int_{\varphi} \int_{\theta} \int_r N_{1s}^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = 1$$

Pour effectuer cette triple intégration, on remarque que la fonction sous le signe somme est un produit d'une fonction de r seul par une fonction de θ seul. Ces facteurs peuvent alors s'intégrer séparément. L'intégrale triple est donc scindée en un produit de trois intégrales indépendantes :

$$N_{1s}^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{\infty} e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 dr = 1$$

On trouve (voir exercice 3) :

$$N_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}$$

L'expression normée de la fonction propre Ψ_{1s} est alors :

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Cette orbitale est réelle et à *symétrie sphérique* puisqu'elle ne dépend que de r , et non de θ et φ . Il n'y a qu'une seule orbitale sur le niveau fondamental : le degré de dégénérescence est $g = 1$. On peut donc sans ambiguïté parler du niveau ou, aussi bien, de l'état fondamental : il n'y en a qu'un.

Deuxième niveau ($n = 2$) de l'hydrogène

Pour le niveau suivant (premier niveau excité de H) : $E_2 = -\frac{\mathcal{R}}{4} = -3,4 \text{ eV}$ (couche L), on trouve :

$$\Psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

On voit que Ψ_{2s} aussi est réelle et à symétrie sphérique. De plus, elle s'annule (et change de signe) pour $r = 2a_0$. Cette dernière égalité est l'équation en coordonnées sphériques d'une sphère de rayon $2a_0$ en tout point de laquelle Ψ_{2s} est nulle. C'est une *surface nodale radiale* sphérique de rayon $2a_0$.

Définition : On appelle « surfaces nodales » des surfaces de l'espace où $\Psi = 0$.

Sur la fig. 4.2 sont représentées en fonction de r les fonctions Ψ_{1s} et Ψ_{2s} .

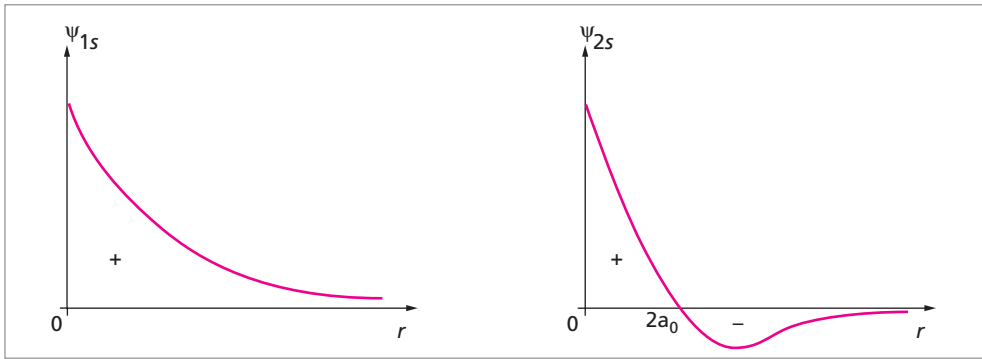


Fig. 4.2. Orbitales Ψ_{1s} et Ψ_{2s} en fonction de r

D'une façon générale, les orbitales s (c'est-à-dire $\ell = 0$) sont toutes à symétrie sphérique. On pourra se rappeler mnémotechniquement que s est l'initiale de « sphérique ». Mais il y a aussi, au même niveau 2, trois orbitales p ($\ell = 1$). Le degré de dégénérescence du niveau 2 est donc $g = 4$.

$$\begin{aligned}\Psi_{2p,0} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \cdot \frac{r}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot \cos \theta \\ \Psi_{2p,+1} &= \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot \frac{r}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot \sin \theta \cdot e^{+i\varphi} \\ \Psi_{2p,-1} &= \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot \frac{r}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot \sin \theta \cdot e^{-i\varphi}\end{aligned}$$

La première orbitale p est réelle, mais les deux dernières sont complexes conjuguées l'une de l'autre : $\Psi_{2p,+1} = \Psi_{2p,-1}^*$. Les valeurs 0, +1 et -1 de m_ℓ sont visibles dans les exponentielles imaginaires, $\exp(im_\ell\varphi)$: lorsque $m_\ell = 0$, l'exponentielle imaginaire est égale à 1.

Ces trois fonctions propres sont orthonormées. On voit qu'elles sont nulles sur le noyau, pour $r = 0$, puisque r est en facteur dans les trois expressions. Elles sont de la forme :

$$\Psi_{2p,m_\ell} = R_{2p}(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

où $R_{2p}(r)$ est la partie fonction de r seule (partie « radiale »), et $Y(\theta, \varphi)$ la partie angulaire. À une constante près, les trois parties radiales sont les mêmes. Leur allure commune est représentée sur la fig. 4.3.

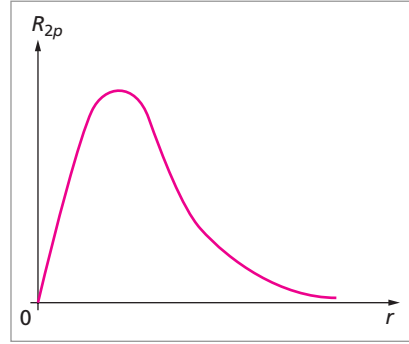


Fig. 4.3. Partie radiale des orbitales 2p.

On peut utiliser le fait que l'équation de Schrödinger est linéaire et remplacer $\Psi_{2p,+1}$ et $\Psi_{2p,-1}$ par deux combinaisons linéaires judicieusement choisies de façon à obtenir deux fonctions propres réelles, encore orthonormées entre elles et avec la troisième fonction $\Psi_{2p,0}$. On effectue :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2p,+1} + \Psi_{2p,-1}) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \cdot \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot \sin \theta \cos \varphi \\ \frac{1}{i\sqrt{2}}(\Psi_{2p,+1} - \Psi_{2p,-1}) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \cdot \frac{r}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot \sin \theta \sin \varphi \end{aligned}$$

Sachant que :

$$x = r \sin \theta \cos \varphi ; \quad y = r \sin \theta \sin \varphi ; \quad z = r \cos \theta,$$

les trois orbitales 2p peuvent s'écrire sous forme réelle et orthonormée :

$$\begin{aligned} \Psi_{2p_x} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2p,+1} + \Psi_{2p,-1}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \cdot \frac{x}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \\ \Psi_{2p_y} &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(\Psi_{2p,+1} - \Psi_{2p,-1}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \cdot \frac{y}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \\ \Psi_{2p_z} &= \Psi_{2p,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \cdot \frac{z}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \end{aligned}$$

Les orbitales réelles ont l'avantage de pouvoir être représentées graphiquement (voir plus loin). Par contre, le nombre quantique m_ℓ disparaît, car on a mélangé les valeurs opposées, dans le cas présent $+1$ et -1 . À part le point origine ($r = 0$), ces orbitales 2p n'ont pas de surface nodale radiale. En revanche, elles ont des surfaces nodales *angulaires*, c'est-à-dire des surfaces de l'espace déterminées par les angles en chaque point desquelles $\Psi = 0$; ainsi, Ψ_{2p_z} s'annule pour $\theta = \pi/2$ soit $\cos \theta = 0$: le plan xy est un plan nodal pour cette orbitale. Les plans yz et zx sont respectivement plans nodaux pour Ψ_{2p_x} et Ψ_{2p_y} .

Troisième niveau ($n = 3$) de l'hydrogène

Pour le 3^e niveau : $E_3 = -\frac{\mathcal{R}}{9} = -1,51 \text{ eV}$ (couche M) ; le degré de dégénérescence est 9. Outre l'orbitale 3s et les trois orbitales 3p, il apparaît les cinq orbitales 3d :

$$\begin{aligned} \bullet \Psi_{3d,0} &= \frac{1}{81\sqrt{6\pi a_0^3}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ &= \frac{1}{81\sqrt{6\pi a_0^3}} \frac{(3z^2 - r^2)}{a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}} \equiv \Psi_{3d_{3z^2-r^2}} \text{ (réelle)} \end{aligned}$$

L'indice $3z^2 - r^2$ de $\Psi_{3d_{3z^2-r^2}}$ n'est autre que le facteur qui apparaît lorsqu'on a transformé l'angle θ en coordonnées cartésiennes.

$$\begin{aligned} \bullet \Psi_{3d,+1} &= \frac{1}{81\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot \frac{r^2}{a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \sin \theta \cos \theta \cdot e^{+i\varphi} \\ \bullet \Psi_{3d,-1} &= \frac{1}{81\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot \frac{r^2}{a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \sin \theta \cos \theta \cdot e^{-i\varphi} \\ \bullet \Psi_{3d,+2} &= \frac{1}{162\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot \frac{r^2}{a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \sin^2 \theta \cdot e^{+2i\varphi} \\ \bullet \Psi_{3d,-2} &= \frac{1}{162\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot \frac{r^2}{a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \sin^2 \theta \cdot e^{-2i\varphi} \end{aligned}$$

On peut, là encore, par combinaisons linéaires, remplacer les orbitales complexes par des orbitales réelles et orthonormées :

$$\begin{aligned} \bullet \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{3d,+1} + \Psi_{3d,-1}) &= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot \frac{r^2}{a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \\ &= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot \frac{xz}{a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \equiv \Psi_{3d_{xz}} \\ \bullet \frac{1}{i\sqrt{2}}(\Psi_{3d,+1} - \Psi_{3d,-1}) &= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot \frac{r^2}{a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \\ &= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot \frac{yz}{a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \equiv \Psi_{3d_{yz}} \\ \bullet \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{3d,+2} + \Psi_{3d,-2}) &= \frac{\sqrt{2}}{162\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot \frac{r^2}{a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \sin^2 \theta \cos 2\varphi \\ &= \frac{\sqrt{2}}{162\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot \frac{x^2 - y^2}{a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \equiv \Psi_{3d_{x^2-y^2}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bullet \frac{1}{i\sqrt{2}}(\Psi_{3d,+2} - \Psi_{3d,-2}) &= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot \frac{r^2}{a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin 2\varphi \\
&= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot \frac{xy}{a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \equiv \Psi_{3d_{xy}}
\end{aligned}$$

Les indices $xz, yz, x^2 - y^2$ et xy sont le rappel des parties radiales où apparaissent les coordonnées cartésiennes en lesquelles les angles θ et φ ont été convertis.

Premières orbitales des hydrogénoïdes

On remarque que le nombre quantique principal n apparaît toujours dans l'exponentielle $\exp\left(-\frac{r}{na_0}\right)$. On trouvera les premières orbitales des hydrogénoïdes (nombre de protons : Z) dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1. Les premières orbitales des hydrogénoïdes.

n	ℓ	m_ℓ	Orbitale
1	0	0	$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Z}{a_0}r}$
2	0	0	$\Psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \left(2 - \frac{Z}{a_0}r\right) \cdot e^{-\frac{Z}{2a_0}r}$
2	1	0	$\Psi_{2p,0} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{Z}{a_0} r e^{-\frac{Z}{2a_0}r} \cdot \cos \theta$
2	1	± 1	$\Psi_{2p,\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{Z}{a_0} \cdot r \cdot e^{-\frac{Z}{2a_0}r} \cdot \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\Psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \left(27 - 18\frac{Z}{a_0}r + 2\frac{Z^2}{a_0^2}r^2\right) e^{-\frac{Z}{3a_0}r}$
3	1	0	$\Psi_{3p,0} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \left(6\frac{Z}{a_0}r - \frac{Z^2}{a_0^2}r^2\right) \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0}r} \cdot \cos \theta$
3	1	± 1	$\Psi_{3p,\pm 1} = \mp \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \left(6\frac{Z}{a_0}r - \frac{Z^2}{a_0^2}r^2\right) \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0}r} \cdot \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\Psi_{3d,0} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{Z^2}{a_0^2} r^2 \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0}r} \cdot (3\cos^2 \theta - 1)$
3	2	± 1	$\Psi_{3d,\pm 1} = \mp \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{Z^2}{a_0^2} r^2 \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0}r} \cdot \sin \theta \cos \theta \cdot e^{\pm i\varphi}$
3	2	± 2	$\Psi_{3d,\pm 2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{Z^2}{a_0^2} r^2 \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0}r} \sin^2 \theta \cdot e^{\pm 2i\varphi}$

Très souvent, on prend positives les orbitales avec $m_\ell =$ impair positif, qui sont normalement négatives. Nous nous conformerons à cet usage par la suite. Cela n'a pas d'importance, car les fonctions d'onde ne sont que des intermédiaires de calcul, qui servent seulement à faire des interférences. C'est leur carré (carré complexe, en général) qui est une grandeur physique (la densité de probabilité).

6 Expressions générales des orbitales hydrogénéoïdes

L'expression générale d'une orbitale hydrogénéoïde peut s'écrire :

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) \cdot \Theta_{\ell,m_\ell}(\theta) \cdot e^{im_\ell\varphi}$$

où $R_{n,\ell}(r)$ est la partie *radiale* et $Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi)$ la partie *angulaire* de l'orbitale et où l'on pose :

$$Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi) \equiv \Theta_{\ell,m_\ell}(\theta) \cdot e^{im_\ell\varphi}$$

Comme $\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi)$ est normalisée, on doit avoir :

$$\int_{\text{espace}} |\Psi(\vec{r})|^2 dV = \int_r \int_\theta \int_\varphi |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = 1$$

Les parties radiale et angulaire, $R_{n,\ell}(r)$ et $Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi)$, sont normalisées séparément :

$$\int_0^\infty [R_{n,\ell}(r)]^2 r^2 dr = 1 \quad \text{et} \quad \int_{\theta,\varphi} |Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1$$

Les fonctions $Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi)$, $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$, sont des fonctions complexes de θ, φ sur une surface sphérique $r =$ constante. Elles sont connues en mathématiques et appelées « harmoniques sphériques de surface ». Elles sont normalisées comme indiqué ci-dessus, de sorte que leur carré complexe intégré sur toute une sphère est égal à 1. Elles sont aussi orthogonales entre elles pour différents ℓ et m_ℓ . On a donc :

$$\int_{\theta,\varphi} Y_{\ell',m_\ell'}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{\ell'\ell} \delta_{m_\ell'm_\ell}$$

Tableau 4.2. Les premières harmoniques sphériques de surface.

ℓ	m_ℓ	Harmonique sphérique $Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi)$
s	0	$Y_{s,0} = (4\pi)^{-1/2}$
p	0	$Y_{p,0} = (3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$
p	+1	$Y_{p,+1} = -(3/8\pi)^{1/2} \sin \theta \exp(+i\varphi)$
p	-1	$Y_{p,-1} = (3/8\pi)^{1/2} \sin \theta \exp(-i\varphi)$
d	0	$Y_{d,0} = (5/16\pi)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
d	+1	$Y_{d,+1} = -(15/8\pi)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \exp(+i\varphi)$
d	-1	$Y_{d,-1} = (15/8\pi)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \exp(-i\varphi)$
d	+2	$Y_{d,+2} = (15/32\pi)^{1/2} \sin^2 \theta \exp(+2i\varphi)$
d	-2	$Y_{d,-2} = (15/32\pi)^{1/2} \sin^2 \theta \exp(-2i\varphi)$

Par exemple, $\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Z}{a_0}r}$ peut s'écrire, par identification :

$$\Psi_{1s} = R_{1s} \cdot Y_{s,0} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Z}{a_0}r} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

On en tire la valeur exacte, normalisée, de $R_{1s}(r)$:

$$R_{1s} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Z}{a_0}r}$$

7 Les orbitales hydrogénoïdes réelles

Il est souvent commode de considérer les orbitales atomiques réelles, qui se construisent, comme nous l'avons vu (§ 5), à partir des couples d'orbitales complexes conjuguées. Elles ont le grand avantage de pouvoir être représentées graphiquement (voir plus loin). Les premières orbitales réelles des hydrogénoïdes sont rassemblées dans le tableau 4.3. Toutes ces orbitales réelles sont normalisées et orthogonales entre elles.

Dans les chapitres suivants, nous utiliserons surtout les orbitales atomiques réelles, qui peuvent être représentées spatialement.

Dégénérescence

Qu'on prenne les orbitales réelles ou complexes, les orbitales p , lorsqu'elles existent, sont toujours triplement dégénérées, les orbitales d , lorsqu'elles existent, toujours dégénérées 5 fois, les orbitales f 7 fois, etc. À un niveau n , on a 1 orbitale ns , 3 (si $n \geq 2$) orbitales p , 5 (si $n \geq 3$) orbitales d , 7 (si $n \geq 4$) orbitales f , etc.

Il y a $2\ell + 1$ orbitales pour chaque valeur possible de ℓ . Au niveau n , la dégénérescence totale est $g = n^2$ (la somme des n premiers nombres impairs est n^2).

8 Représentations géométriques des orbitales réelles

Les orbitales réelles peuvent être représentées géométriquement. Plusieurs représentations sont utilisées.

Représentation des parties radiales $R(r)$ en fonction de la distance r au noyau

On peut représenter la partie radiale seule, qui ne dépend que d'une variable : la distance r au noyau (fig. 4.4). On a déjà vu certaines de ces courbes (fig. 4.2 et 4.3).

Tableau 4.3. Les premières orbitales réelles des hydrogénoïdes.

	Orbitale réelle
$1s$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Z}{a_0} r}$
$2s$	$\frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \left(2 - \frac{Z}{a_0} r \right) \cdot e^{-\frac{Z}{2a_0} r}$
$2p_z$	$\frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \frac{Z}{a_0} r \cdot e^{-\frac{Z}{2a_0} r} \cdot \cos \theta$
$2p_x$	$\frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \frac{Z}{a_0} r \cdot e^{-\frac{Z}{2a_0} r} \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi$
$2p_y$	$\frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \frac{Z}{a_0} r \cdot e^{-\frac{Z}{2a_0} r} \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi$
$3s$	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Z}{a_0} r + 2\frac{Z^2}{a_0^2} r^2 \right) \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0} r}$
$3p_z$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \left(6\frac{Z}{a_0} r - \frac{Z^2}{a_0^2} r^2 \right) \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0} r} \cdot \cos \theta$
$3p_x$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \left(6\frac{Z}{a_0} r - \frac{Z^2}{a_0^2} r^2 \right) \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0} r} \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi$
$3p_y$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \left(6\frac{Z}{a_0} r - \frac{Z^2}{a_0^2} r^2 \right) \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0} r} \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi$
$3d_{3z^2-r^2}$	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \frac{Z^2}{a_0^2} r^2 \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0} r} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$
$3d_{xz}$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \frac{Z^2}{a_0^2} r^2 \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0} r} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \cos \varphi$
$3d_{yz}$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \frac{Z^2}{a_0^2} r^2 \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0} r} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \sin \varphi$
$3d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \frac{Z^2}{a_0^2} r^2 \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0} r} \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos 2\varphi$
$3d_{xy}$	$\frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \frac{Z^2}{a_0^2} r^2 \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0} r} \cdot \sin^2 \theta \cdot \sin 2\varphi$

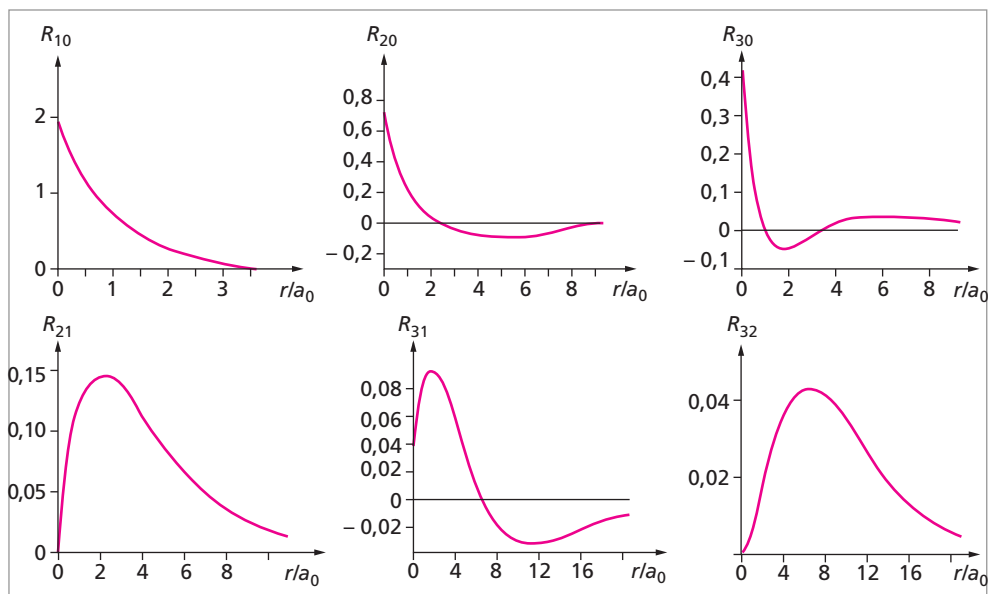


Fig. 4.4. Partie radiale $R_{n,\ell}(r)$ des orbitales de l'hydrogène pour $n = 1, 2, 3$.

Les points où $R_{n,\ell}(r)$ s'annule (et change de signe) sont les *nœuds radiaux*. Par exemple, pour l'orbitale $2s$ (R_{20}), ce nœud est à $r = 2a_0$: dans l'espace, c'est l'équation de la sphère nodale.

Représentation des parties angulaires dans l'espace (diagrammes polaires)

On peut également représenter la partie angulaire seule. On fixe alors $r = \text{constante}$ dans les fonctions Ψ : il ne reste plus alors que θ et φ comme variables. Appelons $f(\theta, \varphi)$ la fonction des angles. Elle est toujours réelle et donc elle peut être différente des harmoniques sphériques. On trace ensuite les *surfaces* $r = \text{const.} \cdot f(\theta, \varphi)$, c'est-à-dire qu'on porte dans la direction θ, φ une longueur r égale à $\text{const.} \cdot f(\theta, \varphi)$: ce sont les *diagrammes polaires*.

Par exemple, prenons l'orbitale Ψ_{2p_z} :

$$\frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \frac{Z}{a_0} r e^{-\frac{Z}{2a_0} r} \cdot \cos \theta$$

Si on fixe $r = a$, il ne reste plus qu'une constante multipliée par $\cos \theta$:

$$\text{const.} \cdot \cos \theta$$

Dans cet exemple $f(\theta, \varphi) = \cos \theta$. Si on prend la constante égale à 1, la surface à tracer est $r = \cos \theta$. On trace ainsi en coordonnées sphériques la surface p_z constituée de deux sphères tangentes représentée sur la figure 4.5.

Ces surfaces $r = \text{const.} \cdot f(\theta, \varphi)$ sont tracées en faisant varier θ de 0 à π , et φ de 0 à 2π ; on indique également sur la surface le signe de $f(\theta, \varphi)$ (fig. 4.5).

Les diagrammes polaires sont des surfaces dites *caractéristiques* : ils ne représentent pas les orbitales dans l'espace, mais seulement les parties angulaires, donc fonctions de θ et φ .

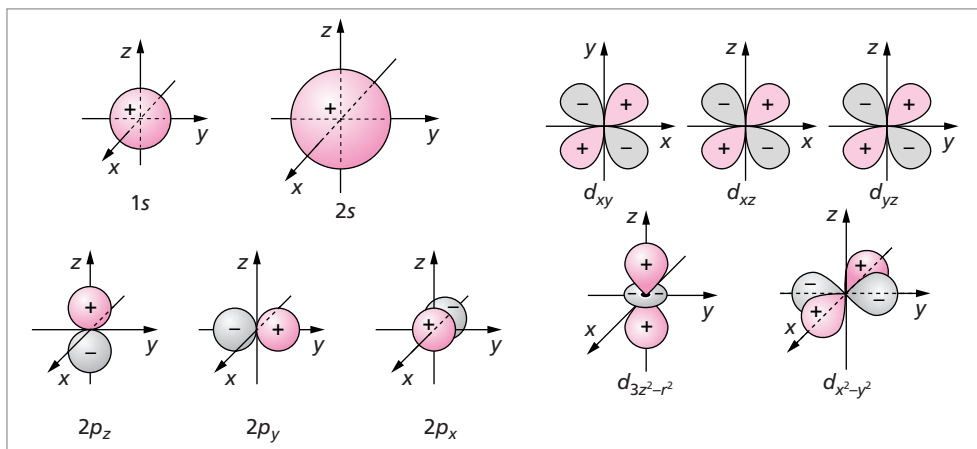


Fig. 4.5. Diagrammes polaires des premières orbitales.

En d'autres termes, en prenant le facteur constant égal à 1, les diagrammes polaires sont les surfaces d'équations (en coordonnées sphériques) :

– orbitales ns :

$$r = 1$$

(en faisant varier θ et φ dans leurs intervalles, on décrit des sphères centrées sur O) ;

– orbitales np :

$$np_z : r = \cos \theta ; \quad np_x : r = \sin \theta \cos \varphi ; \quad np_y : r = \sin \theta \sin \varphi$$

– orbitales nd :

$$nd_{3z^2-r^2} : r = 3 \cos^2 \theta - 1 ; \quad nd_{xz} : r = \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \cos \varphi ;$$

$$nd_{yz} : r = \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \sin \varphi ; \quad nd_{xy} : r = \sin^2 \theta \cdot \sin 2\varphi ;$$

$$nd_{x^2-y^2} : r = \sin^2 \theta \cos 2\varphi$$

Ces diagrammes polaires n'ont qu'un intérêt limité. Leur principale utilité est de montrer les symétries des orbitales. On ne peut pas les superposer pour faire des interférences.

Représentation des orbitales par des surfaces d'équiamplitude

Les représentations des orbitales par des surfaces d'équiamplitude sont les plus importantes.

Les orbitales, ou amplitudes de probabilité de présence, sont définies en chaque point (r, θ, φ) de l'espace.

Définition : En joignant tous les points où une orbitale a une même valeur, on obtient une surface d'équiamplitude.

Une orbitale sera représentée par un faisceau de telles surfaces d'équiamplitude, faisceau qui peut être utilisé comme abaque pour trouver la valeur de l'orbitale en un point. On obtient ainsi un espace « feuilleté » en surfaces d'équiamplitude (voir fig. 4.6 et suivantes). Ces surfaces d'équiamplitude sont analogues aux lignes de niveau représentant les altitudes sur une carte géographique.

Les surfaces d'équiamplitude des orbitales ns sont des sphères concentriques. En coupe, elles donnent des cercles. Sur la figure 4.6, une orbitale Ψ_{1s} est représentée en coupe dans le plan yOz . On voit que la valeur de Ψ_{1s} diminue constamment depuis l'origine : c'est la décroissance de la partie radiale (qu'on avait représentée à part sur la fig. 4.4).

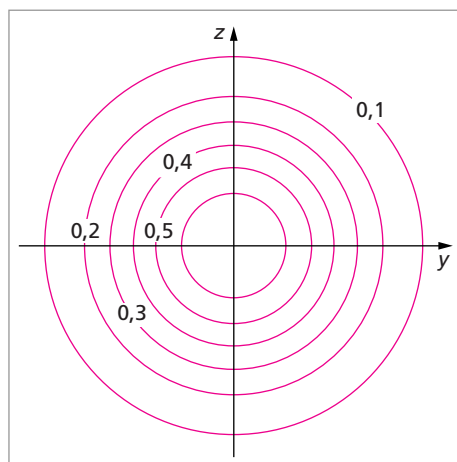


Fig. 4.6. Représentation spatiale d'une orbitale $1s$ (coupe dans le plan yOz).

Les orbitales atomiques np_x , np_y et np_z sont plus compliquées. Elles ont chacune deux lobes de signes contraires symétriques par rapport à leur plan nodal. Des orbitales $2p_y$ et $2p_z$ en coupe dans le plan yOz sont dessinées sur les figures 4.7 et 4.8.

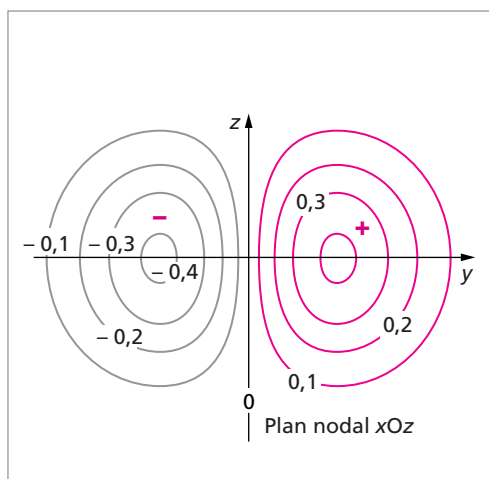


Fig. 4.7. Représentation spatiale d'une orbitale $2p_y$ (coupe dans le plan yOz).

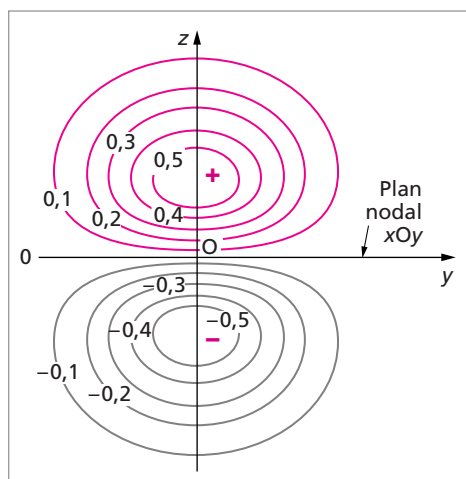


Fig. 4.8. Représentation spatiale d'une orbitale $2p_z$ (coupe dans le plan yOz).

Le plan nodal (lieu des points où $\Psi_{2p} = 0$) est un *plan d'antisymétrie* (symétrie par rapport à ce plan, mais avec changement de signe). L'orbitale $2p_z$ a xOy pour plan nodal par exemple.

Sur la figure 4.9, on montre trois représentations d'une orbitale $2p_x$. La représentation **b** est analogue à celle de la figure 4.7 (qui représentait $2p_y$).

Les orbitales nd sont plus compliquées. L'aspect général de chaque surface d'équiampitude est qualitativement le même que celui des diagrammes polaires, puisque, dans les deux types de représentation, les symétries des orbitales sont respectées. Mais les diagrammes polaires ne sont que des surfaces uniques.

Ce sont ces représentations des orbitales atomiques (OA) par surfaces d'équiampitude des orbitales atomiques qui seront utilisées dans les chapitres suivants. En particulier, on superposera plusieurs représentations d'OA de ce type pour obtenir des orbitales moléculaires ou des OA hybridées. Nous verrons que même un schéma grossier, à condition qu'il respecte les symétries, permet de déduire qualitativement les orbitales moléculaires ou les orbitales des liaisons localisées (chapitres 8 et 10).

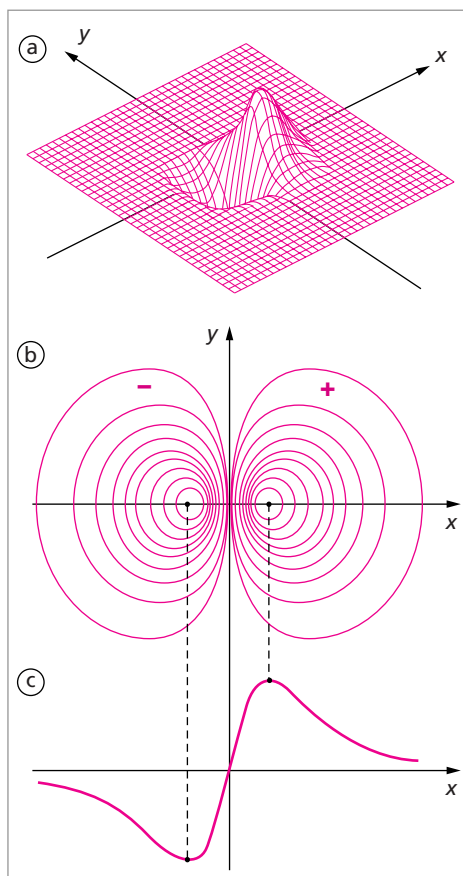


Fig. 4.9. Diverses représentations spatiales d'une orbitale $2p_x$; **a.** variation de la valeur de Ψ_{2p_x} dans le plan xy ; **b.** coupe dans le plan xy des surfaces d'équiampitude ; **c.** variation de la valeur de Ψ_{2p_x} le long de l'axe x .

Symétrie des orbitales p

Les trois orbitales réelles np_x , np_y et np_z sont exactement semblables : elles ont toutes les trois une symétrie *cylindrique* (ou « axiale », ou encore « de révolution ») autour, respectivement, de l'axe x , de l'axe y , et de l'axe z . Et chacune d'elles est symétrique avec changement de signe (c'est-à-dire *antisymétrique*) par rapport à son plan nodal, respectivement le plan yz , le plan xz , et le plan xy .

Surfaces nodales

D'une façon générale, pour n'importe quelle orbitale réelle, le nombre de surfaces nodales *radiales* (sphères nodales, dont les rayons sont les racines du polynôme de l'orbitale) est $n - \ell - 1$, et le nombre de surfaces nodales *angulaires* (en θ et φ) est ℓ .

Comme on peut le voir en examinant les valeurs des angles θ et φ qui annulent les orbitales, ces ℓ surfaces nodales angulaires se partagent en deux sortes :

1. un nombre $\ell - |m_\ell|$ sont des cônes nodaux d'axe z et de demi-angles θ égaux à certaines valeurs. Par exemple, l'orbitale $2p_z$, pour $\theta = \pi/2$, le plan nodal xy , qui est en fait un cône particulier dont le demi-angle est droit. Autre exemple : l'orbitale $3d_{3z^2-r^2}$ a un cône nodal pour $3 \cos^2 \theta - 1 = 0$, soit $\cos \theta = \frac{1}{\sqrt{3}}$;
2. un nombre $|m_\ell|$ sont des plans nodaux méridiens d'azimuts $\varphi = \frac{2\pi}{|m_\ell|}$, ou $\frac{2\pi}{|m_\ell|} + \pi/2$, suivant que $\sin |m_\ell| \varphi$ ou $\cos |m_\ell| \varphi$ apparaît.

Au total, il y a $n - \ell - 1 + \ell = n - 1$ surfaces nodales. Ces surfaces nodales sont l'analogie à 3 dimensions des nœuds des ondes stationnaires à 1 dimension.

9 Probabilité radiale et densité radiale de probabilité

On peut utiliser les mêmes représentations géométriques pour la densité de probabilité $\rho = |\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi)|^2$ (qui se mesure, par exemple, en \AA^{-3}), toujours positive, au contraire de $\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi)$.

Définition : La probabilité de présence radiale est définie comme étant la probabilité de trouver l'électron quelque part dans une couche sphérique fine de rayon intérieur r et d'épaisseur dr .

D'une façon générale, la probabilité de présence de l'électron dans un volume quelconque \mathcal{V} est :

$$\int_{\mathcal{V}} |\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$$

Si le volume \mathcal{V} est la couche sphérique, il faut intégrer sur toutes les orientations θ et φ , en laissant constant le rayon r et l'épaisseur dr de la couche :

$$\int_{\text{couche}} R_{n,\ell}(r)^2 \cdot |Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = R_{n,\ell}(r)^2 r^2 dr \int_{\theta,\varphi} |Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi$$

Or, on sait que cette dernière intégrale est égale à 1, puisque les $Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi)$ sont normalisées (§ 6). Donc, il reste :

$$\text{Probabilité de présence radiale dans la couche} = R_{n,\ell}(r)^2 r^2 dr$$

Définition : On définit la densité radiale comme étant $r^2 R_{n,\ell}(r)^2$.

Au contraire de Ψ et de $|\Psi|^2$, s'annule toujours à l'origine (fig. 4.10). Dans le cas des orbitales s , qui sont à symétrie sphérique, la densité électronique radiale est simplement $4\pi r^2 |\Psi_{ns}(r)|^2$. En effet, comme la fonction d'onde n'est fonction que de r , on a :

$$\int_{\text{couche}} |\Psi_{ns}(r)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = |\Psi_{ns}(r)|^2 r^2 dr \int_{\theta,\varphi} \sin \theta d\theta d\varphi = 4\pi |\Psi_{ns}(r)|^2 r^2 dr$$

$4\pi r^2 dr$ n'est autre que le volume de la couche sphérique.

Pour $n = 1$, la densité radiale $4\pi r^2 |\Psi_{1s}(r)|^2$ a un seul maximum en $r = a_0$. Par contre, $4\pi r^2 |\Psi_{2s}(r)|^2$ a deux maxima (fig. 4.10).

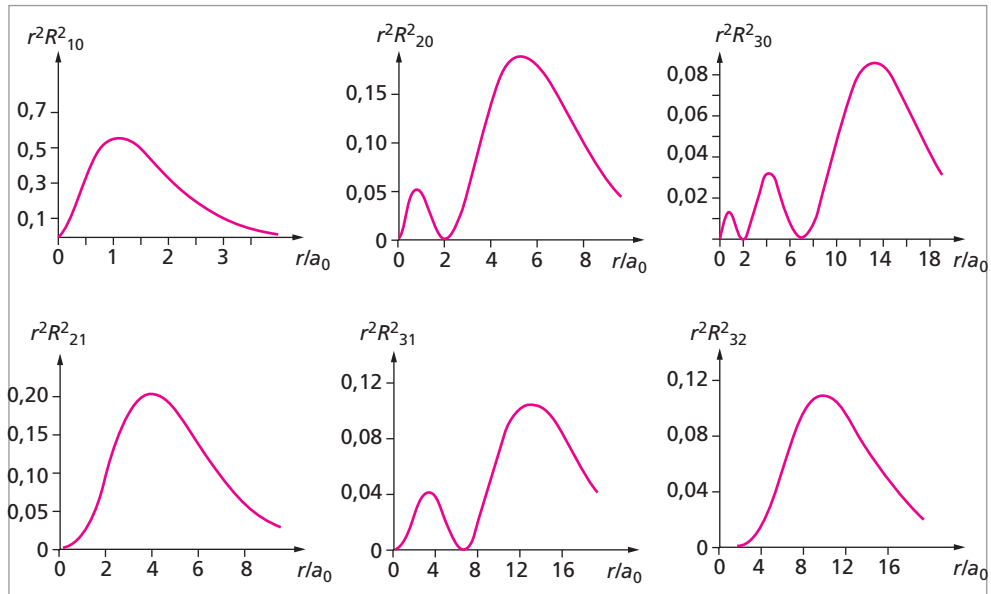


Fig. 4.10. Densité électronique radiale $r^2 R_{n,\ell}(r)^2$ de l'électron dans l'atome d'hydrogène ($n = 1, 2, 3$).

4.2. * Le moment cinétique orbital de l'électron

1 Grandeurs constantes dans le mouvement d'un système

Reprenons, en le développant, ce qui a été dit au § 2.6.8 sur les constantes du mouvement d'un système.

Certaines propriétés d'un système physique restent constantes (elles se conservent) au cours du mouvement ou de l'évolution du système. L'énergie, par exemple, se conserve lorsque le système est isolé de l'extérieur. Ces grandeurs sont très importantes car elles permettent de caractériser l'état dans lequel le système se trouve au cours de son mouvement, c'est-à-dire justement ce qui ne change pas pendant ce mouvement. En mécanique quantique, ces grandeurs seront liées aux nombres quantiques du système, puisque ces nombres caractérisent un système et son état.

L'énergie est une grandeur déterminée par la valeur d'un seul nombre réel (grandeur dite *scalaire*). D'autres grandeurs susceptibles de se conserver sont la quantité de mouvement et le moment cinétique de rotation autour d'un axe. Ce sont des grandeurs *vectérielles*, déterminées par trois nombres réels qui sont les trois composantes de ces vecteurs. Il y a alors la possibilité qu'une partie seulement se conserve, par exemple une composante suivant un axe.

Considérons du point de vue quantique un système isolé, comme un atome soustrait à tout champ extérieur. Son énergie totale, qui n'est autre qu'une des valeurs propres de son hamiltonien \mathcal{H} , se conserve. C'est toujours cette même valeur propre que donne la mesure de l'énergie du système, puisque son énergie est constante. Elle reste constante tant que le système est isolé (sans interaction avec l'extérieur). De même, toute autre grandeur qui se conserve aussi donnera comme mesure une des valeurs propres de l'opérateur qui la représente et non pas une moyenne de toutes les valeurs propres possibles. L'opérateur qui représente une constante du mouvement sera diagonal. Par définition, les états d'énergie constante sont les états stationnaires, c'est-à-dire les fonctions propres du hamiltonien, les valeurs propres correspondantes étant les niveaux d'énergie. Autrement dit, le hamiltonien est diagonal. Donc toute grandeur qui se conserve aura un opérateur qui sera diagonal en même temps que le hamiltonien. Autrement dit, cet opérateur aura les mêmes fonctions propres que \mathcal{H} , puisqu'il sera diagonal en même temps que lui (§ 2.6.8). C'est-à-dire encore que l'opérateur commutera avec \mathcal{H} : on se rappelle, en effet, que si deux opérateurs commutent, c'est qu'ils ont le même système de fonctions propres, et réciproquement.

Ainsi, toute grandeur constante du mouvement est représentée par un opérateur qui commute avec le hamiltonien du système.

2 L'opérateur moment orbital

Considérons le moment cinétique de rotation autour d'un axe. On a vu (§ 1.3.2), à propos de l'énoncé de la première hypothèse de Bohr, que le moment cinétique orbital \vec{L} d'un électron à la position \vec{r} du centre se définit par le produit vectoriel :

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

Par définition du produit vectoriel, ce vecteur \vec{L} est porté par l'axe perpendiculaire au plan de l'orbite défini par \vec{r} et $\vec{p} = m\vec{v}$, axe autour duquel l'électron tourne (fig 4.11).

Si le mouvement est circulaire (comme dans le modèle de Bohr), \vec{r} et \vec{p} sont toujours perpendiculaires l'un à l'autre, et la quantité de mouvement \vec{p} a une longueur $p = m\vec{v}$ constante. En mécanique classique, \vec{L} aura en général une composante non nulle le long d'un axe quelconque.

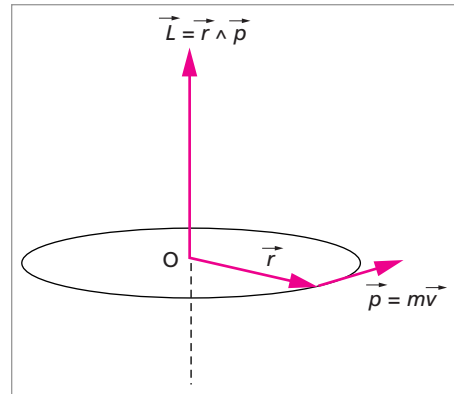


Fig. 4.11. Définition du moment cinétique \vec{L} d'une particule.

Propriétés de commutation de l'opérateur

Cherchons l'opérateur représentant le moment cinétique orbital en mécanique quantique, et examinons ses propriétés de commutation.

En projection sur les trois axes cartésiens, le produit vectoriel $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$ a pour composantes :

$$L_x = yp_z - zp_y$$

$$L_y = zp_x - xp_z$$

$$L_z = xp_y - yp_x$$

En remplaçant p_x , p_y et p_z par leurs opérateurs $-\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, $-\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial y}$ et $-\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial z}$, on obtient les trois opérateurs « projections du moment cinétique orbital » :

$$L_x = -\mathrm{i}\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$L_y = -\mathrm{i}\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$L_z = -\mathrm{i}\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Calculons les commutateurs. En tenant compte du fait que les opérateurs ne sont pas commutatifs, exprimons par exemple $L_x L_y$:

$$L_x L_y = (yp_z - zp_y)(zp_x - xp_z) = yp_z zp_x - yp_z xp_z - zp_y zp_x + zp_y xp_z$$

Or, $p_j x_k = -\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} x_k = 0$, si $j \neq k$. Ainsi, $p_z x = p_y z = p_y x = 0$. Tous les termes sont donc nuls sauf le premier :

$$L_x L_y = yp_z zp_x$$

Remplaçons p_z par son expression $-\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial z}$. Il vient :

$$L_x L_y = -\mathrm{i}\hbar y p_x$$

Le calcul de $L_y L_x$ donne :

$$L_y L_x = (zp_x - xp_z)(yp_z - zp_y) = xp_z zp_y = -\mathrm{i}\hbar x p_y$$

On voit donc que :

$$[L_x, L_y] = L_x L_y - L_y L_x = \mathrm{i}\hbar (x p_y - y p_x) = \mathrm{i}\hbar L_z$$

Des calculs du même type conduisent aux relations analogues :

$$[L_y, L_z] = \mathrm{i}\hbar L_x ; \quad [L_z, L_x] = \mathrm{i}\hbar L_y$$

On en déduit que les composantes L_x , L_y , L_z du moment cinétique orbital sont incompatibles, c'est-à-dire ne sont pas simultanément mesurables, au sens du principe d'incertitude : aucune expérience ne peut donner une valeur précise de plus d'une de ces composantes à la fois. Cela entraîne qu'on ne peut déterminer précisément la direction du vecteur \vec{L} . En revanche, en écrivant :

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

on trouve que

$$[L^2, L_x] = 0; \quad [L^2, L_y] = 0; \quad [L^2, L_z] = 0$$

On peut donc mesurer simultanément avec précision une composante du moment cinétique et sa longueur $|\vec{L}|$.

En mécanique, tant qu'il n'y a pas interaction avec l'extérieur, le moment cinétique d'une particule par rapport à son centre d'inertie se conserve : autrement dit, c'est une constante du mouvement, comme l'énergie totale. En mécanique quantique, on peut montrer, en exprimant le hamiltonien \mathcal{H} et les opérateurs L^2 , L_x , L_y , et L_z en coordonnées sphériques (le calcul est long), que, pour l'atome à un électron (isolé de toute autre interaction), on a :

$$[L^2, \mathcal{H}] = 0; \quad [L_x, \mathcal{H}] = 0; \quad [L_y, \mathcal{H}] = 0; \quad [L_z, \mathcal{H}] = 0.$$

Donc \mathcal{H} et L^2 commutent entre eux et aussi avec chacune des composantes L_x , L_y et L_z . Leurs valeurs propres sont simultanément mesurables avec précision. Mais on sait que les trois composantes ne commutent pas entre elles.

On peut donc prendre comme ensemble d'opérateurs qui commutent : \mathcal{H} , L^2 et l'une seulement des trois composantes, par exemple L_z . Ces trois opérateurs sont des constantes du mouvement et ont donc pour fonctions propres communes les états stationnaires de l'atome à un électron, c'est-à-dire les orbitales $\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi)$ que nous connaissons.

Expression des opérateurs

En comparant l'équation de Schrödinger et les expressions des opérateurs en coordonnées sphériques, on trouve les valeurs propres de L^2 et L_z . Les équations aux valeurs propres des opérateurs L^2 , L_z et \mathcal{H} s'écrivent :

$$\begin{aligned} L^2 \Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi) &= \ell(\ell + 1) \hbar^2 \Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi), \\ L_z \Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi) &= m_\ell \hbar \Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi), \\ \mathcal{H} \Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi) &= E_n \Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi) \end{aligned}$$

Cette dernière équation est, bien sûr, l'équation de Schrödinger elle-même.

3 Signification des nombres quantiques ℓ et m_ℓ

La première équation aux valeurs propres donnée ci-dessus exprime que les fonctions hydrogénoïdes sont fonctions propres de L^2 avec la valeur propre $\ell(\ell + 1)\hbar^2$. Donc les états $\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi)$ de l'atome hydrogénoïde ont un moment cinétique orbital défini précisément, de valeur $|\vec{L}| = \sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar$. On dit parfois que $\sqrt{\ell(\ell + 1)}$ est l'équivalent « quantique » du module d'un vecteur « classique » $\sqrt{\ell^2}$. Classiquement, en effet, \vec{L} est un vecteur et sa longueur $|\vec{L}|$ serait ℓ , mesurée en unités \hbar . Cette règle est très commode : lorsqu'on aura affaire à un opérateur « moment cinétique au carré », notons-le \vec{J}^2 , les valeurs propres correspondantes seront $J(J + 1)$ (en unités \hbar), où J est un nombre quantique et \vec{J} aura pour valeurs propres $\sqrt{J(J + 1)}$ (en unités \hbar).

Le nombre quantique orbital ℓ détermine donc la valeur du moment cinétique orbital de l'électron.

Les états avec $\ell = 0$ (états s) n'ont aucun moment cinétique orbital. Cela signifie que, globalement, l'électron ne circule pas. On ne trouve pas de tels états avec une particule en mécanique classique. Lorsque $\ell \neq 0$, l'électron a un moment cinétique et, comme toute charge qui circule, a aussi un moment magnétique ; l'atome ayant cet unique électron aura ce moment magnétique. Étant dans un état $\ell \neq 0$, il s'orientera dans un champ magnétique. Mais, à la différence de ce qui se passe en physique classique, toutes les orientations ne sont pas possibles : les orientations possibles sont données par la deuxième équation aux valeurs propres. Cette deuxième équation exprime que, dans les états $\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi)$, les orientations possibles dans un champ magnétique dirigé selon z sont celles dont la composante selon z du moment cinétique, L_z , vaut $m_\ell \hbar$.

m_ℓ indique donc les valeurs possibles (quantifiées) de la projection du moment orbital sur la direction d'un éventuel champ magnétique. C'est pour cette raison que m_ℓ est appelé nombre quantique magnétique.

Le champ magnétique imposé détermine la direction z . S'il n'y a pas de champ magnétique, aucune direction n'est privilégiée et aucune orientation particulière n'est quantifiée.

Approfondissement

L'atome à un électron dans un champ magnétique

En suivant une orbite fermée, une particule chargée crée un champ magnétique. À une distance grande devant le diamètre de l'orbite, la particule en mouvement est assimilable à un dipôle magnétique dont le moment μ_m est égal à l'intensité du courant créé par le mouvement de l'électron multipliée par l'aire de l'orbite.

Pour une orbite circulaire comme dans le modèle de Bohr, le moment cinétique orbital de l'électron est $L = mvr$. L'électron passe par un point de l'orbite $\frac{v}{2\pi r}$ fois par seconde. L'intensité du courant est la charge qui, par seconde, circule sur l'orbite : $I = -ev/(2\pi r)$; la surface de l'orbite est πr^2 , d'où le moment magnétique :

$$\mu_m = I \cdot \pi r^2 = \frac{-evr}{2} = \frac{-emvr}{2m} = -\frac{e}{2m} L$$

Il est dirigé le long de la direction de \vec{L} (et de sens opposé) :

$$\vec{\mu}_m = -\frac{e}{2m} \vec{L}$$

$\gamma = \frac{e}{2m}$ est le rapport gyromagnétique.

Or, \vec{L} est quantifié : $|\vec{L}| = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$. Donc μ_m est aussi quantifié :

$$\mu_m = -\sqrt{\ell(\ell+1)} \frac{e\hbar}{2m} \equiv -\sqrt{\ell(\ell+1)} \mu_B$$

La grandeur

$$\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m} = 9,274\,078 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$$

est appelée *magéton de Bohr*.

Plaçons maintenant l'atome à un électron dans un champ magnétique \vec{B} . On choisit la direction de \vec{B} comme axe z . Selon l'électromagnétisme, l'énergie de l'interaction du dipôle $\vec{\mu}_m$ avec ce champ est :

$$E_m = -\vec{\mu}_m \cdot \vec{B} = -\mu_m B \cos \theta$$

où θ est la colatitude de $\vec{\mu}_m$ (\vec{B} définissant l'axe z). Or, $\mu_m \cos \theta$ est la projection de μ_m sur l'axe z ; elle ne peut donc avoir que les

valeurs :

$$\begin{aligned}\mu_m \cos \theta &= -\frac{e}{2m} L_z = -\frac{e}{2m} m_\ell \hbar \\ &= -m_\ell \cdot \frac{e\hbar}{2m} = -m_\ell \cdot \mu_B\end{aligned}$$

D'où :

$$E_m = m_\ell \mu_B B$$

Ceci détermine autant de niveaux d'énergie discrets qu'il y a de valeurs de m_ℓ , niveaux qui sont tous équidistants de $\mu_B B$. On prévoit ainsi que, dans un champ magnétique, des atomes hydrogénoïdes dans un état excité avec $\ell \neq 0$ (donc autre que s) voient leurs énergies se répartir en autant de niveaux qu'il y a de valeurs possibles pour m_ℓ . Par exemple, des atomes H dans l'état $2p$ voient leur niveau 2 se scinder en trois

niveaux d'énergie différents, correspondant aux trois valeurs possibles $m_\ell = -1, 0$, ou $+1$ (fig. 4.12). C'est de là que vient le nom de « nombre quantique magnétique » attribué à m_ℓ .

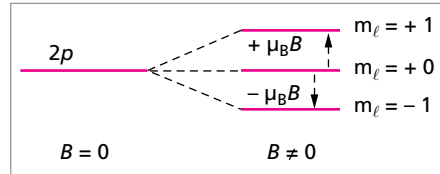


Fig. 4.12. Scission du niveau $2p$ en 3 niveaux dans un champ magnétique \vec{B} .

L'effet de cette scission des niveaux sur les spectres d'émission s'appelle l'*effet Zeeman normal*.

4.3. Le spin de l'électron

1 La fonction spin-orbitale

Les trois nombres quantiques n , ℓ , m_ℓ déterminent l'orbitale atomique sur laquelle se trouve un électron, mais ne déterminent pas complètement l'électron lui-même. Plusieurs expériences ne sont explicables que si on suppose qu'il a un moment cinétique de rotation sur lui-même, le *pivotement* (en anglais : *spin*), phénomène dont l'équation de Schrödinger ne rend pas compte. Les particules autres que l'électron présentent aussi cette propriété. L'usage a prévalu d'utiliser le mot anglais « spin ».

Le spin est caractérisé par un quatrième nombre quantique : m_s . Pour un électron, m_s ne peut prendre que l'une des deux valeurs $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. Celles-ci correspondent aux deux valeurs $\pm \frac{1}{2} \hbar$ que peut prendre le moment cinétique de pivotement (différent du moment cinétique orbital \vec{L}) projeté sur un axe quelconque.

Ainsi, ce quatrième nombre quantique est le seul qui ne soit pas entier.

Le spin est une propriété intrinsèque de l'électron, comme sa charge : il existe pour *tout* électron, *qu'il soit dans un atome ou non*, au contraire des trois autres nombres quantiques qui n'ont pas de signification pour un électron libre. Puisqu'en mécanique quantique les particules ne sont pas des petites billes, la notion de pivotement perd son sens usuel, et il n'est guère possible de se faire une image de ce que représente le spin. Tout ce qu'on peut dire, c'est qu'il se manifeste par des propriétés analogues à celles d'un moment cinétique, qu'on sait parfaitement calculer. Comme le photon, le spin n'a pas de correspondant en physique classique. Le proton et le neutron ont tous deux aussi un spin $\pm 1/2$.

L'état quantique d'un électron atomique est donc complètement déterminé par les valeurs de quatre nombres quantiques. Une fonction d'onde (l'orbitale), solution de l'équation de Schrödinger, étant associée aux trois premiers nombres quantiques, on introduit une « fonction de spin » associée au nombre quantique m_s . Si on inclut le spin dans la description de l'électron dans un atome, on parle de fonction d'onde *totale*, appelée aussi *spin-orbitale*, constituée par son orbitale (partie « spatiale » de la fonction d'onde « totale ») et son spin (partie « fonction de spin »).

En quoi consistent ces fonctions de spin ? Ce ne sont pas des fonctions au sens ordinaire du terme. La place manque pour entrer plus à fond dans la théorie du spin. Disons seulement que ces fonctions de spin s'expriment à l'aide de grandeurs spéciales, les *spineurs*, qui ne sont ni des scalaires, ni des vecteurs, ni des tenseurs, et qui suivent une algèbre particulière. Ajoutons encore que le spin est retrouvé dans les solutions d'une équation différentielle relativiste de l'électron, l'équation de Dirac que, appliquée à un atome monoélectronique, on ne peut malheureusement résoudre que par approximations. Au degré d'approximation où on néglige les influences relativistes, l'équation de Dirac redonne bien l'équation de Schrödinger, avec en plus un terme dit d'« interaction spin-orbite », qu'on peut négliger en première approximation. Mais nous allons voir que cette interaction existe bel et bien.

Propriétés des fonctions de spin

Les fonctions de spin d'un électron ne sont pas des fonctions des coordonnées spatiales, x, y, z ou r, θ, φ et, d'ailleurs, ne peuvent prendre que deux expressions, que nous noterons α et β :

- à la valeur $m_s = +\frac{1}{2}$, on fait correspondre la fonction de spin α ;
- à la valeur $m_s = -\frac{1}{2}$, on fait correspondre la fonction de spin β ;
- à chaque orbitale $\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi)$ d'un atome hydrogénoïde (solution de l'équation de Schrödinger), correspondent donc *deux* états possibles de l'électron, indiqués par deux spin-orbitales :

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell} \cdot \alpha \quad \text{et} \quad \Psi_{n,\ell,m_\ell} \cdot \beta$$

Les spin-orbitales sont orthonormées sur l'ensemble espace + spin, ce qui entraîne que les fonctions de spin sont elles-mêmes orthonormées sur l'ensemble des spins. On écrira la condition d'orthonormalisation d'une spin-orbitale de la façon suivante :

$$\int |\Psi_{n,\ell,m_\ell} \cdot \alpha|^2 dV d\sigma = 1$$

dV indiquant comme d'habitude l'intégration (triple) sur l'espace et $d\sigma$ indiquant l'intégration sur l'« espace des spins ». Ou encore, de façon plus détaillée, on écrira :

$$\int_{\text{espace}} \int_{\text{spin}} |\Psi_{n,\ell,m_\ell} \cdot \alpha|^2 dV d\sigma = 1$$

Si on peut négliger ce qu'on appelle l'interaction spin-orbite (voir plus loin), l'intégration peut se factoriser en deux termes indépendants :

$$\int_{\text{espace}} |\Psi_{n,\ell,m_\ell}|^2 dV \cdot \int_{\text{spin}} \alpha^2 d\sigma = 1$$

Or, puisque Ψ_{n,ℓ,m_ℓ} est normalisée :

$$\int_{\text{espace}} |\Psi_{n,\ell,m_\ell}|^2 dV = 1,$$

donc :

$$\int_{\text{spin}} \alpha^2 d\sigma = 1$$

De plus, les fonctions de spin sont orthogonales : $\int_{\text{spin}} \alpha\beta d\sigma = 0$

Conclusion

En résumé, on appelle orbitale une fonction d'onde qui est la partie spatiale de la fonction spin-orbitale ; on appelle spin-orbitale une fonction d'onde monoélectronique qui comporte, outre les trois coordonnées d'une position possible pour l'électron, une partie indiquant son spin.

2 * Les opérateurs de spin

Par analogie avec le moment cinétique orbital, on définit l'opérateur « moment cinétique propre » (ou « moment de spin ») de l'électron, noté \mathcal{S} , et l'opérateur « projection du moment cinétique propre sur un axe », noté \mathcal{S}_z (en prenant cet axe comme axe z) de la façon suivante. Les deux fonctions de spin α et β sont leurs fonctions propres :

$$\mathcal{S}^2\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \alpha$$

$$\mathcal{S}^2\beta = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \beta$$

$$\mathcal{S}_z\alpha = \frac{1}{2}\hbar\alpha \quad (\text{valeur propre : } m_s = \frac{1}{2})$$

$$\mathcal{S}_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta \quad (\text{valeur propre : } m_s = -\frac{1}{2})$$

Outre m_s , on voit qu'on introduit pour l'opérateur \mathcal{S}^2 une valeur propre $s(s+1)\hbar^2$ où figure un nombre s toujours positif et égal à $1/2$ pour l'électron, le proton et le neutron. Ce nombre est à \mathcal{S} ce que ℓ est au moment cinétique orbital \vec{L} . On dit que l'opérateur \mathcal{S}

a la valeur propre $\sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} \hbar$.

\mathcal{S}^2 et \mathcal{S}_z commutent. Les opérateurs L^2 , L et \mathcal{H} , étant indépendants des coordonnées de spin, commutent tous avec \mathcal{S}^2 et \mathcal{S}_z .

On a maintenant l'ensemble des opérateurs compatibles (autrement dit : qui commutent entre eux) qui déterminent *complètement* les états des hydrogénoides : \mathcal{H} , L^2 , L_z , \mathcal{S}^2 et \mathcal{S}_z . Les spin-orbitales, Ψ_{n,ℓ,m_ℓ,m_s} ou $|n \ell m_\ell m_s\rangle$ en notation de Dirac, sont fonctions propres de chacun de ces opérateurs.

Approfondissement

Effet d'un champ magnétique sur le spin

Comme le moment cinétique orbital, le moment de spin entraîne l'existence d'un moment magnétique de spin. Celui-ci permet de mettre en évidence l'existence du spin à l'aide d'un champ magnétique dans de nombreuses expériences.

Ces expériences, ainsi que des déductions à partir de l'équation de Dirac, imposent de prendre comme rapport gyromagnétique de spin $\gamma_s = \frac{e}{m}$ et non $\frac{e}{2m}$ qui avait été pris pour le rapport gyromagnétique orbital γ . Par analogie avec le moment cinétique orbital, le moment magnétique dû au spin de l'électron est relié à la valeur propre $|\mathcal{S}|$ de l'opérateur \mathcal{S} par la relation :

$$\mu_s = -\frac{e}{m}|\mathcal{S}| = -\gamma_s|\mathcal{S}|$$

En réalité, la mesure très précise donne $\gamma_s = 1,001\,159\,7 \frac{e}{m}$, ce que n'explique pas le seul recours à l'équation de Dirac. Négligeons cette faible différence. Comme le moment magnétique orbital, le moment magnétique de spin μ_s de l'électron est quantifié. En substituant :

$$|\mathcal{S}| = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} \hbar, \text{ on obtient :}$$

$$\begin{aligned} \mu_s &= -2 \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} \frac{e\hbar}{2m} \\ &= -2 \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} \mu_B \end{aligned}$$

où μ_B est le magnéton de Bohr.

Plaçons maintenant l'électron dans un champ magnétique \vec{B} dont nous prenons la direction comme axe z . L'énergie de l'interaction du dipôle $\vec{\mu}_s$ avec ce champ est :

$$E_m = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = -\mu_s \cdot B \cos \theta$$

où $\mu_s \cos \theta$ est la projection de $\vec{\mu}_s$ sur l'axe z . Celle-ci ne peut donc avoir que les valeurs :

$$\begin{aligned} \mu_s \cos \theta &= -\frac{e}{m} S_z = -\frac{e}{m} m_s \hbar \\ &= -2m_s \cdot \frac{e\hbar}{2m} = \pm \frac{e\hbar}{2m} = \pm \mu_B \end{aligned}$$

D'où :

$$E_m = \pm \mu_B \cdot B$$

On prévoit deux niveaux d'énergie pour un électron. Cet effet magnétique vient s'ajouter à celui du moment magnétique orbital (voir l'Approfondissement précédent). Et il provoque un dédoublement de tous les niveaux, y compris les niveaux s (fig. 4.13), qui ne subissent aucune scission du fait du moment orbital puisque celui-ci est nul.

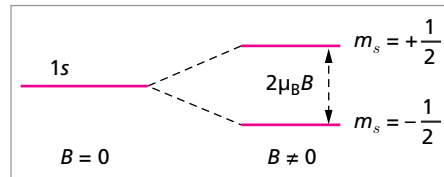


Fig. 4.13. Dédoublement du niveau s d'un hydrogénoides dans un champ magnétique.

On a pu ainsi, à l'aide du spin et du moment orbital, expliquer l'effet Zeeman anormal.

3 * Couplage spin-orbite

En réalité, écrire une spin-orbitale comme le produit d'une orbitale et d'une fonction de spin n'est rigoureusement vrai que dans l'approximation où il n'y a pas d'interaction entre le spin et le mouvement orbital. Ajouter le spin à l'orbitale revient à ajouter une grandeur supplémentaire, non donnée par l'équation de Schrödinger, c'est-à-dire non incluse dans le hamiltonien du système. Mais le spin étant un moment cinétique comme le moment orbital, une faible interaction est prévisible entre les deux, de même qu'une toupie qui suit une trajectoire voit celle-ci modifiée par sa rotation propre et réciproquement. Ces couplages mécaniques sont bien connus en mécanique et en astronomie.

Ainsi il y a toujours un *couplage spin-orbite*, qui vient d'une part légèrement modifier les niveaux d'énergie, d'autre part modifier les spin-orbitales $\Psi(r, \theta, \varphi, m_s)$ dans lesquelles on ne peut plus séparer rigoureusement une partie spatiale et une partie spin. Il s'ensuit que l'énergie ne dépend plus seulement de n mais aussi du couplage entre ℓ , m_ℓ et m_s , ce que confirment les mesures spectroscopiques.

On peut encore décrire cette interaction spin-orbite comme une interaction électromagnétique, en disant que chacun des deux mouvements de la charge $-e$ portée par l'électron, le mouvement orbital et le mouvement de spin, engendre un champ magnétique et que chaque champ magnétique à son tour influence le mouvement de la charge : le spin de l'électron engendre un champ magnétique qui modifie son mouvement orbital et, réciproquement, le mouvement orbital de l'électron engendre un champ magnétique qui modifie son spin. Une telle description par interaction de champs peut alors être introduite dans le hamiltonien. On ne peut en tirer de fonctions propres exactes, mais on a accès aux modifications des niveaux par la méthode de perturbation.

Ce couplage spin-orbite est faible. L'énergie de couplage est beaucoup plus petite que les différences normales entre les niveaux d'énergie : les modifications des niveaux sont 10^2 à 10^4 fois plus petites que les différences entre niveaux, c'est-à-dire de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-3} eV.

Nombres quantiques j et m_j

Ainsi, dans l'atome d'hydrogène, si on tient compte de ce couplage, un état ns et un état np prennent des énergies légèrement différentes (on parle de levée de dégénérescence du niveau n , qui se traduit dans les spectres d'émission par une « *structure fine* »).

L'état d'un atome hydrogénoïde est alors mieux décrit en remplaçant les nombres quantiques m_ℓ et m_s par deux nouveaux nombres quantiques j et m_j , qui se déduisent du couplage :

$$j = \ell + m_s, |\ell - m_s| = \ell + \frac{1}{2}, \left| \ell - \frac{1}{2} \right|$$

et m_j peut prendre une des $2j + 1$ valeurs $j, j - 1, \dots, -j$.

1. Lorsque l'interaction spin-orbite est négligée, l'état de l'électron dans l'atome monoélectronique, et donc l'état de l'atome lui-même, est déterminé par les quatre nombres

quantiques n, ℓ, m_ℓ et m_s . En notation de Dirac, cet état s'écrit :

$$|n\ell m_\ell m_s\rangle$$

Comme l'énergie ne dépend que de n , tous les états de même n sont dégénérés, et il n'y a qu'un seul niveau pour une même valeur de n . Ainsi, par exemple, pour $n = 2$, les 8 états : $|2s, 0, +\frac{1}{2}\rangle, |2s, 0, -\frac{1}{2}\rangle, |2p, 0, +\frac{1}{2}\rangle, |2p, 0, -\frac{1}{2}\rangle, |2p, +1, +\frac{1}{2}\rangle, |2p, +1, -\frac{1}{2}\rangle, |2p, -1, +\frac{1}{2}\rangle, |2p, -1, -\frac{1}{2}\rangle$ ont la même énergie $E_2 = -\frac{\mathcal{R}}{4} = -3,4 \text{ eV}$.

- Si maintenant on tient compte de l'interaction spin-orbite, il faut remplacer m_ℓ et m_s par j et m_j . L'état de l'électron ou de l'atome est alors $|n\ell j m_j\rangle$. Une autre notation est utilisée en spectroscopie atomique : l'état $|n\ell j m_j\rangle$ est aussi noté $n\ell_j$ pour l'électron. L'état correspondant de l'atome est noté : $n^{2s+1}L_j$, où L est noté par une majuscule S, P, D, F... correspondant aux états $s, p, d, f...$ et où le $2s + 1$ en exposant de L est calculé avec $s = |m_s|$. Comme il n'y a qu'un électron, on a évidemment toujours $2s + 1 = 2$. Par exemple, parmi les 8 états ci-dessus, considérons les trois états $|1s, 0, -\frac{1}{2}\rangle, |2p, +1, -\frac{1}{2}\rangle$ et $|3p, -1, +\frac{1}{2}\rangle$; ils sont notés respectivement :
 - pour l'électron : $1s_{1/2}, 2p_{1/2}$ et $3p_{3/2}$;
 - pour l'atome : $1^2S_{1/2}, 2^2P_{1/2}$ et $3^2P_{3/2}$.

Nous verrons comment on étend cette notation aux atomes polyélectroniques (chapitre 6), où, évidemment, il n'y a plus identité entre l'état de l'atome et l'état de l'électron.

Écarts des niveaux d'énergie

Du fait de l'interaction spin-orbite, les niveaux énergétiques sont légèrement abaissés par rapport aux niveaux calculés sans couplage et, de plus, certains niveaux sont scindés en deux. Le décalage est fonction de j et de n . L'énergie de l'état dépend donc non seulement de n , mais aussi de $j = \left| \ell \pm \frac{1}{2} \right|$. Le calcul de perturbation auquel on a fait allusion plus haut (incluant aussi les termes relativistes) conduit à :

$$E_{n,j} = -\mathcal{R} \frac{Z^2}{n^2} - \frac{\alpha_f^2 \mathcal{R} Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)$$

où le nombre sans unité $\alpha_f = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = 7,297\,35 \cdot 10^{-3} = \frac{1}{137,036}$ est la *constante de structure fine*. On obtient également cette formule à partir de l'équation relativiste de Dirac.

Pour les niveaux s , il n'y a qu'une seule valeur de $j : j = \frac{1}{2}$; il n'y a pas de scission en deux des niveaux s , et leur abaissement (par rapport à $-\mathcal{R} \frac{Z^2}{n^2}$, en l'absence de couplage) est égal à $-\frac{\alpha_f^2 \mathcal{R} Z^4}{n^3} \left(1 - \frac{3}{4n}\right)$.

Les autres niveaux (p, d, f, \dots) sont dédoublés puisque j prend deux valeurs $\ell + \frac{1}{2}$ et $\ell - \frac{1}{2}$.

Par exemple, les huit états du niveau $n = 2$ de H sont maintenant, si on tient compte du couplage spin-orbite :

état de l'électron	état de l'atome
$\left 2s, \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \equiv 2s_{1/2}$	$2^2S_{1/2}$
$\left 2s, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \equiv 2s_{1/2}$	$2^2S_{1/2}$
$\left 2p, \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \equiv 2p_{1/2}$	$2^2P_{1/2}$
$\left 2p, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \equiv 2p_{1/2}$	$2^2P_{1/2}$
$\left 2p, \frac{3}{2}, +\frac{3}{2} \right\rangle \equiv 2p_{3/2}$	$2^2P_{3/2}$
$\left 2p, \frac{3}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \equiv 2p_{3/2}$	$2^2P_{3/2}$
$\left 2p, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \equiv 2p_{3/2}$	$2^2P_{3/2}$
$\left 2p, \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \equiv 2p_{3/2}$	$2^2P_{3/2}$

Le niveau le plus haut est $j = 3/2$, qui est dégénéré 4 fois, et le niveau le plus bas est $j = 1/2$, dégénéré 4 fois : la formule donnant $E_{n,j}$ prévoit que les états $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$ coïncident puisque le décalage ne dépend que de n et j . Au total, il y a toujours $4 + 4 = 8$ états. Les deux niveaux d'énergies sont :

$$\text{Pour } j = 1/2 : \quad E_{2,1/2} = -\frac{\mathcal{R}}{4} - \frac{\alpha_f^2 \mathcal{R}}{8} \left(\frac{5}{8} \right)$$

$$\text{Pour } j = 3/2 : \quad E_{2,3/2} = -\frac{\mathcal{R}}{4} - \frac{\alpha_f^2 \mathcal{R}}{8} \left(\frac{1}{8} \right)$$

En nombre d'ondes, l'écart entre les deux est :

$$\frac{\alpha_f^2 \mathcal{R}}{8hc} \left(\frac{4}{8} \right) = 0,365 \text{ cm}^{-1}$$

ce qui correspond à $4,525 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ ($1 \text{ eV}/hc = 8066 \text{ cm}^{-1}$).

Cet écart se traduit par une structure fine de la raie rouge H_α de la série de Balmer (transition $n = 3 \rightarrow n = 2$).

Ce résultat a été bien confirmé par les expériences de Lamb et Retherford (publiées en plusieurs articles de 1950 à 1952) pour l'écart entre les états $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ (fig. 4.14), mais ces savants ont aussi mesuré un très petit écart ($0,035 \text{ cm}^{-1}$) entre et $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$ dont l'interprétation est encore sujette à controverse. D'après la formule donnant $E_{n,j}$, $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$ devraient être exactement au même niveau puisque n et j sont les mêmes.

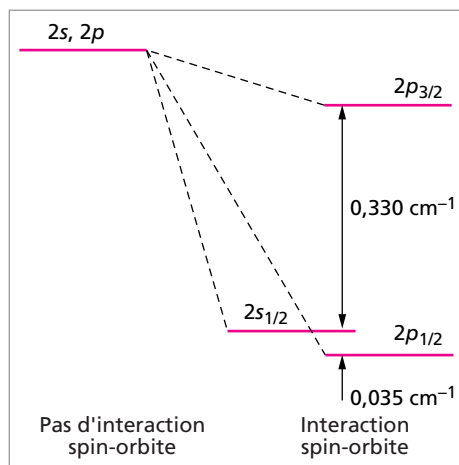


Fig. 4.14. Scission des niveaux due au couplage spin-orbite dans H.

Approfondissement

Structure hyperfine de l'atome d'hydrogène

On n'a pas évoqué le moment cinétique de spin du noyau, mais il est implicite qu'il en a un puisque les protons et les neutrons ont un spin $1/2$. Il y a donc encore une interaction très faible entre le mouvement de l'électron et le moment cinétique de spin du noyau, interaction encore plus faible que l'interaction spin-orbite. En particulier, dans l'hydrogène, le spin du proton interagit avec le moment cinétique (de spin et orbital) de l'électron. Il y a alors une scission supplémentaire des niveaux, de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$, qui se traduit dans les spectres par une *structure hyperfine*. Les fréquences correspondantes vont des fréquences radio aux fréquences des micro-ondes.

La transition hyperfine entre les deux niveaux « hyperfins » en lesquels se divise, du fait du couplage, le niveau $1s_{1/2}$ de l'hydrogène est mesurée avec une grande précision par la spectroscopie des radiofréquences

utilisant le MASER (LASER pour les radiofréquences) à hydrogène. Cette raie, de longueur d'onde 21 cm ($1/\lambda = 0,0474 \text{ cm}^{-1}$), a une fréquence qui est sans doute la grandeur connue actuellement avec la plus grande précision (12 chiffres significatifs !) : $1\,420\,405\,751,768 \text{ Hz}$. Pour le deutérium ^2_1H , dont le noyau a un proton et un neutron, la raie correspondante a une longueur d'onde 92 cm .

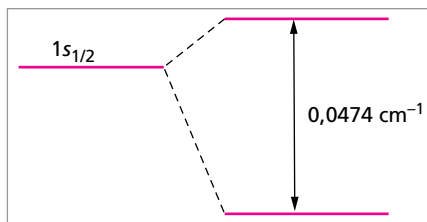


Fig. 4.15. Scission du niveau fondamental $1s_{1/2}$ de H due au couplage du moment cinétique de l'électron avec le spin du noyau (proton).

Les atomes H qui se trouvent dans l'espace interstellaire sont détectés en radio-astronomie grâce à cette raie qu'ils émettent

spontanément. On en tire des renseignements sur les positions et les vitesses des nuages de gaz dans l'univers.

Résumé du cours

Orbitales atomiques des hydrogénoïdes

- ◆ L'équation de Schrödinger pour un atome ou ion à un électron (hydrogénoïde) est soluble en coordonnées sphériques. Les solutions qui correspondent aux états où l'électron est lié au noyau n'existent que pour des valeurs discrètes négatives de l'énergie, appelées niveaux, et données exactement par la formule de Bohr : $E_n = -\mathcal{R} \frac{Z^2}{n^2}$.
- ◆ Ces solutions, appelées orbitales atomiques (OA), sont les amplitudes de probabilité de présence de l'électron. Elles sont caractérisées par trois nombres quantiques :
 1. le nombre quantique principal, n , qui est le numéro du niveau E_n ($n = 1, 2, 3, \dots$);
 2. le nombre quantique orbital ℓ . C'est un entier positif : $0 \leq \ell \leq n - 1$, mais noté s, p, d, f ou g quand il vaut, respectivement, 0, 1, 2, 3 ou 4;
 3. le nombre quantique magnétique m_ℓ . C'est un entier positif ou négatif : $-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$, soit $2\ell + 1$ valeurs possibles.
- ◆ Le nombre d'orbitales Ψ_{n,ℓ,m_ℓ} par niveau d'énergie E_n est le degré de dégénérescence, noté g .

Spin de l'électron

- ◆ Les 3 nombres quantiques n, ℓ, m_ℓ déterminent l'orbitale, mais ne déterminent pas complètement l'électron. Il faut encore préciser son moment cinétique de rotation intrinsèque, appelé « spin ». Toutes les particules ont un spin. Le spin de l'électron ne peut prendre que deux valeurs, $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$, notées par un quatrième nombre quantique : m_s . L'état quantique d'un électron atomique est donc complètement déterminé par les valeurs de quatre nombres quantiques.
- ◆ À chaque orbitale $\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi)$ solution de l'équation de Schrödinger correspondent deux états possibles de l'électron, indiqués par deux « spin-orbitales » $\Psi_{n,\ell,m_\ell} \cdot \alpha$ ($m_s = +1/2$) et $\Psi_{n,\ell,m_\ell} \cdot \beta$ ($m_s = -1/2$), qui sont orthonormées sur l'ensemble espace + spin, ce qui entraîne que les fonctions de spin sont elles-mêmes orthonormées sur l'ensemble des spins.
- ◆ * Il y a une faible interaction entre les moments cinétiques orbital et de spin de l'électron (couplage spin-orbite), qui se traduit dans les spectres par une structure fine des raies.

Exercices

1 Peut-on trouver les unités de Ψ par le seul examen de son expression, par exemple

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} ?$$

2 On considère le niveau $n = 4$ d'un atome H. Donner les nombres quantiques de tous les états (orbitales) possibles à ce niveau. Quel est le degré de dégénérescence de ce niveau ?

3 Calculer la constante de normalisation de l'orbitale Ψ_{1s} de l'atome d'hydrogène.

4 * Vérifiez que l'orbitale

$$\Psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

de l'atome d'hydrogène est bien normalisée.

5 Quelle est la probabilité de trouver un électron dans l'état $1s$ d'un atome H à l'intérieur d'une petite sphère de volume $V = 1 \text{ pm}^3$: **a.** centrée sur le noyau ; **b.** centrée en un point à $0,50 \text{ Å}$ du noyau ? Dans de si petits volumes, on supposera que la fonction d'onde est constante et égale à la valeur du point central.

6 * Calculer l'expression de la probabilité de présence de l'électron d'un atome H à l'état $1s$ dans une sphère de rayon r_0 centrée sur le noyau. Calculer numériquement la probabilité de présence de l'électron dans une sphère de 1 pm^3 centrée sur le noyau et comparer au résultat de l'exercice 5.a. (Pour le calcul numérique demandé, il faut une très grande précision car on doit effectuer la différence : 1 moins un nombre très voisin de 1.)

7 Prendre la formule donnée dans la réponse de l'exercice 6, donnant la probabilité de présence de l'électron $1s$ d'un atome H dans une sphère centrée sur le noyau, et calculer numériquement la probabilité de présence de cet électron dans une sphère de rayon $r_0 = a_0$, puis $r_0 = 2a_0$, puis $r_0 = 3a_0$. Quelle est la limite de la probabilité de présence lorsque $r_0 \rightarrow \infty$? Aurait-on pu prévoir sans calcul ce résultat ?

Donnée : $\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}.$

8 Comment est modifiée l'expression de la probabilité de présence (solution de l'exercice 6) de l'électron dans un état $1s$ si l'atome est He^+ ? Calculer numériquement cette probabilité dans une sphère de rayon $r_0 = a_0$. Pourquoi, physiquement, est-il compréhensible que la probabilité soit plus grande que celle pour H dans une sphère de même rayon ?

9 Prendre dans le tableau 4.1 les quatre harmoniques sphériques : $Y_{s,0}$, $Y_{p,0}$, $Y_{p,+1}$, $Y_{p,-1}$, et, connaissant les orbitales $2s$, $2p, 0$, $2p, -1$ et $2p, +1$ (tableau 4.1), en déduire les expressions exactes des parties radiales $R_{n,\ell}(r)$.

10 * Montrer que les orbitales $1s$ et $2s$ de l'atome d'hydrogène sont orthogonales.

11 Trouver les surfaces nodales angulaires des orbitales nd_{xz} , nd_{yz} et nd_{xy} .

12 * On considère l'ion He^+ ($Z = 2$). Quel est l'effet de l'interaction spin-orbite sur le niveau $1s$? Sur le niveau $2p$? Calculer les déplacements des niveaux en eV, par rapport à leurs positions données par la formule $E_n = -R \frac{Z^2}{n^2}$. Donner les symboles de ces niveaux en notation spectroscopique (pour l'électron) et en notation de Dirac.

13 La densité radiale de probabilité de présence de l'électron d'un hydrogénoïde de numéro atomique Z dans l'état ns est :

$$d_{ns} = 4\pi r^2 |\Psi_{ns}|^2$$

Calculer les maxima et les minima de cette densité pour $n = 1$ et 2 en fonction de Z et a_0 . Comment varient, à n fixé, les maxima de ces fonctions quand Z augmente ? Quelle en est l'explication physique ?

14 Montrer que le diagramme polaire de l'orbitale $2p_z$ de l'hydrogène est le même en coupe dans n'importe quel plan contenant l'axe z . Tracer alors la coupe de ce diagramme polaire dans un plan quelconque contenant l'axe z .

Atomes polyélectroniques

1. Principes généraux

Pour un atome polyélectronique l'équation de Schrödinger n'est pas soluble exactement. Chaque électron est soumis à l'attraction centrale du noyau et, en plus, aux répulsions des autres électrons. On utilise plusieurs degrés d'approximation. On commence par négliger les interactions entre électrons (approximation des électrons indépendants). Les solutions s'écrivent alors en fonctions d'orbitales hydrogénoïdes. On va plus loin en tenant compte de principes que les observations expérimentales imposent : les principes de Pauli et d'indiscernabilité. On en déduit la configuration électronique des atomes, qui décrit la répartition des électrons dans les orbitales.

5.1 L'atome à deux électrons indépendants

- 1 Position du problème
- 2 Le modèle des électrons indépendants dans les atomes diélectroniques
- 3 Intervention du spin (principe de Pauli)
- 4 Configuration électronique de l'atome diélectronique

5.2 Principes généraux appliqués à l'atome à deux électrons

- 1 Le principe d'indiscernabilité. États symétriques et antisymétriques
- 2 Le principe de symétrisation
- 3 Approximation : absence d'interaction spin-orbite
- 4 Approximation des électrons indépendants

5.3 Description des états des atomes par la configuration électronique

- 1 L'approximation des électrons indépendants (configuration électronique)
- 2 La classification périodique des éléments
- 3 Énergies d'ionisation et affinité électronique
- 4 Électronégativité
- 5 Caractéristiques de quelques familles

Mots-clés

- Principe de Pauli
- Principe de symétrisation
- Principe d'indiscernabilité
- Configuration électronique
- Déterminant de Slater
- Énergie d'ionisation
- Affinité électronique
- Électronégativité

5.1. L'atome à deux électrons indépendants

Nous examinerons d'abord assez en détail l'atome d'hélium (2 électrons) pour voir les problèmes qui se posent dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Une fois constatée la nécessité d'effectuer des approximations, nous étudierons les descriptions les plus utilisées.

Ce que nous dirons de l'atome He ($Z = 2$) est aussi valable pour les ions héliumoides, à 2 électrons, comme H^- ($Z = 1$), Li^+ ($Z = 3$), Be^{2+} ($Z = 4$), etc.

1 Position du problème

Nous supposons, comme nous l'avons fait pour les hydrogénoïdes, que le centre d'inertie de l'atome est confondu avec le centre du noyau. La correction d'entraînement du noyau (voir Approfondissement en fin de chapitre 1) est d'autant plus faible que le noyau est lourd, et est, pour ces noyaux, négligeable devant les erreurs dues aux approximations que nous serons obligés d'effectuer.

On a deux électrons notés 1 et 2, de charge $-e$, et un noyau, de charge $+Ze$ (fig. 5.1).

L'équation de Schrödinger s'écrit, en choisissant l'origine sur le noyau immobile (ce qui élimine les coordonnées du noyau) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}[\Delta_1\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \Delta_2\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] + \left[-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right] \cdot \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \cdot \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

où :

$$\vec{r}_j = (x_j, y_j, z_j) = (r_j, \theta_j, \varphi_j) \text{ avec } j = 1, 2$$

$$r_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$$

Donnons ici l'expression, assez compliquée, des laplaciens en coordonnées sphériques :

$$\begin{aligned} \Delta_j &= \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} \\ &= \frac{\partial^2}{\partial r_j^2} + \frac{2}{r_j} \frac{\partial}{\partial r_j} + \frac{1}{r_j^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_j^2} + \frac{\cotan \theta_j}{r_j^2} \frac{\partial}{\partial \theta_j} + \frac{1}{r_j^2 \sin^2 \theta_j} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_j^2} \end{aligned}$$

On voit que l'énergie potentielle est constituée de deux termes (négatifs) d'attraction des électrons par le noyau et d'un terme (positif), $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$, de répulsion mutuelle des deux électrons. $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est maintenant une fonction de 6 variables, soit 3 coordonnées spatiales par électron.

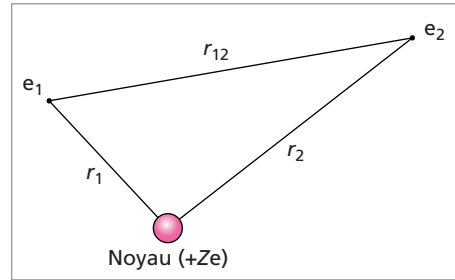


Fig. 5.1. Les trois corps en interaction dans un atome à deux électrons.

Il est impossible de résoudre exactement cette équation aux dérivées partielles. À ce sujet, la théorie quantique rencontre les mêmes limitations que la théorie classique : le problème des trois corps en interaction (par exemple : Soleil-Terre-Lune avec l'interaction de gravitation) n'est pas soluble exactement. La séparation des variables qu'on peut effectuer en coordonnées sphériques pour les hydrogénoïdes est ici impossible à cause du terme de répulsion $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$. On a montré (Pluvinage, 1951) qu'une « semi-séparation » est possible, mais la méthode ne peut être étendue à un atome à plus de deux électrons. Donc, de toute façon, le problème de l'atome polyélectronique reste insoluble exactement.

On est par conséquent obligé de recourir à une résolution approximative. L'approximation la plus grossière consiste à négliger purement et simplement toute interaction entre électrons : c'est le modèle des électrons indépendants.

2 Le modèle des électrons indépendants dans les atomes diélectroniques

Lorsqu'on néglige le terme de répulsion des électrons $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$, l'équation de Schrödinger se réduit alors à une somme de deux équations identiques, chacune d'elles étant l'équation de Schrödinger d'un hydrogénoïde. On vérifie alors (voir exercice 1) que, si $\psi_{n_1, \ell_1, m_1}(\vec{r}_1)$ et $\psi_{n_2, \ell_2, m_2}(\vec{r}_2)$ sont des solutions hydrogénoïdes (orbitales) de ces deux équations avec les énergies E_{n_1} et E_{n_2} , les solutions de l'atome à 2 électrons sont les produits des deux orbitales hydrogénoïdes :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{n_1, \ell_1, m_1}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_2, \ell_2, m_2}(\vec{r}_2)$$

avec des énergies qui sont les sommes des énergies hydrogénoïdes correspondantes :

$$E_{n_1, n_2} = E_{n_1} + E_{n_2} = -\mathcal{R}Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Étant donnée l'interprétation probabiliste de la fonction d'onde, cela revient à dire que la probabilité de présence des deux électrons dans un même volume est égale au produit des probabilités de présence de chaque électron individuel dans ce volume. C'est-à-dire que les deux électrons de l'atome, décrits par les orbitales hydrogénoïdes $\psi_{n_i, \ell_i, m_{\ell_i}}(\vec{r}_i)$ sont indépendants l'un de l'autre. Notons que cette approximation est immédiatement transposable à un atome à un nombre N quelconque d'électrons.

Voyons le cas de l'état fondamental de l'atome He. Les deux électrons sont $1s$:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{1s}(\vec{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)} = \frac{8}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2}{a_0}(r_1+r_2)}$$

$$E_{1,1} = -2\mathcal{R}Z^2 = -2 \times 13,6 \times 4 = -108,8 \text{ eV}$$

Or la valeur expérimentale est : $E_{1,1} = -78,98 \text{ eV}$. On constate :

- i. que l'approximation est mauvaise ;
- ii. que la répulsion entre électrons *élève* le niveau d'énergie.

Ce dernier résultat était prévisible : un atome dont les deux électrons sont indépendants est plus stable, donc d'énergie plus basse, qu'un atome dont les deux électrons se repoussent, car cette répulsion tend à éjecter un des deux électrons, c'est-à-dire à déstabiliser l'atome.

3 Intervention du spin (principe de Pauli)

Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, il faut compléter les orbitales ψ par des fonctions de spin. Une orbitale ψ_{n,ℓ,m_ℓ} correspond à deux spin-orbitales possibles : $\psi_{n,\ell,m_\ell} \cdot \alpha$ et $\psi_{n,\ell,m_\ell} \cdot \beta$.

On a alors deux électrons qui peuvent avoir chacun un nombre quantique de spin m_s égal à $+\frac{1}{2}$ (fonction de spin α) ou $-\frac{1}{2}$ (fonction de spin β). Si les deux spins sont de même signe, ils sont dits *parallèles*. Ils sont dits *antiparallèles* s'ils sont de signes opposés. Le spin total de l'atome à deux électrons est déterminé par un nombre quantique $M_s = m_{s_1} + m_{s_2}$. Les valeurs possibles du spin total de l'atome diélectronique sont :

m_{s_1}	m_{s_2}	M_s
$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+1$
$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0
$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	0
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1

Mais l'expérience a montré que certaines combinaisons de valeurs $[m_{s_1}, m_{s_2}]$ sont interdites pour certains électrons.

Les interdictions sont systématisées par le **principe d'exclusion de Pauli** (1925) :

Dans un même système (atome, par exemple), deux électrons ne peuvent être dans le même état quantique défini par un jeu de quatre nombres quantiques n , ℓ , m_ℓ et m_s (c'est-à-dire par la spin-orbitale).

Autrement dit :

Les électrons d'un même système ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques n , ℓ , m_ℓ et m_s tous identiques.

En conséquence, si deux électrons ont les mêmes nombres quantiques n , ℓ , m_ℓ (par abus de langage, on dit qu'ils « occupent » la même orbitale ψ_{n,ℓ,m_ℓ}), leurs spins sont nécessairement antiparallèles, d'où un nombre quantique de spin total $M_s = m_{s_1} + m_{s_2} = 0$. En revanche, si les deux électrons ne sont pas dans la même orbitale, il n'y a aucune interdiction sur leurs spins, puisqu'alors au moins un des nombres n , ℓ ou m_ℓ diffère d'un électron à l'autre.

On dira que deux électrons qui « appartiennent » à la même orbitale ψ_{n,ℓ,m_ℓ} ont des spins opposés et qu'il ne peut pas y avoir plus de deux électrons « par orbitale », car s'il y en avait un troisième, son spin m_s serait nécessairement identique à celui de l'un des deux électrons déjà présent. Ainsi, chaque électron (supposé indépendant) d'un atome est complètement caractérisé par ses quatre nombres quantiques n , ℓ , m_ℓ et m_s .

Le principe de Pauli est un cas particulier d'un principe plus général qui ne suppose pas les électrons indépendants, le *principe de symétrisation*, que nous verrons un peu plus loin (§ 5.2.2).

4 Configuration électronique de l'atome diélectronique

On note la configuration électronique de l'état fondamental de l'atome He :

$$1s^2$$

ce qui signifie qu'il y a une seule orbitale $1s$, avec deux électrons (indiqué par l'exposant 2), qui sont forcément de spins opposés. Par conséquent, le spin (électronique) total de l'atome dans cet état est nul. Les spin-orbitales correspondantes sont évidemment $1s\alpha$ et $1s\beta$.

Un état excité sera, par exemple, la configuration $1s2p$. Il n'y a alors aucune exclusion sur les spins qui peuvent être tous deux de même signe.

5.2. Principes généraux appliqués à l'atome à deux électrons

Revenons au point de départ, avant qu'on ait négligé les interactions entre électrons. Nous allons énoncer des conditions générales que les solutions $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, exactes ou approchées, doivent remplir. Diverses expériences n'ont pu, en effet, être interprétées qu'à l'aide de deux principes supplémentaires, qu'il a fallu ajouter aux outils théoriques de la mécanique quantique que nous connaissons déjà. Il s'agit du principe d'indiscernabilité et du principe de symétrisation. Les énoncés que nous en donnerons sont généraux, mais, dans ce paragraphe, nous ne les appliquerons qu'à l'atome à deux électrons, étant entendu que leur extension aux atomes polyélectroniques est toujours possible.

1 Le principe d'indiscernabilité. États symétriques et antisymétriques

Énoncé du principe

Considérons deux électrons : ils sont identiques, puisqu'ils ont les mêmes propriétés intrinsèques (masse, charge). En revanche, leurs autres propriétés (extrinsèques) peuvent différer (position, énergie, quantité de mouvement...). Considérons un système contenant des électrons et ayant, par exemple, un électron e_1 , avec une certaine énergie et un certain spin, et un autre électron e_2 avec une énergie différente et un spin opposé. Ce système

sera exactement le même si nous échangeons les deux électrons : seules leurs propriétés extrinsèques permettaient de les distinguer l'un de l'autre. Deux particules identiques sont *indiscernables*. Et leur échange ne change pas le système qui les contient. On peut dire que nous distinguons artificiellement les deux électrons en les appelant 1 et 2, mais qu'aucune mesure, aucune expérience ne permet de les distinguer l'un de l'autre.

Il en va différemment à l'échelle macroscopique. Si, dans le système solaire, on échange par exemple les planètes Vénus et Mars, on obtient un tout autre système. À l'échelle macroscopique, il n'y a pas d'objets vraiment identiques : deux billes apparemment identiques différeront en réalité par d'innombrables détails microscopiques.

Deux particules sont indiscernables si aucun détail, aucune propriété intrinsèque ne permet de distinguer une particule de l'autre. Un atome d'hydrogène et un atome de deutérium ont beaucoup de propriétés en commun, mais ce sont deux isotopes différents ^1H et ^2H : ils sont discernables car ils ne sont pas identiques. De même, un atome H à l'état fondamental et un autre atome H dans un état excité ne sont pas identiques, tant que l'atome excité ne revient pas à l'état fondamental ; et même à l'état fondamental, il faut encore que les spins des électrons et des noyaux soient les mêmes pour que les deux atomes deviennent identiques, et donc indiscernables. Si aucune *mesure* ne permet de distinguer deux particules, elles sont indiscernables. En conséquence, *toute grandeur mesurable* (on dit : *observable*) d'un système dépendant de plusieurs particules doit être invariante si on *échange* deux particules identiques quelconques.

Principe d'indiscernabilité : Toute grandeur observable dépendant de N particules identiques (indiscernables) doit être invariante si on échange deux quelconques de ces N particules.

Ce principe d'indiscernabilité n'est pas spécifiquement quantique. Mais l'indiscernabilité n'apparaît qu'à l'échelle atomique ou sub-atomique. Le principe d'indiscernabilité s'applique donc à toutes les particules identiques (élémentaires ou composées) à ces échelles.

Conséquence pour les fonctions d'onde

Un atome à deux électrons se compose de trois particules, le noyau et les deux électrons, et deux de ces particules (les électrons) sont indiscernables. Sans aucune approximation, un état de l'atome d'hélium, par exemple l'état fondamental, va être représenté, en tenant compte du spin, par une fonction d'onde totale $\Phi(\vec{q}_1, \vec{q}_2)$, où $\vec{q}_k = (\vec{r}_k, m_{s_k})$, \vec{r}_k étant le vecteur position de l'électron k et m_{s_k} étant le nombre quantique de spin du même électron k . L'amplitude de probabilité $\Phi(\vec{q}_1, \vec{q}_2)$ n'est pas une grandeur observable, mais seulement un intermédiaire de calcul. C'est la densité électronique $|\Phi(\vec{q}_1, \vec{q}_2)|^2$ qui est observable. Pour respecter le principe d'indiscernabilité, on doit donc avoir, si on échange les deux électrons e_1 et e_2 :

$$|\Phi(\vec{q}_2, \vec{q}_1)|^2 = |\Phi(\vec{q}_1, \vec{q}_2)|^2$$

Dans le cas le plus général où la fonction d'onde Φ est complexe, cela entraîne :

$$\Phi(\vec{q}_2, \vec{q}_1) = e^{i\alpha} \Phi(\vec{q}_1, \vec{q}_2)$$

c'est-à-dire que la fonction et la fonction permutée ne diffèrent que par un facteur de phase de module 1. Une deuxième permutation de e_1 et e_2 redonne :

$$\Phi(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = e^{i\alpha} \Phi(\vec{q}_2, \vec{q}_1) = e^{i\alpha} [e^{i\alpha} \Phi(\vec{q}_1, \vec{q}_2)]$$

Donc, on doit avoir :

$$e^{2i\alpha} = 1$$

$$e^{i\alpha} = \pm 1$$

Ainsi, à une même densité électronique correspondent deux états possibles : l'état « symétrique » ($\Phi(\vec{q}_2, \vec{q}_1) = +\Phi(\vec{q}_1, \vec{q}_2)$) et l'état « antisymétrique » ($\Phi(\vec{q}_2, \vec{q}_1) = -\Phi(\vec{q}_1, \vec{q}_2)$).

Ces considérations s'étendent aisément à un atome à un nombre quelconque d'électrons. Il faut alors distinguer les permutations paires (nombre pair de permutations de couples de particules identiques) et les permutations impaires (nombre impair de permutations de couples de particules identiques). Le principe d'indiscernabilité oblige les fonctions d'onde polyélectroniques acceptables à être soit symétriques, soit antisymétriques.

2 Le principe de symétrisation

Or, l'expérience montre que toutes les particules connues, élémentaires (électrons, protons, neutrons, photons, ...) ou non (noyaux, atomes, ...), se classent en deux catégories :

- les particules à spin demi-entier (électrons, protons, neutrons,...), appelées « *fermions* » ;
- les particules à spin entier ou nul (photons, mésons π , noyaux de deutérium, particules α , ...), appelées « *bosons* ».

Ces deux catégories de particules ont des comportements si différents qu'il a fallu faire intervenir un nouveau principe, le **principe de symétrisation** :

Si on considère un système à N particules indiscernables, son état est décrit par une fonction d'onde totale $\Phi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N)$ où $\vec{q}_j = (\vec{r}_j, m_{s_j})$, m_{s_j} étant le nombre quantique de spin de la particule j . Alors :

1. *la fonction d'onde totale est antisymétrique par rapport à la permutation de deux particules quelconques prises parmi des particules indiscernables à spin demi-entier ;*
2. *la fonction d'onde totale est symétrique par rapport à la permutation de deux particules quelconques prises parmi des particules indiscernables à spin entier.*

Les électrons étant des fermions, si on applique le principe de symétrisation à l'atome He, la fonction d'onde totale $\Phi(\vec{q}_1, \vec{q}_2)$ doit être antisymétrique. Les états $\Phi(\vec{q}_1, \vec{q}_2)$ symétriques n'existent pas.

Le principe de symétrisation est une généralisation du principe de Pauli. Ce dernier, en effet, supposait les électrons indépendants. Cette supposition n'est pas nécessaire au principe de symétrisation qui s'énonce comme une propriété générale d'invariance de la fonction d'onde totale.

3 Approximation : absence d'interaction spin-orbite

On peut aller plus loin dans la description des atomes en négligeant l'interaction entre spin et moment cinétique orbital dans la fonction d'onde totale. Nous avons discuté cette interaction spin-orbite au chapitre précédent, à propos des hydrogénoïdes. Dans les atomes polyélectroniques, elle existe aussi, mais est beaucoup plus compliquée, car il faut tenir compte de tous les moments cinétiques orbitaux et de spin de tous les électrons.

En l'absence de couplage spin-orbite, la fonction d'onde totale décrivant un état de He peut être factorisée en une partie spatiale et une partie de spin :

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot (\text{partie spin})$$

De plus, l'opérateur hamiltonien n'agit que sur la partie spatiale ; il ignore les spins. Il y a alors deux possibilités pour que la fonction d'onde totale soit antisymétrique :

1. la partie spatiale $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est symétrique et la partie de spin antisymétrique ;
2. la partie spatiale $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est antisymétrique et la partie de spin symétrique.

Tous les états de l'hélium (et des héliumoïdes) se partagent donc en deux groupes :

1. les états dits « *para* », pour lesquels $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est *symétrique* par rapport à l'échange des deux électrons :

$$\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = +\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \Psi^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

2. les états dits « *ortho* », pour lesquels $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est *antisymétrique* par rapport à l'échange des deux électrons :

$$\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \Psi^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Passons maintenant aux fonctions de spin. Elles peuvent être symétriques ou antisymétriques. Si la partie spatiale, $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, est symétrique, la fonction de spin doit être antisymétrique, de façon à ce que la fonction d'onde totale, produit des deux, soit antisymétrique. Inversement, si la partie spatiale est antisymétrique, la partie spin doit être symétrique.

On a deux électrons, qui peuvent avoir chacun un nombre quantique de spin m_s , égal à $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. Le spin total de l'atome à deux électrons est déterminé par le nombre quantique $M_s = m_{s_1} + m_{s_2}$. Construisons maintenant les fonctions de spin de l'atome à partir des fonctions de spin α et β d'un seul électron :

m_{s_1}	m_{s_2}	M_s	Fonctions de spin	Propriété de symétrie
$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	$\alpha(e_1).\alpha(e_2)$	sym./échange de e_1 et e_2
$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$\alpha(e_1).\beta(e_2)$	ni sym. ni antisym./échange de e_1 et e_2
$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	0	$\beta(e_1).\alpha(e_2)$	ni sym. ni antisym./échange de e_1 et e_2
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	$\beta(e_1).\beta(e_2)$	sym./échange de e_1 et e_2

Or, comme on ne peut avoir que des fonctions symétriques ou antisymétriques, il faut remplacer les deux fonctions $\alpha(e_1) \cdot \beta(e_2)$ et $\beta(e_1) \cdot \alpha(e_2)$ correspondant à $M_s = 0$ par deux combinaisons linéaires de ces fonctions présentant ces propriétés de symétrie : leur somme et leur différence. Le spin sera toujours zéro puisqu'on fait la combinaison de deux fonctions ayant toutes deux un spin nul. On obtient donc :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(e_1) \cdot \beta(e_2) + \beta(e_1) \cdot \alpha(e_2)] : \text{sym. / échange de } e_1 \text{ et } e_2$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(e_1) \cdot \beta(e_2) - \beta(e_1) \cdot \alpha(e_2)] : \text{antisym. / échange de } e_1 \text{ et } e_2$$

Le facteur $\frac{1}{\sqrt{2}}$ est mis pour la normalisation. La première combinaison est appelée *produit symétrisé* des fonctions α et β et la deuxième, *produit antisymétrisé* de ces mêmes fonctions.

Appliquons maintenant le principe de symétrisation.

Les fonctions d'onde totales possibles pour les systèmes à deux électrons sont :

1. états « para » : $\Psi^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(e_1) \cdot \beta(e_2) - \beta(e_1) \cdot \alpha(e_2)]$

Il n'y a qu'une seule fonction d'onde possible, et on dit que l'état est *singulet*. Chaque état para aura ses 2 électrons avec leurs spins antiparallèles ($+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$).

2. états « ortho » : $\Psi^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \alpha(e_1) \cdot \alpha(e_2)$

$$\Psi^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \beta(e_1) \cdot \beta(e_2)$$

$$\Psi^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(e_1) \cdot \beta(e_2) + \beta(e_1) \cdot \alpha(e_2)]$$

Il y a trois fonctions d'onde totales, donc trois états possibles. Comme le hamiltonien n'agit pas sur les parties de spin puisqu'on néglige toute interaction spin-orbite, l'énergie des trois états est la même : le niveau est dégénéré trois fois. On dit que l'état est *triplet*. Chaque état ortho aura ainsi une triple dégénérescence due au spin. Ces états ne se distinguent que par la valeur du spin total : $M_s = +1, 0, \text{ ou } -1$ (tableau 5.1).

Il n'y a pas d'autres états possibles. Les états symétriques d'espace où les deux électrons ont le même m_s sont exclus.

Expérimentalement, le spectre de raies de He est constitué de deux spectres distincts, à tel point qu'on a cru au début qu'il y avait deux espèces de He : le parahélium et l'orthohélium. C'est là l'origine des dénominations « para » et « ortho ». Les raies du « parahélium » sont simples, et les raies de l'« orthohélium » sont formées de trois composantes ou davantage, plus ou moins bien résolues. Les premières sont émises lors des transitions entre niveaux singulets, les secondes entre niveaux triplets. On n'observe pas habituellement de raies d'intercombinaison entre états singulets et triplets. Cependant, avec des spectroscopes suffisamment performants, on est parvenu à mettre en évidence plusieurs de ces raies d'intercombinaison d'intensités très faibles (Jacquinot, 1939), y compris la raie de la transition $1s2p \ ^3P \rightarrow 1s^2 \ ^1S$ (où le « 3 » et le « 1 » en exposant

signifient « triplet » et « singulet » ; la notation est expliquée au § 6.4.2), qui avait déjà été signalée par Lyman en 1922. Ces transitions seraient rigoureusement interdites si les fonctions de spin étaient vraiment indépendantes des fonctions d'onde spatiales.

Tableau 5.1. Les différentes fonctions d'onde et de spin pour He.

Fonction d'onde spatiale	m_{s_1}	m_{s_2}	Spin total M_s	Fonction de spin
para $\Psi^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$	$+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$ ou $+\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(e_1).\beta(e_2) - \beta(e_1).\alpha(e_2)]$
ortho $\Psi^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	$\alpha(e_1).\alpha(e_2)$
ortho $\Psi^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$	$+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$ ou $+\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(e_1).\beta(e_2) + \beta(e_1).\alpha(e_2)]$
ortho $\Psi^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	$\beta(e_1).\beta(e_2)$

4 Approximation des électrons indépendants

Orbitales des atomes héliumoides

Nous passons maintenant à l'approximation supplémentaire où on néglige l'interaction électrique entre électrons. C'est le modèle des électrons indépendants, que nous avons déjà vu au paragraphe 5.1, mais amélioré, car on va construire des fonctions d'onde qui respectent l'indiscernabilité des électrons et le principe de symétrisation : on tient ainsi compte d'une certaine interaction entre électrons.

On a vu que les solutions de l'atome à 2 électrons indépendants sont les produits des deux orbitales hydrogénoïdes :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{n_1,\ell_1,m_{\ell_1}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_2,\ell_2,m_{\ell_2}}(\vec{r}_2)$$

Ces solutions doivent être soit des états para soit des états ortho. La fonction d'onde de l'état fondamental $\psi_{1s}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{1s}(\vec{r}_2)$ est symétrique par rapport à l'échange des électrons : l'état fondamental de He est donc un état para (« parahélium ») et, associé à la fonction de spin antisymétrique, décrit donc un état singulet de spin.

En revanche, une expression comme $\psi_{n_1,\ell_1,m_{\ell_1}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_2,\ell_2,m_{\ell_2}}(\vec{r}_2)$, dans laquelle les deux orbitales sont différentes, n'est ni symétrique ni antisymétrique par rapport à l'échange des électrons. Il faudra donc la remplacer par les produits symétrisé et antisymétrisé :

- états para : $\Psi^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{n_1,\ell_1,m_{\ell_1}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_2,\ell_2,m_{\ell_2}}(\vec{r}_2) + \psi_{n_2,\ell_2,m_{\ell_2}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_1,\ell_1,m_{\ell_1}}(\vec{r}_2)]$
- états ortho : $\Psi^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{n_1,\ell_1,m_{\ell_1}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_2,\ell_2,m_{\ell_2}}(\vec{r}_2) - \psi_{n_2,\ell_2,m_{\ell_2}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_1,\ell_1,m_{\ell_1}}(\vec{r}_2)]$

États possibles

Seuls les produits d'orbitales hydrogénoïdes identiques peuvent être conservés tels quels sans avoir à faire ces combinaisons. Mais, à part l'état fondamental, ces produits d'orbitales identiques décrivent tous des états excités où *aucun* des électrons n'est sur la couche K. Or, on peut montrer que de tels états « doublement » excités (c'est-à-dire avec $n_1 > 1$ et $n_2 > 1$) ne sont pas des états liés de He. En effet, le niveau fondamental de He^+ (qui n'a plus qu'un seul électron) est à $-54,4 \text{ eV}$. Or, tous les états doublement excités ont une énergie supérieure, calculée dans le modèle des électrons indépendants. Par exemple :

$$n_1 = 2 ; n_2 = 2 \Rightarrow E_{2,2} = -4\mathcal{R} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right) = -2 \times 13,6 = -27,2 \text{ eV}$$

Ces états ne sont donc pas des états liés de He, qui doivent forcément avoir une énergie inférieure à $-54,4 \text{ eV}$ qui est l'énergie la plus basse de He^+ et est supérieure à tous les niveaux excités de He (fig. 5.2).

Ces états doublement excités de He sont donc des états au-dessus de l'énergie d'ionisation de He en He^+ . Or, puisque le terme de répulsion interélectronique (qu'on a négligé) ne peut qu'élever les niveaux calculés pour les électrons indépendants, l'énergie de ces états est encore supérieure dans le cas de He réel.

Par conséquent, tous les états liés des héliumoides seront tels que l'un des électrons est dans une orbitale $1s$ (dans l'approximation des électrons indépendants), donc de la forme :

$$\Psi^\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n,\ell,m_\ell}(\vec{r}_2) \pm \psi_{n,\ell,m_\ell}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{1s}(\vec{r}_2)]$$

Ces états seront caractérisés par 3 nombres quantiques seulement n, ℓ, m_ℓ . Pour obtenir les fonctions d'onde totales, il faut bien sûr, multiplier ces $\Psi^\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ par les fonctions de spin de symétrie convenable que nous avons vues plus haut. Les énergies correspondantes seront :

$$E_{1,n} = E_1 + E_n = -\mathcal{R}Z^2 \left(1 + \frac{1}{n^2} \right)$$

qu'on peut noter simplement E_n , car, dans cette approximation grossière, l'énergie ne dépend que de n et, en particulier, les niveaux para et ortho de même n sont dégénérés.

Dans le tableau suivant (tableau 5.2) sont reportées les valeurs, tirées des mesures spectroscopiques, du niveau d'énergie fondamental de He et de ses premiers niveaux excités.

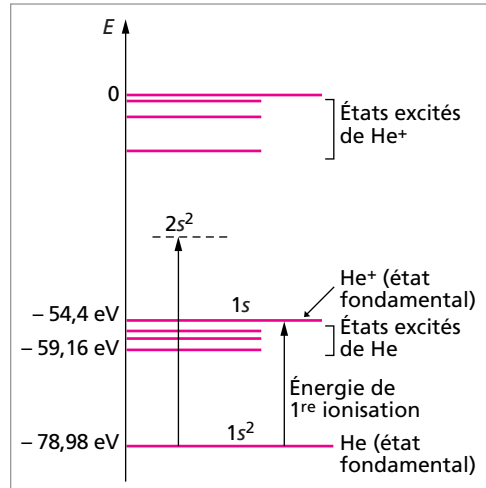


Fig. 5.2. Diagramme énergétique de He et He^+ montrant un niveau $2s^2$ qui, en fait, se trouve dans la zone des niveaux de He^+ .

Elles sont comparées aux énergies calculées dans le modèle des électrons indépendants . On voit que la répulsion interélectronique élève beaucoup les énergies E et les rend dépendantes non seulement de n , mais aussi de ℓ (le ℓ étant celui de l'électron excité). Par exemple, l'état $1s2p$ de l'hélium a une énergie expérimentale différente de celle de l'état $1s2s$.

Tableau 5.2. Les premiers niveaux de He.

	États (He)		Énergies calculées dans le modèle des e^- indépendants	Énergies expérimentales
	para	ortho		
État fondamental de He	$(1s, 1s)^+$		$-108,8 \text{ eV}$	$-78,98 \text{ eV}$
		$(1s, 2s)^-$	-68 eV	$-59,16 \text{ eV}$
	$(1s, 2s)^+$		-68 eV	$-58,40 \text{ eV}$
		$(1s, 2p)^-$	-68 eV	$-58,04 \text{ eV}$
	$(1s, 2p)^+$		-68 eV	$-57,77 \text{ eV}$

État fondamental de He^+ (hydrogénoïde)	$1s$		$-\mathcal{R}Z^2 = -54,4 \text{ eV}$	$-54,4 \text{ eV}$

On voit aussi que l'état $(1s, 2s)^-$ a une énergie différente de $(1s, 2s)^+$, bien que les ℓ soient tous deux égaux à s . Or ces états ne diffèrent que par les spins ; ils montrent donc que les spins influencent l'énergie (voir l'interaction spin-orbite, § 6.4).

À propos du terme « orbitale »

D'une façon générale, suivant la recommandation de Mulliken, on réserve le terme « orbitale » à une fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires qui correspond à un seul électron (lorsqu'on néglige le spin). Par la suite, lorsque nous construirons les molécules, nous verrons les *orbitales moléculaires*, qui sont encore des fonctions d'onde à un électron (lorsqu'on néglige le spin), mais qui, évidemment, ne sont plus hydrogénoïdes. En réalité, en tenant compte des deux valeurs possibles du spin d'un électron, il peut y avoir deux électrons (au plus) par orbitale, car une même orbitale, ne déterminant que la partie spatiale des paramètres de l'électron, est encore compatible avec deux spins opposés. C'est en réalité la spin-orbitale qui est monoélectronique.

* Déterminants de Slater

Remarquons que la combinaison antisymétrique de deux fonctions n'est autre qu'un déterminant d'ordre 2.

Rappelons qu'un déterminant est antisymétrique dans l'échange de deux colonnes (ou de deux lignes) et que, lorsque deux colonnes (ou deux lignes) sont égales, ou proportionnelles, le déterminant est nul. Ainsi, le produit antisymétrisé de deux orbitales,

$\psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}}(\vec{r}_1)$ et $\psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell_2}}(\vec{r}_2)$, peut s'écrire :

$$\begin{aligned}\Psi^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell_2}}(\vec{r}_2) - \psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell_2}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}}(\vec{r}_2)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}}(\vec{r}_1) & \psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell_2}}(\vec{r}_1) \\ \psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}}(\vec{r}_2) & \psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell_2}}(\vec{r}_2) \end{vmatrix}\end{aligned}$$

On peut écrire de même pour les fonctions de spin antisymétrisées :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \alpha(1) & \beta(1) \\ \alpha(2) & \beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

Et, comme les spin-orbitales elles-mêmes doivent être antisymétriques, il est commode de les représenter sous forme d'un seul déterminant. On pourra ensuite facilement généraliser à un atome à N électrons. Ce déterminant est appelé *déterminant de Slater*. Ainsi, pour un atome à 2 électrons dans les états (indépendants) $1s$, il s'écrit :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

où $\psi_1(2)\alpha(2) \equiv \psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}}(\vec{r}_2) \cdot \alpha(2)$.

Ce déterminant signifie que les deux électrons e_1 et e_2 sont associés à la même orbitale $\psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}}$, mais avec des spins opposés pour respecter le principe de Pauli, et, d'autre part, qu'ils sont indiscernables : l'échange de e_1 et e_2 ne change pas la fonction d'onde totale.

Un déterminant de Slater est construit avec les spin-orbitales, l'indice de ligne étant le numéro de l'électron et l'indice de colonne étant le numéro de la spin-orbitale (si on numérote les spin-orbitales par des numéros différents, ce que nous n'avons pas fait jusqu'ici. Le principe de Pauli correspond au théorème énonçant qu'un déterminant avec deux colonnes identiques s'annule, ce qui a lieu si on construit un déterminant de Slater avec deux électrons dans la même spin-orbitale.

On écrit donc, pour l'état fondamental de He :

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2) - \psi_1(1)\beta(1)\psi_1(2)\alpha(2)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(1)\psi_1(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\end{aligned}$$

C'est bien l'état fondamental de l'atome He : il est symétrique d'espace et antisymétrique de spin (état para singulet). On est toujours dans le cadre de l'approximation des électrons indépendants, mais on tient compte de leur indiscernabilité. Voyons, à cette même approximation, les premiers états excités de He avec les déterminants de Slater. Ce sont les états de configuration électronique $1s2s$. Les déterminants possibles sont :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)]\alpha(1)\alpha(2) \quad (1)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \\ \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\beta(1)\psi_2(2)\alpha(2) - \psi_1(2)\beta(2)\psi_2(1)\alpha(1)] \quad (2)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\alpha(1)\psi_2(2)\beta(2) - \psi_1(2)\alpha(2)\psi_2(1)\beta(1)] \quad (3)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)] \beta(1)\beta(2) \quad (4)$$

Ces quatre spin-orbitales représentent quatre états dégénérés (tout au moins à l'approximation où l'on s'est placé), puisqu'ils correspondent tous à la même configuration $1s2s$. Les deuxième et troisième expressions, associées au spin électronique total 0, sont bien antisymétriques, mais ne peuvent être mises sous forme d'un produit de facteurs : (partie spatiale).(fonction de spin). On peut toutefois retrouver cette forme en faisant la somme et la différence des deux déterminants :

$$(3) + (2) : \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)] [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

$$(3) - (2) : \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_1(2)\psi_2(1)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Ce dernier état est para et singulet de spin. L'autre, $(3) + (2)$, compose, avec (1) et (4) , l'état ortho triplet. On peut toujours remplacer les spin-orbitales (2) et (3) par leur somme et leur différence, ou par deux combinaisons linéaires distinctes, car les énergies sont les mêmes et les spins aussi ($M_s = 0$), et ces grandeurs sont conservées par ces combinaisons linéaires. Ce remplacement revient seulement à changer de fonctions de base. On peut vérifier que ces nouvelles spin-orbitales sont orthonormées.

D'une façon générale, alors qu'il n'y a qu'un seul déterminant de Slater pour un état où toutes les sous-couches sont complètes (c'est-à-dire toutes les orbitales remplies), il y en a plusieurs dès qu'une sous-couche est incomplète. On voit ici qu'il y a quatre déterminants de Slater pour la seule configuration $1s2s$ de He.

Un peu d'histoire

Wolfgang Pauli

Wolfgang Pauli (1900-1958), physicien autrichien, a apporté une contribution de premier ordre à l'élaboration de la mécanique quantique. Son principe (1925-26) a permis de classer les états électroniques des atomes et d'expliquer remarquablement la structure de la classification périodique. On lui doit d'importants travaux théoriques sur

le spin (matrices de Pauli) et une extension de l'équation de Schrödinger tenant compte de l'interaction spin-orbite. Il a essayé de rattacher la valeur (entière ou demi-entière) du spin au principe de symétrisation en se basant sur des hypothèses utilisant la relativité. Il a obtenu le prix Nobel de physique en 1944.

5.3. Description des états des atomes par la configuration électronique

L'équation de Schrödinger $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$ d'un atome ou un ion à N électrons a pour hamiltonien (en plaçant l'origine sur le noyau) :

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j(<i)=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

On somme le dernier terme seulement sur les $j < i$ pour ne pas compter deux fois les termes avec r_{ij} . Par exemple r_{12} et r_{21} sont en fait le même terme : il ne faut le compter qu'une fois.

Pour déterminer les fonctions d'onde Ψ et les énergies des atomes polyélectroniques, on est obligé d'effectuer des approximations. Ces approximations remplacent l'atome polyélectronique par des modèles dits de « champ moyen », qui permettent de se ramener au problème à deux corps : un électron y est soumis au champ moyen dû aux autres électrons et au noyau. Des solutions simplifiées peuvent alors être trouvées sous forme analytique (modèle de Slater, voir chapitre suivant), mais les plus précises sont obtenues sous forme numérique après de longs calculs (méthode de Hartree-Fock). Dans l'approximation la plus grossière, on ne tient même pas compte du champ moyen : les électrons sont purement et simplement indépendants. Nous avons vu cette approximation dans le cas de l'atome à deux électrons (héliumoides) et nous allons maintenant la généraliser à un atome quelconque.

1 L'approximation des électrons indépendants (configuration électronique)

On néglige ainsi dans le hamiltonien les termes $\sum_{i=1}^N \sum_{j(<i)=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$, qui sont les termes d'interactions interélectroniques.

Dans le cas des héliumoides, on a vu qu'en négligeant la répulsion interélectronique dans l'équation de Schrödinger, les solutions devenaient des produits de deux orbitales hydrogénéoides, les énergies correspondantes étant les sommes des énergies hydrogénéoides associées. Ce schéma s'étend sans difficulté à un atome à un nombre quelconque N d'électrons.

Dans l'approximation des électrons indépendants, une fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ d'un atome à un nombre N d'électrons s'écrit comme un produit de N orbitales hydrogénéoides $\psi_{n_j, \ell_j, m_{\ell_j}}(\vec{r}_j)$:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell_2}}(\vec{r}_2) \cdots \psi_{n_N, \ell_N, m_{\ell_N}}(\vec{r}_N)$$

et l'énergie correspondante sera :

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_N} = \sum_{j=1}^N E_{n_j} = -\mathcal{R}Z^2 \sum_{j=1}^N \frac{1}{n_j^2}$$

Dans cette approximation, chaque électron « ignore » la présence des autres et n'interagit qu'avec le noyau. Les électrons sont décrits par leurs nombres quantiques individuels n_j, ℓ_j, m_{ℓ_j} .

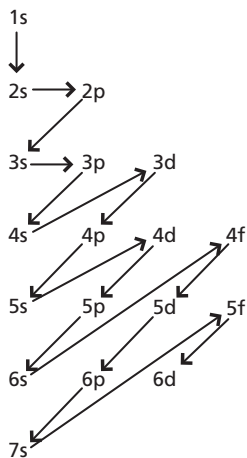
On n'a pas tenu compte des spins. Si l'on introduit les spins, chaque orbitale se dédouble en deux spin-orbitales. On doit alors évidemment respecter le principe de Pauli.

On peut ainsi expliquer beaucoup de propriétés des atomes en ne considérant que les orbitales (hydrogénoïdes) $\psi_{n_j, \ell_j, m_{\ell_j}}(\vec{r}_j)$ et en les « remplissant » avec les électrons en tenant compte du principe de Pauli de la façon suivante : à une orbitale (partie spatiale d'une spin-orbitale) ne peuvent correspondre au plus que deux électrons, dont les spins sont antiparallèles. Un atome à N électrons sera, dans ce modèle des électrons indépendants, décrit par la donnée des N ensembles de nombres quantiques $(n_j, \ell_j, m_{\ell_j})$, à chacun desquels est attaché un spin $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$ s'il n'y a qu'un électron dans l'orbitale n_j, ℓ_j, m_{ℓ_j} , ou (au plus) deux spins (alors forcément antiparallèles) s'il y a deux électrons. Un électron seul dans son orbitale est dit *célibataire*. L'ensemble de ces données est la *configuration électronique* de l'atome, qui indique son état.

Règles de construction de la configuration électronique

On construit la configuration en suivant les règles empiriques suivantes :

- 1. Règle de construction (ou de remplissage) :** On répartit les N électrons de façon à ce que l'atome ait l'énergie la plus basse possible à l'état fondamental. On « remplit » donc les orbitales en respectant le principe de Pauli, en commençant par les énergies les plus basses, de proche en proche (voir règle suivante), jusqu'à épuisement des électrons. L'énergie de l'atome est la somme des énergies hydrogénoïdes des électrons individuels.
- 2. Règle de Klechkowski (ordre de remplissage) :** Empiriquement, on constate que le remplissage des orbitales s'effectue dans l'ordre suivant :



En fait, il y a beaucoup d'atomes qui font exception à cette règle ; par ordre de Z croissant : Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, La, Gd, Pt, Au, Ac, Th, Pa, U...

3. Règle de Hund : Lorsque les électrons peuvent occuper des orbitales de même énergie de différentes manières distinctes, l'état de plus basse énergie est celui où le plus grand nombre de spins sont parallèles.

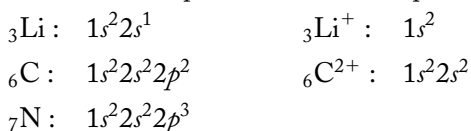
La règle de Hund est indispensable lorsqu'on s'intéresse à une configuration électronique détaillée, comme celle où les orbitales sont représentées par des cases (voir plus loin).

Ainsi, chaque orbitale atomique est remplie avec au plus deux électrons, et alors leurs spins sont forcément opposés (antiparallèles). La paire d'électrons a un spin total nul. Toutes les sous-couches ℓ complètes auront donc un spin résultant nul, car tous les électrons sont appariés dans chaque orbitale ψ (ce sont les deux spin-orbitales $\psi\alpha$ et $\psi\beta$) par couples de spin opposés.

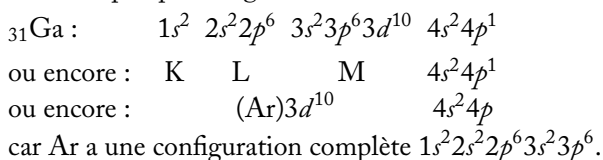
Notations de la configuration

Deux notations sont couramment utilisées pour donner les configurations électroniques des atomes.

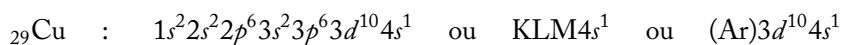
Dans la première notation (notation condensée), on écrit les symboles $n\ell$ de l'orbitale et on met en exposant le nombre d'électrons. Rappelons qu'une sous-couche ℓ a $2\ell + 1$ orbitales, correspondant aux valeurs possibles de m_ℓ . Exemples (à l'état fondamental) :



On peut abréger cette notation lorsque les couches internes de l'atome sont complètes. Par exemple, pour le gallium Ga :



Le cuivre Cu est un exemple d'exception à la règle de Klechkowski :



Si le cuivre suivait la règle de Klechkowski, sa configuration serait $(\text{Ar}) 3d^9 4s^2$ au lieu de $(\text{Ar}) 3d^{10} 4s^1$. Il existe les deux ions Cu^+ (configuration : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$) et Cu^{2+} (configuration : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$).

Ces exceptions à la règle de Klechkowski viennent souvent d'une stabilité particulière des sous-couches remplies ou demi-remplies. La configuration de Cu avec la sous-couche $3d$ complète et la sous-couche $4s$ à demi remplie est plus basse en énergie que la configuration $\dots 3d^9 4s^2$.

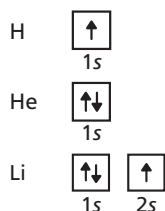
Une autre notation, plus détaillée, consiste à représenter les orbitales atomiques par des cases (schéma des cases quantiques) :



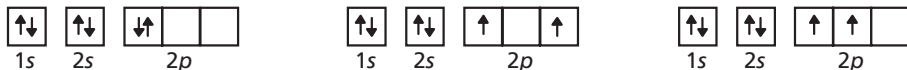
On accole les cases représentant des orbitales de même ℓ . Dans ces cases quantiques, on place les électrons, représentés chacun par une flèche qui symbolise le spin : la flèche vers le haut notant le spin $+\frac{1}{2}$ et la flèche vers le bas le spin $-\frac{1}{2}$, deux électrons dans la même case devant être notés :



Exemples :



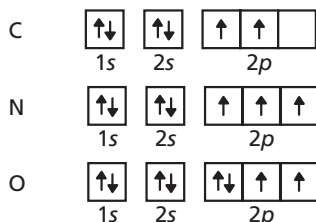
Dans ce schéma des cases, la règle de Hund doit être prise en compte. Par exemple, la configuration du carbone C, $1s^2 2s^2 2p^2$, est compatible avec plusieurs occupations des trois orbitales $2p$. Considérons par exemple les trois états :



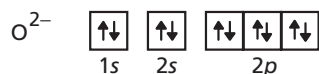
D'après la règle de Hund, les deux derniers ont une énergie plus basse. Ces deux états sont d'ailleurs indiscernables l'un de l'autre dans un atome isolé, car rien ne distingue un état avec p_x et p_z occupées d'un état avec p_x et p_y occupées, les trois orbitales p_x , p_y et p_z étant parfaitement équivalentes.

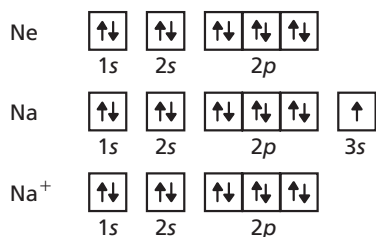
On peut aussi détailler la notation condensée : des états du C de configuration globale $1s^2 2s^2 2p^2$ seront notés, par exemple : $(1s)^2 (2s)^2 (2p_x)^1 (2p_y)^1$ ou $(1s)^2 (2s)^2 (2p_x)^2$. La règle de Hund nous indique que le premier état est le plus stable.

Ainsi, les états fondamentaux de C, de N et de O sont :



Voyons les configurations d'autres atomes et ions :



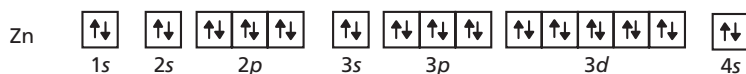
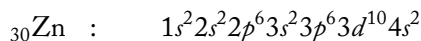


On voit que O²⁻ et Na⁺ (et aussi F⁻) ont la structure électronique du gaz inerte le plus proche (le néon), ce qui explique leur grande inertie chimique comparée à celle de O, Na et F, qui sont violemment réactifs.

Exemples de configurations d'éléments lourds

Voyons quelques éléments plus lourds. D'après la règle de Klechkowski, les sous-couches 4s ou 5s sont remplies avant les sous-couches 3d ou 4d respectivement, mais on place quand même leurs symboles après. Ainsi, par exemple, le zirconium $_{40}\text{Zr}$ a pour configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$; on a placé $3d^{10}$ avant $4s^2$ et $4d^2$ avant $5s^2$.

Voyons d'autres exemples :

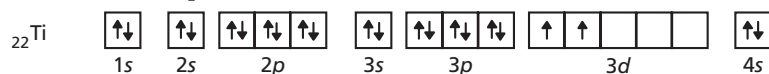


Le zinc Zn n'a qu'un seul ion, Zn²⁺, obtenu par perte des deux électrons 4s. En conséquence, il n'aura par exemple qu'un seul chlorure ZnCl₂, alors que le Fe en aura deux. En effet :



Le fer a deux ions, Fe²⁺ (ferreux) et Fe³⁺ (ferrique). Et il existe les deux chlorures FeCl₂ et FeCl₃. Le premier ion, Fe²⁺, est obtenu par perte des deux électrons 4s ; le deuxième, Fe³⁺, par perte des électrons 4s et d'un électron 3d.

Autres exemples :



On peut multiplier les exemples.

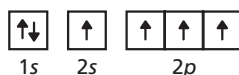
Exemples de configurations d'état excités

Tous ces états étaient fondamentaux. Voyons des états excités.

L'état $1s^2 2p^1$ du lithium Li est :



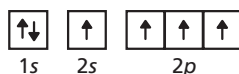
Un état facilement excité du C est : $1s^2 2s^1 2p^3$:



Cet état n'est qu'à environ 4 eV de l'état fondamental. Et il est très important, car c'est généralement lui que prend l'atome de carbone lorsqu'il se lie avec d'autres atomes. En effet, on sait que le carbone est tétravalent : CH_4 , CCl_4 , ... (la valence d'un atome a été d'abord définie comme le nombre de liaisons que cet atome peut former avec l'atome H). Anticipons sur la suite du cours : en première approximation, les molécules se forment le plus souvent par appariement d'électrons célibataires. Or, si l'on considère l'état fondamental du carbone :



il ne peut former que deux liaisons covalentes en complétant à une paire électronique les deux orbitales p contenant chacune un électron célibataire. Il reste alors une orbitale p vide. Mais le carbone n'est presque jamais divalent. Par contre, dans l'état excité :



on a quatre électrons célibataires dans quatre orbitales atomiques, ce qui entraîne bien la tétravalence. Le surplus d'énergie nécessaire (environ 4 eV) pour que C se mette dans cet état excité est plus que compensé par l'abaissement d'énergie dû à la formation des quatre liaisons.

2 La classification périodique des éléments

Après plusieurs essais de divers savants, D. Mendeleïev avait proposé en 1869 une classification périodique de tous les éléments connus à l'époque, basée sur les analogies de leurs propriétés chimiques. Il avait réservé 24 cases vides pour des éléments inconnus, qui, plus tard, ont tous été découverts, ce qui a constitué une éclatante confirmation de l'exactitude de sa classification. Avec quelques modifications, c'est la classification périodique telle qu'on la connaît aujourd'hui, qui peut être entièrement expliquée par la configuration électronique.

Les lignes s'appellent les *périodes* : la première période, qui ne contient que deux éléments, H et He, correspond au remplissage de la couche $n = 1$; la deuxième période commence à Li et correspond au remplissage de la couche $n = 2$, etc. Les colonnes sont aussi appelées *familles* ou *groupes* ; les éléments en colonne ont des propriétés chimiques et physiques semblables. C'est la périodicité de ces propriétés qui est la raison du qualificatif « périodique » attribué à la classification des éléments.

Le tableau de la classification périodique est reproduit en appendice.

La sous-couche p la plus externe commence à se remplir à partir de la colonne du bore B (IIIA). La sous-couche $2p$ reçoit son premier électron dans le bore lui-même ; la sous-couche $3p$ commence à se remplir à l'aluminium Al ; etc.

La sous-couche d commence à se remplir à la colonne du scandium Sc (IIIB), par laquelle débudent les métaux dits « de transition ».

Les électrons commencent à remplir la sous-couche f à partir du cérium Ce (le lanthane La a pour configuration $(\text{Xe})5d^1 6s^2$ au lieu de $(\text{Xe})4f^1 6s^2$, conformément à la règle de Klechkowski) et la remplissent progressivement jusqu'à la fin de la ligne des terres rares qui se terminent au lutécium Lu : $(\text{Xe})4f^{14} 5d^1 6s^2$.

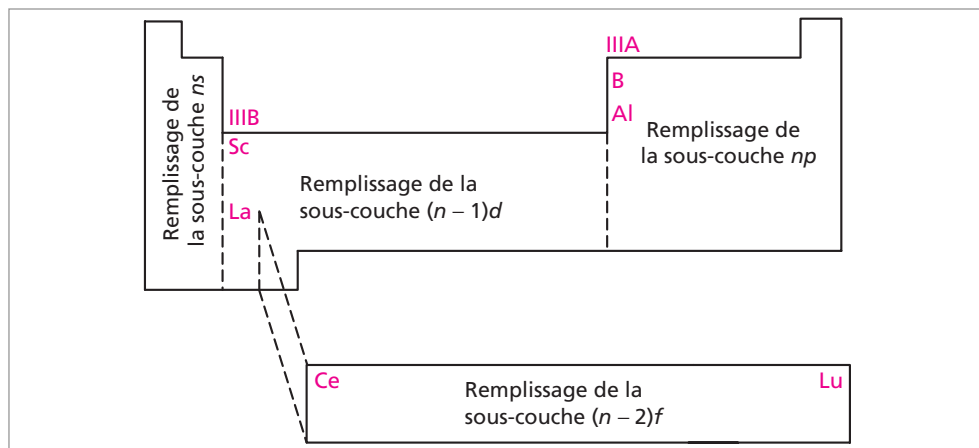


Fig. 5.3. Schéma du tableau de la classification où sont indiqués les remplissages par les électrons.

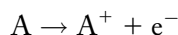
3 Énergies d'ionisation et affinité électronique

Énergies d'ionisation

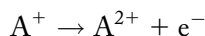
Définition : L'énergie de première ionisation I_1 est la différence entre l'énergie totale de l'atome et l'énergie totale de l'ion une fois positif, chacun dans leur état fondamental :

$$I_1 = E_{A^+} - E_A > 0$$

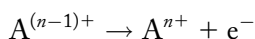
Elle correspond à la réaction :



L'énergie de deuxième ionisation I_2 est naturellement définie par :



et l'énergie de $n^{\text{ième}}$ ionisation par :



Sur le tableau en page suivante (tableau 5.3), on trouvera quelques énergies de première et de deuxième ionisation en eV. Ce qu'on appelle les « potentiels d'ionisation » sont les mêmes nombres, mais mesurés en volts.

Les énergies d'ionisation des éléments présentent la même périodicité que la classification périodique (voir aussi la figure 5.4) :

- dans chaque colonne (groupe), donc pour une même configuration externe (sous-couches périphériques, dites « de valence » car elles formeront les liaisons chimiques), l'énergie d'ionisation décroît avec Z , à cause de la distance de plus en plus grande entre les électrons périphériques et le noyau, qui rend l'attraction électrostatique plus faible. Par exemple, dans la première colonne (H et les métaux *alcalins*), l'énergie d'ionisation diminue de H (13,6 eV) à Cs (3,9 eV) ;
- dans une même période (ligne), l'énergie d'ionisation croît de gauche à droite, avec toutefois certains maxima locaux, comme le béryllium Be et l'azote N. Ces éléments sont particulièrement stables : Be ($1s^2 2s^2$) a sa sous-couche de valence, $2s$, complète, et N ($1s^2 2s^2 2p^3$) a sa sous-couche de valence, $2p$, à moitié remplie. Cela est vrai aussi (mais d'une façon atténuée) pour les atomes plus lourds des mêmes colonnes.

Les gaz inertes (dernière colonne) ont les plus grandes énergies de première ionisation I_1 . Les plus faibles I_1 sont celles des alcalins. Les atomes de configuration $\dots np^3$ (N, P, As) ont une plus grande énergie de première ionisation qu'on pourrait le prévoir par interpolation avec les éléments voisins. Il faut plus d'énergie que prévu pour leur arracher un électron. Comme on l'a vu pour N, ils ont une stabilité particulière due à leur sous-couche de valence np à moitié remplie.

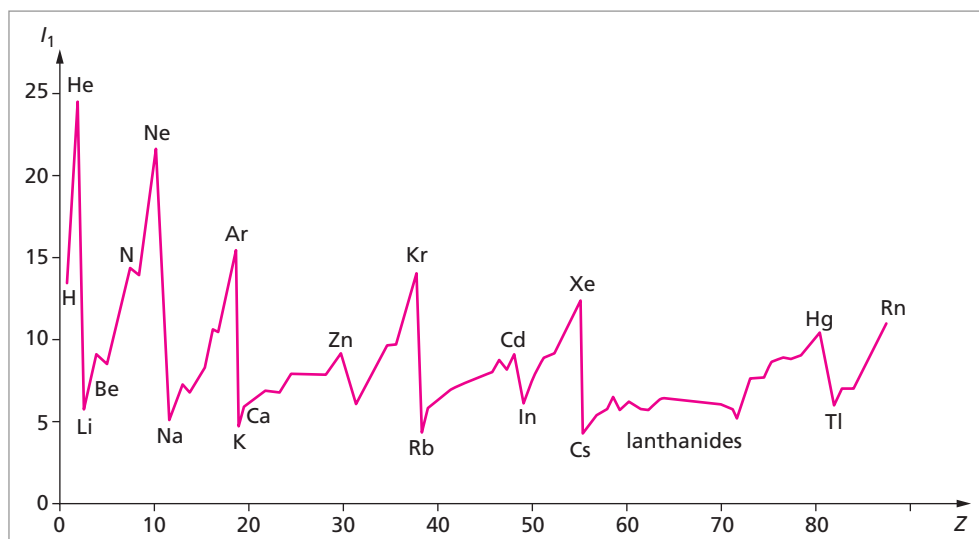


Fig. 5.4. Variation de l'énergie de première ionisation avec le numéro atomique Z .

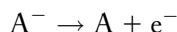
On peut déduire de ces constatations des conséquences sur la stabilité de certains ions. Notamment, l'obtention d'une configuration ns^2 sur la couche de valence d'un ion lui confère une stabilité comparable à celle de He. Par exemple, $_{82}\text{Pb}$ et $_{50}\text{Sn}$, qui ont pour couche de valence $6s^2 6p^2$ et $5s^2 5p^2$ respectivement, tendront à perdre les deux électrons p pour donner Pb^{2+} et Sn^{2+} . De même, une configuration nd^{10} , ou nd^5 (à demi remplie), en couche de valence, présente une certaine stabilité. Ainsi Ag et Cu qui sont respectivement $4d^{10} 5s^1$ et $3d^{10} 4s^1$ (exceptions à la règle de Klechkowski) perdront facilement l'électron s pour donner Ag^+ et Cu^+ . Le fer Fe donne, on l'a vu, Fe^{3+} avec la configuration $3d^5$.

Affinité électronique

Définition : L'affinité électronique \mathcal{A} est la différence entre l'énergie totale de l'atome et l'énergie totale de l'ion une fois négatif, chacun dans leur état fondamental :

$$\mathcal{A} = E_A - E_{A^-} > 0 \quad \text{ou} \quad < 0$$

Elle correspond à la réaction :



Si \mathcal{A} est négatif, c'est que l'ion A^- n'existe pas (voir le cas de N et de Be).

Les affinités électroniques sont difficiles à déterminer expérimentalement (tableau 5.4).

Tableau 5.4. Affinités électroniques de quelques éléments.

Atome A	Configuration électronique de A	Affinité électronique (eV)	Configuration électronique de A^-
H	$1s$	0,75	(He)
Li	(He) $2s$	0,62	(He) $2s^2$
Be	(He) $2s^2$	- 0,19	(He) $2s^2 2p^1$
Na	(Ne) $2s$	0,34	(Ne) $2s^2$
C	(He) $2s^2 2p^2$	1,25	(He) $2s^2 2p^3$
Si	(Ne) $2s^2 2p^2$	1,84	(Ne) $2s^2 2p^3$
N	(He) $2s^2 2p^3$	- 0,1	(He) $2s^2 2p^4$
P	(Ne) $3s^2 3p^3$	0,7	(Ne) $3s^2 3p^4$
O	(He) $2s^2 2p^4$	1,47	(He) $2s^2 2p^5$
S	(Ne) $3s^2 3p^4$	2,07	(Ne) $3s^2 3p^5$
F	(He) $2s^2 2p^5$	3,45	(Ne)
Cl	(Ne) $3s^2 3p^5$	3,61	(Ar)
Br	(Ar) $4s^2 3d^{10} 4p^5$	3,36	(Kr)
I	(Kr) $5s^2 4d^{10} 5p^5$	3,06	(Xe)

On remarque que les atomes de la famille de l'azote (N, P) ont des \mathcal{A} faibles ou même négatives, indiquant encore la grande stabilité de la sous-couche de valence p à moitié remplie. Même explication pour Be : il est trop stable pour fixer un électron.

La répulsion de Coulomb entre un ion X^- et un électron supplémentaire est si grande qu'on ne connaît aucun ion doublement ionisé X^{2-} isolé. Néanmoins, il semble que des espèces telles que O^{2-} et peut-être S^{2-} existent dans des cristaux ioniques (Na_2O , MgO), où ils seraient stabilisés par l'énergie électrostatique de tout le réseau cristallin ; ces composés ioniques solides forment en solution aqueuse des espèces liées par des liaisons covalentes (OH^- , HS^-).

4 Électronégativité

Définition : L'électronégativité χ est la tendance d'un atome à attirer la charge électronique (négative) lorsqu'il est engagé dans une liaison avec un autre atome.

C'est une grandeur relative : un atome A peut être électronégatif vis-à-vis d'un certain atome B et électropositif vis-à-vis d'un autre atome C. Cette attraction peut être faible ou forte suivant les cas, mais c'est toujours une propriété relative, car elle dépend à la fois des *deux* atomes et pas seulement de celui qui est le plus électronégatif. Il est donc difficile de quantifier par une formule l'électronégativité d'un atome. Et pourtant, c'est une propriété très importante car elle intervient dans un grand nombre de phénomènes. Pour n'en citer qu'un, une pile électrique n'est possible qu'entre deux électrodes dont les métaux sont d'électronégativités différentes : l'électrode positive est le métal qui attire les électrons, donc qui est le plus électronégatif (le phénomène est bien sûr compliqué par le fait que les atomes ne sont pas libres mais dans des solides, et aussi par les interactions solides/solution).

Il existe plusieurs définitions de l'électronégativité χ . Les deux plus courantes (le symbole \propto signifie « proportionnel à ») sont :

- la définition de Mulliken (pour un élément) :

$$\chi \propto I_1 + \mathcal{A}$$

- la définition de Pauling (pour une liaison A–B) :

$$[\chi(A) - \chi(B)]^2 \propto D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}}$$

où D_{AB} est l'énergie de dissociation de la molécule A–B, énergie qu'il faut fournir pour rompre la liaison entre A et B (voir chapitre 7).

Les échelles de ces électronégativités sont ajustées de façon à donner des nombres à peu près comparables entre les différents éléments (mais il reste toujours quelques divergences). L'échelle la plus répandue est celle de Pauling. Quelques valeurs des électronégativités de Pauling sont données dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5. Électronégativités dans l'échelle de Pauling.

H 2,1											
Li 1,0	Be 1,5						B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2						Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Cr 1,6	Fe, Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Mo 1,8		Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	W 1,7		Pt 2,2	Au 2,4	Hg 2	Tl 2	Pb 1,9	Bi 2	Po 2	At 2, 2
Fr 0,7	Ra 0,9										

Les gaz inertes ne forment pas de liaisons A–B et n'ont pas d'affinité électronique : ils sont donc absents du tableau. L'oxygène et le fluor sont les plus électronégatifs des éléments (χ élevée). Ensuite vient l'azote, puis le chlore. Les éléments les moins électronégatifs (les alcalins) sont ceux qui perdent facilement un électron. On dit aussi qu'ils sont les plus électropositifs. Le césium Cs et le francium Fr sont les plus électropositifs de tous les éléments. D'une façon générale, l'électronégativité augmente de gauche à droite et diminue de haut en bas de la classification périodique.

5 Caractéristiques de quelques familles

Voyons les propriétés caractéristiques de quelques familles.

Les gaz inertes

Les éléments de la dernière colonne, hélium, néon, argon, krypton, xénon, radon constituent la famille des *gaz inertes* (ou *gaz rares*, ou encore *gaz nobles*). Tous ces éléments sont gazeux dans les conditions normales et leur molécule est monoatomique. Ils n'ont que des sous-couches complètes. En particulier, leurs sous-couches périphériques sont complètes : à 2 électrons (sous-couche *s*) pour la première période (He) et à 8 électrons (sous-couches *s* et *p*) pour les autres périodes.

Ces gaz sont chimiquement inertes. La sous-couche *d* externe reste complètement vide (*3d* pour Ar, *4d* pour Kr, etc.). Depuis 1962, on a réussi à former des composés de Ar, Kr, Xe et Rn avec O et F. Les gaz rares restent cependant de loin les moins réactifs de tous les éléments. Leurs points d'ébullition sont extrêmement bas : par exemple, l'hélium bout à 4 K. Le plus lourd de tous, le radon Rn (radioactif), bout à $-62\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ceci indique

que les liaisons entre atomes dans le liquide sont extrêmement faibles. Nous verrons que ce sont des liaisons de van der Waals, qui sont les liaisons les plus faibles de toutes. Elles demandent très peu d'énergie pour être cassées.

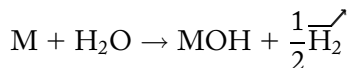
Les halogènes

Les éléments de la colonne précédente (colonne VIIA) : fluor, chlore, brome, iode, astate constituent la famille des *halogènes*. Ils ont un proton de moins que le gaz rare suivant, donc aussi un électron de moins. Ils ont une très grande réactivité chimique qui s'explique par leur très forte tendance à capter un électron pour acquérir la structure électronique du gaz rare qui suit, en formant facilement des ions négatifs de charge $-e$ qui sont très stables : F^- , Cl^- , ... Ils sont donc électronégatifs. Le plus électronégatif de tous les éléments est le fluor ($\chi = 4$, dans l'échelle de Pauling). L'électronégativité diminue en descendant dans la colonne, c'est-à-dire au fur et à mesure que la taille de l'atome croît. Cela est dû au fait que le rayon de l'ion négatif est de plus en plus grand de F^- à I^- : l'électron supplémentaire est plus loin du noyau et donc lui est lié moins fortement.

Les halogènes sont facilement obtenus gazeux, à l'état de molécules diatomiques : F_2 , Cl_2 , ... ; les gaz sont colorés et nocifs. Tous se combinent avec l'hydrogène pour donner les halogénures d'hydrogène : HF, HCl, HBr, HI, qui sont gazeux et acides. On voit que leur valence (= nombre de liaisons possibles avec H) est 1. En se liant à un autre atome, ils acquièrent ainsi un électron et augmentent leur stabilité. Nous allons voir qu'ils réagissent fortement avec les éléments qui perdent facilement un électron (éléments électropositifs), comme les métaux alcalins (colonne IA) et alcalino-terreux (colonne IIA).

Les métaux alcalins

Les éléments de la colonne IA (sauf H) sont les métaux alcalins : lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, francium. Au contraire des halogènes, ces atomes ont un électron de plus que le gaz inerte qui les précède immédiatement. Ils vont céder facilement cet électron. Ils sont donc très électropositifs. De tous les alcalins, le césium et le francium sont les plus gros, ce qui implique que ce sont eux qui retiennent le plus faiblement l'électron périphérique. Ce seront eux les plus électropositifs (électronégativité la plus faible de toutes : 0,7 dans l'échelle de Pauling). Tous les alcalins sont des métaux gris-blanc mous (très ductiles), qui réagissent vivement avec l'humidité pour donner un hydroxyde alcalin MOH (base) suivant la réaction (si on note M le métal) :



L'hydrogène H, en haut de la colonne, est moins électropositif que les alcalins : avec eux, il forme des hydrures (LiH , NaH , ...), dans lesquels il est à l'état H^- , contrairement à son comportement plus habituel (H^+). La valence des alcalins est 1.

Avec les halogènes, les alcalins réagissent vivement pour donner des sels très stables, les halogénures alcalins, comme NaCl. Dans les sels formés, qui, dans les conditions habituelles, sont solides, les liaisons sont ioniques, formées par l'attraction électrostatique

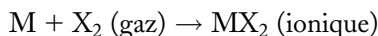
mutuelle de l'ion alcalin positif (Na^+ , par exemple) avec l'ion halogène négatif (Cl^- par exemple). Nous verrons plus en détail les liaisons ioniques au chapitre 7. Ces solides sont tous des cristaux appartenant au *système cubique* (voir chapitre 11).

Les chalcogènes

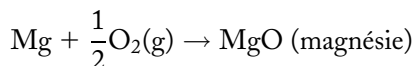
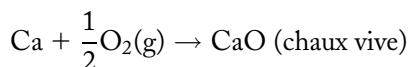
Passons à la famille des *chalcogènes* : O, S, Se, Te, Po (colonne VIA). Ils ont tendance à capturer deux électrons pour arriver à la structure électronique du gaz rare le plus proche. Bien que leur réactivité chimique soit plus faible que celle des halogènes, elle reste très élevée. Dans leur combinaison avec H, ils s'unissent à deux atomes H. On obtient H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te . La valence des chalcogènes est donc 2.

Les alcalino-terreux

Dans la colonne IIA se trouvent les métaux *alcalino-terreux* : Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra. Tous ces éléments ont tendance à céder chimiquement deux électrons pour donner des ions $2+$. Cette électropositivité est légèrement plus faible que celle des alcalins, mais croît (leur électronégativité décroît) du Be au Ba. Ils réagissent avec les halogènes pour former des composés ioniques solides, en général cubiques :



La réaction avec l'oxygène donne des oxydes basiques ioniques :



Les métaux de transition

Dans la partie centrale se trouvent les métaux de transition : ce sont les éléments qui remplissent leur sous-couche *d* la plus externe. Les groupes IIIB à IB (de la colonne du scandium à la colonne du cuivre) contiennent la plupart des métaux usuels en métallurgie. Le chrome Cr, le molybdène Mo et le tungstène W sont des métaux réfractaires (hauts points de fusion : 3 300 °C pour W). Le vanadium V, le niobium Nb et le tantale Ta sont un peu moins réfractaires. Le fer Fe, le cobalt Co et le nickel Ni sont des solides ferromagnétiques en dessous d'une certaine température (point de Curie). Le cuivre Cu, l'argent Ag et l'or Au, métaux précieux, assez peu oxydables (Cu, Ag) ou pas du tout (Au), ont des couleurs caractéristiques : jaune pour l'or, légèrement jaunâtre pour l'argent, rouge pour le cuivre. Ce sont les meilleurs conducteurs électriques.

Le zinc Zn, le cadmium Cd et le mercure Hg ont des points de fusion bas et émettent beaucoup de vapeur métallique dès qu'on élève un peu la température.

À la charnière métaux/non métaux se trouvent les semi-conducteurs intrinsèques (dont la semi-conduction n'est pas due à des impuretés) : silicium Si, germanium Ge.

Quelques questions sur la réactivité chimique des éléments

Tous les gaz inertes, sauf He, ont leurs couches externes de configuration ns^2np^6 et toutes leurs sous-couches internes occupées sont pleines.

Or, Pd a pour configuration $...4s^24p^64d^{10}$; les configurations des alcalino-terreux sont $...ns^2$, ainsi que celles de Zn, Cd, Hg. Pourquoi ne sont-ils pas inertes ?

Pour qu'un atome à couche externe (couche de valence) complète forme une liaison, cette couche externe doit être « cassée ». Une indication de la difficulté à casser la couche est l'énergie du premier état excité où un électron a été promu à la plus basse orbitale vide : pour sauter dans cette orbitale vide, il a fallu qu'il absorbe une énergie égale à l'intervalle entre les deux niveaux. Dans les alcalino-terreux et la famille de Zn, ce saut est une transition $ns \rightarrow np$ entre deux orbitales très proches. Mais pour les gaz inertes, la première excitation est $np \rightarrow (n+1)s$, et l'énergie est plus élevée.

Comparons les énergies de première excitation électronique (en eV) :

He : 19,8	Ne : 16,6	Ar : 11,5	Kr : 9,9	Xe : 8,3	Rn : 6,8
Be : 2,7	Mg : 2,7	Ca : 1,9	Sr : 1,8	Ba : 1,1	Ra : 1,6
			Zn : 4,0	Cd : 3,7	Hg : 4,7

Pour Pd, l'excitation $4d \rightarrow 5s$ nécessite seulement 0,8 eV. L'énergie gagnée en formant une liaison chimique est en général entre 2 et 6 eV, ce qui est suffisant pour casser la couche externe de ces éléments, sauf pour les gaz rares.

Les énergies de première ionisation I_1 des alcalins sont d'environ 4 à 5 eV, comparables aux énergies disponibles dans les réactions chimiques. Il en résulte que ces atomes perdent un électron et leur chimie est avant tout celle des ions. Mais les alcalins ont les énergies de deuxième ionisation I_2 les plus élevées (25 à 27 eV) : on ne verra jamais de cations M^{2+} alcalins dans les systèmes chimiques. Cela vient de ce que la couche du cation M^+ est complète, isoélectronique des gaz rares, avec les électrons externes même encore plus solidement liés.

Les alcalino-terreux ont leurs sous-couches complètes, mais leurs électrons s externes sont plutôt faiblement liés (ils ont les plus basses énergies de deuxième ionisation). Le béryllium est une exception : ayant les énergies d'ionisation les plus élevées de la famille, il forme surtout des composés covalents et non des ions.

Pourquoi observe-t-on des ions alcalino-terreux deux fois ionisés, comme Ca^{2+} , et jamais une seule fois ionisé, par exemple Ca^+ , alors qu'il est toujours plus facile d'enlever un seul électron que deux ? On peut bien sûr produire des ions comme Ca^+ en ionisant des atomes isolés, mais on ne peut les produire chimiquement. La principale raison est que le champ électrostatique de l'ion M^{2+} est deux fois plus fort à la même distance que celui de M^+ et, en plus, comme l'ion M^{2+} est plus petit (puisqu'il a perdu sa couche externe ns^2), le champ électrique est encore plus fort et rend la liaison d'un ion négatif avec M^{2+} suffisamment forte pour compenser, et au-delà, la consommation d'une énergie de deuxième ionisation d'environ 10 eV.

Résumé du cours

Principes généraux pour l'atome polyélectronique

- ◆ Pour les atomes polyélectroniques, l'équation de Schrödinger n'est pas soluble. On recourt donc à des approximations. Toutes les solutions, exactes ou approchées, doivent respecter certains principes :
 - le principe d'indiscernabilité impose que la densité électronique globale doit être invariante si on échange deux électrons ;
 - le principe de symétrisation stipule que la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons.
- ◆ Le principe d'exclusion de Pauli en est une conséquence : deux électrons dans un même système (atome, molécule, etc.) ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques tous identiques.

Approximation des électrons indépendants

- ◆ La plus grossière approximation est celle des électrons indépendants, dans laquelle on néglige toute interaction interélectronique. On construit l'atome avec des orbitales hydrogénoïdes qu'on remplit par ordre d'énergies croissantes, à raison de deux électrons au plus par orbitale avec des spins opposés. On obtient ainsi les configurations électroniques.
- ◆ La classification périodique de Mendeleïev a été construite sur la base d'analogies entre les propriétés chimiques de certains éléments. Elle peut être expliquée par la configuration électronique de ces éléments.

Exercices

1 Vérifier que, si $\psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}}(\vec{r}_1)$ et $\psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell_2}}(\vec{r}_2)$ sont des orbitales hydrogénoïdes (Z protons dans le noyau), avec les énergies E_{n_1} et E_{n_2} , les produits : $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell_2}}(\vec{r}_2)$ sont solutions de l'atome à 2 électrons indépendants, avec des énergies qui sont les sommes des énergies hydrogénoïdes correspondantes :

$$E_{n_1, n_2} = E_{n_1} + E_{n_2} = -\mathcal{R}Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$$

2 Trouver la configuration électronique (en respectant la règle de Klechkowski) des éléments suivants : ${}_{23}\text{V}$, ${}_{33}\text{As}$, ${}_{38}\text{Sr}$, ${}_{73}\text{Ta}$, ${}_{92}\text{U}$.

3 On donne les énergies de première ionisation (9,5 eV) et de deuxième ionisation (18,1 eV) du béryllium ${}_4\text{Be}$ qui, à l'état fondamental, a l'énergie $-399,0$ eV. Calculer son énergie de troisième ionisation.

4 Quels ions peut-on prévoir pour le cobalt Co ($Z = 27$) et le nickel Ni ($Z = 28$) au vu de leur configuration électronique à l'état fondamental (ils respectent la règle de Klechkowski) ?

5 On envoie un rayonnement monochromatique de 584 \AA sur une vapeur métallique constituée d'atomes de potassium. Des électrons sont éjectés avec une vitesse $v = 2,44 \cdot 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Quelle est l'énergie de première ionisation I_1 du potassium ?

6 En se basant uniquement sur les électronégativités données dans l'échelle de Pauling (et en négligeant tout autre phénomène), quels sont les pôles positif et négatif des piles électrochimiques : **a.** avec des électrodes en cuivre et en zinc ; **b.** avec des électrodes en cadmium et en lithium ; **c.** avec des électrodes en graphite et en zinc ?

Atomes polyélectroniques

2. Les descriptions fines

L'approximation des électrons indépendants modèle est un modèle simple, qui permet d'interpréter de nombreuses propriétés chimiques des éléments. Mais il reste un modèle grossier de l'atome polyélectronique. On peut l'améliorer en remplaçant le champ attractif du noyau par un champ central « effectif » qui contient l'attraction du noyau et la répulsion moyenne des électrons autres que celui considéré (modèle de Slater). On va plus loin encore en calculant des solutions approchées par approximations successives (méthode du champ « self-consistent » de Hartree-Fock).

Les interactions interélectroniques peuvent ensuite être réintroduites comme des perturbations : ce sont les couplages spin-orbites, qui lèvent en partie la dégénérescence des niveaux, celle-ci n'étant totalement levée que dans un champ magnétique.

6.1 Le modèle de la charge effective de Slater

6.2 * Le modèle de Hartree-Fock

1 La méthode du champ « self-consistent » de Hartree

2 La méthode de Hartree-Fock

3 La méthode des interactions de configurations

6.3 * Le modèle de Thomas et Fermi

6.4 * La prise en compte qualitative des interactions interélectroniques

1 Interactions électrons-électrons

2 Couplage LS (Russell-Saunders)

3 Couplage jj

4 Expression du hamiltonien dans le couplage spin-orbite

5 Règles de sélection des transitions

6.5 * L'atome dans un champ magnétique

6.6 Énergies expérimentales des orbitales atomiques

Mots-clés

• Modèle de Slater • Champ self-consistent (auto-cohérent) • Modèle de Hartree-Fock
• Effet Zeeman • Termes • Couplage spin-orbite (LS , jj) • Spectroscopie photoélectronique

6.1. Le modèle de la charge effective de Slater

Une solution approchée de l'équation de Schrödinger peut être obtenue par la méthode de Hartree-Fock (voir § 6.2), mais les OA (orbitales atomiques) obtenues sont malaisées à manipuler car ce sont des tableaux de nombres. Il est souvent commode d'avoir des formes analytiques, même si les orbitales qu'elles représentent sont plus approximatives. C. Zener et J. Slater ont proposé des orbitales de ce type (1930). Elles peuvent d'ailleurs elles-mêmes servir d'OA de départ pour l'optimisation de Hartree-Fock.

Constante d'écran et énergie de l'atome

Considérons un électron e_i dans un atome polyélectronique. Il est en interaction avec le noyau et tous les autres électrons. Son attraction par la charge Ze du noyau est atténuée par la répulsion des autres électrons. Ces autres électrons jouent le rôle d'un *écran* à l'attraction du noyau sur l'électron e_i . Tout se passe alors comme si une charge amoindrie Z^* agissait sur e_i , où Z^* est un numéro atomique *effectif* inférieur à Z . Ce nombre Z^* est d'autant plus inférieur à Z qu'il y a beaucoup d'électrons entre e_i et le noyau, c'est-à-dire que e_i est plus externe. Pour estimer les Z^* , il faut retrancher à Z les effets des divers électrons autres que e_i . On attribue empiriquement à chaque électron e_j situé entre e_i et le noyau une *constante d'écran* σ_{ij} qui dépend donc de e_j et aussi de e_i , puisqu'elle sera d'autant plus importante que e_j sera près du noyau et e_i loin du noyau. On attribue des valeurs nulles aux constantes d'écran des électrons e_j placés plus loin du noyau que l'électron e_i . Ces valeurs (tableau 6.1) ont été déterminées empiriquement par une moyenne sur plusieurs atomes en partant des énergies d'ionisation expérimentales : on pose $I_1 = 13,6 \frac{Z^{*2}}{n^2}$ et on en tire une valeur numérique de Z^* . (Pour $n > 3$, n est aussi remplacé par une valeur effective n^* donnée ci-après dans le tableau 6.2).

Tableau 6.1. Valeurs des σ_{ij} (« écrantage » de e_i par e_j).

		e_j							
		1s	2s, 2p	3s, 3p	3d	4s, 4p	4d	4f	5s, 5p
e_i	1s	0,31	0	0	0	0	0	0	0
	2s, 2p	0,85	0,35	0	0	0	0	0	0
	3s, 3p	1	0,85	0,35	0	0	0	0	0
	3d	1	1	1	0,35	0	0	0	0
	4s, 4p	1	1	0,85	0,85	0,35	0	0	0
	4d	1	1	1	1	1	0,35	0	0
	4f	1	1	1	1	1	1	0,35	0
	5s, 5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35

Lisons le tableau. Pour choisir l'électron e_i , on regarde les lignes. Prenons par exemple un électron $3s$ ($i = 3s$; on voit d'ailleurs que les électrons $3p$ auront le même « écrantage »). On lit la ligne « $3s, 3p$ » de gauche à droite. Dans la première colonne, il y a un écrantage $\sigma_{3s,j} = 1$ dû à chaque e_j $1s$, soit 2 en général : on retranche donc 2×1 à Z . Dans la deuxième colonne, il y a un écrantage $\sigma_{3s,j} = 0,85$ pour chaque électron e_j $2s$ et $2p$, soit par exemple 8 : on retranche donc $8 \times 0,85$ à Z . Enfin, supposons qu'il y ait un autre électron $3s$: on retranche une fois 0,35. Au total :

$$Z_{3s}^* = Z - 2 \times 1 - 8 \times 0,85 - 0,35$$

Voilà pour l'électron $e_i = e_{3s}$. Il faut refaire ce calcul pour chacun des électrons de l'atome. Si, par exemple, on prend $e_i = e_{1s}$, on lit la première ligne du tableau, et, s'il y a un autre électron $1s$, on retranche 0,31 à Z . C'est tout : pour les autres électrons $2s$, $3s$, etc., les constantes d'écran sont nulles (car ces électrons sont plus loin du noyau que l'électron e_{1s} considéré).

Dans le modèle de Slater, l'énergie de l'atome se calcule en effectuant la somme des énergies des électrons individuels, celles-ci étant calculées comme pour un hydrogénoïde, où Z est remplacé par

$$Z_i^* = Z - \sum_j \sigma_{ij},$$

$$E_i = \text{énergie de l'électron } e_i = -\mathcal{R} \frac{Z_i^{*2}}{n_i^{*2}},$$

n est remplacé par un nombre quantique principal effectif n^* donné dans le tableau 6.2.

L'énergie totale de l'atome est alors :

$$E = \text{énergie de l'atome} = \sum_i E_i$$

Tableau 6.2. Valeurs de n^* dues à l'effet d'écran.

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4,0	4,2

Exemples

Voyons quelques exemples.

1. Atome He (état fondamental) :

$$E_{\text{He}} = 2E(e_{1s}) = 2 \times (-13,6) \frac{(2 - 0,31)^2}{1^2} = -77,69 \text{ eV}$$

au lieu de $-78,98 \text{ eV}$ (valeur expérimentale). C'est tout de même une meilleure valeur que celle donnée par l'approximation des électrons indépendants ($-108,8 \text{ eV}$).

2. Atome Li (état fondamental) :

$$E_{\text{Li}} = 2E(e_{1s}) + E(e_{2s}) = 2 \times (-13,6) \frac{(3 - 0,31)^2}{1^2} + (-13,6) \frac{(3 - 2 \times 0,85)^2}{2^2} \\ = -202,6 \text{ eV}$$

(valeur expérimentale : -203 eV)

3. Ion Li^- (état fondamental) :

$$E_{\text{Li}^-} = 2E(e_{1s}) + 2E(e_{2s}) \\ = 2 \times (-13,6) \frac{(3 - 0,31)^2}{1^2} + 2 \times (-13,6) \frac{(3 - 2 \times 0,85 - 0,35)^2}{2^2} = -203,0 \text{ eV}.$$

On en tire l'affinité électronique de Li : $0,4 \text{ eV}$. La valeur expérimentale est $0,62 \text{ eV}$.

Orbitales de Slater

Chaque électron est soumis à un champ central isotrope (c'est-à-dire à symétrie sphérique), produit par le noyau et le champ moyen dû à tous les autres électrons. On est ainsi ramené à une interaction « à deux corps ». Les orbitales de Slater ont une partie angulaire qui est la même que pour une orbitale hydrogénoïde : $Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi)$; la partie radiale seule est différente. L'orbitale de Slater de l'électron e_i considéré s'écrit donc :

$$u_{n, \ell, m_\ell} = R_{n, \ell}^s(r) Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi)$$

Dans les orbitales hydrogénoïdes, les surfaces nodales angulaires, d'équation $Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi) = 0$, sont très importantes car elles déterminent la forme et la symétrie des orbitales. Au contraire, les surfaces nodales radiales $R_{n, \ell}(r) = 0$ sont beaucoup moins importantes; elles assurent cependant l'orthogonalité des orbitales de même ℓ et de n différents. Les orbitales atomiques de Slater n'ont justement pas de surfaces nodales radiales. Cette absence d'orthogonalité « radiale » n'a pas d'importance dans les futurs calculs de liaisons chimiques où interviennent surtout la forme et la symétrie des orbitales atomiques de même n .

Les OA de Slater peuvent s'écrire :

$$u_{n, \ell, m_\ell} = \mathcal{N} \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n^* - 1} \exp \left[-\frac{Z^* r}{a_0 n^*} \right] Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi)$$

\mathcal{N} est la constante de normalisation qui vaut $\mathcal{N} = (a_0)^{-3/2} \left(2 \frac{Z^*}{n} \right)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2}$ lorsque n est entier. Lorsqu'il faut remplacer n par n^* non entier, l'expression de la constante de normalisation est plus compliquée et fait intervenir la fonction gamma d'Euler.

6.2. * Le modèle de Hartree-Fock

1 La méthode du champ « self-consistent » de Hartree

Principe

En 1927, D.R. Hartree proposa une méthode approchée de résolution de l'équation de Schrödinger pour les atomes polyélectroniques. C'est la méthode du champ auto-cohérent, qu'on nomme le plus souvent par l'expression anglaise *self-consistent* (sigle SCF : « self-consistent field »).

Comme dans le modèle de Slater proposé plus tard (1930), cette méthode revient à remplacer l'interaction de chaque électron avec le reste de l'atome par l'interaction avec un champ moyen créé par le noyau et l'ensemble des autres électrons. Mais on n'écrit pas délibérément ce champ moyen dès le départ : on y arrive indirectement par application de la méthode variationnelle à une fonction d'onde de départ, qui est le produit des OA hydrogénoïdes des électrons indépendants. Du fait de la nature variationnelle de la méthode, on peut d'ailleurs partir d'un produit d'OA plus générales, contenant des coefficients susceptibles d'être variés. Avec ces orbitales de départ, on calcule les énergies potentielles moyennes des équations de Hartree et on en tire comme solutions de nouvelles orbitales. On procède alors par approximations successives, en cherchant les solutions des équations de Hartree avec l'énergie potentielle moyenne calculée à l'étape précédente, jusqu'à ce que les orbitales calculées soient identiques d'étape en étape (« self-consistent »). Les termes d'énergie potentielle en $\frac{1}{r_{ij}}$ du hamiltonien initial, qui dépendent des coordonnées de deux électrons, apparaissent remplacés par une expression moyenne qui n'est fonction que des coordonnées de chaque électron considéré tour à tour.

Les calculs sont plus rapides en partant d'OA de Slater au lieu d'OA hydrogénoïdes. D'une façon générale, ce type de méthode variationnelle se compose de multiples étapes, dont le nombre est d'autant plus abrégé qu'on part d'orbitales proches des orbitales « self-consistent » finales.

Expression de l'énergie de l'atome

Voyons le détail de la méthode. On prend pour fonction d'onde de départ le produit des OA de chacun des N électrons (modèle des électrons indépendants) :

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2) \dots \psi_N(N)$$

On applique alors la méthode variationnelle (§ 3.2). L'énergie E de l'atome, calculée pour une telle fonction d'onde totale $\Psi(1,2,\dots,N)$ approchée, sera toujours supérieure à l'énergie réelle E_1 de l'état fondamental de cet atome.

D'après les expressions 2.4 et 5.1 :

$$E = \int \psi_1^*(1) \dots \psi_N^*(N) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j(\neq i)=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \cdot \psi_1(1) \dots \psi_N(N) \cdot dV_1 \dots dV_N$$

$$E = \sum_{i=1}^N \int \psi_1^*(1) \dots \psi_N^*(N) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \cdot \psi_1(1) \dots \psi_N(N) \cdot dV_1 \dots dV_N$$

Dans cette dernière équation, on a choisi de faire varier i et j indépendamment. Les paires i, j étant alors comptées deux fois (ij et ji), il faut mettre un facteur $1/2$ devant le terme en $\frac{1}{r_{ij}}$. Sous chaque intégrale, les deux premiers termes entre crochets ne dépendent que des coordonnées de l'électron i , alors que le troisième terme dépend des coordonnées des deux électrons i et j . Dans chaque terme des sommes, on peut ainsi mettre en facteur tous les $\psi_i(i)$ qui n'ont pas les mêmes indices que les opérateurs, car ces derniers n'agissent que sur les orbitales de même indice :

$$E = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \psi_i(i) \cdot dV_i \cdot \int |\psi_1(1)|^2 dV_1 \dots \int |\psi_N(N)|^2 dV_N$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j(\neq i)=1}^N \int \frac{|\psi_i(i)|^2 |\psi_j(j)|^2}{r_{ij}} \cdot dV_i dV_j \cdot \int |\psi_1(1)|^2 dV_1 \dots \int |\psi_N(N)|^2 dV_N$$

Les orbitales étant normalisées, toutes les intégrales du type $\int |\psi_1(1)|^2 dV_1$ sont égales à 1. Il reste :

$$E = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \psi_i(i) \cdot dV_i$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j(\neq i)=1}^N \int \frac{|\psi_i(i)|^2 |\psi_j(j)|^2}{r_{ij}} \cdot dV_i dV_j$$

Posons :

$$H_i \equiv \int \psi_i^*(i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \psi_i(i) \cdot dV_i \quad (6.1)$$

$$J_{ij} \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\psi_i(i)|^2 |\psi_j(j)|^2}{r_{ij}} \cdot dV_i dV_j \quad (6.2)$$

On a alors :

$$E = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j(\neq i)=1}^N J_{ij} \quad (6.3)$$

H_i est la somme de l'énergie cinétique de l'électron i dans l'orbitale ψ_i et de l'énergie potentielle de son attraction par le noyau. On l'appelle parfois intégrale « de cœur », voulant dire par là qu'elle contient l'interaction de l'électron i avec le noyau, qui est « au cœur » de l'atome.

J_{ij} (qui, comme indiqué par les deux différentielles de volume $dV_i dV_j$, est en fait une intégrale double, puisqu'on doit intégrer deux fois sur tout l'espace) est appelée *intégrale coulombienne*. C'est l'énergie moyenne de répulsion électrostatique des électrons i et j occupant les orbitales ψ_i et ψ_j . Il est entendu que $J_{ji} = J_{ij}$, puisque r_{ij} est symétrique en i et j .

Fonctionnelle et multiplicateurs de Lagrange

Les fonctions ψ_i sont à déterminer en écrivant que l'énergie E doit être minimale et qu'elles sont orthonormées : $\int \psi_i^*(i) \psi_j(i) \cdot dV_i = \delta_{ij}$. Elles sont orthonormées au départ, mais comme on va les faire varier pour chercher le minimum de E , il faut imposer qu'elles le restent. Une fonction E dont la valeur change lorsqu'on fait varier d'autres fonctions ψ_i est appelée une *fonctionnelle*. Il s'agit donc de trouver le minimum pour $E(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N)$, fonctionnelle des ψ_i , mais en maintenant toutes les conditions $\int \psi_i^*(i) \psi_j(i) \cdot dV_i = \delta_{ij}$. Il revient au même de chercher le minimum sans conditions de la fonctionnelle :

$$F(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) = E(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \int \psi_i^*(i) \psi_j(i) \cdot dV_i,$$

construite à partir de E en y incluant additivement toutes les conditions à respecter : on retranche de E chaque condition multipliée par un facteur ε_{ij} à déterminer. Ces nombres ε_{ij} s'appellent des *multiplicateurs de Lagrange*. Ils sont à déterminer en même temps que les fonctions ψ_i . On pose :

$$S_{ij} \equiv \int \psi_i^*(i) \psi_j(i) \cdot dV_i$$

S_{ij} est une *intégrale de recouvrement*. Dans son expression, on peut mettre aussi bien dV , l'important étant qu'on intègre sur la même variable qui figure dans les deux fonctions. Elle mesure la partie commune aux deux fonctions, partie qui n'est nulle que si les deux fonctions sont orthogonales. Nous retrouverons cette intégrale dans l'étude des molécules. La fonctionnelle F qu'il s'agit de minimiser s'écrit :

$$F(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j(\neq i)=1}^N J_{ij} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} S_{ij}$$

Il faut bien comprendre que nous allons faire varier les fonctions $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$ sans changer les variables dont ces fonctions dépendent. On modifie la forme des fonctions. Pour prendre un exemple, lorsqu'on passe de la fonction $f(r) = \exp(-Ar)$ à la fonction $g(r) = \exp(-Ar - Br^2)$, on n'a pas changé la variable r , mais la fonction a varié de : $\delta f = g(r) - f(r) = \exp(-Ar)[\exp(-Br^2) - 1]$.

Équations de Hartree

La condition d'extremum est que la variation de F entraînée par les variations $\delta\psi_i$ des ψ_i soit nulle (au premier ordre) :

$$\delta F = 0$$

$$\delta F = \sum_{i=1}^N \delta H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j(\neq i)=1}^N \delta J_{ij} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \delta S_{ij} = 0$$

où :

$$\delta H_i = \int \delta\psi_i^*(i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \psi_i(i) \cdot dV_i + \int \psi_i^*(i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \delta\psi_i(i) \cdot dV_i$$

Or, du fait de la propriété d'hermiticité, on a (puisque l'opérateur est réel) :

$$\int \psi_i^*(i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \delta\psi_i(i) \cdot dV_i = \int \delta\psi_i(i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \psi_i^*(i) \cdot dV_i$$

Donc :

$$\begin{aligned} \delta H_i &= \int \delta\psi_i^*(i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \psi_i(i) \cdot dV_i + \text{complexe conjugué} \\ \delta J_{ij} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\int \frac{\delta\psi_i^*(i) \cdot \psi_i(i) \cdot |\psi_j(j)|^2}{r_{ij}} \cdot dV_i dV_j + \int \frac{|\psi_i(i)|^2 \cdot \delta\psi_j^*(j) \cdot \psi_j(j)}{r_{ij}} \cdot dV_i dV_j \right] \\ &\quad + \text{c.conjugué} = \delta J_{ji} \\ \delta S_{ij} &= \int \delta\psi_i^*(i) \psi_j(i) \cdot dV_i + \text{complexe conjugué} \end{aligned}$$

La condition de minimum doit alors être vérifiée indépendamment sur chaque partie de la somme $\delta F = \text{complexe} (\delta F_1) + \text{complexe conjugué} (\delta F_1^*)$:

$$\delta F_1 = 0 \quad \text{et} \quad \delta F_1^* = 0$$

On prend d'ailleurs souvent des OA réelles au départ. Écrivons cette condition en mettant en avant la somme sur i et $\delta\psi_i^*$:

$$\begin{aligned} \delta F_1 = 0 &= \sum_{i=1}^N \int \delta\psi_i^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \psi_i \cdot dV_i \\ &\quad + 2 \times \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \delta\psi_i^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j(\neq i)=1}^N \int \frac{|\psi_j|^2 \psi_i}{r_{ij}} dV_i \cdot dV_j - \sum_{i=1}^N \int \delta\psi_i^* \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \psi_j \cdot dV_i \\ \delta F_1 &= \sum_{i=1}^N \int \delta\psi_i^* \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) \psi_i \right. \\ &\quad \left. + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j(\neq i)=1}^N \int \frac{|\psi_j|^2 \psi_i}{r_{ij}} \cdot dV_j - \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \psi_j \right] \cdot dV_i = 0 \end{aligned}$$

On satisfait à cette annulation quelles que soient les variations $\delta\psi_i^*$ de toutes les ψ_i ($i = 1, 2, \dots, N$) en annulant chaque coefficient. Il faut donc que tous les coefficients des $\delta\psi_i^*$ soient simultanément nuls. On obtient le système d'équations :

$$\left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j(\neq i)=1}^N \int \frac{|\psi_j|^2}{r_{ij}} \cdot dV_j \right\} \psi_i = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \psi_j \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

On peut toujours simplifier les combinaisons linéaires $\sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \psi_j$ ($i = 1, 2, \dots, N$) en changeant la base $\{\psi_j\}$ constituée par les N orbitales de départ en une base $\{\psi'_j\}$ de N orbitales définies par :

$$\epsilon_i \psi'_i = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \psi_j$$

ce qui revient à diagonaliser la matrice des constantes ϵ_{ij} .

Une autre façon de décrire cette transformation est de dire que les N orbitales ψ'_j sont les « vecteurs » propres de la matrice des ϵ_{ij} . S'il se trouve qu'on part directement de ces vecteurs propres, la matrice n'a que les éléments ϵ_{ii} diagonaux. Autrement dit encore, les vecteurs propres étant toujours orthogonaux entre eux, les coefficients ϵ_{ij} non diagonaux ($i \neq j$) sont nuls. Si on ne part pas directement des vecteurs propres, on les obtient par une diagonalisation.

Par exemple, dans un atome à 2 électrons, i et j ne varient que de 1 à 2, il n'y a que deux orbitales, et la matrice des ϵ_{ij} est une matrice 2×2 à quatre éléments. Si elle n'est pas diagonale, les orbitales ψ'_1 et ψ'_2 qui diagonalisent la matrice (et qui sont ses vecteurs propres) sont :

$$\psi'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2) \quad \text{et} \quad \psi'_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2)$$

On peut vérifier que ces deux orbitales sont orthonormées si ψ_1 et ψ_2 le sont. La matrice de changement de base est alors telle que son adjointe est égale à son inverse (matrice *unitaire*).

Remarquons enfin que si les orbitales ψ_i peuvent être variées dès le départ de façon à maintenir constamment leur orthogonalité, alors leurs intégrales de recouvrement S_{ij} ($i \neq j$) sont constamment nulles et il n'y a pas de multiplicateurs ϵ_{ij} avec $i \neq j$.

Supposons cette transformation faite, et que les orbitales ψ_i soient telles que seuls les ϵ_{ii} soient non nuls, on obtient alors le système d'équations suivant (**équations de Hartree**) :

$$\left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j(\neq i)=1}^N \int \frac{|\psi_j(j)|^2}{r_{ij}} \cdot dV_j \right\} \psi_i(i) = \epsilon_i \psi_i(i) \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

Les équations de Hartree, comportant à la fois des opérateurs de dérivation (Δ_i) et des opérateurs intégraux (les fonctionnelles), sont des équations *intégrodifférentielles*. Elles ont la forme d'équations de Schrödinger où le terme :

$$E_{pe}(\vec{r}_i) \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j(\neq i)=1}^N \int \frac{|\psi_j(j)|^2}{r_{ij}} \cdot dV_j$$

remplace l'interaction entre électrons. Ce terme E_{pe} est l'énergie d'interaction *moyenne* de l'électron i avec l'ensemble des autres électrons (« E_p électronique »). Cette moyenne est une fonctionnelle des orbitales ψ_j .

En effet, la valeur moyenne de $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$ selon la fonction d'onde $\psi_j(j)$ de l'électron j est :

$$\int \psi_j^*(j) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \psi_j(j) dV_j = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\psi_j(j)|^2}{r_{ij}} \cdot dV_j$$

On intègre sur toutes les valeurs des coordonnées \vec{r}_j de l'électron j . Ensuite, en sommant toutes les moyennes selon les N orbitales ψ_j , on obtient $E_{pe}(\vec{r}_i)$.

Dans les équations de Hartree, le multiplicateur de Lagrange ϵ_i apparaît alors comme l'énergie d'un électron dans l'orbitale ψ_i .

Nouvelle expression de l'énergie totale

Multiplions à gauche par $\psi_i^*(i)$ chacune des équations de Hartree, et intégrons sur tout l'espace selon les coordonnées de l'électron i . On obtient le système :

$$\int \psi_i^*(i) \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j(\neq i)=1}^N \int \frac{|\psi_j(j)|^2}{r_{ij}} \cdot dV_j \right\} \psi_i(i) \cdot dV_i = \epsilon_i$$

($i = 1, 2, \dots, N$)

Avec les notations introduites ci-dessus, on trouve (voir expressions 6.1 et 6.2) :

$$\epsilon_i = H_i + \sum_{j(\neq i)=1}^N J_{ij} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

L'expression de l'énergie totale peut maintenant s'écrire (voir expression 6.3) :

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j(\neq i)=1}^N J_{ij}$$

Conclusion

Chacune des équations du système de Hartree ne dépend que des coordonnées d'un seul électron, mais il faut connaître E_{pe} qui dépend des fonctions inconnues $\psi_j(j)$ ($j \neq i$). On procède donc par approximations successives en partant d'OA hydrogénoïdes ou de Slater (approximation d'ordre zéro). On calcule les intégrales H_i et J_{ij} et on résout les équations de Hartree pour chaque électron i , comme des équations de Schrödinger à un électron.

On en tire un premier ensemble de solutions $\psi_j^{(1)}(j)$, et les $\epsilon_i^{(1)}$ correspondants. C'est l'approximation d'ordre 1. Avec les fonctions $\psi_j^{(1)}(j)$, on calcule de nouvelles énergies d'interaction $E_{pe}(\vec{r}_i)$. Puis on résout les nouvelles équations de Hartree pour chaque électron i et on obtient les fonctions $\psi_j^{(2)}(j)$ (approximation d'ordre 2). On recalcule alors de nouvelles $E_{pe}(\vec{r}_i)$. Et ainsi de suite. On continue ainsi jusqu'à ce que les énergies d'interaction $E_{pe}(\vec{r}_i)$ calculées à l'approximation n coïncident avec les $E_{pe}(\vec{r}_i)$ obtenues à l'approximation $n - 1$ précédente, à la précision qu'on s'est fixée. C'est ce qui a fait qualifier la méthode de « méthode de champ self-consistent ».

Approximation du champ central

Remarquons que l'énergie potentielle $E_{pe}(\vec{r}_i)$ n'est pas à symétrie sphérique : c'est pourquoi nous avons noté qu'elle est fonction du vecteur \vec{r}_i , c'est-à-dire non seulement de la longueur r_i , mais aussi des angles θ_i et φ_i . Cependant, pour simplifier les calculs, on la considère généralement comme à symétrie sphérique, ce qui revient à la remplacer par sa moyenne sur les angles θ_i et φ_i . Cette approximation est dite « du champ central » :

$$E_{pe}(r_i) = \langle E_{pe}(\vec{r}_i) \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j(\neq i)=1}^N \frac{1}{4\pi} \int \frac{|\psi_j(j)|^2}{r_{ij}} \cdot dV_j \cdot r_i^2 \sin \theta_i d\theta_i d\varphi_i$$

Il s'ensuit que les orbitales de Hartree auront une partie radiale multipliée par une partie angulaire $Y_i(\theta, \varphi)$, cette dernière étant identique à la partie angulaire des orbitales hydrogénoïdes. Ce résultat est très important car il implique qu'on peut continuer à répartir en s, p, d, \dots les orbitales de Hartree.

2 La méthode de Hartree-Fock

En 1930, V. Fock a introduit les spins dans la méthode de Hartree (qui les ignore), en tenant compte de l'antisymétrie des fonctions d'onde totales.

Déterminant de Slater et opérateur de permutation

Si on reprend au début la méthode de Hartree en remplaçant les produits d'orbitales par les produits des spin-orbitales, on tient alors compte des spins. Mais cela ne suffit pas, car il faut aussi tenir compte de l'indiscernabilité des électrons et du principe de Pauli. On remplace donc les produits de spin-orbitales par des déterminants de Slater, ainsi qu'on l'a vu pour l'atome He. On a ainsi, de par les propriétés des déterminants, automatiquement des combinaisons antisymétriques qui respectent l'indiscernabilité.

Dans un déterminant de Slater, rappelons qu'un même état monoélectronique (même spin-orbitale) est en colonne et qu'un même électron occupe tous les états sur une ligne. Ainsi, pour un état Ψ d'un système à 4 électrons occupant deux orbitales complètes

(quatre spin-orbitales), le déterminant s'écrit (non encore normalisé) :

$$\begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\beta(2) \\ \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\beta(3) & \psi_2(3)\alpha(3) & \psi_2(3)\beta(3) \\ \psi_1(4)\alpha(4) & \psi_1(4)\beta(4) & \psi_2(4)\alpha(4) & \psi_2(4)\beta(4) \end{vmatrix}$$

C'est par exemple le cas du béryllium Be à l'état fondamental : $1s^2 2s^2$. La permutation de deux électrons (1 et 2 par exemple) entraîne la permutation de deux lignes du déterminant, qui alors change de signe. S'il y a dans le déterminant deux électrons dont les quatre nombres quantiques sont égaux, ils auront la même spin-orbitale $|n_j \ell_j m_{\ell_j} m_{s_j}\rangle$, deux lignes du déterminant seront alors identiques et le déterminant sera nul (propriété générale des déterminants).

Une notation simplifiée du déterminant ne représente que les termes de sa diagonale principale (diagonale descendante). Par exemple, le déterminant ci-dessus se note :

$$\Psi = N |\psi_1(1)\alpha(1) \quad \psi_1(2)\beta(2) \quad \psi_2(3)\alpha(3) \quad \psi_2(4)\beta(4)|$$

N est le facteur de normalisation à déterminer. On peut aussi écrire ce déterminant sous la forme développée :

$$\Psi = N \sum_P (-1)^P \mathcal{P} \{ \psi_1(1)\alpha(1) \psi_1(2)\beta(2) \psi_2(3)\alpha(3) \psi_2(4)\beta(4) \}$$

\mathcal{P} est une permutation des nombres 1, 2, 3, 4, et $(-1)^P$ vaut +1 ou -1 pour un nombre respectivement pair ou impair de permutations. L'opérateur de permutation \mathcal{P} permute les électrons *mais pas les orbitales*. Une permutation paire est la permutation d'un nombre pair de couples d'électrons, et une permutation impaire, celle d'un nombre impair de couples d'électrons. Par exemple, pour passer de 1234 à 2314, il faut permuter 1 et 2, puis 3 et 1 : c'est une permutation paire ; pour passer de 1234 à 3421, il faut permuter 4 et 1, puis 3 et 4, puis 2 et 4 : c'est une permutation impaire.

Les diverses spin-orbitales sont supposées normalisées aussi bien dans l'espace (orbitales normalisées) que dans l'espace des spins.

Facteur de normalisation

Le facteur de normalisation N est aisé à calculer. Le produit de N spin-orbitales est associé à N électrons numérotés 1, 2, ..., N . Ces N électrons étant indiscernables, on remplace ce produit par un déterminant de Slater $N \times N$. Appelons-le Det. On a donc à calculer (les $d\sigma_i$ indiquent les intégrales sur les spins) :

$$N^2 \int \text{Det}^2 dV_1 dV_2 \dots dV_N d\sigma_1 d\sigma_2 \dots d\sigma_N$$

Or, dans Det^2 apparaîtront des termes « carrés » qui seront les carrés complexes des spin-orbitales et des termes « rectangles » qui seront les produits de deux spin-orbitales différentes. Du fait de l'orthonormalisation des spin-orbitales, toutes les intégrales des

termes rectangles seront nulles et toutes les intégrales des termes carrés seront égales à 1. Le nombre des termes carrés est égal à celui de toutes les permutations possibles des N électrons : c'est $N!$. Donc :

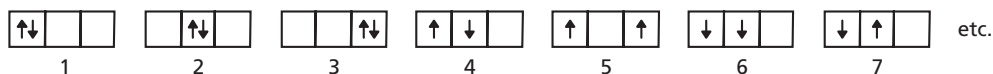
$$\int \text{Det}^2 dV_1 dV_2 \dots dV_N d\sigma_1 d\sigma_2 \dots d\sigma_N = N!$$

On en déduit :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det}$$

Cas des sous-couches incomplètes

Cependant, l'état de l'atome n'est représenté par un seul déterminant de Slater que si la configuration électronique est telle que les sous-couches sont complètes. Le spin électronique total est alors nul. Mais si une sous-couche est incomplète, alors plusieurs déterminants, correspondant à plusieurs états, sont possibles. Par exemple, à l'état fondamental, le carbone a pour configuration $1s^2 2s^2 2p^2$; la sous-couche $2p$ est incomplète ; on trouve, en représentant $2p$ dans le schéma des cases, 15 configurations différentes, correspondant à 15 déterminants de Slater :



Ces états sont dégénérés dans l'approximation des états indépendants et en l'absence de toute interaction spin-orbite. Sinon, ils n'ont pas tous la même énergie, et l'état fondamental correspond à l'énergie la plus basse.

Par exemple, les déterminants du premier, du quatrième et du cinquième état représentés sont, en notation abrégée :

$$\begin{array}{l}
 |1s(1)\alpha(1) \quad 1s(2)\beta(2) \quad 2s(3)\alpha(3) \quad 2s(4)\beta(4) \quad 2p_x(5)\alpha(5) \quad 2p_x(6)\beta(6)| \\
 |1s(1)\alpha(1) \quad 1s(2)\beta(2) \quad 2s(3)\alpha(3) \quad 2s(4)\beta(4) \quad 2p_x(5)\alpha(5) \quad 2p_y(6)\beta(6)| \\
 |1s(1)\alpha(1) \quad 1s(2)\beta(2) \quad 2s(3)\alpha(3) \quad 2s(4)\beta(4) \quad 2p_x(5)\alpha(5) \quad 2p_z(6)\alpha(6)|
 \end{array}$$

Lorsque les sous-couches sont incomplètes, il y a donc plusieurs déterminants de Slater et Ψ doit être alors remplacée par une combinaison linéaire de tous ces déterminants, combinaison dont les coefficients doivent être déterminés par variation en même temps que les orbitales.

Expression de l'énergie totale E

Je me restreindrai au cas simple où Ψ est un seul déterminant de Slater, qui est le cas d'un atome dont toutes les sous-couches sont complètes. On peut alors poser $N = 2n$, puisque le nombre d'électrons est pair, chaque orbitale ψ_i étant remplie d'une paire électronique avec deux spins antiparallèles. Les sommes de 1 à $2n$ seront alors des sommes sur toutes les orbitales occupées. Soit Ψ la fonction d'onde totale de l'atome, qu'au départ nous

prenons égale au déterminant de Slater normalisé :

$$\begin{aligned}\Psi &= \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} |\psi_1(1)\alpha(1) \quad \psi_1(2)\beta(2) \quad \dots \quad \psi_n(2n)\beta(2n)| \\ &= \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \sum_{\mathbf{P}} (-1)^{\mathbf{P}} \mathcal{P} \{ \psi_1(1)\alpha(1) \psi_1(2)\beta(2) \dots \psi_n(2n)\beta(2n) \}\end{aligned}$$

Nous supposons les spin-orbitales de départ orthonormées. L'énergie à minimiser par la variation des spin-orbitales s'écrit (éq. 2.4) :

$$\begin{aligned}E &= \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi \, dV_1 \dots d\sigma_{2n} \\ &= [(2n)!]^{-1} \int \sum_{\mathbf{P}} (-1)^{\mathbf{P}} \mathcal{P} \{ \psi_1^*(1)\alpha(1) \psi_1^*(2)\beta(2) \dots \psi_n^*(2n)\beta(2n) \} \\ &\quad \cdot \mathcal{H} \sum_{\mathbf{P}'} (-1)^{\mathbf{P}'} \mathcal{P}' \{ \psi_1(1)\alpha(1) \psi_1(2)\beta(2) \dots \psi_n(2n)\beta(2n) \} \cdot dV_1 \dots dV_{2n} d\sigma_1 \dots d\sigma_{2n}\end{aligned}$$

où \mathcal{H} est le hamiltonien, qui s'écrit :

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &\equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{2n} \Delta_i - \sum_{i=1}^{2n} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i=1}^{2n} \sum_{j(<i)=1}^{2n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} = \sum_{i=1}^{2n} \mathcal{H}_{\text{cœur}}(i) + \sum_{i=1}^{2n} \sum_{j(<i)=1}^{2n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \\ &\quad (6.4) \\ \mathcal{H}_{\text{cœur}}(i) &\equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}\end{aligned}$$

Ce dernier opérateur est appelé « de cœur » car il contient l'opérateur d'interaction de l'électron i avec le noyau, qui est « au cœur » de l'atome.

On peut simplifier beaucoup l'expression de E , qui contient de nombreux termes. Décomposons pour cela E en deux parties :

$$E = E_1 + E_2$$

où E_1 ne dépendra que des opérateurs $\mathcal{H}_{\text{cœur}}(i)$, et E_2 ne dépendra que des termes d'interactions entre paires d'électrons.

Dans les raisonnements, il faut bien distinguer les électrons, qui sont indiscernables entre eux, des orbitales. L'opérateur $\mathcal{H}_{\text{cœur}}(1)$ n'agit que sur l'électron 1 : il agira sur $\psi_1(1)$, $\psi_2(1)$, etc., et pas sur $\psi_1(2)$, $\psi_2(3)$, etc.

Les termes dépendant des $\mathcal{H}_{\text{cœur}}(i)$

Voyons d'abord la partie E_1 de E qui dépend seulement des $\mathcal{H}_{\text{cœur}}$:

$$\begin{aligned}E_1 &= \int \Psi^* \sum_{i=1}^{2n} \mathcal{H}_{\text{cœur}}(i) \Psi \, dV_1 \dots dV_{2n} d\sigma_1 \dots d\sigma_{2n} \\ &= \sum_{i=1}^{2n} \int \Psi^* \mathcal{H}_{\text{cœur}}(i) \Psi \, dV_1 \dots dV_{2n} d\sigma_1 \dots d\sigma_{2n}\end{aligned}$$

Dans cette partie, on va rencontrer $2n$ termes du type :

$$\int \Psi^* \mathcal{H}_{\text{cœur}}(i) \Psi dV_1 \cdots dV_{2n} d\sigma_1 \cdots d\sigma_{2n}$$

$$E_1 = [(2n)!]^{-1} \sum_{i=1}^{2n} \int \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{P}} \mathcal{P} \{ \psi_1^*(1) \alpha(1) \psi_1^*(2) \beta(2) \cdots \psi_n^*(2n) \beta(2n) \}$$

$$\cdot \mathcal{H}_{\text{cœur}}(i) \sum_{\mathcal{P}'} (-1)^{\mathcal{P}'} \mathcal{P}' \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \cdots \psi_n(2n) \beta(2n) \} \cdot dV_1 \cdots dV_{2n} d\sigma_1 \cdots d\sigma_{2n}$$

Puisque les électrons sont indiscernables, toutes les valeurs

$$\int \Psi^* \mathcal{H}_{\text{cœur}}(i) \Psi dV_1 \cdots dV_{2n} d\sigma_1 \cdots d\sigma_{2n}$$

sont les mêmes pour n'importe lequel des $2n$ électrons. Comme il y a $2n$ tels termes, on a donc :

$$\sum_{i=1}^{2n} \int \Psi^* \mathcal{H}_{\text{cœur}}(i) \Psi dV_1 \cdots dV_{2n} d\sigma_1 \cdots d\sigma_{2n}$$

$$= 2n \int \Psi^* \mathcal{H}_{\text{cœur}}(1) \Psi dV_1 \cdots dV_{2n} d\sigma_1 \cdots d\sigma_{2n}$$

en prenant par exemple l'électron 1. En effectuant cette somme, E_1 devient donc :

$$E_1 = [(2n)!]^{-1} \sum_{i=1}^{2n} \int \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{P}} \mathcal{P} \{ \psi_1^*(1) \alpha(1) \psi_1^*(2) \beta(2) \cdots \psi_n^*(2n) \beta(2n) \}$$

$$\cdot \mathcal{H}_{\text{cœur}}(i) \sum_{\mathcal{P}'} (-1)^{\mathcal{P}'} \mathcal{P}' \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \cdots \psi_n(2n) \beta(2n) \} \cdot dV_1 \cdots dV_{2n} d\sigma_1 \cdots d\sigma_{2n}$$

$$= [(2n)!]^{-1} 2n \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{P}} \sum_{\mathcal{P}'} (-1)^{\mathcal{P}'} \int \mathcal{P} \{ \psi_1^*(1) \alpha(1) \psi_1^*(2) \beta(2) \cdots \}$$

$$\cdot \mathcal{H}_{\text{cœur}}(1) \mathcal{P}' \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \cdots \} dV_1 \cdots d\sigma_{2n}$$

$$= [(2n-1)!]^{-1} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{P}} \sum_{\mathcal{P}'} (-1)^{\mathcal{P}'} \int \mathcal{P} \{ \psi_1^*(1) \alpha(1) \psi_1^*(2) \beta(2) \cdots \psi_n^*(2n) \beta(2n) \}$$

$$\cdot \mathcal{H}_{\text{cœur}}(1) \mathcal{P}' \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \cdots \psi_n(2n) \beta(2n) \} dV_1 \cdots d\sigma_{2n}$$

L'opérateur $\mathcal{H}_{\text{cœur}}(1)$ n'agissant que sur les orbitales contenant l'électron 1, on peut éliminer de cette expression tous les termes avec $\mathcal{P} \neq \mathcal{P}'$ par intégration sur les coordonnées et les spins des électrons 2, 3, ..., $2n$. En effet, les spin-orbitales différentes sont orthogonales, donc leur produit intégré est nul. De plus, si $\mathcal{P} = \mathcal{P}'$, alors $(-1)^{\mathcal{P}}(-1)^{\mathcal{P}'} = (-1)^{2\mathcal{P}} = 1$. Il reste :

$$E_1 = [(2n-1)!]^{-1} \sum_{\mathcal{P}} \int \mathcal{P} \{ \psi_1^*(1) \alpha(1) \psi_1^*(2) \beta(2) \cdots \psi_n^*(2n) \beta(2n) \}$$

$$\cdot \mathcal{H}_{\text{cœur}}(1) \mathcal{P} \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \cdots \psi_n(2n) \beta(2n) \} dV_1 \cdots d\sigma_{2n}$$

Les spin-orbitales sont aussi normalisées. L'intégration (espace et spins) sur les électrons $2, 3, \dots, 2n$ donne 1 et ces $(2n - 1)$ électrons donnent $(2n - 1)!$ permutations, chacune d'elle valant 1. Il ne reste alors plus que les orbitales dépendant de l'électron 1 :

$$E_1 = [(2n - 1)!]^{-1} (2n - 1)! \int [\psi_1^*(1)\alpha(1)\mathcal{H}_{\text{cœur}}(1)\psi_1(1)\alpha(1) + \dots \\ + \psi_n^*(1)\beta(1)\mathcal{H}_{\text{cœur}}(1)\psi_n(1)\beta(1)] dV_1 d\sigma_1$$

Or, $\mathcal{H}_{\text{cœur}}$ est indépendant des spins. On peut donc les factoriser :

$$\int \psi_i^*(1)\mathcal{H}_{\text{cœur}}(1)\psi_i(1) dV_1 \int \alpha^2(1) d\sigma_1 = \int \psi_i^*(1)\mathcal{H}_{\text{cœur}}(1)\psi_i(1) dV_1$$

La partie E_1 de E se réduit en définitive à la somme sur les n orbitales ψ_i , chacune contenant 2 électrons :

$$E_1 = \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi dV_1 \dots d\sigma_{2n} = 2 \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(1)\mathcal{H}_{\text{cœur}}(1)\psi_i(1) dV_1 \\ E_1 = 2 \sum_{i=1}^n H_i \quad (6.5)$$

où le terme H_i est identique à celui du modèle de Hartree :

$$H_i \equiv \int \psi_i^*(1)\mathcal{H}_{\text{cœur}}(1)\psi_i(1) dV_1 = \int \psi_i^*(1) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \psi_i(1) \cdot dV_1 \quad (6.6)$$

Cette première partie E_1 de l'énergie E est donc identique à celle qu'on avait trouvée dans l'approximation de Hartree.

Les termes d'interaction dépendant des paires d'électrons

Passons maintenant à l'autre partie E_2 , celle qui dépend des paires d'électrons i et j et correspond à la partie suivante du hamiltonien (expression 6.4) :

$$\sum_{i=1}^{2n} \sum_{j(<i)=1}^{2n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Un des $2n$ électrons est en interaction avec les $(2n - 1)$ autres électrons : il y a donc $2n(2n - 1)$ paires ordonnées ij d'électrons (avec $i \neq j$). Mais la paire ij est identique à la paire ji : il faut donc diviser par 2, et il reste $n(2n - 1)$ paires électron-électron. Par conséquent, il y a $n(2n - 1)$ termes de répulsion interélectronique dans la double somme. Ici encore, à cause de l'indiscernabilité des électrons, ils vont tous donner la même contribution, identique par exemple à la répulsion des électrons 1 et 2. On aura :

$$E_2 = \sum_{i=1}^{2n} \sum_{j(<i)=1}^{2n} \int \Psi^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \Psi dV_1 \dots dV_{2n} d\sigma_1 \dots d\sigma_{2n} \\ = n(2n - 1) \int \Psi^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \Psi dV_1 \dots dV_{2n} d\sigma_1 \dots d\sigma_{2n}$$

$$E_2 = [(2n)!]^{-1} n(2n-1) \int \sum_P \sum_{P'} (-1)^P (-1)^{P'} \mathcal{P} \{ \psi_1^*(1) \alpha(1) \psi_1^*(2) \beta(2) \cdots \psi_n^*(2n) \beta(2n) \} \\ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \cdot \mathcal{P}' \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \cdots \psi_n(2n) \beta(2n) \} \cdot dV_1 \cdots dV_{2n} d\sigma_1 \cdots d\sigma_{2n}$$

Le facteur $[(2n)!]^{-1} n(2n-1)$ est égal à $\frac{1}{2} [(2n-2)!]^{-1}$. À nouveau, l'orthogonalité des spin-orbitales conduit à des termes nuls, sauf si les permutations \mathcal{P} et \mathcal{P}' des électrons sont identiques en tout, à l'exception éventuelle des permutations dans des orbitales qui contiennent les électrons 1 et 2. Plus précisément, les termes sont non nuls dans les deux cas suivants :

- ou bien $\mathcal{P} = \mathcal{P}'$;
- ou bien \mathcal{P} et \mathcal{P}' ne diffèrent que par l'échange dans deux spin-orbitales des électrons 1 et 2.
- Si $\mathcal{P} = \mathcal{P}'$, il y aura $(2n-2)!$ permutations pour chaque placement des électrons 1 et 2 dans deux des $2n$ spin-orbitales. Cela élimine le facteur $[(2n-2)!]^{-1}$. Il reste le facteur $\frac{1}{2}$. Si les électrons 1 et 2 sont placés dans des orbitales différentes ψ_i et ψ_j , ils peuvent avoir n'importe quel spin : il y a donc quatre possibilités, chacune d'elles valant :

$$\frac{1}{2} \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) dV_1 dV_2$$

qui n'est autre que la moitié de l'intégrale coulombienne J_{ij} que nous avons déjà rencontrée dans la méthode de Hartree (expression 6.2). Si, en revanche, les électrons 1 et 2 sont placés dans la même orbitale ψ_i , ils sont forcément de spins opposés, soit $\alpha(1)$ et $\beta(2)$, soit $\alpha(2)$ et $\beta(1)$: il n'y a donc alors que deux possibilités au lieu de quatre, donc seulement deux contributions égales à $\frac{1}{2} J_{ii}$. En sommant sur les n orbitales, on obtient au total :

$$2 \sum_{i=1}^n \sum_{j(\neq i)=1}^n J_{ij} + \sum_{i=1}^n J_{ii} \quad (6.7)$$

- Il reste à considérer le cas où les permutations \mathcal{P} et \mathcal{P}' ne diffèrent que par l'échange des places des électrons 1 et 2. Commençons par noter que \mathcal{P} et \mathcal{P}' ne sont pas de même parité, puisqu'on passe de l'une à l'autre par l'échange d'une seule paire d'électrons : les électrons 1 et 2, donc $P + P' = \text{impair}$ et $(-1)^{P+P'} = -1$: il faudra multiplier par -1 le résultat. Comparons maintenant les deux permutations en ce qu'elles diffèrent. Les deux permutations \mathcal{P} et \mathcal{P}' sont identiques en tout sauf en les spin-orbitales contenant les électrons 1 et 2. Il n'y a que quatre possibilités de différences, qui sont consignées dans le tableau ci-après :

\mathcal{P}		\mathcal{P}'	
Électron 1	Électron 2	Électron 1	Électron 2
$\psi_i(1)\alpha(1)$	$\psi_j(2)\alpha(2)$	$\psi_j(1)\alpha(1)$	$\psi_i(2)\alpha(2)$
$\psi_i(1)\alpha(1)$	$\psi_j(2)\beta(2)$	$\psi_j(1)\beta(1)$	$\psi_i(2)\alpha(2)$
$\psi_i(1)\beta(1)$	$\psi_j(2)\alpha(2)$	$\psi_j(1)\alpha(1)$	$\psi_i(2)\beta(2)$
$\psi_i(1)\beta(1)$	$\psi_j(2)\beta(2)$	$\psi_j(1)\beta(1)$	$\psi_i(2)\beta(2)$

Ainsi, dans la première ligne du tableau, \mathcal{P} et \mathcal{P}' sont identiques en tous les électrons dans toutes les spin-orbitales, sauf que dans \mathcal{P} , l'électron 1 est dans l'orbitale ψ_i avec le spin $+1/2$ et l'électron 2 est dans l'orbitale ψ_j avec le spin $+1/2$, alors que dans \mathcal{P}' , l'électron 1 est dans l'orbitale ψ_j avec le spin $+1/2$ et l'électron 2 est dans l'orbitale ψ_i avec le spin $+1/2$.

Étant donnée l'orthogonalité des fonctions de spin, les deuxième et troisième contributions vont s'annuler par l'intégration sur les spins. Il reste les première et quatrième contributions qui sont toutes deux égales à :

$$-\frac{1}{2} \iint \psi_i^*(1)\psi_j^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_j(1)\psi_i(2) dV_1 dV_2$$

On pose habituellement :

$$K_{ij} \equiv \iint \psi_i^*(1)\psi_j^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_j(1)\psi_i(2) dV_1 dV_2 \quad (6.8)$$

Cette quantité est appelée *intégrale d'échange*. Elle n'apparaissait pas dans le modèle de Hartree. En sommant sur les n orbitales, on obtient :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j(\neq i)=1}^n K_{ij}$$

Au total (voir éq. 6.7) :

$$E_2 = 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j(\neq i)=1}^n J_{ij} + \sum_{i=1}^n J_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j(\neq i)=1}^n K_{ij} \quad (6.9)$$

On introduit parfois la notation $(ik | j\ell)$ pour l'intégrale :

$$(ik | j\ell) \equiv \iint \psi_i^*(1)\psi_j^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_k(1)\psi_\ell(2) dV_1 dV_2$$

appelée *intégrale d'interaction*. Cette notation range les orbitales comme suit :

$$(\text{électron 1} \mid \text{électron 2})$$

On a alors : $J_{ij} = (ii \mid jj)$ et $K_{ij} = (ij \mid ij)$.

Nouvelle expression de l'énergie

L'énergie à minimiser s'écrit finalement (éq. 6.5 et 6.9) :

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i=1}^n J_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j(\neq i)=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

En remarquant que $K_{ii} = J_{ii}$, on peut encore l'écrire :

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (6.10)$$

sans restriction sur j . On voit que les intégrales d'échange K_{ij} (toujours positives, ainsi d'ailleurs que les intégrales coulombiennes) viennent en déduction des intégrales coulombiennes J_{ij} . On appelle *énergie d'échange* la double somme $\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n K_{ij}$. Physiquement, K_{ij}

« corrige » l'interaction coulombienne : par suite du principe de Pauli, deux électrons à spins parallèles ne seront jamais proches dans l'espace (« répulsion » de Pauli), et l'énergie coulombienne de répulsion sera donc moins grande d'une quantité correspondant à l'énergie d'échange.

Minimisation de E . Équations de Hartree-Fock

Passons à la minimisation de E en faisant varier les ψ_i . On procède exactement comme dans la méthode de Hartree, en construisant une fonctionnelle F avec des multiplicateurs de Lagrange pour maintenir les conditions $\int \psi_i^* \psi_j \cdot dV = \delta_{ij}$ pendant la minimisation. Anticipant sur le résultat, nous savons qu'on peut supposer les orbitales ψ_i cherchées orthogonales et avoir des multiplicateurs déjà « diagonaux » ε_i (voir la discussion au § 6.2.1) au lieu des ε_{ij} . La fonctionnelle à minimiser est donc :

$$\begin{aligned} F &= E - 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \int |\psi_i(i)|^2 \cdot dV_i \\ &= 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) - 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \int |\psi_i(1)|^2 \cdot dV_1 \end{aligned}$$

On varie de $\delta\psi_i$ toutes les orbitales ψ_i jusqu'à obtenir que la variation δF de F , qui en résulte, s'annule :

$$\begin{aligned} \delta F &= 2 \sum_{i=1}^n \delta H_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \delta(2J_{ij} - K_{ij}) \\ &\quad - 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \int [\delta\psi_i^*(1)\psi_i(1) + \text{complexe conjugué}] \cdot dV_1 = 0 \end{aligned}$$

où les divers termes variés peuvent s'écrire (voir éq. 6.2, 6.6 et 6.8) :

$$\begin{aligned}\delta H_i &= \int \delta \psi_i^*(1) \mathcal{H}_{\text{cœur}}(1) \psi_i(1) \cdot dV_1 + \text{complexe conjugué} \\ \delta J_{ij} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\int \frac{\delta \psi_i^*(1) \cdot \psi_i(1) \cdot |\psi_j(2)|^2}{r_{12}} \cdot dV_1 dV_2 + \int \frac{\delta \psi_j^*(1) \cdot \psi_j(1) \cdot |\psi_i(2)|^2}{r_{12}} \cdot dV_1 dV_2 \right] \\ &\quad + \text{complexe conjugué} \\ \delta K_{ij} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\int \frac{\delta \psi_i^*(1) \cdot \psi_j^*(2) \cdot \psi_i(2) \cdot \psi_j(1)}{r_{12}} \cdot dV_1 dV_2 \right. \\ &\quad \left. + \int \frac{\delta \psi_j^*(1) \cdot \psi_i^*(2) \cdot \psi_j(2) \cdot \psi_i(1)}{r_{12}} \cdot dV_1 dV_2 \right] + \text{complexe conjugué}\end{aligned}$$

On peut écrire la condition de minimum sur chaque partie de la somme complexe + complexe conjugué :

$$\begin{aligned}\delta F &= 2 \sum_{i=1}^n \int \delta \psi_i^*(1) \left[\mathcal{H}_{\text{cœur}}(1) \psi_i(1) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^n (2\psi_i(1) \int \frac{|\psi_j(2)|^2}{r_{12}} \cdot dV_2 \right. \\ &\quad \left. - \psi_j(1) \int \frac{\psi_j^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} \cdot dV_2) - \epsilon_i \psi_i(1) \right] dV_1 + \text{complexe conjugué} = 0\end{aligned}$$

On satisfait à cette annulation quelles que soient les variations $\delta \psi_i^*$ de toutes les ψ_i ($i = 1, 2, \dots, n$) et, indépendamment, les variations du complexe conjugué $\delta \psi_i$, en annulant chaque facteur. Il faut donc que tous les coefficients des $\delta \psi_i^*$ soient simultanément nuls (ceux des complexes conjugués donnent la même chose). On obtient le système d'équations ($i = 1, \dots, n$) :

$$\begin{aligned}\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \psi_i(1) \\ + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^n \left[2\psi_i(1) \int \frac{|\psi_j(2)|^2}{r_{12}} \cdot dV_2 - \psi_j(1) \int \frac{\psi_j^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} \cdot dV_2 \right] = \epsilon_i \psi_i(1)\end{aligned}$$

C'est le **système d'équations intégrodifférentielles de Hartree-Fock**. Il diffère du système de Hartree par la présence des intégrales d'échange K_{ij} . Les électrons y sont notés 1 et 2, au lieu de i et j dans le système de Hartree, parce qu'à cause du principe de symétrisation, on a été obligé, pour le raisonnement, de fixer les indices des électrons. Mais cela ne change rien pour les calculs numériques des intégrales : les variables d'intégration sont dans tous les cas indiquées dans le dV . La résolution des équations de Hartree-Fock, plus difficile que celle de Hartree, est très lourde. Elle s'effectue sur machine, avec un programme de calcul numérique, de la même manière que celle de Hartree, par approximations successives : $\psi_j^{(1)}$ (approximation d'ordre 1), $\psi_j^{(2)}$ (ordre 2), etc. Les fonctions finales obtenues (à l'ordre p), $\psi_j^{(p)}$ ($i = 1, 2, \dots, n$), dites solutions « self-consistent », se présentent sous forme de tableaux de nombres et sont orthonormées.

Interprétation

Une équation de Hartree-Fock est une équation de Schrödinger pour un seul électron, par exemple e_1 , se déplaçant dans le champ produit par le noyau et le champ moyen des autres électrons. Le champ moyen des $2n - 1$ électrons est représenté par les intégrales de Coulomb J_{ij} et d'échange K_{ij} , moyennes sur l'opérateur $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$ qui figure dans le hamiltonien exact. Ce champ consiste en la somme du champ produit par les électrons de spins opposés et du champ produit par les électrons de même spin qui, à cause du principe de Pauli, sont situés plus loin de l'électron e_1 de sorte qu'une certaine région qui l'entoure, appelée *trou de Fermi*, est vide d'électrons de même spin.

Le multiplicateur de Lagrange ϵ_i est encore, comme dans le modèle de Hartree, l'énergie d'un électron dans l'orbitale ψ_i , qui, maintenant, dépend aussi des intégrales d'échange :

$$\epsilon_i = H_i + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (6.11)$$

Pour trouver cette expression il suffit de prendre l'équation de Hartree-Fock numéro i , d'en multiplier (à gauche) les deux membres par $\psi_i(1)^*$, puis par dV_1 , et d'intégrer sur l'espace les coordonnées de l'électron 1. $\psi_i(1)$ étant normalisée (au moins à l'étape finale), on a :

$$\begin{aligned} \int \psi_i(1)^* \mathcal{H}_{\text{ccœur}}(1) \psi_i(1) dV_1 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^n \left[2 \int \psi_i(1)^* \psi_i(1) \int \frac{|\psi_j(2)|^2}{r_{12}} \cdot dV_2 dV_1 \right. \\ \left. - \int \psi_i(1)^* \psi_j(1) \int \frac{\psi_j^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} \cdot dV_2 dV_1 \right] = \epsilon_i \int \psi_i(1)^* \psi_i(1) dV_1 = \epsilon_i \end{aligned}$$

Le premier terme est égal à H_i . Dans les termes coulombiens et d'échange, on ne peut pas factoriser les deux intégrales selon 1 et selon 2 séparément, car $1/r_{12}$ dépend des deux électrons 1 et 2. Ces termes sont les intégrales J_{ij} et K_{ij} . On arrive bien ainsi à l'expression donnée pour ϵ_i .

On peut exprimer l'énergie E de l'atome en fonction des énergies ϵ_i :

$$\begin{aligned} E &= 2 \sum_{i=1}^n \left[H_i + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \right] = 2 \sum_{i=1}^n \left[\epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \\ E &= 2 \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^n (\epsilon_i + H_i) \end{aligned} \quad (6.12)$$

Vladimir Fock

Vladimir Fock (1898-1977) est un physicien russe. Il a établi théoriquement la méthode empirique de Hartree pour le calcul des fonctions d'onde polyélectroniques et l'a étendue en y introduisant le spin et le prin-

cipe de symétrisation. Il a également étudié la diffusion des électrons par les atomes. D'autres de ses travaux ont porté sur une extension de la mécanique quantique qu'on a appelée la « seconde quantification ».

Exemples

Voyons sur quelques systèmes simples l'expression des intégrales de cœur H_{ij} , coulombiennes J_{ij} , et d'échange K_{ij} .

1. Pour l'hélium He, on a deux électrons. Dans l'état fondamental (singulet) $1s^2$, on n'a qu'une orbitale, ψ_{1s} , et deux spin-orbitales, $\psi_{1s,\alpha}$ et $\psi_{1s,\beta}$. La fonction d'onde totale Ψ est, on l'a vu :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(1)\beta(1) \\ \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Appliquons la formule générale (équ. 6.10) donnant l'énergie (on peut aussi procéder directement avec un si petit déterminant) :

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

Ici, $n = 1$. L'énergie de l'état fondamental est alors :

$$E_1 = 2H_{1s} + 2J_{1s1s} - K_{1s1s}$$

Or, $K_{ii} = J_{ii}$. Il reste donc :

$$E_1 = 2H_{1s} + J_{1s1s}$$

Les deux intégrales de cœur H_{1s} sont pour les deux électrons, 1 et 2, dans $1s$. $2H_{1s}$ est tout simplement l'énergie dans le modèle des électrons indépendants, soit $2 \times (-13,6Z^2) = -108,8 \text{ eV}$ ($Z = 2$). On a (expression 6.1) :

$$\begin{aligned} H_{1s} &= \int \psi_{1s}^*(1) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right] \psi_{1s}(1) \cdot dV_1 \\ &= \int \psi_{1s}^*(2) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right] \psi_{1s}(2) \cdot dV_2 \end{aligned}$$

L'intégrale coulombienne J_{1s1s} est le résultat de la répulsion de Coulomb entre les charges $1s$ et $1s$: elle est toujours positive, et va donc élever l'énergie (expression 6.2) :

$$J_{1s1s} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\psi_{1s}(1)|^2 |\psi_{1s}(2)|^2}{r_{12}} \cdot dV_1 dV_2$$

À partir de ces expressions, le calcul Hartree-Fock sur machine est évidemment d'autant moins long que les orbitales $1s$ choisies au départ sont proches des solutions self-consistent, ou contiennent des paramètres à varier « astucieusement » choisis. Un calcul (effectué par E. Clementi, en 1965, cité par La Paglia dans le livre mentionné dans la bibliographie) part d'orbitales d'essai qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales de Slater :

$$1s(1) = \sum_{p=1}^5 N_p c_p e^{-Z_p \cdot r_1} ; \quad 1s(2) = \sum_{p=1}^5 N_p c_p e^{-Z_p \cdot r_2}$$

où les paramètres à varier sont N_p (coefficients de normalisation), c_p et Z_p . On écrit l'expression de l'énergie totale qu'on cherche à minimiser, jusqu'à ce que les fonctions d'onde finales soient self-consistent. Le résultat pour l'énergie self-consistent est :

énergie totale E_1 calculée (par Hartree-Fock) : $-77,87$ eV.

(Rappel : énergie totale E_1 expérimentale : $-78,98$ eV ; modèle de Slater : $-77,69$ eV ; dans le modèle des électrons indépendants : $-108,8$ eV.)

Pour l'énergie d'un électron dans l'orbitale $1s$, l'auteur trouve :

$$\varepsilon_1 = -24,98 \text{ eV}$$

Ce résultat est à comparer à la valeur expérimentale $-24,6$ eV donnée dans le tableau 6.4 à la fin du chapitre.

Les deux orbitales finales sont données dans ce calcul par les deux combinaisons linéaires ci-dessus avec les coefficients suivants (la normalisation ayant été effectuée) :

Z_p	c_p
1,4300	0,78503
2,4415	0,20284
4,0996	0,03693
6,4843	-0,00293
0,7978	0,00325

On construit le déterminant de Slater des deux orbitales trouvées pour avoir la fonction d'onde Ψ de l'état fondamental.

2. Examinons le cas du béryllium Be à l'état fondamental $1s^2 2s^2$. On a $2n = 4$.

Appliquons :

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

$$E = 2H_{1s} + 2H_{2s} + 2J_{1s1s} - K_{1s1s} + 2J_{2s2s} - K_{2s2s} + 2J_{1s2s} - K_{1s2s} + 2J_{2s1s} - K_{2s1s}$$

Or : $J_{ii} = K_{ii}, J_{ij} = J_{ji}$ et $K_{ij} = K_{ji}$, d'où le résultat :

$$E = 2H_{1s} + 2H_{2s} + J_{1s1s} + J_{2s2s} + 4J_{1s2s} - 2K_{1s2s}$$

$2H_{1s} + 2H_{2s}$ ($= -544$ eV) est l'énergie dans le modèle des électrons indépendants. Cette énergie est augmentée par les intégrales de Coulomb J_{ij} , mais diminuée par l'intégrale d'échange $2K_{1s2s}$.

3. Dans un cas où les orbitales ne sont pas toutes complètes, mais où l'état (dégénéré) peut être encore représenté par un seul déterminant de Slater, on ne peut plus appliquer la formule donnant l'énergie, mais on peut directement raisonner sur le déterminant lui-même. Par exemple, le lithium Li à l'état fondamental a pour configuration $1s^2 2s^1$, avec $N = 3$ électrons, dont un seul électron $2s$. Cet électron peut avoir un spin $1/2$ ou $-1/2$: il y a donc deux spin-orbitales de même énergie (doublet). Pour trouver l'énergie, il suffit d'en prendre une puisqu'elles sont dégénérées : on n'a donc à considérer qu'un seul déterminant de Slater. L'énergie dans le modèle des électrons indépendants est évidemment $2H_{1s} + H_{2s}$. Il y aura 2 fois J_{1s1s} (puisque'il y a 2 électrons $1s$) moins K_{1s1s} . Et deux fois J_{1s2s} moins K_{1s2s} , et non le double, car il n'y a qu'un seul électron $2s$. Au total, par un calcul détaillé, on peut vérifier qu'on a :

$$E = 2H_{1s} + H_{2s} + 2J_{1s1s} - K_{1s1s} + 2J_{1s2s} - K_{1s2s} = 2H_{1s} + H_{2s} + J_{1s1s} + 2J_{1s2s} - K_{1s2s}$$

Théorème de Koopmans

Considérons l'énergie de l'électron dans l'orbitale ψ_i (éq. 6.11) :

$$\epsilon_i = H_i + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

C'est l'énergie d'un électron dans l'état ψ_i interagissant avec le noyau et les $(2n - 1)$ autres électrons. Si on suppose que l'électron occupant l'orbitale ψ_i peut être arraché *sans qu'il y ait modification des autres orbitales* ψ_j ($j \neq i$), $-\epsilon_i$ est alors égale à l'énergie d'ionisation de l'orbitale ψ_i . Cette affirmation constitue le « théorème » de Koopmans. On peut dire que ϵ_i est l'énergie de l'orbitale ψ_i .

Remarquons que le théorème de Koopmans n'est pas rigoureux, car il ne tient pas compte du réajustement des orbitales qui se produit après l'ionisation « interne », réajustement qui peut correspondre à une énergie non négligeable.

Critique de la méthode de Hartree-Fock

Dans la méthode de Hartree initiale du champ self-consistent, aucune corrélation n'était prise en compte entre les mouvements des électrons individuels. Chaque électron est soumis à un champ moyenné, et la fonction d'onde est le produit des fonctions des coordonnées des électrons individuels, ce qui implique l'indépendance statistique de leurs mouvements.

Dans la méthode Hartree-Fock, qui utilise des fonctions d'onde antisymétriques, on a introduit une certaine corrélation entre les électrons de même spin : aucun électron ne peut

se trouver au même point qu'un autre électron de même spin. Mais il n'y a aucune corrélation entre électrons de spins opposés. La vraie énergie d'interaction $\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$ est remplacée par l'énergie potentielle moyenne :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \iint \Psi^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \Psi dV_i dV_j$$

Cette substitution entraîne que les corrélations instantanées entre électrons sont négligées et remplacées par l'action d'un champ moyen. C'est ce manque de prise en compte des interactions interélectroniques qui empêche la méthode d'être exacte. Le calcul des séparations des multiplets est en défaut, puisque l'interaction spin-orbite est complètement négligée. Au mieux, l'énergie totale d'un atome, calculée par Hartree-Fock avec la meilleure précision, n'est obtenue qu'à environ 0,2 % près. Or, une précision plus grande est nécessaire au moins dans les cas suivants :

1. le calcul des énergies de liaison dans les molécules et les solides. Les énergies de liaisons sont de l'ordre de dixièmes de pour cent de l'énergie totale. Elles sont donc plus petites que les erreurs sur les énergies des atomes constitutants ;
2. le calcul des probabilités de transition d'un niveau à un autre (absorption et émission de rayonnement).

3 La méthode des interactions de configurations

Dans un calcul exact idéal, il faudrait développer la fonction d'onde totale polyélectronique Ψ sur un ensemble *complet* (c'est-à-dire infini) de déterminants de Slater. Il est bien certain que, dans cette description rigoureuse, donner des nombres quantiques ou des énergies aux électrons individuels n'a plus de sens : tout est « mélangé ».

Puisque chaque déterminant de Slater correspond à une configuration détaillée, un tel développement en série est une superposition de configurations. C'est la méthode des interactions de configurations dite « des interactions de configurations », appliquée par Hylleraas à He dès 1928. Elle est évidemment beaucoup plus lourde d'emploi que la méthode de Hartree-Fock avec un seul déterminant, et n'a été utilisée que dans des cas simplifiés où on peut ne tenir compte que de certaines configurations, celles qui sont proches en énergie de l'état Ψ considéré parce qu'elles interagissent plus fortement que les autres.

Quelques résultats sur l'énergie totale E_1 de He (énergie totale expérimentale : $-78,98$ eV). Par la méthode Hartree : $-77,83$ eV (Wilson, 1935) ; par la méthode Hartree-Fock : $-77,87$ (Clementi, 1965) ; interactions de configurations : $-78,96$ eV (Hylleraas, 1939 et années suivantes avec divers coauteurs) ; avec 20 configurations ($1s^2$, $1s2s$, $1s3s$, $2s^2$, $2s3s$, etc., y compris $4f^2$!) : $-78,97$ eV (Nesbet et Watson, 1958). Dans tous les cas, les auteurs donnent aussi les fonctions d'onde correspondantes.

6.3. * Le modèle de Thomas et Fermi

Le modèle de Thomas et Fermi est une méthode moins précise que celle de Hartree-Fock, mais beaucoup plus simple, qui permet d'estimer le potentiel électrique (donc l'énergie potentielle) et la densité de charge dans un atome en assimilant l'ensemble des électrons à un gaz. Elle est très utile comme première approximation et donne directement des valeurs du potentiel dans l'atome. Cette méthode est plus facile d'emploi pour les atomes lourds, avec lesquels elle donne d'ailleurs les meilleurs résultats (quoique moins bons que ceux de Hartree-Fock). On peut ensuite trouver les fonctions d'onde d'un électron satisfaisant l'équation de Schrödinger avec une énergie potentielle de Thomas-Fermi.

Soit $\mathcal{V}(r)$ le potentiel électrostatique en un point intérieur à l'atome, supposé à symétrie sphérique. L'énergie potentielle d'un électron i à la distance r_i du noyau est $-e\mathcal{V}(r_i) = E_{p\text{ eff}}$. Cette énergie potentielle correspond à l'énergie potentielle effective des équations de Hartree, qui est, on se le rappelle :

$$-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j(\neq i)=1}^N \int \frac{|\psi_j(j)|^2}{r_{ij}} \cdot dV_j$$

Supposons qu'il y ait des électrons au point r avec toutes les valeurs possibles de l'énergie cinétique de zéro à $e\mathcal{V}(r)$, de telle sorte que les électrons d'énergie cinétique maximum ont une énergie totale nulle ($e\mathcal{V}(r) - e\mathcal{V}(r) = 0$) et sont juste encore liés à l'atome (car $\mathcal{V}(r)$ n'est vraiment nul que lorsque r tend vers ∞). L.V. Thomas et E. Fermi ont supposé (1927) que la densité de charge des électrons à la distance r du noyau est déterminée à partir de cette énergie cinétique maximum $e\mathcal{V}(r)$ comme elle le serait dans un gaz d'électrons libres ayant la même énergie cinétique maximum. Or, un gaz d'électrons libres n'est pas décrit par la statistique qui décrit les gaz ordinaires (statistique de Maxwell-Boltzmann), mais par la statistique de Fermi-Dirac, qui donne pour le nombre d'électrons par unité de volume du gaz électronique ayant une énergie inférieure à E :

$$\frac{8\pi}{3} \frac{(2mE)^{3/2}}{h^3}$$

La puissance 3 vient du nombre de dimensions de l'espace. La densité de charge de ces électrons est leur nombre par unité de volume multiplié par $-e$:

$$\rho = -e \frac{8\pi}{3} \frac{(2mE)^{3/2}}{h^3}$$

Thomas et Fermi ont donc pris l'expression :

$$\rho = -e \frac{8\pi}{3} \frac{(2me\mathcal{V}(r))^{3/2}}{h^3}$$

pour la densité de charge de l'ensemble des électrons d'énergie cinétique inférieure à $e\mathcal{V}(r)$. C'est la densité de charge négative. Quant à la charge positive dans l'atome, elle est concentrée au noyau et vaut Ze .

Par ailleurs, le potentiel électrique en présence de charges est déterminé par l'équation de Poisson (où Δ est l'opérateur laplacien) :

$$\Delta \mathcal{V}(r) = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$$

Donc, l'équation de Thomas-Fermi s'écrit :

$$\Delta \mathcal{V}(r) = \frac{8\pi e}{3\epsilon_0} \frac{(2me\mathcal{V}(r))^{3/2}}{h^3}$$

La fonction inconnue est le potentiel $\mathcal{V}(r)$.

Cette équation ne peut être résolue analytiquement. On la met sous une forme commode pour la résolution numérique. Pour cela, on pose :

$$\mathcal{V}(r) \equiv \frac{Z_{\text{eff}}(r)e}{4\pi\epsilon_0 r}$$

où Z_{eff} est un numéro atomique effectif, comparable à celui que nous avons utilisé dans le modèle de Slater. Z_{eff} tend vers Z lorsque r tend vers 0, et tend vers 0 lorsque r tend vers l'infini.

On pose également :

$$f \equiv \frac{Z_{\text{eff}}(r)}{Z}, \quad x \equiv \frac{r}{(a_0/4)(9\pi^2/2Z)^{1/3}}$$

x est la distance au noyau exprimée en une nouvelle unité. En effectuant ces substitutions compliquées, l'équation de Thomas-Fermi prend la forme :

$$\frac{d^2 f}{dx^2} = f^{3/2} x^{-1/2}$$

La courbe $Z_{\text{eff}}(r)$, obtenue numériquement, représente avec une bonne précision l'allure des courbes correspondantes qu'on peut calculer à partir des fonctions d'onde « self-consistent » obtenues par les méthodes de Hartree ou de Hartree-Fock. Inversement (et c'est surtout ainsi que l'on procède), on peut prendre le potentiel électrique calculé à partir de $Z_{\text{eff}}(r)$ dans le modèle de Thomas-Fermi et en tirer une énergie potentielle moyenne pour déterminer les fonctions d'onde de l'atome de façon plus rapide que par itération self-consistent.

Un peu d'histoire

Enrico Fermi

Enrico Fermi (1901-1954) est un brillant physicien italien, à la fois théoricien et expérimentateur. Il est né à Rome et a fait ses études supérieures à l'Université de Pise. Après un séjour en Allemagne, à Göttingen où travaillaient Born et Heisenberg, il est nommé professeur d'Université

à Florence, puis à Rome (1926). Ses travaux portent sur de nombreux domaines de la théorie quantique. Indépendamment de Dirac, il développa la statistique des particules à spin demi-entier, depuis nommés « fermions », et appliqua cette statistique à l'atome (modèle de Thomas-Fermi) et aux

solides. Il a par la suite étudié la radio-activité, la théorie du noyau et des neutrons, et avancé l'hypothèse du neutrino. Après son émigration aux États-Unis en

1939, le tout premier réacteur nucléaire est construit à Chicago sous sa direction en 1942. Il obtient le prix Nobel de physique en 1938.

6.4. * La prise en compte qualitative des interactions interélectroniques

1 Interactions électrons-électrons

Dans une configuration notée $1s^2 2s^2 2p^6 \dots$, on continue d'attribuer des nombres quantiques ℓ_i aux électrons individuels. En réalité, si on tient compte de la répulsion coulombienne entre les électrons, les moments cinétiques orbitaux ℓ_i des divers électrons individuels ne sont pas des constantes du mouvement (§ 4.2) comme dans les hydrogénoides : on ne peut pas dire qu'il y a un électron s , un électron p , etc. Tous les moments orbitaux interagissent entre eux et aussi avec les moments de spin de tous les électrons. On dit que les ℓ_i ne sont plus des « bons » nombres quantiques.

On peut heureusement prendre en compte qualitativement une partie importante de ces interactions. Il y a deux modèles approximatifs correspondant à deux cas limites :

1. l'interaction électrostatique entre électrons est beaucoup plus forte que l'interaction spin-orbite (cas du *couplage LS*, valable pour les atomes légers, § 2) ;
2. l'interaction spin-orbite en un même électron est beaucoup plus forte que l'interaction entre électrons (cas du *couplage jj*, valable plutôt pour les atomes lourds, § 3).

Nous verrons ces couplages à l'aide d'un modèle simplifié, appelé modèle vectoriel de l'atome. Avant de rentrer dans les détails, définissons les nombres quantiques dont nous aurons besoin.

L est le nombre quantique du moment orbital total \vec{L} de l'atome. $L(L + 1)\hbar$ est la valeur propre associée à l'opérateur L^2 . De même, S est le nombre quantique de spin total de l'atome et il est tel que $S(S + 1)\hbar$ est la valeur propre de l'opérateur S^2 .

Pour un atome à N électrons, la façon la plus simple de déterminer L est de calculer d'abord les valeurs du nombre quantique M_L , qui sont obtenues en faisant la somme de tous les m_{ℓ_i} des électrons de l'atome. L est alors la valeur maximum possible de M_L .

On procède de façon analogue pour calculer S . Dans l'atome d'hélium, on avait défini le nombre quantique M_s comme la somme des m_{s_i} des deux électrons. On étend cette définition à un atome à N électrons. M_s peut prendre plusieurs valeurs, suivant les valeurs possibles des m_s des divers électrons. Le nombre quantique S , toujours positif, est égal à la valeur maximum possible de M_s .

Dans l'approximation dite du couplage LS (ou *Russell-Saunders*), l'interaction la plus forte est entre les moments orbitaux ℓ_i d'une part (qu'on compose entre eux pour obtenir le moment cinétique total L de l'atome), et entre les moments de spin d'autre part (qu'on compose entre eux pour obtenir le moment de spin total S de l'atome), mais ni L ni S ne sont rigoureusement des constantes du mouvement et il faut encore les combiner entre eux car ils interagissent faiblement (couplage spin-orbite), entraînant de petites levées de dégénérescence des niveaux définis par L et S (souvent appelés *termes*) se traduisant expérimentalement par la *structure fine* des raies d'émission. Par extension, on parle aussi de la structure fine des niveaux eux-mêmes.

Cette approximation LS n'est en gros valable que lorsque les atomes sont tels que $Z < 30$. Pour de plus grands Z , les moments orbitaux et de spin deviennent comparables. Lorsque Z est grand, une meilleure approximation est le couplage jj : l'interaction entre le spin et le moment orbital d'un même électron est la plus forte, et il faut effectuer d'abord la composition spin-orbite de chaque électron séparément, comme pour les atomes hydrogénoïdes, et seulement ensuite composer entre eux les moments totaux « j » de chaque électron.

On considère généralement que la classification des termes dans l'approximation LS est la plus fondamentale.

Nous allons maintenant voir en détail comment on dénombre et on classe les niveaux dans les deux types de couplage.

2 Couplage LS (Russell-Saunders)

La configuration électronique est une très bonne représentation des atomes à sous-couches complètes (gaz inertes, alcalino-terreux), et une bonne approximation pour beaucoup d'atomes à sous-couches incomplètes (hydrogène, alcalins à l'état fondamental, halogènes). Dans tous ces cas, la configuration électronique détaillée correspond à un seul état de l'atome.

Termes d'une configuration électronique

Mais, en réalité, dans la plupart des atomes, une seule configuration électronique peut correspondre à plusieurs états, qui ne sont pas dégénérés et peuvent différer les uns des autres de plusieurs eV. Les spectroscopistes parlent de la scission de la configuration en niveaux qu'ils appellent « termes » (on se rappelle que les fréquences d'émission atomique sont la différence de deux « termes » E/h ; un terme est un niveau. Voir chapitre 1). La différence entre les termes d'une même configuration est commandée par le moment cinétique total de l'atome. On parvient au dénombrement et à la classification exacte des états de l'atome par approximations successives. Dans l'approximation initiale, chaque électron est soumis à un champ moyen à symétrie sphérique : c'est, on l'a vu, l'approximation du champ central. Dans cette approximation, l'énergie de l'atome ne

dépend que de la configuration électronique. En deuxième approximation, les états avec les mêmes valeurs de L (moment orbital total) et de S (spin total) ont (presque) la même énergie, alors que les états avec des valeurs différentes de L et de S ont des énergies notablement différentes. À cette approximation, les moments cinétiques L et S sont encore tous deux des constantes du mouvement dont les opérateurs commutent avec le hamiltonien.

On calcule les sommes suivantes pour les différentes valeurs possibles de m_{ℓ_i} et m_{s_i} compatibles avec la configuration électronique :

$$M_L = \sum_i m_{\ell_i} \quad \text{et} \quad M_S = \sum_i m_{s_i}$$

On en tire les valeurs de L et de S en considérant que :

$$M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, 0, \dots, -L + 1, -L$$

$$M_S = S, S - 1, S - 2, \dots, -S + 1, -S$$

Autrement dit, comme cela a été dit plus haut :

$$L = M_{L,\max} \quad \text{et} \quad S = M_{S,\max}$$

On retrouve ces relations en effectuant les projections sur un axe (pris comme axe z) des additions des vecteurs moments cinétiques \vec{L} et \vec{S} (d'où le nom de « modèle vectoriel », avec toutefois cette petite différence que ces vecteurs ont des valeurs quantifiées, leurs valeurs propres possibles étant définies à partir des nombres quantiques L et S).

L et S sont toujours nuls pour toutes les sous-couches complètes. En effet, puisque toutes les orbitales de ces sous-couches sont remplies avec deux spins opposés, le spin total de chaque orbitale complète est nul. Quant à L , si une sous-couche est complète, il y aura autant de valeurs positives de m_ℓ que de valeurs négatives, et en effectuant la somme, on trouvera que M_L est nul, et donc que $L = 0$. Par exemple, si une sous-couche p est complète, il y a deux électrons avec $m_\ell = -1$, deux électrons avec $m_\ell = 0$, et deux électrons avec $m_\ell = +1$ et, lorsqu'on effectue la somme, on trouve bien que M_L est nul et donc L aussi. Ainsi, pour calculer le L et le S d'un atome, il suffit de considérer les électrons des sous-couches incomplètes.

Terminologie

L est noté S, P, D, F, G, H, ... selon que sa valeur est, respectivement, 0, 1, 2, 3, 4, 5,... Chaque état L est dégénéré $2L + 1$ fois (ce sont les $2L + 1$ valeurs de M_L , appelée *dégénérescence spatiale*). Ne pas confondre le S de $L = 0$ avec le spin total S . On remarque que cette notation est calquée sur celle du moment cinétique orbital d'un seul électron : s, p, d, f, g , etc.

On note en exposant avant L ce qu'on appelle la multiplicité de spin : $2S + 1$. Si $S = 0$, alors $2S + 1 = 1$: l'état est singulet ; si $S = \frac{1}{2}$, alors $2S + 1 = 2$: l'état est doublet ; si $S = 1$, l'état est triplet ; etc. C'est la *dégénérescence de spin*.

Un terme est noté :

$$^{2S+1}L$$

La dégénérescence totale de ce terme est :

$$g = (2L + 1)(2S + 1).$$

Règles de Hund

Au § 5.3.1, nous avons vu une expression de la règle de Hund appliquée aux configurations électroniques détaillées et qui concernait le spin. Nous pouvons aborder maintenant l'énoncé précis de la, ou plutôt, des règles de Hund.

Règles de Hund :

1. Les énergies des termes d'une configuration donnée décroissent quand le spin total S croît.
2. Parmi les niveaux de même spin S , les énergies décroissent quand le nombre orbital L croît.

Ces règles ne sont pas totalement rigoureuses : elles sont valables si les différences dans les interactions électron-électron correspondant à des valeurs différentes de S affectent l'énergie plus fortement que les différences correspondantes associées à L . C'est vrai lorsque l'approximation du couplage LS est valable. Puisque l'énergie est la plus basse quand S a sa valeur maximum, les états fondamentaux des atomes à sous-couches incomplètes ont habituellement le plus possible d'électrons avec des spins non appariés.

Les différences d'énergie entre les termes d'un même atome sont de l'ordre des énergies de liaison et des énergies des réactions chimiques : quelques eV, c'est-à-dire quelques centaines de kJ/mol.

Exemples

1. Les gaz inertes et les alcalino-terreux (ainsi que Zn, Cd et Hg) ont L et S nuls puisque toutes leurs sous-couches sont complètes dans leur configuration fondamentale : cette configuration ne correspond donc qu'à un seul terme : 1S . On a $g = 1$. Il n'y a pas de dégénérescence.
2. Le bore à l'état fondamental a la configuration $1s^2 2s^2 2p$. On n'a à considérer que l'électron $2p$. Comme p correspond à $m_\ell = -1, 0, \text{ ou } 1$, pour l'atome on a $M_L = -1, 0, \text{ ou } 1$, puisqu'il n'y a qu'un seul électron. Donc, $L = 1$: état P. Quant à M_S , il vaut $-\frac{1}{2}$ ou $+\frac{1}{2}$; donc $S = \frac{1}{2}$. Par conséquent, $2S + 1 = 2$: c'est un état doublet. Il n'y a alors qu'un seul terme : 2P . Sa dégénérescence est $g = 2 \times 3 = 6$.
3. Les métaux alcalins ont un seul électron s périphérique, toutes les autres sous-couches étant complètes. Ils ont donc : $L = 0$ (électron s) et $S = 1/2$. Ils n'ont qu'un seul terme fondamental : 2S . Il n'y a pas de dégénérescence.

Levée de dégénérescence des termes par couplage spin-orbite

À l'approximation suivante, on tient compte de l'interaction spin-orbite, responsable d'une petite levée de dégénérescence des termes. C'est le couplage LS : les niveaux en lesquels les termes se séparent ainsi sont appelés *multiplets*. Il y a couplage de L et de S , qui ne sont plus séparément des constantes du mouvement.

On introduit un nouveau nombre quantique J , le nombre quantique de moment cinétique total, qui est calculé en effectuant :

$$J = S + L, S + L - 1, \dots, |L - S|$$

J est toujours positif. Il est parfois appelé *nombre quantique interne*. La valeur de J , qui distingue les divers niveaux du terme L constituant le multiplet est alors notée en indice :

$$^{2S+1}L_J$$

On définit aussi M_J , qui prend toutes les valeurs $J, J - 1, J - 2, \dots, -J$. La dégénérescence du niveau J est donc $2J + 1$, car il y a $2J + 1$ valeurs de M_J .

Ce nombre quantique M_J est la projection J_z de J sur z (en unités \hbar), et joue pour J le rôle que M_L joue pour L .

Exemples

1. Reprenons l'exemple du bore. Le terme 2P est doublet (dégénérescence de spin). Quelles sont les valeurs de J possibles ?

$$J = 1 + \frac{1}{2}, 1 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

À cause de l'interaction spin-orbite, le terme 2P est donc en réalité scindé en les deux états :

$$^2P_{1/2} \quad \text{et} \quad ^2P_{3/2}$$

Le niveau $^2P_{1/2}$ est dégénéré $2J + 1 = 2 \times (1/2) + 1 = 2$ fois ; l'autre niveau est dégénéré $2 \times (3/2) + 1 = 4$ fois. Au total, on retrouve évidemment 6. La dégénérescence n'est complètement levée que dans un champ magnétique (effet Zeeman).

2. Dans le sodium, comme dans tous les alcalins, le terme fondamental est 2S . Le J correspondant n'a qu'une seule valeur $J = 1/2$: ce terme ne donne donc qu'un seul niveau $^2S_{1/2}$ (doublement dégénéré). Le premier état excité est le terme $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1 \ ^2P$ (pour simplifier : $3p \ ^2P$) ; l'interaction spin-orbite le divise en deux niveaux très proches (ils sont séparés par 0,00213 eV) : $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$. Sur la figure 6.1 est représentée cette levée de dégénérescence.

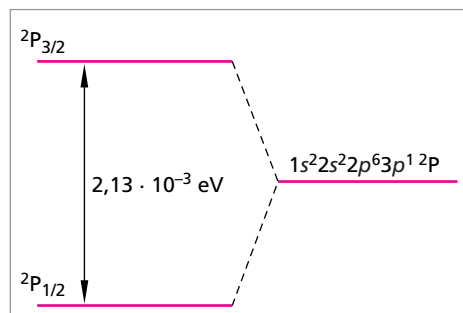


Fig. 6.1. La scission des niveaux par interaction spin-orbite du premier état excité du sodium.

Ce sont les transitions $3p\ ^2P_{3/2} \rightarrow 3s\ ^2S_{1/2}$ et $3p\ ^2P_{1/2} \rightarrow 3s\ ^2S_{1/2}$ entre ces deux niveaux et le niveau fondamental $3s\ ^2S_{1/2}$ qui donnent le fameux doublet jaune (5 890 Å et 5 896 Å) de la lampe à vapeur de sodium : ce doublet est la structure fine de la raie jaune qu'on avait d'abord crue unique en l'observant avec une résolution insuffisante. Il fait partie de ce qu'on appelle la *série principale* du spectre d'émission du sodium, qu'on observe aussi en absorption, (incidemment, c'est l'initiale du qualificatif « principale » de cette série qu'on a prise pour désigner la valeur $\ell = 1$ du nombre quantique orbital). Toutes les raies de la série principale du sodium, $np\ ^2P_{3/2} \rightarrow 3s\ ^2S_{1/2}$ et $np\ ^2P_{1/2} \rightarrow 3s\ ^2S_{1/2}$, ont cette structure fine de doublets.

3. Voyons en détail un cas plus compliqué : celui de l'atome de carbone.

À l'état fondamental, sa configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^2$. Il suffit de ne considérer que les deux électrons p de la couche de valence, qui peuvent être célibataires. On a déjà dit qu'il y avait 15 états (§ 6.2.2). Mais certains de ces états ont la même énergie. Les valeurs possibles de M_L et M_S , obtenues en respectant le principe d'exclusion de Pauli et le principe d'indiscernabilité, sont données dans le tableau 6.3 suivant.

Tableau 6.3. Valeurs de M_L et M_S dans l'atome C.

m_{ℓ_1}	m_{ℓ_2}	M_L	m_{s_1}	m_{s_2}	M_S
0	1	1	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	1, -1
0	1	1	$\pm 1/2$	$\mp 1/2$	0, 0
0	0	0	1/2	-1/2	0
0	-1	-1	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	1, -1
0	-1	-1	$\pm 1/2$	$\mp 1/2$	0, 0
1	1	2	1/2	-1/2	0
1	-1	0	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	1, -1
1	-1	0	$\pm 1/2$	$\mp 1/2$	0, 0
-1	-1	-2	1/2	-1/2	0

On retrouve bien les 15 états possibles : $g = (2L + 1)(2S + 1) = 5 \times 3 = 15$.

Les valeurs 2 et -2 de M_L , qui n'apparaissent qu'une fois, correspondent à un terme D ($L = 2$). Elles sont associées à $M_S = 0$: c'est donc un terme 1D . Il faut alors trouver toutes les valeurs de M_L correspondant à ce terme : 2, 1, 0, -1, -2. On a déjà identifié 2 et -2. Les valeurs 1, 0, -1 de M_L doivent être associées à $M_S = 0$. Il y a par conséquent, sur le total de 15 états, 5 d'entre eux ($M_L = 2, 1, 0, -1, -2$, tous avec $M_S = 0$) qui constituent le terme 1D , qui est donc dégénéré 5 fois. On peut rayer dans le tableau 5 valeurs de M_L sur n'importe quelle ligne, pourvu qu'elles soient égales à 2, 1, 0, -1, -2, avec $M_S = 0$ sur la même ligne. Une fois retranchés ces 5 états, il en reste 10, avec pour M_L quatre valeurs : 1, -1, 0, 0. Parmi ces 10 états, il y a deux états avec $M_L = 1, -1$,

On voit aussi que pour une même valeur de S , l'énergie croît lorsque L décroît : l'énergie de l'état $2s^2 2p^2 \ ^1S$ est supérieure à celle de l'état $2s^2 2p^2 \ ^1D$ par exemple.

Si, maintenant, on introduit le couplage spin-orbite, les termes du carbone vont se scinder en divers niveaux J . Par exemple, le terme fondamental 3P se divise en trois niveaux, très proches l'un de l'autre (fig. 6.3).

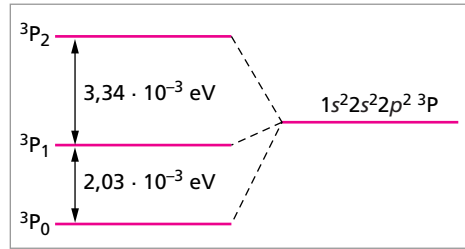


Fig. 6.3. La scission en trois du niveau $1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P$ due à l'interaction spin-orbite dans l'atome C (couplage LS).

Conclusion

En résumé, dans l'approximation du couplage LS , les configurations sont scindées en termes, et les termes eux-mêmes sont scindés en niveaux beaucoup plus rapprochés. Cette deuxième scission se traduit sur les spectres d'émission (visible, UV et rayons X) par une structure fine des raies. Par abus de langage, on parle souvent de structure fine des niveaux eux-mêmes pour indiquer la scission suivant J .

Rappelons que, dans le cas de H et des hydrogénoïdes, comme il n'y a qu'un électron, les termes sont identiques aux états électroniques individuels, c'est-à-dire aux configurations si on néglige l'interaction spin-orbite (revoir le chap. 4).

Fonctions propres

Le modèle vectoriel permet la détermination des termes à partir d'une configuration, mais ne donne pas d'indication sur les fonctions d'onde correspondantes. Tout ce qu'on peut dire, c'est que les nombres quantiques des électrons individuels ne sont plus bons, et les seuls bons nombres quantiques sont L , S , M_L , M_S . Ces niveaux sont dégénérés et correspondent à plusieurs états. Si on introduit alors le couplage spin-orbite, les seuls bons nombres quantiques sont J et M_J . Spécifier seulement J n'est pas suffisant pour déterminer l'état, car il reste encore une dégénérescence $g = 2J + 1$, dégénérescence qui n'est complètement levée que dans un champ magnétique (voir le paragraphe 6.5) : les $(2J + 1)$ états sont donc indicés par les $2J + 1$ valeurs de M_J défini par : $M_J = J, J - 1, J - 2, \dots, -J + 1, -J$.

La fonction d'onde totale d'un état se note parfois Ψ_{L,S,M_L,M_S,M_J} , mais L et S ne sont bons qu'en négligeant l'interaction spin-orbite. On sait qu'en pratique, on prend pour Ψ_{L,S,M_L,M_S,M_J} une combinaison linéaire de déterminants de Slater (produits antisymétrisés de spin-orbitales) pour les configurations à couche incomplète, combinaison qui se réduit à un seul déterminant pour une couche complète 1S .

3 Couplage jj

Toutes ces considérations ne sont valables que dans l'approximation du couplage LS , qui convient bien aux atomes légers. Le numéro atomique Z augmentant, il y a une transition du couplage de Russell-Saunders au couplage jj qui apparaît à cause de l'importance

croissante des termes d'interaction spin-orbite dans le hamiltonien, termes qui dépendent beaucoup de la charge nucléaire.

Toujours dans le modèle vectoriel de l'atome, à l'approximation du couplage jj , les spins et les moments orbitaux individuels des électrons se couplent, formant un vecteur résultant $\vec{j}_i = \vec{\ell}_i + \vec{s}_i$.

Ainsi, puisque s_i ne peut prendre en projection que les valeurs $1/2$ et $-1/2$, le nombre quantique correspondant, j_i , va prendre les deux valeurs :

$$j_i = \ell_i + \frac{1}{2}, \left| \ell_i - \frac{1}{2} \right|$$

j_i est toujours positif. Ensuite, les j_i se couplent entre eux pour former le J résultant selon la somme vectorielle :

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$$

Donc, le nombre quantique de moment cinétique total J , étant toujours positif, est égal à toutes les valeurs possibles des sommes algébriques des j_i pourvu qu'elles soient positives.

Les valeurs possibles de J sont alors :

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$$

Les états monoélectroniques sont notés ℓ_j , par exemple : $s_{1/2}, p_{3/2}, \dots$; chaque état a une dégénérescence $2j + 1$. Un état à deux électrons est noté $(j_1, j_2)_J$.

Par exemple, pour deux électrons répartis un dans s et un dans p (configuration de couche externe sp), calculons les j possibles : il y a un électron s ($\ell_1 = 0$) qui va donner :

$$j_1 = 0 + \frac{1}{2}, \left| 0 - \frac{1}{2} \right| = \frac{1}{2}$$

et un électron p , donc $\ell_2 = 1$, qui va donner :

$$j_2 = 1 + \frac{1}{2}, 1 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

Les associations possibles (j_1, j_2) (ou (j_2, j_1)) : on place en général le j le plus élevé en deuxième) des deux électrons sont :

$$(1/2, 1/2) \quad \text{et} \quad (1/2, 3/2)$$

Calculons maintenant les J . Les valeurs possibles sont :

$$\text{-- pour } (1/2, 1/2) : \quad J = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 1, 0$$

$$\text{-- pour } (1/2, 3/2) : \quad J = \frac{1}{2} + \frac{3}{2}, \left| \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \right| = 2, 1$$

Les états jj possibles sont donc :

$$(1/2, 1/2)_{0,1} \quad \text{et} \quad (1/2, 3/2)_{1,2}$$

Il y a quatre niveaux. Ce cas correspond à celui représenté sur la figure 6.4.

Dans les cas où plusieurs électrons sont dans la même sous-couche, le principe de Pauli intervient dans le calcul des valeurs de J . Le calcul des valeurs possibles de j n'est pas changé, car, comme il s'agit des électrons individuels, le principe d'exclusion n'intervient pas. Il n'intervient que dans le calcul de J pour exclure les cas où l'on fait la somme de j_i identiques.

On peut souvent corréler l'approximation jj à l'approximation LS . Sur la figure suivante (fig. 6.4) sont dessinés les niveaux (déterminés expérimentalement) des premiers états de la configuration excitée $ns^2np^1(n+1)s^1$ d'atomes de la colonne IVA : de Si à Pb, le numéro atomique Z est de plus en plus élevé. Les valeurs des niveaux sont données en nombres d'ondes (cm^{-1}) mesurés à partir du niveau fondamental $ns^2np^2\ ^3P_0$.

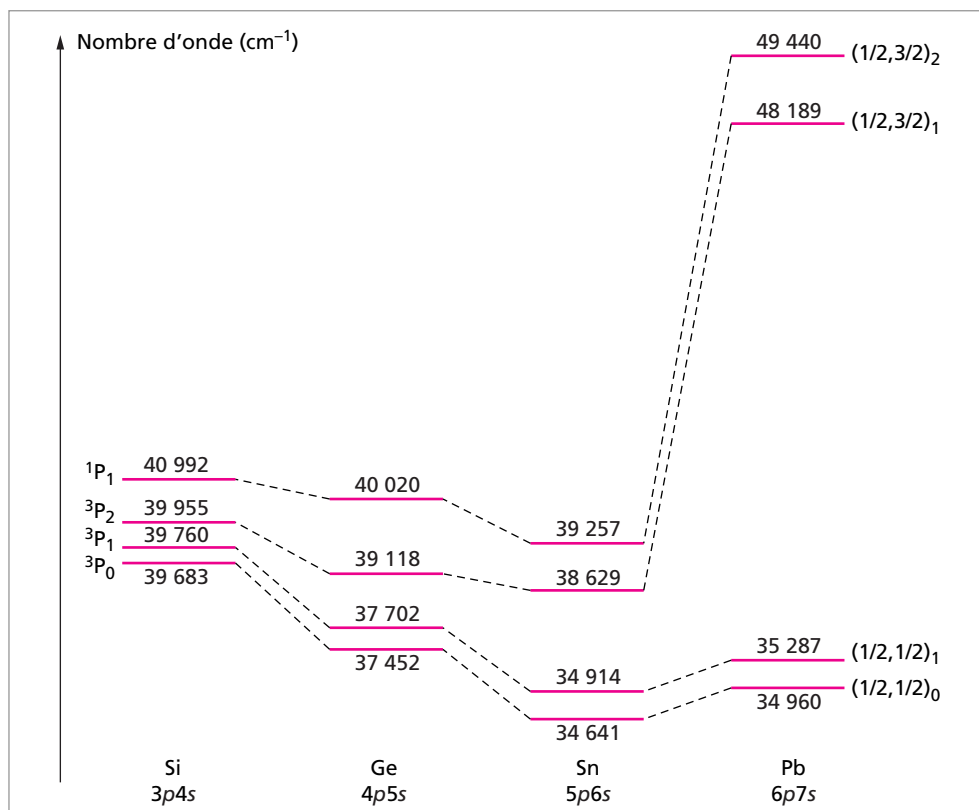


Fig. 6.4. Passage du couplage LS au couplage jj dans les atomes à la configuration excitée $ns^2np^1(n+1)s^1$ de la colonne IVA.

On voit qu'alors que les niveaux du silicium sont bien décrits dans l'approximation LS , ceux du plomb sont bien décrits dans l'approximation jj . Le germanium et l'étain sont intermédiaires, l'étain étant mieux décrit dans le couplage jj .

La possibilité même d'une telle corrélation entre couplage LS et couplage jj implique que, même dans le cas où l'approximation LS n'est pas valable, les désignations des termes LS peuvent encore être utiles qualitativement pour classer les niveaux.

4 Expression du hamiltonien dans le couplage spin-orbite

L'interaction spin-orbite est une interaction magnétique entre le moment magnétique dû au spin de l'électron et le champ magnétique dû au mouvement orbital de l'électron.

L'interaction est approximée par l'addition au hamiltonien normal d'un terme $\sum_{i=1}^N \zeta_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i$,

où ζ_i est une constante de couplage. L'addition de ce terme entraîne que seuls les opérateurs \vec{J} et J_z commutent avec le hamiltonien total, $\mathcal{H} + \sum_{i=1}^N \zeta_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i$. Seules les grandeurs

associées à ces opérateurs sont de véritables constantes du mouvement de l'atome (voir § 4.2.1). Ainsi, lorsqu'on tient compte des interactions magnétiques entre les mouvements des électrons, l'énergie est modifiée par le terme supplémentaire de couplage spin-orbite ; le hamiltonien d'un atome à N électrons s'écrit maintenant :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j(<i)=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i$$

Bien entendu, si le terme de couplage est négligé, on obtient à nouveau le hamiltonien normal \mathcal{H} , qui commute séparément avec \vec{L} et \vec{S} . Il est évident en particulier qu'il commute avec l'opérateur de spin, puisqu'il ne contient plus aucune variable de spin, mais seulement des variables d'espace.

Quel que soit le calcul menant à J (schéma LS ou jj), le résultat général du couplage spin-orbite est de lever la dégénérescence des termes de J différents.

Règles du multiplet et de l'intervalle de Landé

Nous avons vu les règles de Hund qui indiquent l'ordre des termes selon les valeurs de S et de L ; nous allons énoncer maintenant des règles qui donnent des indications sur les multiplets en lesquels les termes sont scindés par l'interaction spin-orbite.

Règle du multiplet : Dans un multiplet obtenu à partir d'une configuration avec une sous-couche moins qu'à moitié remplie, le niveau de plus faible J est le plus bas en énergie (le plus stable). Au contraire, dans un multiplet obtenu à partir d'une configuration avec une sous-couche plus qu'à moitié remplie, l'ordre des niveaux est inversé et c'est le niveau de J le plus grand qui est le plus bas.

L'inversion du multiplet dans ces derniers cas indique des constantes de couplage négatives dans le terme de couplage du hamiltonien.

Exemple : Considérons le carbone et le soufre dans leurs configurations fondamentales, dont les sous-couches incomplètes sont respectivement $2p^2$ et $3p^4$. La première (celle de C) est moins qu'à moitié remplie, et la seconde (celle de S) plus qu'à moitié remplie. On a vu que le niveau LS (terme) le plus bas de C est (règle de Hund) le niveau 3P . Ce niveau se scinde en un triplet 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 . On peut montrer que c'est la même chose pour S. En appliquant alors la règle du multiplet, on trouve que le niveau le plus bas pour C est 3P_0 , mais que c'est l'inverse pour S : le niveau le plus bas est 3P_2 .

Règle de l'intervalle de Landé : L'écart énergétique entre un état J et un état $J - 1$ est proportionnel à J et à l'intensité du couplage ζ .

À partir des mesures de spectroscopie atomique, on peut déduire les valeurs numériques des niveaux d'énergie des atomes (au moins les plus bas). On a pu ainsi établir avec précision un grand nombre de diagrammes énergétiques.

5 Règles de sélection des transitions

Étant donné qu'il y a dans un atome plusieurs centaines de niveaux, on s'attendrait à observer un nombre très grand de raies, correspondant à toutes les transitions concevables entre ces niveaux. Plus précisément, si n est le nombre de niveaux, on s'attendrait à $\frac{n(n-1)}{2}$ raies. Or, seulement une partie des transitions concevables sont observées. C'est que beaucoup de transitions sont interdites par les *règles de sélection*. La place manque pour donner la démonstration de ces règles, qui est basée sur l'approximation des transitions dipolaires électriques, c'est-à-dire que le système électrons-noyau, mis en oscillation électrique par le champ électromagnétique, se comporte comme un dipôle électrique composé de deux charges opposées, et donc pourvu d'un certain moment dipolaire.

Règles de sélection 1 : Dans l'approximation du couplage LS , seules sont autorisées les transitions telles que :

$$\Delta\ell = \pm 1 \text{ (pour les électrons)}$$

$$\Delta L = 0, \pm 1; \quad \Delta S = 0; \quad \Delta J = 0, \pm 1 \text{ (pour l'atome)}$$

Les transitions de $J = 0$ à $J = 0$ sont interdites.

Ainsi, par exemple, dans Na, la transition $3p \ ^2P_{3/2} \rightarrow 3p \ ^2P_{1/2}$ est interdite par la règle qui impose $\Delta\ell = \pm 1$. Toujours dans le sodium, les transitions $nd \ ^2D_{5/2} \rightarrow 3p \ ^2P_{1/2}$, par exemple, sont interdites, car $\Delta J = 2$.

La raie rouge H_α de la série de Balmer (dans H) est due à la superposition des trois transitions entre le niveau $n = 3$ et le niveau $n = 2$: $3s \rightarrow 2p$, $3p \rightarrow 2s$, $3d \rightarrow 2p$. Les transitions $3s \rightarrow 2s$, $3p \rightarrow 2p$, $3d \rightarrow 2s$, sont interdites car il faut $\Delta\ell = \pm 1$.

Dans He, les transitions entre les états singulets et triplets sont interdites, car $\Delta S \neq 0$. En réalité, comme on l'a vu au § 5.2.3, il existe des raies interdites très peu intenses : elles sont dues à des transitions non dipolaires (quadrupolaires : l'atome oscillant ne se comporte plus comme un dipôle électrique, mais comme un assemblage de quatre charges, deux négatives et deux positives, disposées spatialement de sorte que le moment dipolaire de l'atome oscillant soit nul).

Règles de sélection 2 : Dans l'approximation du couplage jj , seules sont autorisées les transitions telles que :

$$\Delta j = 0, \pm 1 \text{ (pour les électrons)}$$

Ainsi, alors que les transitions $\Delta S \neq 0$ sont interdites en couplage Russell-Saunders, un atome tel que Hg ($Z = 80$) aura des transitions entre ses états triplets (spin $S = 1$) et ses états singulets (spin $S = 0$), comme par exemple la raie (2 536,52 Å) de la transition (notée en symbole Russell-Saunders!) $6p\ ^3P_1 \rightarrow 6s\ ^1S_0$. En fait, dans le cas du couplage jj , S n'est plus un bon nombre quantique, et L non plus.

6.5. * L'atome dans un champ magnétique

Effets Zeeman et Paschen-Back

Les niveaux des atomes que nous venons de considérer sont déterminés par les nombres quantiques L , S , et J dans l'approximation du couplage LS . Ces niveaux sont encore composés de $(2J + 1)$ états « ultimes », qui sont distingués par les valeurs possibles de M_J .

Dans deux Approfondissements du chapitre 4, nous avons vu l'effet d'un champ magnétique sur les moments cinétiques orbital et de spin séparément. Nous devons maintenant considérer le couplage des deux, c'est-à-dire leur somme vectorielle, compte tenu de leur quantification.

Comme il s'agit maintenant d'atomes à plusieurs électrons, nous allons utiliser les nombres quantiques L et S . Les moments magnétiques dipolaires dus au moment cinétique orbital et de spin seront maintenant notés :

$$\begin{aligned}\mu_L &= -\gamma |\vec{L}| = -\sqrt{L(L+1)} \mu_B \\ \mu_S &= -\gamma_s |\vec{S}| = -2\sqrt{S(S+1)} \mu_B\end{aligned}$$

au lieu de μ_m et μ_s , qui étaient donnés pour des électrons individuels. μ_B est le magnéton de Bohr ($\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m}$), et γ et γ_s sont les rapports gyromagnétiques orbital ($\gamma = \frac{e}{2m}$) et de spin ($\gamma_s = \frac{e}{m}$) que nous avons vus au chapitre 4.

Le moment magnétique total $\vec{\mu}_J$ se compose des moments magnétiques orbital $\vec{\mu}_L$ et de spin $\vec{\mu}_S$:

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$$

Si on applique un champ magnétique \vec{B} (on choisit l'axe z selon \vec{B}) à des atomes, l'énergie de chaque état change de la quantité :

$$E_m = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B}$$

On pose :

$$\mu_J = -g_J \gamma |\vec{J}| = -\sqrt{J(J+1)} \mu_B$$

où g_J est le *facteur de Landé* :

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

On arrive à cette expression pour l'atome libre en calculant les produits scalaires $\vec{S} \cdot \vec{J}$ et $\vec{L} \cdot \vec{J}$ dans le modèle vectoriel, ce que je ne ferai pas ici. L'énergie totale E_0 de l'atome dans un état donné placé dans le champ magnétique est donc changée de :

$$E - E_0 = E_m = -(\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S) \cdot \vec{B} = g_J \gamma \vec{J} \cdot \vec{B}$$

Ce produit scalaire est égal à B que multiplie la projection de $(\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S)$ sur \vec{B} c'est-à-dire sur z :

$$E_m = -(\mu_L + \mu_S)_z B = g_J \gamma J_z B$$

On voit apparaître M_J , qui est la projection J_z de J sur z (en unités \hbar) :

$$E_m = g_J \gamma J_z B = g_J \gamma \hbar M_J B$$

D'où :

$$E_m = g_J \gamma \hbar M_J B = g_J M_J B \mu_B$$

Un champ magnétique lève donc la dégénérescence ultime des niveaux d'un atome, donnant autant de niveaux non dégénérés qu'il y a de valeurs de M_J , soit $2J + 1$ niveaux, dont la séparation est proportionnelle à g_J . La scission des raies spectrales qui en découle est l'effet Zeeman.

Si $S = 0$, le facteur de Landé g_J est égal à 1 et $E_m = M_J B \mu_B = M_L B \mu_B$; si $L = 0$, le facteur de Landé vaut 2 et $E_m = 2M_S B \mu_B$.

Pour l'effet Zeeman, les transitions possibles doivent suivre la règle de sélection supplémentaire :

$$\Delta M_J = 0, \pm 1$$

Dans l'effet Zeeman normal, pour les atomes avec le spin total $S = 0$ (et donc $M_S = 0$), les niveaux d'énergie sont toujours séparés de $\mu_B B$ (le facteur de Landé g_J est égal à 1). Pour un champ B modérément grand de 1 tesla (10^4 gauss), cet écart est d'environ $5,8 \cdot 10^{-5}$ eV. Expérimentalement, chaque raie d'émission du spectre se divise en trois raies sous l'influence du champ magnétique (triplet de Zeeman), puisqu'à cause des règles de sélection $\Delta L = 0, \pm 1$, il n'y aura transition qu'entre des niveaux différant de ces trois valeurs.

Pour un spin non nul ($S \neq 0$), le spectre d'émission est plus compliqué (effet Zeeman anormal), d'autant plus que les interactions spin-orbite produisent déjà, comme on l'a vu, des scissions de niveaux même en l'absence de champ magnétique. C'est d'ailleurs pour expliquer ce phénomène que Uhlenbeck et Goudsmit ont introduit l'hypothèse du spin (1925).

Lorsque le champ magnétique est intense, on obtient l'effet Paschen-Back. Expérimentalement, le spectre compliqué de l'effet Zeeman anormal se transforme en le triplet Zeeman normal, comme si les spins avaient disparu. L'interaction du champ B avec les moments magnétiques orbital et de spin de chaque électron de l'atome est plus grande que les interactions spin-orbite, qu'on peut alors négliger. Les niveaux séparés sont donc mieux décrits par M_L et M_S que par J et M_J .

Interaction hyperfine

Le spin d'un noyau I est la somme vectorielle des spins individuels des nucléons (protons et neutrons). Pour beaucoup de noyaux, le spin nucléaire n'est pas nul (exemples : ^1H , ^2H , ^{13}C , ^{14}N). Il est nul par exemple pour les isotopes ^{12}C et ^{16}O .

Le moment cinétique total de l'atome est la somme vectorielle du moment cinétique total \vec{J} des électrons et du moment de spin nucléaire \vec{I} :

$$\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$$

On introduit ainsi un nouveau nombre quantique F , le nombre quantique de couplage hyperfin. On a déjà parlé d'un tel couplage dans le cas de l'hydrogène (fin du chap. 4) :

$$F = I + J, I + J - 1, \dots, |I - J|$$

Les moments magnétiques nucléaires sont beaucoup plus faibles que ceux des électrons. Le magnéton nucléaire de référence, qui remplace le magnéton de Bohr qui était défini pour l'électron, est le magnéton du proton, défini par : $\mu_p = \mu_B \frac{m}{m_p}$, où μ_B est le magnéton de Bohr, m la masse de l'électron et m_p la masse du proton. Il est 1836 fois plus petit que le magnéton de Bohr. La scission des niveaux due à ce couplage est environ 10^{-3} fois plus petite que pour le couplage spin-orbite électronique.

Un champ magnétique provoque une faible scission des niveaux nucléaires, et les transitions d'absorption entre ces niveaux sont dans le domaine des ondes radio : c'est un effet Zeeman nucléaire.

Lorsqu'elle a lieu, l'interaction hyperfine produit déjà, comme on l'a vu, des scissions de niveaux même en l'absence de champ magnétique. On mesure avec précision les transitions entre ces niveaux par une méthode d'absorption résonante, comme la *résonance magnétique nucléaire* (RMN).

6.6. Énergies expérimentales des orbitales atomiques

Pour obtenir la valeur de l'énergie de liaison d'un électron dans un atome (ou une molécule), on mesure l'énergie du photon qu'il est nécessaire de fournir à l'atome pour lui arracher cet électron. La méthode est la *spectroscopie photoélectronique* X ou UV (sigles : XPS, UVPS).

On irradie un échantillon (solide, liquide ou gazeux) avec des rayons X (pour les électrons internes), ou des UV (pour les électrons périphériques), de fréquence connue ν . Des électrons (« photoélectrons ») sont alors libérés des atomes ou des molécules de l'échantillon. Si on a irradié avec des rayons X , on a arraché des électrons internes, et des

rayons X de fluorescence sont émis, indiquant des transitions électroniques internes aux atomes qui contenaient ces électrons. On mesure la vitesse des électrons libérés avec un spectrographe de masse.

Le phénomène est donc un effet photoélectrique, mais qui peut aussi concerner les électrons internes. Ces derniers sont beaucoup plus solidement liés à l'atome que les électrons périphériques, ce qui explique que les photons $h\nu$ nécessaires pour les arracher soient des rayons X, plus énergétiques que les photons UV. La spectroscopie de photoélectrons UV libère justement ces électrons périphériques moins fortement liés à l'atome ou à la molécule.

L'énergie d'un photon $h\nu$ absorbé par l'atome se transforme donc, en partie, en énergie de libération de l'électron. On a, pour un électron libéré de vitesse v ,

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

où $\frac{1}{2}mv^2$ est l'énergie cinétique de l'électron arraché à l'atome, et ε_i est l'énergie de liaison de l'électron i dans l'atome, qui est la grandeur cherchée.

Si l'atome est à l'état condensé (solide ou liquide), il faut écrire :

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

où W est le travail d'extraction de l'électron de la surface de l'échantillon, grandeur dont nous avons déjà parlé à propos de l'effet photoélectrique (chap. 1). De l'ordre de quelques eV pour tous les corps, c'est l'énergie nécessaire pour faire sortir l'électron, non de l'atome, mais du corps condensé (solide ou liquide). Il faut se représenter que l'électron, une fois arraché à l'atome, est encore prisonnier dans le matériau, si ce dernier n'est pas un gaz.

L'atome (ou la molécule) est ionisé et passe de N électrons à $N - 1$ électrons. Connaissant les valeurs des autres grandeurs, on peut en tirer ε_i , l'énergie de liaison de l'électron :

$$\varepsilon_i = h\nu - \frac{1}{2}mv^2$$

On a vu que, selon le théorème de Koopmans, $-\varepsilon_i$ est interprétée comme étant l'énergie requise pour arracher l'électron à l'orbitale ψ_i qu'il occupait. On sait aussi que ce n'est rigoureusement exact que si les orbitales de l'ion (à $N - 1$ électrons) sont les mêmes que celles de l'atome (à N électrons) et si on ne tient pas compte du rapide réajustement électronique dans les orbitales après l'ionisation. Il reste donc une certaine incertitude, qui dépend de l'atome considéré.

Quelques énergies de liaison ε_i (en eV) des orbitales occupées (extraites de : W. Lotz, *J. Opt. Soc. Am.* **60**, 206 (1970)) sont rassemblées dans le tableau 6.4. Nous utiliserons encore des résultats de la spectroscopie photoélectronique quand nous parlerons des molécules.

Tableau 6.4. Énergies (eV) des orbitales de quelques atomes.

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
H	- 13,6							
He	- 24,6							
Li	- 58	- 5,4						
Be	- 115	- 9,3						
B	- 192	- 12,9	- 8,3					
C	- 288	- 16,6	- 11,3					
N	- 403	- 20,3	- 14,5					
O	- 538	- 28,5	- 13,6					
F	- 694	- 37,9	- 17,4					
Ne	- 870	- 48,5	- 21,6					
Na				- 5,1				
Mg				- 7,7				
Al				- 10,6	- 6,0			
Si				- 13,5	- 8,2			
P				- 16,2	- 10,5			
S				- 20,2	- 10,4			
Cl				- 24,5	- 13,0			
Ar				- 29,2	- 15,8			
K							- 4,3	
Ca							- 6,1	
Sc						- 8	- 6,5	
Ti						- 8	- 6,8	
V						- 8	- 6,7	
Cr						- 8,3	- 6,8	
Mn						- 9	- 7,4	
Fe						- 9	- 7,9	
Co						- 9	- 7,9	
Ni						- 10	- 7,6	
Cu						- 10,7	- 7,7	
Zn						- 11,6	- 9,4	
Ga							- 11	- 6
Ge							- 14,3	- 7,9
As							- 17	- 9,8
Se							- 20,1	- 9,8
Br							- 23,8	- 11,9
Kr							- 27,5	- 14,3

Résumé du cours

Modèles de Slater, * Hartree-Fock et * Thomas-Fermi

- ◆ Les modèles de Slater et de Hartree-Fock sont des modèles de champ moyen : un électron est dans le champ électrique moyen dû au noyau et aux autres électrons. Les interactions électroniques « instantanées » sont négligées, sauf la répulsion spéciale des électrons de même spin qui est prise en compte dans le modèle de Hartree-Fock. Par les approximations successives du champ « self-consistent », on obtient des fonctions d'onde approchées.
- ◆ Le modèle de Thomas-Fermi est aussi un modèle de champ moyen, qui considère que les électrons forment un gaz. On en déduit une équation donnant l'énergie potentielle en fonction de la distance au noyau.

* Interactions électrons/électrons

- ◆ Les interactions interélectroniques négligées peuvent être qualitativement réintroduites par les couplages spin-orbites. Deux modèles limites, le couplage LS (atomes légers) et le couplage jj (atomes lourds), permettent, à partir des configurations électroniques, de trouver le nombre de niveaux réels et de les classer.
- ◆ Dans le modèle du couplage LS , les moments cinétiques orbitaux et de spin des électrons individuels s'additionnent respectivement en un moment orbital total L et en un spin total S . Le nombre quantique de moment cinétique total J , qui rend compte du couplage, peut prendre les valeurs :

$$J = S + L, S + L - 1, \dots, |L - S|$$

Les termes LS sont notés $^{2S+1}L_J$.

- ◆ Dans le modèle du couplage jj , les moments orbitaux et de spin des électrons individuels sont d'abord composés ensemble :

$$j_i = \ell_i + \frac{1}{2}, \left| \ell_i - \frac{1}{2} \right|$$

Puis on effectue la composition des j individuels : $J = j_1 + j_2, \dots, |j_1 - j_2|$

Les termes jj sont notés $(j_1, \dots, j_N)_J$.

- ◆ Malgré les interactions spin-orbites, les états J peuvent encore avoir une dégénérescence supérieure à 1. La dégénérescence n'est totalement levée qu'en présence d'un champ magnétique (effet Zeeman). Le décalage en énergie ainsi obtenu dépend de M_J ($M_J = -J, \dots, +J$) et du facteur de Landé g_J .

* Règles de Hund, du multiplet et règles de sélection

- ◆ Les règles de Hund définissent l'ordre énergétique des niveaux selon les valeurs de S et L et la règle du multiplet selon les valeurs de J .
- ◆ Toutes les transitions entre niveaux électroniques ne sont pas observées. Certaines transitions sont interdites par des « règles de sélection » qui indiquent les transitions possibles.

Exercices

1 Calculer l'énergie de l'état fondamental de $_{11}\text{Na}$ et de $_{11}\text{Na}^+$ par le modèle de Slater et en déduire son énergie de première ionisation. Expérimentalement, l'énergie de première ionisation est 5,14 eV.

2 * Trouver, dans l'approximation du couplage LS , les divers niveaux (termes) en lesquels se divise la configuration excitée $1s^2 2s^1 2p^1$ du Be. Donner aussi leurs degrés de dégénérescence. Noter que le principe de Pauli n'interdit rien pour les électrons $2s$ et $2p$, puisqu'ils n'appartiennent pas à la même orbitale.

3 * Introduire l'interaction spin-orbite dans la configuration excitée $1s^2 2s^1 2p^1$ du Be (voir exercice précédent), et en déduire les niveaux $^{2S+1}L_J$ ainsi que leurs dégénérescences g .

4 * Quel est le terme fondamental du scandium ($Z = 21$) ? Sa configuration est $(\text{Ar})4s^2 3d^1$. Utiliser l'approximation LS .

5 * Montrer que pour le fluor à l'état fondamental (et aussi pour tous les halogènes), $L = 1$ et $S = 1/2$, d'où un seul terme, 2P , pour la configuration de l'état fondamental. Au lieu de considérer les électrons de valence, on peut, en fait, raisonner sur la *lacune* en électron de la sous-couche p de valence des halogènes : on obtient une situation complètement symétrique de celle des atomes de la colonne IIIA (B, Al,...), qui n'ont qu'un électron p célibataire.

6 * Trouver quels sont les termes en lesquels se divise la configuration fondamentale de l'azote N. En utilisant la règle de Hund, trouver lequel de ces termes est l'état fondamental.

7 * Quel est le terme fondamental de l'atome O dans l'approximation LS ? Quel est le multiplet en lequel ce terme se scinde ? Appliquer alors la règle du multiplet pour trouver le J le plus bas en énergie.

8 * Écrire les déterminants de Slater possibles du lithium dans sa configuration fondamentale.

9 * Pour l'atome de sodium, on a vu que l'état fondamental est $^2S_{1/2}$ (doublement dégénéré). Le premier état excité est le terme $3p\ ^2P$. L'interaction spin-orbite le divise en deux niveaux très proches : $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$. Dans un champ magnétique B (pas trop fort, de façon à ne pas être dans les conditions de l'effet Paschen-Back), que deviennent les niveaux $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ et les transitions possibles entre ces niveaux (effet Zeeman) ?

10 * L'isotope ^{85}Rb a un noyau de nombre quantique de spin $I = 3/2$. Combien y a-t-il de niveaux dus au couplage hyperfin à l'état fondamental $^2S_{1/2}$ et quelles sont les valeurs possibles du nombre quantique F ?

Les divers types de liaisons chimiques

À part les gaz inertes (dernière colonne de la classification périodique), qui sont monoatomiques, tous les atomes sont engagés dans des liaisons chimiques, formant des molécules et/ou des solides ou des liquides. D'ailleurs, même les « gaz » inertes finissent par se condenser à très basse température (ou sous pression élevée). Pour classer les liaisons, les deux notions indispensables sont les énergies de liaison (ou leurs opposées : les énergies de dissociation) et les électronégativités des atomes liés. Nous allons voir qu'il y a cinq types de liaisons.

7.1 Introduction. Énergies de liaison et de dissociation

7.2 Les liaisons fortes

- 1 La liaison covalente. Représentation de Lewis
- 2 La liaison ionique
- 3 La liaison iono-covalente. Moment dipolaire électrique
- 4 La liaison métallique

7.3 Les liaisons faibles

- 1 La liaison hydrogène
- 2 Les liaisons de van der Waals

7.4 Forme géométrique des molécules

7.5 Valeurs des énergies de liaison

Mots-clés

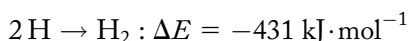
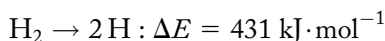
- Liaisons chimiques
- Molécules
- Énergies de liaison et de dissociation
- Énergie réticulaire
- Liaison covalente
- Représentation de Lewis
- Méso-
- mérie (résonance chimique)
- Liaison donneur-accepteur (ou dative)
- Liaison
- ionique
- Liaison métallique
- Liaison hydrogène
- Liaison de van der Waals
- Moment dipolaire électrique
- Règles de Gillespie (Modèle « VSEPR »)

7.1. Introduction. Énergies de liaison et de dissociation

Il est avantageux de classer d'abord les liaisons chimiques en liaisons fortes et liaisons faibles. C'est l'énergie de ces liaisons qui sera la mesure de leur « force ». Ensuite, on peut faire intervenir les mécanismes particuliers qui caractérisent les diverses liaisons chimiques qu'on rencontre dans la nature.

Définitions : L'énergie de dissociation d'une liaison est l'énergie minimale qu'il faut fournir pour briser cette liaison. C'est une grandeur positive. L'énergie de liaison est son opposée (elle est donc négative) : c'est l'énergie dégagée par l'ensemble des atomes libres lorsqu'ils se lient entre eux.

Par exemple, l'énergie de dissociation de la molécule H_2 est $431 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($= 103 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 4,47 \text{ eV/molécule}$). L'énergie de la liaison $H-H$ est donc $-431 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($= -103 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $-4,47 \text{ eV/molécule}$).



Ainsi, pour dissocier une molécule H_2 en ses deux atomes H , il faut lui fournir $4,47 \text{ eV}$. Notons que cette énergie est trois fois plus faible que celle qu'il faut fournir à un atome H (à l'état fondamental) pour dissocier l'électron du proton, qui est l'énergie d'ionisation $I_1 = 13,6 \text{ eV}$.

Pour les conversions des énergies en les diverses unités, on se reportera au tableau de conversion qui se trouve en Appendice.

Les énergies de plusieurs liaisons sont données à la fin du chapitre. Il y a des petites différences de valeur suivant qu'on mesure les énergies de dissociation à 25°C ou à une autre température, ou encore à pression constante ou à volume constant. En général, les valeurs mesurées le sont à pression constante et on obtient les *enthalpies* de liaison au lieu des énergies. Cela ne joue guère sur les ordres de grandeurs. Certaines tables de valeurs expérimentales donnent malheureusement des valeurs positives pour des énergies qualifiées « de liaison » : ce sont en réalité des énergies de dissociation.

7.2. Les liaisons fortes

Pour briser les liaisons fortes, il faut fournir des énergies de dissociation de l'ordre de 200 à 500 kJ par mole de liaison diatomique (soit environ 50 à 100 kcal par mole ; ou environ 2 à 5 eV par liaison).

On distingue trois types limites de liaisons fortes :

- la liaison *covalente*, qui se forme entre atomes d'électronégativités χ voisines. Cette liaison est réalisée par une paire d'électrons (on a alors affaire à une liaison simple, notée σ) ou plusieurs paires (liaisons multiples : une liaison σ et une ou deux liaisons π) ;

- la liaison *ionique*, qui se forme entre atomes d'électronégativités très différentes ;
- la liaison *métallique*, entre atomes d'électronégativités voisines. La liaison est, dans ce cas, assurée par un nombre d'électrons inférieur à une paire. Elle est parfois dite « insaturée » (en électrons). Ne pas confondre avec ce qu'on appelle en chimie organique une molécule « insaturée » (en hydrogènes), ce qui signifie une molécule avec des doubles ou des triples liaisons. La liaison métallique est un peu plus faible que les deux autres types de liaison.

Enfin, de nombreuses liaisons sont des cas intermédiaires entre ces trois types limites.

1 La liaison covalente. Représentation de Lewis

Les *liaisons covalentes* (ou *homopolaires*) s'établissent entre atomes non ionisés et d'électronégativités semblables. Ces liaisons ne s'interprètent qu'en mécanique quantique : des électrons périphériques (électrons de valence, qui sont les électrons des dernières sous-couches) sont mis en commun et forment une ou plusieurs paires d'électrons liantes (voir le chapitre suivant pour plus de détails).

Les électrons de la paire peuvent provenir de chacun des partenaires de la liaison (ex. O_2 , N_2 , CH_4 , NH_3 , H_2O , ...) ou d'un seul d'entre eux (liaison *dative*, ou *donneur-accepteur*) (voir plus loin l'exemple de $H_3N \mapsto BF_3$, qu'on représente aussi $H_3N^+ - BF_3^-$, ce qui permet d'appeler encore cette liaison une liaison « semi-polaire »).

Les électrons externes des atomes constituant la molécule sont répartis en paires d'électrons (de spins opposés) : certaines sont liantes (liaisons σ et liaisons π), et d'autres sont non liantes : elles ne participent pas à la liaison. Les paires d'électrons sont aussi appelées *doublets* d'électrons. Les liaisons covalentes, constituées par les paires liantes sont *dirigées* : par exemple, dans le méthane CH_4 , les quatre liaisons C—H font entre elles un angle de $109^\circ 28'$.

Lorsqu'il n'y a qu'une liaison covalente, elle est appelée « liaison σ ». C'est toujours une liaison forte. Lorsqu'il y a une liaison double (exemple : O_2) ou triple (exemple : N_2), à la liaison σ viennent s'ajouter une ou deux liaisons π , plus faibles que les liaisons σ , mais encore dans la catégorie des liaisons fortes.

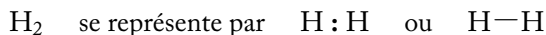
Représentation de Lewis

Dans la représentation de G.N. Lewis de la liaison covalente (1916 : elle est antérieure à la théorie quantique de la liaison chimique), seuls les électrons périphériques (couche de valence) participent à l'édification de la liaison et sont figurés par des points. On associe les électrons de valence des atomes en paires (ou doublets) représentés par des traits.

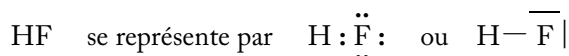
On s'aide de la *règle de l'octet* pour certains des atomes de la deuxième période de la classification périodique (C, N, O, F) : ces atomes sont stables avec 8 électrons sur leur couche périphérique. Ces 8 électrons sont constitués par les électrons périphériques propres à l'atome et les électrons mis en commun par les atomes auxquels cet atome est lié : chaque liaison covalente dans laquelle est engagée l'atome compte pour 2 électrons.

La règle de l'octet, qui rencontre un grand succès en chimie organique, est souvent mise en défaut pour les autres atomes. Pour l'hydrogène H, on parle de *règle du duet*, car l'hydrogène est stable avec 2 électrons sur sa couche de valence.

Exemples :



Chaque atome H possède un électron, qu'il met en commun avec l'autre atome, pour former un doublet liant. Chaque atome H est ainsi entouré de $1 + 1 = 2$ électrons de valence.



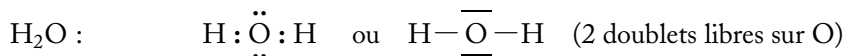
L'atome F possède 7 électrons périphériques. Il en met 1 en commun avec H pour former une liaison covalente. Il est ainsi entouré de $7 + 1 = 8$ électrons périphériques. Alors que H_2 n'a aucun doublet électronique libre (paire non liante), F en a trois dans HF (formés par les 6 électrons non engagés dans la liaison).



L'atome O possède 6 électrons périphériques. Il lui en manque 2 pour prendre la configuration du gaz inerte qui le suit dans la classification périodique et ainsi arriver à une plus grande inertie chimique. En formant une liaison double, il acquiert ainsi les 2 électrons qui lui manquent. Il lui reste alors $6 - 2 = 4$ électrons non mis en commun, qui forment des doublets non liants.

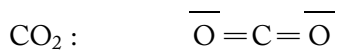


Il faut noter que le schéma de Lewis ne donne pas d'indication sur la forme spatiale réelle des molécules. Ainsi l'eau sera représentée par :

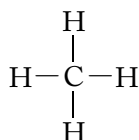


On sait en réalité que la molécule est coudée, avec un angle de 105° .

La molécule de dioxyde de carbone, en revanche, est effectivement linéaire :

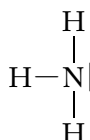


La molécule de méthane CH_4 , représentée par :



est en fait un tétraèdre régulier avec le C au centre et les quatre H aux sommets. Les angles entre liaisons sont ainsi exactement $109^\circ 28'$.

L'ammoniac NH_3 , représenté :

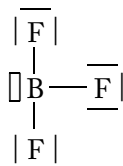


a une forme pyramidale, l'angle entre deux liaisons N—H étant de 107° . L'ion NH_4^+ a une forme tétraédrique, comme CH_4 , mais avec N au centre.

La représentation de Lewis, très commode, ne décrit pas toujours exactement la structure réelle. Ainsi, on sait que O_2 a deux électrons célibataires participant à la liaison. Or, la représentation de Lewis ne montre que des doublets d'électrons.

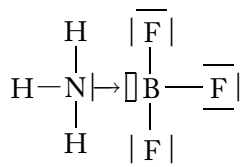
Liaisons donneur-accepteur. Charge formelle

La molécule de trifluorure de bore BF_3 a pour formule de Lewis :



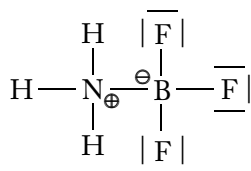
L'atome de bore B possède 3 électrons externes. Avec les 3 qu'il met en commun avec les atomes F, cela lui en fait 6. Il lui en manque donc 2 pour satisfaire à la règle de l'octet. Ces deux électrons manquants sont figurés sur la figure ci-dessus par une « case » vide.

Le doublet libre de NH_3 , par exemple, peut être *donné* au bore dans BF_3 formant ainsi la molécule de borazane NH_3BF_3



La figure ci-dessus est une représentation de la liaison donneur-accepteur ; l'azote est le donneur et le bore l'accepteur. Dans ce type de liaison, la mise en commun des 2 électrons donnés entraîne une perte d'un électron pour l'atome donneur (N dans notre exemple) et un gain d'un électron pour l'atome accepteur (B dans notre exemple). On attribue alors aux atomes concernés une « *charge formelle* » : dans l'exemple du borazane,

l'azote, initialement neutre, ayant « perdu » un électron, se voit attribuer la charge formelle +, notée \oplus , et le bore, qui a « gagné » un électron, se voit attribuer la charge formelle -, notée \ominus . Une autre représentation de la liaison donneur-accepteur est donc :



Si la molécule est neutre, la somme des charges formelles doit être nulle. C'est le cas ici, puisque la molécule a été formée de deux éléments initialement neutres.

D'une façon générale, on détermine la charge formelle d'un atome en comptant 1 électron par doublet liant et 2 électrons par doublet non liant « attachés » à l'atome. On compare alors avec le nombre d'électrons de l'atome neutre.

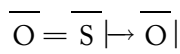
Dans le borazane, par exemple, l'azote a trois électrons, qui proviennent des trois liaisons N—H et un électron de la liaison N—B. Or, N, lorsqu'il est libre, a cinq électrons de valence ; il lui manque un électron : il a donc la charge formelle +.

Attention : pour déterminer si un atome satisfait à la règle de l'octet, on compte 2 électrons par doublet liant. Pour obtenir sa charge formelle, on considère que les électrons mis en commun par les autres atomes ne lui appartiennent pas. On compte donc 1 électron par doublet liant.

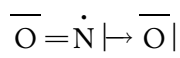
Les doublets non liants qui sont disponibles sur N, O ou S sont susceptibles d'être utilisés (« donnés » à un autre atome) dans une liaison dative (ou accepteur-donneur) pour former une nouvelle liaison.

Exemples : L'ion ammonium NH_4^+ (liaison dative de N dans NH_3 vers un ion H^+) ; l'ion H_3O^+ , qui est la forme hydratée du proton H^+ (liaison dative de O dans H_2O vers un ion H^+). Voici quelques autres exemples, pris parmi beaucoup d'autres :

SO_2 :



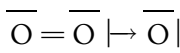
NO_2 (il y a un électron célibataire sur N) :



N_2O :



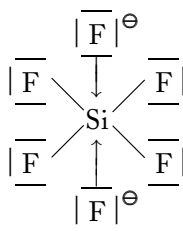
O_3 :



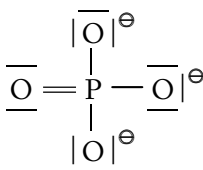
Exceptions à la règle de l'octet

Beaucoup d'atomes comme S, P, Si, Br, I... ne respectent pas la règle de l'octet. Par exemple, dans l'ion fluosilicique SiF_6^{2-} , le silicium Si a 12 électrons de valence au lieu

de 8 : 4 F sont liés à Si (tétravalent comme le C), et, en plus, deux ions F^- lui donnent chacun un doublet :

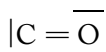


Autre exemple : dans l'ion PO_4^{3-} , le P a 10 électrons de valence :

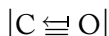


Cas de l'oxyde de carbone CO

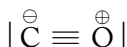
Un cas particulièrement intéressant, et aussi particulièrement difficile, est l'oxyde de carbone CO. On peut lui attribuer la structure :



dans laquelle le carbone ne suit pas la règle de l'octet. Mais il y a la possibilité de satisfaire cette règle si, en plus de la double liaison, l'oxygène donne au carbone un de ses doublets non-liants :



ce qui peut encore se noter :



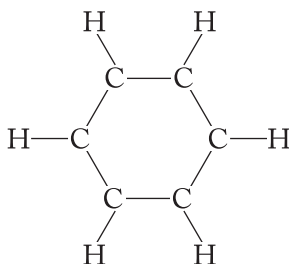
Ainsi, par la liaison donneur-accepteur, la molécule apparaît faiblement polarisée, avec le pôle moins sur le C, ce qui va à l'encontre de l'électronégativité pourtant plus forte de O. Une telle structure est cependant en accord avec l'expérience, qui donne un faible *moment dipolaire électrique* (voir sa définition au § 3) orienté de cette façon. Le doublet libre qui est sur le C permet au CO de se lier par coordination du côté de C avec un métal (métaux carbonyles : $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, etc.).

Mésomérie (résonance chimique)

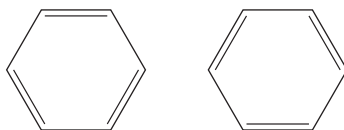
Définition : Souvent, plusieurs représentations de Lewis sont possibles pour une même molécule. C'est, par exemple, le cas du benzène C_6H_6 . Dans ces cas, la structure réelle de la molécule est intermédiaire entre toutes ces représentations. On dit qu'il y a mésomérie (ou résonance chimique) entre ces représentations.

La notion de mésomérie a été introduite par Pauling. Seule la théorie quantique de la liaison chimique a pu complètement expliquer la structure réelle de ces molécules. Le cas du benzène est particulièrement intéressant. Si on ne considère que les liaisons σ , on

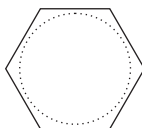
arrive au squelette carboné ci-dessous :



La molécule de benzène est hexagonale et plane. Mais le carbone est tétravalent. La représentation de Lewis conduit alors, lorsqu'on place les liaisons π , aux deux formes suivantes (formes de Kékulé) :

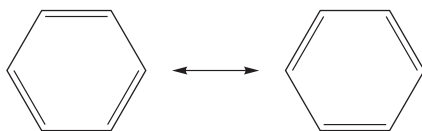


On n'a représenté que le schéma des liaisons carbone-carbone, sans se préoccuper des liaisons C—H qui sont identiques dans les deux représentations. Il y a en réalité *résonance chimique* entre ces deux formes. L'expérience montre que la structure réelle de la molécule ne correspond en fait à aucune des deux. Les doubles liaisons C=C sont en règle générale plus courtes que les simples liaisons C—C : la longueur d'une liaison simple C—C est 1,54 Å et celle d'une liaison double C=C est 1,34 Å. Or, l'expérience montre que, dans le benzène, toutes les distances entre carbones sont identiques et égales à 1,40 Å. Les six C étant indiscernables, la molécule est un hexagone parfaitement régulier. L'explication donnée par la théorie quantique est que les électrons qui devraient constituer les liaisons π sont en réalité « délocalisés », libres de se déplacer sur l'anneau hexagonal carboné, avec en moyenne 1 électron π (au lieu de 2) par liaison C—C. Ce qui est tout à fait comparable à des liaisons métalliques, qui sont, nous allons le voir, des liaisons insaturées assurées par des électrons libres. On représente parfois la molécule de benzène ainsi :

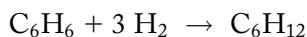


Il y a donc un total de 6 électrons délocalisés, qui sont libres sur le périmètre de l'hexagone. C'est le même phénomène qui se produit pour la liaison métallique : un édifice d'ions positifs baigne dans une « mer » d'électrons délocalisés, (presque) libres, qui jouent le rôle de ciment entre les ions. Dans le benzène, si on ne considère que ces électrons délocalisés, en faisant abstraction des liaisons covalentes σ du squelette carboné, on a un « métal » composé de 6 atomes bouclés en hexagone.

On symbolise la mésomérie entre les deux formes par :

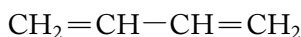


On peut mesurer un abaissement de l'énergie lorsqu'on passe d'une des formes mésomères théoriques à la structure réelle de la molécule, ce qui montre que cette dernière est plus stable, comme on peut s'y attendre. Cet abaissement d'énergie s'appelle *énergie de résonance* ΔE_r . Pour le benzène, on mesure l'énergie de la réaction d'hydrogénation qui le transforme en cyclohexane en éliminant les doubles liaisons :



Et on fait la différence avec trois fois l'énergie d'hydrogénation d'une seule double liaison $\text{C}=\text{C}$. Dans le cas du benzène, l'énergie de résonance est particulièrement grande : $-36 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit $-151 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Notons qu'il n'est pas toujours facile de trouver les diverses formes mésomères. Dans bien des cas, c'est le résultat des observations expérimentales qui guide le chimiste. D'une façon générale, l'existence de la mésomérie implique sur la structure réelle une certaine délocalisation d'une partie des électrons de valence, en général des électrons π . Les molécules avec des alternances de doubles (ou triples) et simples liaisons, telles que le benzène, sont appelés des systèmes *conjugués*, et présentent des propriétés spéciales dues à la délocalisation de leurs électrons π . Le système conjugué le plus simple est le butadiène :



Nous verrons un traitement quantique simplifié de ces systèmes dans le chapitre 10 (Méthode de Hückel).

2 La liaison ionique

Conditions de formation

Les *liaisons ioniques* (ou *hétéropolaires*) se forment entre ions de signes contraires (exemple : Na^+ et Cl^-). Ces liaisons mettent en jeu la force électrostatique classique.

Dans ce cas la liaison n'est pas dirigée dans l'espace : elle n'a pas de direction préférentielle. Des liaisons ioniques se formeront entre atomes qui donneront facilement des ions positifs (énergie d'ionisation faible) et négatifs (grande affinité électronique). Comme on l'a vu dans le chapitre 5, les liaisons purement ioniques n'existent pratiquement que dans les solides formés à partir des colonnes opposées de la classification périodique, comme les halogénures alcalins (NaCl) ou alcalino-terreux (CaCl_2). Comme la liaison ionique est forte, il faut fournir une énergie importante pour la briser (c'est-à-dire transformer le solide ou le liquide en gaz) ou même seulement pour l'affaiblir suffisamment pour transformer le solide en liquide (dans lequel les molécules ou les atomes sont libres de glisser

les uns sur les autres). Il s'ensuit que les points de fusion et d'ébullition des composés ioniques (par exemple, les halogénures alcalins) sont élevés (respectivement 801 °C et 1 439 °C pour NaCl).

Comment une liaison ionique peut-elle se former entre deux atomes ? Considérons un atome Na et un atome Cl, à grande distance l'un de l'autre et rapprochons-les. Sur la figure 7.1 est représentée l'énergie potentielle du système des deux atomes, qui, en se rapprochant, interagissent de plus en plus (courbe a). À plus courte distance, le fait que les atomes ne soient pas ponctuels commence à se faire sentir : les nuages électroniques sont encore séparés, mais l'électron *s* du sodium a une certaine amplitude de probabilité faible d'être au voisinage du chlore, alors que les électrons du chlore, plus solidement

liés, n'ont toujours qu'une amplitude de probabilité négligeable d'être près du sodium. Mais la répulsion coulombienne entre les nuages électroniques (tous deux chargés négativement) empêche les deux atomes de se rapprocher. Cependant, pour une distance *R* de l'ordre de 1 nm, la configuration où l'amplitude de probabilité de l'électron (qui était dans l'OA 3*s*_{Na} à grande distance, mais maintenant cette orbitale est déformée) est importante près de Cl devient énergétiquement favorable, car elle change la répulsion coulombienne en une attraction. Vers 0,25 nm, une nouvelle répulsion, due à la fois à la répulsion électrostatique des électrons et à la répulsion des spins qui sont tous appariés, se fait sentir, empêchant les deux ions de se réunir en un seul atome.

Ainsi, sur un petit intervalle *dR*, le système Na + Cl se change en le système Na⁺ + Cl⁻. L'énergie potentielle (a) du système des deux atomes maintenant ionisés se met à chuter et il n'y a plus d'obstacle au rapprochement des deux ions. C'est ce qui se produit dans l'expérience réelle. Si, maintenant, on compare théoriquement les deux systèmes, l'un *toujours* composé des deux *atomes* Na et Cl, et l'autre *toujours* composé des deux *ions* Na⁺ + Cl⁻, les deux courbes d'énergie potentielle obtenues en faisant varier *R* se croisent autour de 1 nm (suivre les pointillés), ce qui indique que le système des deux ions est plus stable que le système des deux atomes neutres pour *R* < 1 nm, alors que c'est le contraire pour *R* > 1 nm (l'énergie des deux ions atteignant 1,42 eV pour *R* grand). Mais en réalité, expérimentalement, on a affaire à deux courbes d'énergies potentielle qui ne se croisent pas (suivre le tracé des courbes sans passer par les pointillés). La courbe du bas représente à toute distance *R* le système de plus basse énergie potentielle, donc le plus stable et la courbe du haut le système le moins stable. Le système le plus stable, qui

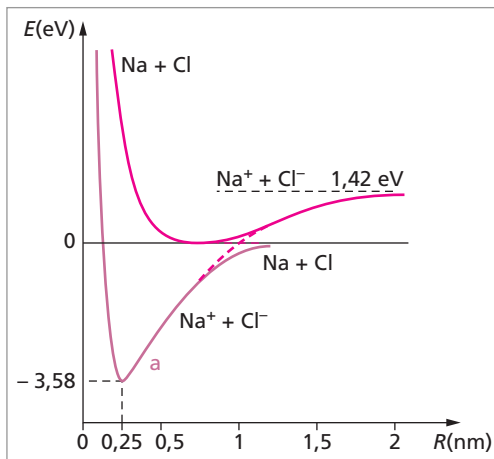


Fig. 7.1. Énergie potentielle des systèmes Na, Cl et Na⁺, Cl⁻ en fonction de la distance internucléaire *R*.

est celui qui se forme en pratique, se compose des deux ions à petite distance et des deux atomes neutres à grande distance R . Nous retrouverons ce type de courbe dans l'étude des molécules (chapitre 9) où l'on démontrera ce qu'on appelle la règle de non-croisement.

Modèle électrostatique de la liaison ionique

Considérons un dipôle A^+B^- (fig. 7.2) (les anions sont en général plus gros que les cations).

La force d'attraction de Coulomb entre les deux ions s'écrit :

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{-e^2}{R^2}$$

On a déjà calculé l'énergie potentielle électrostatique (§ 1.3.1) :

$$E_p(R) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R}$$

La figure 7.3 montre l'allure de la courbe représentant E_p en fonction de R . Mais en fait, à courte distance, les ions ne peuvent s'interpénétrer, il y a une répulsion qui fait que le dipôle se stabilise à une distance $R = R_0$.

Nous allons voir deux modèles du dipôle ionique, qui diffèrent selon l'allure du terme de répulsion :

- le modèle des sphères dures ;
- le modèle de la répulsion en $1/R^n$.

Dans les deux cas, on suppose que l'attraction électrostatique est la même que si toute la charge était concentrée au centre des ions, c'est-à-dire qu'on ignore la *polarisabilité* des ions.

1. Le modèle des sphères dures

On suppose que chaque ion se comporte comme une sphère rigide impénétrable. L'énergie potentielle de répulsion est (fig. 7.4) :

$$E_{\text{rép}} = 0 \quad \text{pour} \quad R \geq R_0$$

$$E_{\text{rép}} = \infty \quad \text{pour} \quad R < R_0$$

où R_0 est la distance de contact entre les ions.

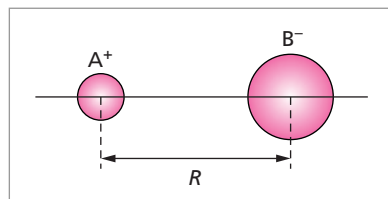


Fig. 7.2. Deux ions A^+ et B^- .

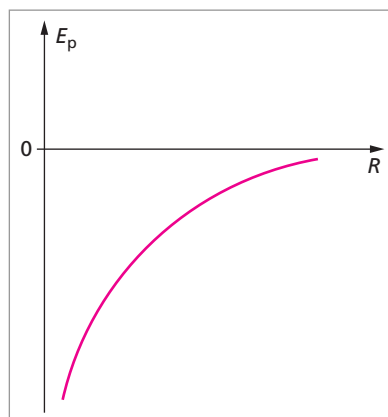


Fig. 7.3. Énergie potentielle d'interaction entre les deux ions.

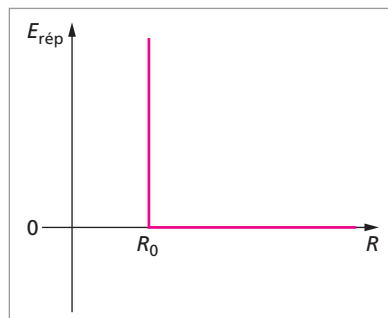


Fig. 7.4. Énergie potentielle de répulsion dans le modèle des sphères dures.

L'énergie potentielle du dipôle prend alors la forme (fig. 7.5) :

$$E_{\text{dip}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R} \quad \text{pour } R \geq R_0$$

$$E_{\text{dip}} = \infty \quad \text{pour } R < R_0$$

À l'équilibre, on a donc :

$$(E_{\text{dip}})_{\text{éq}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0}$$

2. Le modèle de la répulsion en R^{-n}

La courbe de répulsion a une forme empirique en $\frac{b}{R^n}$, où b est une constante positive à déterminer.

$$E_{\text{dip}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{b}{R^n}$$

Écrivons que cette énergie potentielle est minimale pour $R = R_0$, en annulant la dérivée par rapport à R :

$$\left(\frac{dE_{\text{dip}}}{dR} \right)_{R=R_0} = 0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^2} - \frac{nb}{R_0^{n+1}}$$

d'où :

$$b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{R_0^{n-1}}{n}$$

On en tire :

$$(E_{\text{dip}})_{\text{éq}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

La comparaison avec les résultats expérimentaux permet d'évaluer n : on trouve $n = 9$. Par rapport au modèle des sphères dures, ce modèle n'est pas plus physique : le terme de répulsion est pris *ad hoc*. Il a toutefois l'avantage de donner une courbe d'énergie potentielle sans point anguleux, ce qui est plus commode mathématiquement.

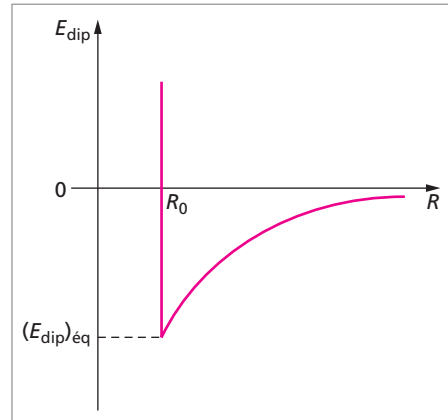


Fig. 7.5. Énergie potentielle totale dans le modèle des sphères dures.

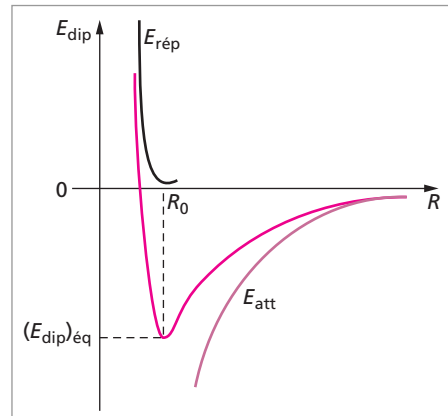


Fig. 7.6. Énergie potentielle totale dans le modèle où la répulsion est en R^{-n} .

3 La liaison iono-covalente. Moment dipolaire électrique

Les liaisons fortes covalentes ou ioniques sont des cas limites. Il existe tous les intermédiaires, pour lesquels on parle de *liaison iono-covalente*, c'est-à-dire partiellement ionique et partiellement covalente. Elle se produit lors de l'union d'un élément électronégatif avec un élément d'électronégativité inférieure.

En principe donc, lorsque la liaison se forme entre deux atomes différents, elle est toujours, à un certain degré, partiellement ionique. On peut prendre comme exemples typiques H_2O et HCl .

Dans la molécule H_2O , du fait de la forte électronégativité de O, les électrons des liaisons O—H sont attirés par l'atome O. Ces liaisons (covalentes) sont donc polarisées (c'est-à-dire partiellement ioniques) : il apparaît une petite charge positive δ^+ sur H et une petite charge négative δ^- sur O ($\delta < 1$). Nous verrons bientôt que δ est le *pourcentage d'ionité* de la liaison polarisée.

Moment dipolaire électrique

Par ailleurs, du fait de la forme coudée de la molécule H_2O (fig. 7.7), cette polarisation des deux liaisons entraîne que le barycentre des charges négatives de la molécule ne coïncide pas avec le barycentre des charges positives (qui se trouve sur l'axe de symétrie entre les deux hydrogènes), de sorte que la molécule a en permanence un *moment dipolaire électrique* $\vec{\mu}_e$.

D'une façon générale, lorsque, dans une molécule, le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec le barycentre des charges négatives, la molécule possède un moment dipolaire électrique $\vec{\mu}_e$. La non-coïncidence (ou la coïncidence) des deux barycentres dépend de la polarisation des liaisons (donc de l'électronégativité des atomes) et de la forme géométrique de la molécule.

Comme la molécule est neutre, les charges des deux barycentres sont égales et opposées.

Définition : Soit q la charge positive. Si d est la distance qui sépare les deux barycentres, le moment dipolaire électrique est un vecteur dont le module est, par définition :

$$\mu_e = q \cdot d$$

L'unité S.I. est le coulomb.mètre. Mais on utilise habituellement le debye, basé sur l'ancienne unité de charge ues (signifiant « unité électrostatique ») :

$$1 \text{ debye (D)} = 10^{-18} \text{ ues} \cdot \text{cm} = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}.$$

Les chimistes orientent le vecteur $\vec{\mu}_e$ du + vers le - (les physiciens prennent en général la convention contraire).

Il est généralement impossible (ou très difficile) de calculer la valeur de μ_e . On la détermine expérimentalement. Quelques valeurs expérimentales de moments dipolaires (en D) sont données dans le tableau 7.1.

Tableau 7.1. Moments dipolaires de quelques molécules.

Molécule	HF	HCl	KCl	LiH	CO	HCN	H_2O	NH_3	SO_2	O_3
μ_e (D)	1,82	1,05	10,4	5,88	0,118	2,986	1,846	1,468	1,63	0,50

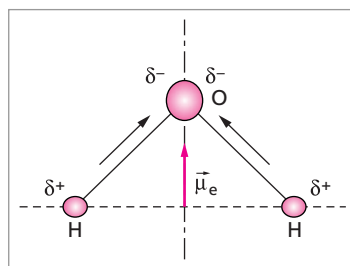


Fig. 7.7. La molécule H_2O . Les deux flèches le long des liaisons sont les deux composantes du moment dipolaire électrique.

Pourcentage d'ionicité

Dans une liaison A—B polarisée, par exemple une molécule diatomique hétéronucléaire AB, il y a un moment dipolaire $\vec{\mu}_e$. Si cette liaison était parfaitement ionique, c'est-à-dire si on avait A^+B^- , on pourrait calculer facilement μ_e en effectuant le produit $e \cdot R_0$, où R_0 est la distance entre les deux ions (ne pas oublier que, dans le symbole A^+ , le + signifie une charge +e). Mais la plupart des liaisons ne sont que partiellement ioniques : on n'a pas A^+B^- , mais seulement $A^{\delta+}B^{\delta-}$, où δ est le pourcentage d'ionicité (compris entre 0 et 100 %, ou entre 0 et 1). On peut déterminer δ à partir du moment dipolaire μ_e de la liaison A—B mesuré expérimentalement. Soit μ_{ion} (moment dipolaire « ionique ») le moment dipolaire calculé en supposant la liaison complètement ionique, c'est-à-dire deux charges ponctuelles +e et -e distantes de la distance d'équilibre R_0 :

$$\mu_{ion} = e \cdot R_0$$

Lorsque la liaison n'est que partiellement ionique, les charges sont seulement + δe et - δe . On peut donc poser :

$$\mu_e = \delta e \cdot R_0$$

Alors :

$$\frac{\mu_e}{\mu_{ion}} = \frac{\delta e \cdot R_0}{e \cdot R_0} = \delta = \text{pourcentage d'ionicité}$$

Molécules polaires

Revenons sur la molécule H_2O . L'existence de son dipôle $\vec{\mu}_e$ repose à la fois sur la grande différence d'électronégativité entre H et O et sur la forme géométrique de la molécule : en effet, si la molécule était linéaire, $H-O-H$, elle aurait O au centre de symétrie, et les barycentres des charges positives et négatives seraient confondus sur O. Une molécule telle que H_2O qui possède un dipôle électrique permanent est dite *polaire*. Au contraire, une molécule comme le tétrafluorure de carbone CF_4 (où, pourtant, le F est très électronégatif), ou le tétrachlorure CCl_4 , ont une forme telle qu'elles sont non polaires ou *apolaires*.

Reprenons le raisonnement pour la liaison H—Cl. Du fait de l'électronégativité de Cl, qui est plus élevée que celle de H, les électrons de liaison sont attirés par le chlore et déplacés plus vers lui qu'ils ne devraient l'être pour une liaison purement covalente. Le résultat est qu'une petite charge δ^- apparaît sur Cl, alors que son opposée δ^+ apparaît sur H. Cependant δ reste inférieur à 1 : la différence des électronégativités n'est pas assez grande pour qu'on ait formation des ions Cl^- et H^+ . La polarisation de la liaison entraîne l'existence d'un moment dipolaire électrique sur HCl. Expérimentalement, on trouve $\delta = 0,17$ pour HCl (tableau 7.2).

L'étude du tableau montre que, bien que le moment dipolaire dépende beaucoup de la distance R_0 entre les deux atomes, il est une bonne indication de la polarisation d'une molécule diatomique : il varie dans le même sens et dans le même ordre que la différence d'électronégativités (à partir des valeurs de Pauling).

Tableau 7.2. Moments dipolaires et pourcentages d'ionicté de certaines liaisons.

Liaison	Différence d'électronégativités $\Delta\chi$	μ_e (en D)	R_0 (en Å)	% ionicté
HF	1,9	1,82	0,92	42
HCl	0,9	1,05	1,27	17
HBr	0,7	0,80	1,41	11
HI	0,4	0,42	1,62	5
KF	3,2	7,3	2,55	60
CsF	3,3	7,6	2,34	68
HN (dans NH_3)	0,9	0,63	1,01	13
HO (dans H_2O)	1,4	1,51	0,97	32

En revanche, dès qu'on considère les moments dipolaires des molécules polyatomiques, la forme de la molécule a une énorme importance. Ainsi BF_3 a la forme d'un triangle équilatéral avec le bore au centre : chaque liaison BF est polarisée de la même manière, mais lorsqu'on fait la somme des trois moments dipolaires des trois liaisons, la résultante est nulle. CF_4 et CCl_4 ont quatre liaisons fortement polarisées, mais la disposition de ces liaisons en tétraèdre régulier (avec le carbone au centre) implique une résultante nulle : la somme des quatre moments dipolaires de chaque liaison CF ou CCl est nulle (fig. 7.8).

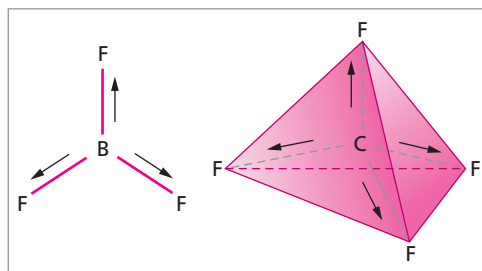


Fig. 7.8. Composantes du moment dipolaire des molécules BF_3 et CF_4 .

L'ozone O_3 a un faible moment dipolaire : 0,50 D. La molécule n'est donc pas linéaire, sinon la somme des deux moments opposés des deux liaisons O—O serait nulle ; mais elle n'a pas non plus la forme d'un triangle équilatéral, qui donnerait aussi une résultante nulle. L'expérience montre que c'est une molécule coudée très ouverte, dont l'angle vaut 127° . Il est vraisemblable qu'on a affaire à une mésomérie entre des formes limites du type :



Une liaison donneur-accepteur est toujours en partie polarisée (d'où le nom « semi-polaire » qu'on lui donne parfois), mais on ne peut pas, au simple vu de la formule chimique, dire quelle est cette polarisation. Dans une molécule telle que $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{BF}_3^-$ les charges formelles sont effectivement « formelles » et n'indiquent que la présence de polarisations δ^+ et δ^- , mais les valeurs de δ sont, en règle générale, très inférieures à 1 (la valeur 1 correspondrait à une liaison purement ionique).

4 La liaison métallique

La *liaison métallique* s'établit entre des atomes d'électronégativités faibles (voisine de 1 dans l'échelle de Pauling) et possédant peu d'électrons sur leur couche externe, mais elle ne peut se former que s'il y a un nombre suffisamment grand de tels atomes. C'est pourquoi on ne l'observe guère que dans certains solides ou liquides. Comme la liaison ionique, ce n'est pas une liaison dirigée.

Définition : Un métal (ou un alliage métallique) est un solide ou un liquide qu'on décrit bien comme un assemblage (régulier, si c'est un solide) d'ions positifs baignant dans un nuage (ou une mer) électronique de densité électronique faible et dont les électrons sont facilement mobiles, d'où la grande conductibilité électrique des métaux.

Tous les éléments à gauche de la diagonale B/Si/As du tableau de la classification périodique se lient entre eux par des liaisons métalliques. Les groupes IA (alcalins) et IIA (alcalino-terreux) donnent des métaux mous, à bas points de fusion, très oxydables et sensibles à l'humidité. Les métaux de transition sont plus durs (ce qui indique des liaisons plus fortes) mais restent plastiques, d'où leur utilisation comme matériaux dans beaucoup de constructions que permet leur mise en forme.

7.3. Les liaisons faibles

Les liaisons faibles ont des énergies de dissociation allant d'environ 1 à 40 kJ·mol⁻¹, en tout cas moins de 50 kJ·mol⁻¹.

Ces liaisons sont dues à des forces de cohésion qui s'exercent entre atomes incapables de former des liaisons de valence ou entre molécules où les possibilités de liaisons fortes sont déjà saturées.

1 La liaison hydrogène

La *liaison hydrogène* se produit entre un atome d'hydrogène déjà lié à un atome très électronégatif, et un autre atome très électronégatif qui est, lui aussi, déjà engagé dans une molécule.

En pratique, les atomes très électronégatifs susceptibles de participer à des liaisons hydrogène sont seulement F, O, N, et Cl. Ces atomes, bien que déjà liés, attirent également l'hydrogène des molécules voisines lorsqu'il est lui-même lié à un atome électronégatif. L'hydrogène a ainsi tendance à se partager entre les deux molécules et forme entre elles une liaison hydrogène. On dit aussi que les deux atomes électronégatifs (O, F, etc.) sont reliés par un *pont hydrogène* : F—H···F, O—H···O, O—H···N, N—H···N, etc. Exceptionnellement, la liaison H peut être forte au point de placer le proton à mi-distance des atomes des molécules auxquelles il est lié : c'est le cas dans l'ion (F—H—F)⁻. En tous les cas, la liaison H est dirigée, comme la liaison covalente, et au contraire des liaisons ioniques, métalliques et de van der Waals (§ 7.3.2).

Dans l'eau, même liquide, il y a un véritable réseau de liaisons H (fig. 7.9), ce qui explique la température de fusion anormalement élevée de la glace, et la température d'ébullition anormalement élevée de l'eau liquide comparée à celle de H_2S ou H_2Se , où les liaisons H sont quasi inexistantes et qui sont des gaz à la température et à la pression habituelles. Lors de la fusion ou de l'ébullition, en effet, les molécules gagnent en liberté et cela implique, pour l'eau, la cassure d'un certain nombre de liaisons H. Ces liaisons H sont intermoléculaires. Il existe aussi des liaisons H intramoléculaires (on parle de *chélation*).

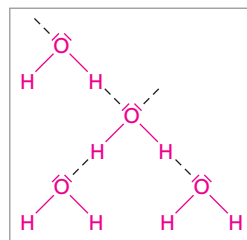


Fig. 7.9. Les liaisons H dans l'eau.

Les liaisons hydrogène existent dans l'ammoniac NH_3 et dans tous les composés contenant des groupements OH : les alcools (dont les points d'ébullitions sont anormalement élevés comme pour l'eau), les glucides (sucres), les acides carboxyliques $\text{R}-\text{COOH}$, et beaucoup d'autres composés organiques contenant des groupements OH ou NH. Ces liaisons jouent un rôle capital en biochimie. Ainsi, les deux brins hélicoïdaux formant la molécule géante de l'ADN (acide désoxyribonucléique) sont liés entre eux par de très nombreuses liaisons hydrogène (avec l'oxygène et l'azote) (voir Encadré).

Recherche & Développement

Un exemple biochimique de l'importance des liaisons H : la molécule d'ADN

L'acide désoxyribonucléique (ADN) est un des acides nucléiques. C'est une molécule géante qui conserve l'information génétique de l'organisme entier auquel il appartient. La structure de base de la molécule, composée de deux chaînes polymériques hélicoïdales reliées entre elles par de nombreux ponts hydrogène, a été déterminée (Crick et Watson, 1953) en grande partie grâce aux résultats de la diffraction des rayons X sur de l'ADN cristallisé (Wilkins). Chaque hélice est une longue chaîne constituée d'une alternance régulière de groupes orthophosphates PO_4^- et de molécules d'un glucide, le désoxyribose, reliés ensemble. Sur chaque désoxyribose est attachée par des liaisons covalentes une des 4 bases azotées suivantes : adénine (A), cytosine (C), guanine (G), et thymine (T) (voir figures). L'autre chaîne hélicoïdale (enroulée dans le même sens) est semblable à la première, et les deux brins hélicoïdaux

sont accrochés par leurs bases azotées, cet accrochage se faisant par des liaisons hydrogène $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ et $\text{N}\cdots\text{H}-\text{N}$, de telle façon qu'une adénine d'une hélice soit toujours liée à une thymine de l'autre hélice (A—T), et une cytosine toujours liée à une guanine (C—G).

L'information génétique est codée par la séquence de bases A, C, G ou T le long d'une chaîne (la séquence associée de l'autre chaîne étant alors forcément déterminée). Un groupe de 3 bases est appelé un *codon* et constitue le « patron » d'un acide aminé particulier : c'est cet acide aminé qui sera construit et inséré dans une protéine synthétisée dans la cellule. Il se trouve que toutes les protéines naturelles sont construites à partir de seulement 20 acides α -aminés. En prenant 3 bases parmi les 4 possibles, on peut construire $4^3 = 64$ codons distincts : AAA, AAC, ACG, TCT, etc. Sous l'action d'une

enzyme, les liaisons H sont rompues sur une certaine longueur, les deux brins de l'ADN se séparent provisoirement et l'un des brins sert de matrice pour construire une chaîne semblable appelée ARN-messager (ARN = acide ribonucléique), de structure analogue à l'ADN, mais où la thymine (T) est remplacée par une autre base azotée, l'uracile (U). L'information constituée par la succession des codons est ainsi reproduite sur l'ARN-messager qui ensuite se détache (pendant que les deux brins de l'ADN se rattachent, toujours par l'action des liaisons H), et va transmettre l'information là où la synthèse

de la protéine doit se produire (sur un ribosome). Sur les 64 codons, 61 définissent un des 20 acides α -aminés et 3 sont des signaux de terminaison. Le code est redondant : un même acide aminé correspond à plusieurs codons. Par exemple, l'alanine est définie par 4 codons distincts : GCG, GCA, GCC, GCT (U à la place de T sur l'ARN-messager). Seul le tryptophane est déterminé par un seul codon : TGG (sur l'ADN) ou UGG (sur l'ARN-messager). Ce code est universel pour tous les êtres vivants : le même codon définit le même acide α -aminé aussi bien dans la levure de bière que chez l'homme.

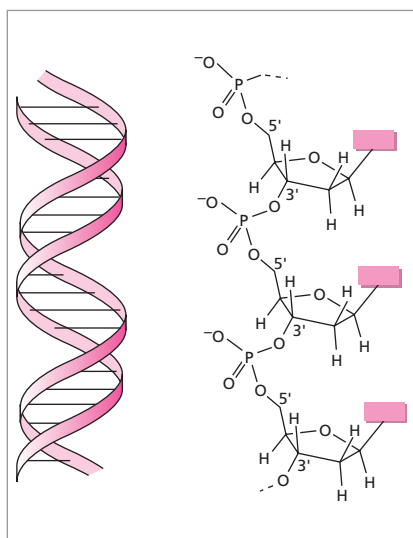


Fig. 7.10.a. a. La double hélice. b. Une des deux hélices.

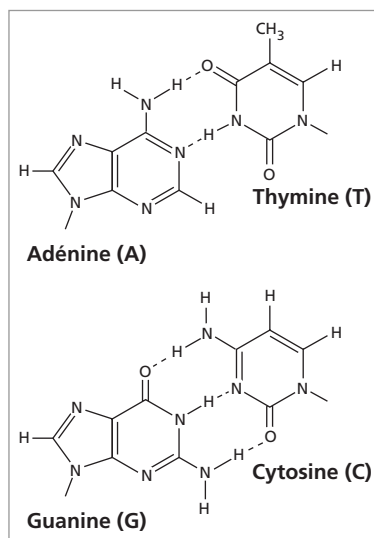


Fig. 7.10.b. Les ponts hydrogène entre les deux hélices.

2 Les liaisons de van der Waals

Les liaisons de van der Waals sont en général très faibles (exemples : He, Ne, Ar liquides ou solides), mais peuvent parfois être plus fortes (exemple : iode I₂ solide, un des deux types de liaison du graphite). Ce sont elles qui sont la cause de la condensation en liquide ou en solide de toutes les molécules ou atomes à basse température, lorsqu'il n'y a pas d'autres liaisons plus fortes à l'œuvre. Outre les « gaz » inertes, H₂, O₂, N₂, F₂, Cl₂, etc. se condensent grâce aux liaisons de van der Waals entre les molécules.

Les liaisons de van der Waals proviennent de l'attraction entre dipôles électriques permanents (pour les molécules polaires) ou induits dans les atomes ou molécules.

Ce sont des liaisons non dirigées, dont l'énergie potentielle d'attraction est :

$$E_{\text{vdW}} = -\frac{A}{R^6}$$

où A dépend des molécules particulières. On voit par cette expression que ces liaisons décroissent très vite avec la distance R entre atomes ou molécules.

Approfondissement

Les trois types de liaisons de van der Waals

L'appellation « liaisons de van der Waals » recouvre en fait trois types de liaisons. Pour arriver à l'équation des gaz qui porte son nom, van der Waals avait introduit une attraction faible, supposée décroître avec la distance R entre molécules, sans entrer dans les détails. Depuis, les travaux d'autres savants ont conduit à distinguer :

1. les liaisons entre molécules polaires, dues à des attractions entre dipôles permanents, étudiées en détail par Keesom à partir de 1912 et dont l'énergie potentielle est :

$$E_K = -C_K \frac{\mu^4}{TR^6}$$

où C_K est une constante, μ le moment dipolaire, et T la température absolue ;

2. les attractions entre molécules polaires et non polaires, dues aux dipôles électriques induits dans ces dernières par les molécules polaires proches, proposées par Debye et d'énergie potentielle :

$$E_D = -C_D \frac{\alpha\mu^2}{R^6}$$

où C_D est une constante, μ le moment dipolaire, et α la polarisabilité de la molécule non polaire dans laquelle un dipôle électrique est induit (voir plus bas la définition de la polarisabilité) ;

3. les attractions entre molécules non polaires, dues uniquement à la polarisabilité des molécules ou des atomes, introduites par London en 1930, qui a obtenu pour énergie

potentielle (C_L est une constante dépendant des atomes ou molécules, et α est encore leur polarisabilité) :

$$E_L = -C_L \frac{\alpha^2}{R^6}$$

Cette dernière interaction est la plus fondamentale des trois car elle existe toujours, même entre atomes ou entre molécules non polaires, comme l'a montré London grâce à un calcul quantique.

Essayons de donner une idée de son raisonnement. Même si les molécules ou les atomes ne sont pas polaires, les dipôles induits existent toujours à cause de la *polarisabilité* des atomes ou des molécules, c'est-à-dire la déformation de la distribution de leurs charges électriques. Cette polarisabilité vient de ce que le nuage électronique est déformable par influence électrique. Ainsi, deux molécules, même non polaires comme I_2 ou O_2 , lorsqu'elles sont suffisamment proches, influencent mutuellement leurs distributions de charges, et les déforment, créant ainsi de petits dipôles ou quadripôles instantanés qui vont s'attirer faiblement. Il est difficile de représenter d'une façon simple l'existence de cette continuelle induction de dipôles ou de quadripôles électriques. Le calcul quantique montre qu'il en résulte *en moyenne* une attraction. La liaison entre atomes ou molécules non polaires sera d'autant plus forte que les atomes (ou les molécules) seront polarisables.

Fritz London

Fritz London (1900-1954) est un physicien allemand. Outre l'interaction qui porte son nom (introduite en 1930) et qui est la plus fondamentale des liaisons de van der Waals, il est aussi l'auteur (1927), avec Wilhelm Heitler, de la toute première théorie

quantique de la liaison covalente (voir chapitre 8). Il a par la suite étudié la supraconductivité électrique (certains solides à basse température « perdent » leur résistance électrique) et l'état superfluide (état de l'hélium liquide proche du zéro absolu).

7.4. Forme géométrique des molécules

Le modèle de Lewis ne rend pas compte de la forme géométrique des molécules. Or, l'expérience montre que les molécules ont une forme bien déterminée. Plusieurs auteurs (Sidgwick, Powell, Nyholm, puis Gillespie) ont proposé le modèle de *répulsion électrostatique des paires électroniques de valence* (sigle anglais : VSEPR, *valence shell electron pair repulsion*).

Dans le modèle VSEPR, on admet que la disposition, à l'intérieur d'une molécule, des atomes liés à un atome A donné, considéré comme central, s'effectue en répartissant les paires d'électrons de valence de cet atome de façon à ce que les répulsions électrostatiques entre ces paires s'équilibrent mutuellement. Les règles obtenues par ce modèle sont souvent appelées *règles de Gillespie*.

On note : A l'atome central considéré ;

X_n les liaisons (dues aux paires de valence), n étant leur nombre (une liaison multiple compte pour une seule liaison) ;

E_m les paires électroniques non liantes, en nombre m .

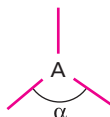
Selon la valeur de $n + m$, on aura pour la molécule une forme linéaire ($n + m = 2$), de triangle équilatéral ($n + m = 3$), de tétraèdre ($n + m = 4$), ...

AX_2 : forme linéaire



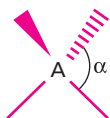
angle $\alpha = 180^\circ$

AX_3, AX_2E : forme triangulaire



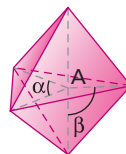
$\alpha = 120^\circ$

AX_4, AX_3E, AX_2E_2 : forme tétraédrique

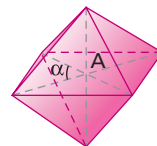


$\alpha = 109^\circ 28'$

Les molécules avec un atome à plus de 4 liaisons sont rares, mais elles existent. AX_5 , AX_4E , AX_3E_2 , ... : forme d'une bipyramide à base triangulaire (ci-contre). Deux valeurs pour les angles : $\alpha = 120^\circ$ (angle entre les 3 liaisons dans le triangle équilatéral horizontal) et $\beta = 90^\circ$ (angle des 2 liaisons verticales avec les 3 liaisons horizontales).



AX_6 , AX_5E , AX_4E_2 , ... : forme octaédrique ($\alpha = 90^\circ$)



Comparons les prédictions du modèle avec les mesures expérimentales. Pour CH_4 , par exemple (AX_4 où A est C), on observe bien une forme tétraédrique régulière avec des angles entre liaisons C—H de $109^\circ 28'$. De même pour NH_4^+ et CCl_4 . La molécule BF_3 est bien un triangle équilatéral, avec des angles entre liaisons B—F de 120° , ainsi que l'ion NO_3^- (AX_3 avec A = B, N). BCl_2 , BeH_2 , CO_2 sont bien linéaires (AX_2 avec A = B, Be, C). PCl_5 (AX_5) est une bipyramide à base triangulaire, et SF_6 (AX_6) un octaèdre régulier.

En revanche, la molécule NH_3 (AX_3E ; A = N) est pyramidale, comme prévu, mais avec des angles entre liaisons N—H de 107° , au lieu de $109^\circ 28'$. H_2O (AX_2E_2 ; A = O) n'a qu'un angle de 105° entre les liaisons. H_2S (AX_2E_2 ; A = S) a un angle de 92° seulement. L'ozone, O_3 , a un angle de 127° , plus ouvert que l'angle de 120° prévu par les règles de Gillespie (fig. 7.11)

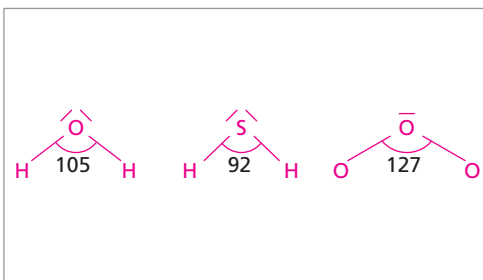


Fig. 7.11. Quelques angles non interprétables par les règles de Gillespie.

Néanmoins, les règles de Gillespie permettent d'arriver rapidement à une forme géométrique des molécules très voisine de la forme réelle. On peut d'ailleurs améliorer le modèle. On admet que les doublets libres exercent une répulsion plus grande que les doublets liants, ce qui explique pourquoi les angles entre liaisons de NH_3 et de H_2O sont plus petits que prévu. De même, si un atome fortement électro-négatif remplace un H, comme par exemple dans FCH_3 , la répulsion due aux électrons de valence de F est plus grande, d'où un angle entre liaisons C—H plus petit que $109^\circ 28'$. Quant à H_2S , on explique le petit angle en supposant que la répulsion électronique des électrons $3p$ (atome S) est plus forte que celle des électrons $2p$ (atome O).

7.5. Valeurs des énergies de liaison

Revenons plus en détail sur les énergies de liaison ou de dissociation dont on n'a considéré jusqu'ici que les ordres de grandeur. Plusieurs difficultés peuvent se présenter pour les définir dans tous les cas.

Ainsi il y a le cas des liaisons multiples. Par exemple, l'énergie de dissociation de O_2 est $494 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; il faut alors comprendre que cette valeur implique qu'on a cassé les deux liaisons (σ et π) entre les deux atomes O : $O=O$.

Lorsqu'on a affaire à un solide, comme un cristal, ionique (NaCl, LiF, ...) ou non (diamant, SiO_2 quartz, ...), ou un métal (Na, Cu, ...), on donne différentes grandeurs : *énergie réticulaire* (négative), *énergie de sublimation* (positive), etc. L'adjectif « réticulaire » provient de ce que les ions sont rangés sur un *réseau* cristallin. Ramener ces énergies à une énergie de liaison entre deux atomes est le plus souvent difficile. Par exemple, pour le cuivre, on donne une énergie de sublimation de $343 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. C'est l'énergie qu'il faut fournir pour vaporiser 1 mole (63,5 g) de cuivre solide. Mais un atome de Cu est lié à 12 autres Cu (structure cubique faces centrées, voir chapitre 12), eux-mêmes liés entre eux, et il peut y avoir des interactions avec des atomes de Cu plus lointains... Combien de liaisons a-t-on cassé ?

De plus, il y a parfois plusieurs types de liaisons dans un même solide. Lorsqu'on donne par exemple l'énergie de sublimation du graphite comme égale à $716 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($= 171 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), il s'agit d'une moyenne, car le graphite est un assemblage de plans liés par des liaisons de van der Waals, chaque plan étant constitué d'hexagones d'atomes de carbone liés par des liaisons covalentes (voir chap. 12).

Quelques énergies de dissociation de liaisons simples ou multiples sont données dans les tableaux 7.3a et 7.3b.

Tableau 7.3. a. Énergies de dissociation des liaisons simples ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Liaisons simples (σ)								
	kJ	kcal		kJ	kcal		kJ	kcal
C—C	347	83	H—H	431	103	C—N	305	73
N—N	167	40	C—H	410	98	C—O	356	85
O—O	142	34	O—H	460	110	C—S	272	65
F—F	155	37	N—H	385	92	C—P	264	63
Si—Si	222	53	F—H	565	135	Si—O	452	108
P—P	201	48	Cl—H	431	103			
S—S	268	64						
Cl—Cl	238	57						
I—I	151	36						

Tableau 7.3. b. Énergies de dissociation des liaisons multiples ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Liaisons multiples					
	kJ	kcal		kJ	kcal
C=C	602	144	C≡C	836	200
C=N	615	147	C≡N	887	212
C=O	799	191	C≡O	1 071	256
N=N	418	100	N≡N	946	226
C=S	573	137			
O=O	494	118			
N=O	607	145			

Ce sont des valeurs moyennes établies à partir de mesures sur plusieurs molécules. Ces valeurs ne sont qu'approximativement additives mais, malgré ces réserves, ces données sont très utiles. Rappelons que les liaisons multiples sont constituées de liaisons de forces différentes : une liaison σ et une ou deux liaisons π . Si on divise par 2 ou par 3 l'énergie d'une liaison double ou triple, on n'obtiendra pas l'énergie d'une liaison simple !

Bien que l'unité officielle d'énergie soit le joule, je donne aussi les valeurs des énergies de liaison ou de dissociation en calories dans un but comparatif, parce que la plupart des tables existantes donnent encore les valeurs en calories. Ici, les valeurs sont arrondies, car, étant des moyennes sur plusieurs molécules, ce ne sont pas des valeurs précises. La conversion exacte des joules en calories est : $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$ (voir le tableau de conversion en appendice).

Cas des métaux

Donnons maintenant des énergies de sublimation de solides (tableau 7.4). L'énergie de sublimation d'un solide est l'énergie nécessaire pour briser toutes ses liaisons et le transformer en un gaz.

Tableau 7.4. Énergies de sublimation des métaux (en kJ et kcal par mole d'atome).

	kJ	kcal		kJ	kcal		kJ	kcal
Na	109	26	Fe	406	97	Cu	343	82
K	92	22	Co	439	105	Ag	293	70
Mg	151	36	Ni	427	102	Au	381	91
Ca	180	43	Zn	130	31	Al	314	75

Pour pouvoir comparer aux valeurs d'énergie de liaison covalente données plus haut, H—H par exemple, on peut faire une estimation grossière en ne tenant compte que des liaisons entre atomes les plus proches dans le réseau cristallin du solide : si un atome A

est entouré de 12 autres atomes A (coordinance 12), on a 12 liaisons par paire d'atomes (fig. 7.12).

Dans ce modèle simplifié, l'énergie de liaison des métaux de coordiance 12 est alors, par mole de deux atomes, 1/12 de l'énergie de sublimation (avec le signe opposé) de 13 atomes. Ainsi, pour l'aluminium Al : $-314 \times \frac{13}{12} = -340$ kJ par mole diatomique ; pour Cu : -372 kJ par mole diatomique.

Sont de coordiance 8 : Na, K, Fe. Il faut alors multiplier par 9/8.

Ces estimations ne sont qu'approximatives, car on ne tient compte que des liaisons entre atomes les plus proches ; les valeurs vraies sont probablement plus faibles.

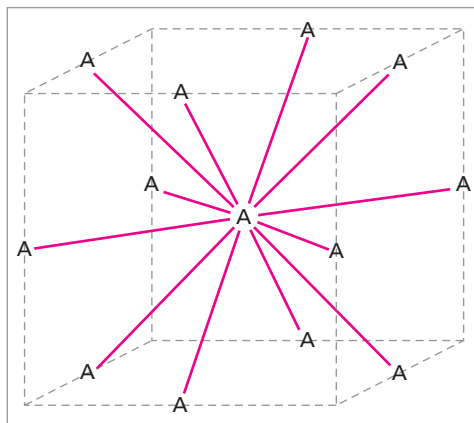
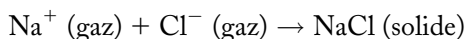


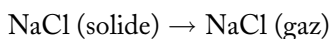
Fig. 7.12. Atome A de coordiance 12.

Cas des cristaux ioniques

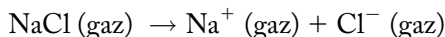
Pour les cristaux ioniques, comme NaCl, c'est plus compliqué encore. Deux grandeurs sont considérées : d'une part l'énergie réticulaire U_r (négative) qui se définit par l'énergie de la réaction :



et d'autre part l'énergie de sublimation (positive) du cristal :



à laquelle il faut ajouter l'énergie de dissociation (positive) des molécules gazeuses NaCl :



En valeur absolue, ces deux valeurs, U_r d'une part, et l'énergie de sublimation ajoutée à l'énergie de dissociation de la molécule gazeuse d'autre part, doivent être égales et également très voisines de l'énergie réticulaire coulombienne calculée par le modèle électrostatique du cristal ionique (voir chap. 12).

Quelques valeurs de l'énergie réticulaire U_r sont données dans le tableau 7.5. Pour les comparer aux énergies de sublimation des métaux données plus haut, il faut multiplier ces dernières par 2, car elles sont données par mole d'atome. Ainsi, par exemple, en valeur absolue, l'énergie de sublimation du Cu est, par mole diatomique, $2 \times 343 = 686$ kJ·mol⁻¹, et est tout à fait comparable à l'énergie 674 kJ pour une mole de KBr.

Tableau 7.5. Énergies réticulaires de quelques solides ioniques (en kJ et kcal par mole).

	kJ	kcal		kJ	kcal
LiF	– 1017	– 243	KBr	– 674	– 161
NaCl	– 770	– 184	NaI	– 690	– 165
NaBr	– 736	– 176	CsI	– 602	– 144

Liaisons faibles

Les tableaux suivants donnent des valeurs d'énergies de liaison et de dissociation pour des liaisons faibles (tableaux 7.6 et 7.7). Les énergies des liaisons H sont estimées par diverses méthodes, souvent indirectes (calorimétrie de certaines réactions chimiques, étude de points de fusion ou d'ébullition anormalement élevés... Voir exercices 6 et 7).

Tableau 7.6. Énergies des liaisons hydrogène (en kJ et kcal par mole).

		kJ	kcal
$(F-H-F)^-$	dans KHF_2 , solide	– 96,2	– 23
$F-H \cdots F$	dans HF, vapeur	– 29,3	– 7
$O-H \cdots O$	dans la glace	– 25,1	– 6
$N-H \cdots N$	dans NH_3 , cristal	– 5,4	– 1,3
$N-H \cdots N$	dans NH_4F , cristal	– 21	– 5

Tableau 7.7. Énergies de sublimation de solides à liaisons de van der Waals (en kJ et kcal par mole).

	kJ	kcal		kJ	kcal		kJ	kcal
Ne	2,1	0,5	H_2	0,8	0,2	F_2	7,5	1,8
Ar	6,7	1,6	O_2	6,7	1,6	Cl_2	23	5,5
Kr	10	2,4	N_2	5	1,2	Br_2	30	7,1
Xe	14,2	3,4				I_2	60,2	14,4

Pour les liaisons H, la valeur élevée (en valeur absolue) de $F-H-F^-$ est exceptionnelle.

Dans le cas des solides à liaisons de van der Waals, on peut comparer directement les énergies de sublimation à celles des métaux. Elles sont 2 à 8 fois plus faibles. La valeur la plus forte est celle de l'iode. En effet, I est un gros atome très polarisable, donc I_2 est très polarisable et on peut en déduire une grande attraction de van der Waals.

Résumé du cours

- ♦ On classe les liaisons en cinq types selon les mécanismes et les propriétés. Il y a trois types de liaisons fortes : les liaisons covalentes, ioniques et métalliques ; et deux types de liaisons faibles : les liaisons hydrogène et les liaisons de van der Waals.
- ♦ L'énergie de liaison est l'énergie dégagée par les atomes libres lorsqu'ils se lient entre eux. L'énergie de dissociation est son opposée : c'est l'énergie qu'il faut fournir pour casser la liaison.

Liaisons fortes

- ♦ Les énergies des liaisons fortes vont d'environ -200 à $-500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- ♦ Les liaisons covalentes (y compris les liaisons donneur-accepteur) et les liaisons ioniques sont des cas limites entre lesquels se rangent les liaisons iono-covalentes, qui sont partiellement ioniques. Le pourcentage d'ionicité d'une liaison est fonction de l'électronégativité des 2 atomes engagés.
- ♦ Lorsque la liaison est partiellement ionique et si la forme de la molécule s'y prête, elle présente un moment dipolaire électrique. C'est le cas de H_2O .
- ♦ Dans la liaison métallique, les électrons de valence sont quasi libres et le nuage de ces électrons délocalisés baigne les ions restants assurant la cohésion de l'ensemble comme un ciment.

Liaisons faibles

- ♦ Les énergies des liaisons faibles vont d'environ -1 à $-40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- ♦ Les liaisons hydrogène se forment entre atomes très électronégatifs (F, O, N, Cl) par l'intermédiaire d'atomes H. Les liaisons H existent dans l'eau, la glace, NH_3 et beaucoup de composés organiques avec des groupements OH ou NH.
- ♦ Les liaisons de van der Waals apparaissent entre atomes ou molécules à cause de la possibilité de déformation mutuelle de leur nuage électronique par influence électrique (polarisabilité).

Représentation et forme des molécules

- ♦ La représentation de Lewis, où les liaisons et les paires d'électrons de valence sont figurées par des traits et les électrons célibataires par des points, est très commode, mais ne rend pas compte de la forme des molécules. On peut assez bien prévoir celle-ci par le modèle de répulsion des paires électroniques de valence (modèle VSEPR, aussi appelé règles de Gillespie).

Mésomérie

- ♦ Lorsque plusieurs représentations de Lewis sont possibles pour une même molécule, on dit qu'il y a mésomérie (ou résonance chimique) entre ces diverses représentations, la structure réelle étant quelque chose d'intermédiaire, avec une certaine délocalisation d'une partie des électrons de valence.

Exercices

1 Donner la représentation de Lewis des molécules suivantes : MgCl_2 , H_3O^+ (ion oxonium), ClF_3 , AlCl_3 , POCl_3 , HCOOH (acide formique).

2 Le formaldéhyde H_2CO a-t-il un moment dipolaire ? Si oui, comment est-il orienté ? (Prendre le vecteur $\vec{\mu}_e$ orienté du + vers le -.)

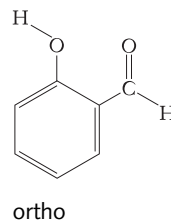
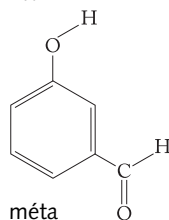
3 Calculer le pourcentage ionique δ de la molécule (à l'état gazeux) CsCl . On donne : $\mu_e = 10,42 \text{ D}$, et $R_0 = 3,06 \text{ \AA}$.

4 Donner les formes des molécules suivantes en appliquant les règles de Gillespie : MgCl_2 , ClF_3 , H_3O^+ , SiF_6^{2-} , POCl_3 , SOF_4 .

5 Trouver les formes mésomères de l'ion NO_3^- . Cet ion moléculaire a-t-il un moment dipolaire ?

6 L'énergie de sublimation de la glace est de $11,7 \text{ kcal/mol}$. On évalue à -3 kcal/mol l'énergie totale des liaisons de van der Waals. En déduire l'énergie d'une liaison hydrogène, sachant que chaque O est entouré de quatre atomes H.

7 Expliquer la différence des points d'ébullition des deux isomères ortho et méta de l'aldéhyde hydroxybenzoïque : $T_{\text{eb}}(\text{ortho}) = 197^\circ\text{C}$; $T_{\text{eb}}(\text{méta}) = 240^\circ\text{C}$.



Théorie quantique de la liaison chimique

1. Les molécules diatomiques

On l'a vu, la mécanique quantique permet une description détaillée, quoiqu'approchée, par suite de la complexité du problème, des structures électroniques des atomes. Nous allons voir qu'elle donne également une description détaillée, mais approchée aussi, des structures des molécules et des liaisons chimiques.

Dans ce chapitre, nous étudierons les molécules diatomiques, réservant les molécules à plus de deux atomes au chapitre 10.

8.1 L'approximation de Born et Oppenheimer (1927)

1 Principe

2 * Mécanisme détaillé de l'approximation

8.2 Étude de la molécule H_2

1 * La méthode de Heitler et London (1927)

2 La méthode des orbitales moléculaires (exposé qualitatif)

3 * La méthode des orbitales moléculaires (exposé quantitatif)

8.3 Les molécules diatomiques homonucléaires (étude qualitative)

1 Identification et classement des OM

2 Application simplifiée de la CLOA

3 * Utilisation des symétries

4 Étude de quelques molécules diatomiques homonucléaires

8.4 Les molécules diatomiques hétéronucléaires

1 Critères de combinaison

2 * Proportion ionique de la liaison $A - B$

8.5 Mise en garde à propos de l'emploi des symboles σ et π

Mots-clés

• Approximation de Born-Oppenheimer • Molécules diatomiques homo et hétéronucléaires • Méthode de Heitler-London • Orbitales moléculaires (OM) • Méthode CLOA (LCAO) • Paramagnétisme et diamagnétisme • Diagramme des niveaux énergétiques • Configuration électronique des molécules • Équations de Roothaan

8.1. L'approximation de Born et Oppenheimer (1927)

1 Principe

Le hamiltonien d'une molécule quelconque à N noyaux et n électrons s'écrit :

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \Delta_A - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i + E_{\text{p,noy-noy}} + E_{\text{p,el-noy}} + E_{\text{p,el-el}}$$

L'indice A note les noyaux, de masses M_A , et l'indice i les électrons, de masse m . Les deux premiers termes (qui sont en réalité des groupes de termes, puisque ce sont des sommes), représentent l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie cinétique des électrons. Les trois termes d'énergie potentielle E_p représentent les interactions entre les diverses particules, électrons et noyaux :

$$E_{\text{p,noy-noy}} \equiv \sum_{A=1}^N \sum_{B(<A)=1}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} = \text{énergie potentielle de répulsion des noyaux};$$

$$E_{\text{p,el-noy}} \equiv - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{iA}} = \text{énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux};$$

$$E_{\text{p,el-el}} \equiv \sum_{i=1}^n \sum_{j(<i)=1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} = \text{énergie potentielle de répulsion entre électrons}.$$

Posons :

$$\mathcal{H}_{\text{el}} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i + E_{\text{p,noy-noy}} + E_{\text{p,el-noy}} + E_{\text{p,el-el}} \quad (8.1)$$

$$\mathcal{H}_{\text{noy}} \equiv -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \Delta_A$$

L'indice « el » est affecté à \mathcal{H}_{el} parce qu'il contient tous les termes qui dépendent des électrons, mais il ne faut pas oublier que la répulsion noyaux-noyaux y est également incluse.

La fonction d'onde Ψ décrivant un état stationnaire de la molécule considérée va naturellement être fonction des positions électroniques, \vec{r}_i , et des positions nucléaires, \vec{R}_A ; mais pour simplifier nous ne noterons dans la fonction d'onde qu'un seul vecteur-position pour les électrons et un seul vecteur-position pour les noyaux : $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$. Il reste entendu qu'il y a n vecteurs \vec{r}_i et N vecteurs \vec{R}_A .

Le hamiltonien comporte, comme dans un atome polyélectronique, les interactions électrons-électrons et électrons-noyaux, mais il est beaucoup plus complexe que celui d'un atome, car il y a plusieurs noyaux, donc des interactions noyaux-noyaux, et aussi un terme d'énergie cinétique des noyaux en plus du terme d'énergie cinétique des électrons.

Heureusement, les masses M_A des noyaux sont beaucoup plus importantes que la masse m de l'électron : rappelons que le noyau le plus léger, le proton, a une masse au repos égale à 1836 fois celle de l'électron. Le mouvement des noyaux va alors être beaucoup plus lent par suite de leur plus grande inertie. En termes imagés, on peut dire qu'un électron aura « parcouru » des centaines de fois son « orbite », alors qu'un noyau aura à peine bougé. Autrement dit, les électrons vont « voir » les noyaux à peu près fixes, tandis que les noyaux vont « voir » un nuage électronique moyen. Cette description rapide est l'essence de l'approximation de Born et Oppenheimer (qui est étudiée en détail au paragraphe suivant). Ces savants ont approximé la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$ de la molécule par le produit :

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_A) = \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A)$$

La fonction d'onde des noyaux, $\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A)$, est indépendante des positions \vec{r}_i des électrons qui sont moyennées en un nuage. Et dans la fonction d'onde des électrons, $\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$, les noyaux sont fixes et leur position n'intervient que par les paramètres \vec{R}_A . Les électrons se meuvent et prennent leurs divers états dans le champ des noyaux fixes.

On vérifie que la fonction d'onde « électronique » $\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$ est fonction propre de \mathcal{H}_{el} :

$$\mathcal{H}_{\text{el}}\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) = E_{\text{el}}(\vec{R}_A)\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \quad (8.2)$$

où $E_{\text{el}}(\vec{R}_A)$ est l'énergie électronique, c'est-à-dire l'énergie totale des électrons dans le champ des N noyaux, plus l'énergie d'interaction entre noyaux.

Les états électroniques qui vont nous intéresser sont les solutions de cette équation. Dans toute étude des liaisons chimiques, aussi bien dans les molécules que dans les solides, on commence par effectuer l'approximation de Born-Oppenheimer, qui revient à éliminer le mouvement des noyaux de l'équation de Schrödinger. Dans certains cas, cette approximation est en défaut : nous en verrons un exemple avec l'effet Jahn-Teller (§ 10.5.3).

2 * Mécanisme détaillé de l'approximation

Voyons le raisonnement détaillé de Born et Oppenheimer. Insérons la forme :

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_A) = \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A)$$

dans l'équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \Delta_A - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i + E_{\text{p,noy-noy}} + E_{\text{p,el-noy}} + E_{\text{p,el-el}} \right] \cdot \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) = E \cdot \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A)$$

Faisons agir les laplaciens sur la fonction d'onde produit. On se souvient que le laplacien est un opérateur de dérivation seconde. D'abord, il est facile de faire agir le laplacien des électrons Δ_i . En effet, il n'agit que sur les positions des électrons. On a donc, simplement :

$$\Delta_i[\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A)] = \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \cdot \Delta_i \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$$

Le laplacien des noyaux, en revanche, va agir sur les deux fonctions. Puisque le laplacien est une dérivation seconde, posons $\Delta = \partial^2$, où l'opérateur ∂ symbolise une dérivation première par rapport aux positions. Une dérivation première par rapport aux positions \vec{R}_A donne :

$$\partial[\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A)] = \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \cdot \partial\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) + \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot \partial\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A)$$

Une deuxième dérivation ∂ donne :

$$\begin{aligned} \partial^2[\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A)] &= \partial[\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \cdot \partial\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) + \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot \partial\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A)] \\ &= \partial\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \cdot \partial\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) + \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \cdot \partial^2\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \\ &\quad + \partial\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot \partial\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) + \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot \partial^2\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \\ &= \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \cdot \partial^2\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) + 2 \partial\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot \partial\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \\ &\quad + \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot \partial^2\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \end{aligned}$$

Remplaçons ∂^2 par le laplacien :

$$\begin{aligned} \Delta_A[\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A)] &= \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \cdot \Delta_A\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) + 2 \partial\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot \partial\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \\ &\quad + \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot \Delta_A\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \end{aligned}$$

L'opérateur ∂ , dérivation première par rapport à la position, est connu : c'est le gradient, noté grad . C'est un vecteur, et, en coordonnées cartésiennes, ses trois composantes sont les dérivées par rapport aux trois coordonnées x, y, z . On peut donc écrire :

$$\begin{aligned} \Delta_A[\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A)] &= \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \cdot \Delta_A\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \\ &\quad + 2 \text{grad}_A\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot \text{grad}_A\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) + \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot \Delta_A\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \end{aligned}$$

Réécrivons l'équation de Schrödinger en mettant entre crochets certains termes, notamment les termes de gradient :

$$\begin{aligned} &\left[-\hbar^2 \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \text{grad}_A\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot \text{grad}_A\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \cdot \Delta_A\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \right] \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2} \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \Delta_A\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) - \frac{\hbar^2}{2m} \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \sum_{i=1}^n \Delta_i\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \\ &\quad + (E_{\text{p,noy-noy}} + E_{\text{p,el-noy}} + E_{\text{p,el-el}}) \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) = E \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \end{aligned}$$

Si on suppose que les positions des noyaux varient peu dans l'espace, pendant que les positions des électrons varient beaucoup, les positions nucléaires \vec{R}_A seront pratiquement des constantes dans les fonctions $\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$, qui dépendront beaucoup plus des \vec{r}_i . On peut alors négliger les dérivées premières (gradient) et secondes (laplacien) par rapport

aux \vec{R}_A des $\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$. On néglige donc les termes entre crochets. Il reste :

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\hbar^2}{2} \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \Delta_A \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) - \frac{\hbar^2}{2m} \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \sum_{i=1}^n \Delta_i \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \\
 & + (E_{\text{p,noy-noy}} + E_{\text{p,el-noy}} + E_{\text{p,el-el}}) \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \\
 & = E \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A)
 \end{aligned}$$

soit, en substituant $E_{\text{el}}(\vec{R}_A) \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$ à la place de $\mathcal{H}_{\text{el}} \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$ (équation (8.2)) :

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\hbar^2}{2} \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \Delta_A \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \\
 & + E_{\text{el}}(\vec{R}_A) \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) = E \Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A)
 \end{aligned}$$

et, en divisant par $\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$, on aboutit à l'équation :

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \Delta_A \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) + E_{\text{el}}(\vec{R}_A) \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) = E \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_A) \quad (8.3)$$

C'est une équation de Schrödinger donnant les états stationnaires des noyaux, avec pour énergie potentielle $E_{\text{el}}(\vec{R}_A)$, l'énergie électronique. Cette équation (8.3) est la base des études des mouvements nucléaires des molécules et, en particulier, des vibrations des liaisons, qui s'étudient expérimentalement par la spectroscopie d'absorption infra-rouge (et la spectroscopie de diffusion Raman). Appliquée aux molécules diatomiques, l'équation (8.3) aura comme fonctions propres les fonctions d'Hermite que nous avons vues au § 3.1.3.

Les termes qui sont négligés dans l'approximation de Born-Oppenheimer (parfois dénommée « approximation adiabatique » pour des raisons non évidentes) peuvent ne pas être négligeables si plusieurs fonctions propres électroniques sont dégénérées ou presque dégénérées, c'est-à-dire si $E_{\text{el},1}(\vec{R}_A) \approx E_{\text{el},2}(\vec{R}_A)$ pour certaines valeurs de \vec{R}_A . Dans ces cas, les termes négligés se comportent comme des perturbations qui peuvent lever la dégénérescence (effet Jahn-Teller, § 10.5.3).

Un peu d'histoire

Born et Oppenheimer

Max Born (1882-1971) est un des plus grands physiciens allemands. Il est un des créateurs de la mécanique quantique. Il fut professeur de physique théorique à Göttingen de 1921 à 1933, date à laquelle il quitta l'Allemagne pour l'Angleterre. Il a introduit la notion d'opérateur et donné l'interprétation statistique de la fonction d'onde comme amplitude de probabilité. On lui doit aussi d'importants travaux sur les liaisons ioniques, en dynamique cristalline et en

optique. Il fut récompensé du prix Nobel de physique en 1954.

J. Robert Oppenheimer (1904-1967) est un physicien américain. Il a été directeur du laboratoire édifié spécialement à Los Alamos (Nouveau-Mexique), où furent réunis une pléiade de savants européens (N. Bohr, E. Fermi, H. Bethe, J. Chadwick) et où fut planifiée la fission par neutrons rapides qui devait aboutir à la mise au point de la bombe A américaine.

8.2. Étude de la molécule H₂

La liaison de la molécule H₂ est le prototype de la liaison chimique covalente. Avec deux protons en A et B et deux électrons e₁, e₂, il y a six liaisons électrostatiques (fig. 8.1).

Dans toutes les études sur les liaisons chimiques de la suite de ce cours, nous effectuerons l'approximation de Born-Oppenheimer (sauf pour l'effet Jahn-Teller, chap. 10). Le hamiltonien des molécules sera alors \mathcal{H}_{el} , que nous noterons dorénavant simplement \mathcal{H} .

Dans le cas de la molécule H₂, ce hamiltonien s'écrit (éq. 8.1) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (8.4)$$

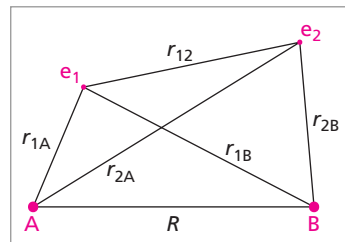


Fig. 8.1. Les interactions électriques dans la molécule H₂.

1 * La méthode de Heitler et London (1927)

Expression des énergies

W. Heitler et F. London ont été les premiers à proposer une théorie quantique de la molécule d'hydrogène. L'idée de base est que les atomes H entrant en liaison conservent en grande partie leur configuration électronique, et qu'ils se lient par échange électronique entre les deux atomes. La fonction d'onde moléculaire se construit avec les fonctions d'onde des atomes individuels, qui sont ici les orbitales 1s de l'atome H. Pour l'état fondamental, si les deux atomes H_A et H_B ne présentent aucune interaction, la fonction d'onde s'écrit, comme pour un atome à deux électrons indépendants :

$$\Psi_1 = \psi_A(1) \cdot \psi_B(2)$$

où ψ est l'orbitale atomique 1s de H. Par suite de l'indiscernabilité des électrons, on peut aussi bien écrire :

$$\Psi_2 = \psi_A(2) \cdot \psi_B(1)$$

Heitler et London ont pris la combinaison linéaire de Ψ_1 et Ψ_2 comme fonction d'essai et ont appliqué la méthode variationnelle :

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 = c_1 \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) + c_2 \psi_A(2) \cdot \psi_B(1)$$

Avec une telle expression, on peut appliquer la méthode variationnelle sous la forme de Ritz (voir § 3.2). Le système ici se réduit à deux équations :

$$c_1(\mathcal{H}_{11} - ES_{11}) + c_2(\mathcal{H}_{12} - ES_{12}) = 0$$

$$c_1(\mathcal{H}_{21} - ES_{21}) + c_2(\mathcal{H}_{22} - ES_{22}) = 0$$

où :

$$\mathcal{H}_{11} = \mathcal{H}_{22} = \iint \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \mathcal{H} \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \cdot dV_1 dV_2$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{12} &= \mathcal{H}_{21} = \iint \psi_A(2) \cdot \psi_B(1) \mathcal{H} \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \cdot dV_1 dV_2 \\
S_{11} &= S_{22} = \iint \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \cdot \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \cdot dV_1 dV_2 = \int \psi_A^2(1) dV_1 \cdot \int \psi_B^2(2) dV_2 = 1 \\
S_{12} &= S_{21} = \iint \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \cdot \psi_A(2) \cdot \psi_B(1) \cdot dV_1 dV_2 \\
&= \int \psi_A(1) \psi_B(1) dV_1 \cdot \int \psi_A(2) \psi_B(2) dV_2 = (S_{AB})^2
\end{aligned}$$

On remarque que toutes ces fonctions sont réelles, puisqu'on part d'orbitales ψ_A et ψ_B réelles. S_{AB} est l'intégrale de recouvrement des fonctions ψ_A et ψ_B :

$$S_{AB} = \int \psi_A(1) \cdot \psi_B(1) \cdot dV_1 = \int \psi_A(2) \cdot \psi_B(2) \cdot dV_2$$

Nous avons déjà rencontré des intégrales de recouvrement à plusieurs reprises (§ 3.2, § 6.2.1). C'est une mesure de la non-orthogonalité des deux orbitales. En particulier, S est rigoureusement nulle lorsque les deux fonctions ψ_A et ψ_B sont orthogonales. Il n'y a pas alors de densité électronique qui apparaît entre les deux orbitales pour servir de « ciment » aux deux noyaux. Autrement dit, il ne se forme pas de liaison.

L'équation séculaire s'écrit :

$$\begin{vmatrix} \mathcal{H}_{11} - E & \mathcal{H}_{12} - E(S_{AB})^2 \\ \mathcal{H}_{12} - E(S_{AB})^2 & \mathcal{H}_{11} - E \end{vmatrix} = 0$$

Développons le déterminant :

$$(\mathcal{H}_{11} - E)^2 - (\mathcal{H}_{12} - E(S_{AB})^2)^2 = 0$$

d'où :

$$\mathcal{H}_{11} - E = \pm(\mathcal{H}_{12} - E(S_{AB})^2)$$

On en tire deux expressions de l'énergie :

$$\begin{aligned}
E_g &= \frac{\mathcal{H}_{11} + \mathcal{H}_{12}}{1 + (S_{AB})^2} \\
E_u &= \frac{\mathcal{H}_{11} - \mathcal{H}_{12}}{1 - (S_{AB})^2}
\end{aligned}$$

E_g est inférieure à E_u (\mathcal{H}_{12} est négatif), donc E_g est l'énergie de l'état fondamental de H_2 et E_u l'énergie du premier état excité. On va voir plus bas que la signification des indices « g » et « u » vient des propriétés de symétrie des fonctions d'onde Ψ associées respectivement à ces deux valeurs de E .

Remarque : Le problème de la molécule H_2 ressemble à celui de l'atome He : dans les deux cas il y a deux électrons. Mais il y a une différence essentielle. Dans le cas de He, les deux électrons étant liés au même noyau, les orbitales des deux électrons étaient orthogonales entre elles et chaque orbitale de l'électron 1 était orthogonale à chaque orbitale de l'électron 2. En revanche, dans la molécule H_2 , les deux électrons, étant liés

chacun à un noyau différent, les orbitales atomiques d'un électron ne sont pas orthogonales à celles de l'autre électron (en général ; mais nous verrons que la symétrie impose certaines orthogonalités). L'intégrale de recouvrement :

$$S_{AB} = \int \psi_A(\vec{r})\psi_B(\vec{r}) dV$$

n'est en général pas nulle.

Calcul des coefficients c_1 et c_2

Maintenant qu'on a les deux valeurs propres E_g et E_u , il reste à calculer les coefficients c_1 et c_2 dans les deux cas. Pour $E = E_g$, on a :

$$\begin{aligned} c_1(\mathcal{H}_{11} - E_g) + c_2(\mathcal{H}_{12} - E_g(S_{AB})^2) &= 0 \\ c_1(\mathcal{H}_{12} - E_g(S_{AB})^2) + c_2(\mathcal{H}_{11} - E_g) &= 0 \end{aligned}$$

On en tire :

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{-\mathcal{H}_{12} + E_g(S_{AB})^2}{\mathcal{H}_{11} - E_g} = \frac{-\mathcal{H}_{12} + \mathcal{H}_{11}(S_{AB})^2}{-\mathcal{H}_{12} + \mathcal{H}_{11}(S_{AB})^2} = 1$$

$$c_1 = c_2$$

D'où :

$$\Psi = \Psi_g = c_1[\psi_A(1) \cdot \psi_B(2) + \psi_A(2) \cdot \psi_B(1)]$$

On voit que cette fonction d'onde, associée à E_g , est symétrique par rapport à l'échange des électrons. Pour trouver la valeur de c_1 , on utilise la condition de normalisation de Ψ :

$$\begin{aligned} 1 &= c_1^2 \iint [\psi_A(1) \cdot \psi_B(2) + \psi_A(2) \cdot \psi_B(1)]^2 dV_1 dV_2 \\ &= c_1^2 \iint [\psi_A^2(1) \cdot \psi_B^2(2) + 2 \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \psi_A(2) \cdot \psi_B(1) + \psi_A^2(2) \cdot \psi_B^2(1)] dV_1 dV_2 \\ &= c_1^2 \left[\int \psi_A^2(1) dV_1 \cdot \int \psi_B^2(2) dV_2 + 2 \int \psi_A(1) \psi_B(1) dV_1 \int \psi_A(2) \psi_B(2) dV_2 \right. \\ &\quad \left. + \int \psi_A^2(2) dV_2 \cdot \int \psi_B^2(1) dV_1 \right] = c_1^2 [1 + 2(S_{AB})^2 + 1] = c_1^2 [2 + 2(S_{AB})^2] \end{aligned}$$

D'où :

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2(S_{AB})^2}}$$

et :

$$\Psi_g = \frac{1}{\sqrt{2 + 2(S_{AB})^2}} [\psi_A(1) \cdot \psi_B(2) + \psi_A(2) \cdot \psi_B(1)]$$

Un calcul analogue dans le cas $E = E_u$ conduit à la fonction d'onde antisymétrique :

$$c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2(S_{AB})^2}}$$

et :

$$\Psi_u = \frac{1}{\sqrt{2 - 2(S_{AB})^2}} [\psi_A(1) \cdot \psi_B(2) - \psi_A(2) \cdot \psi_B(1)]$$

Les indices g et u sont les initiales des mots allemands « *gerade* » et « *ungerade* » qui signifient respectivement « pair » et « impair ».

Introduction des fonctions de spin

On introduit maintenant les fonctions de spin, exactement comme dans le cas de He (§ 5.2.4), en respectant le principe de symétrisation : la partie de spin doit être de symétrie opposée à la partie spatiale, de sorte que la fonction d'onde totale soit antisymétrique. On va donc, pour H₂ comme pour He, obtenir une fonction singulet pour le niveau fondamental (niveau 1) :

$$^1\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2(S_{AB})^2}} [\psi_A(1) \cdot \psi_B(2) + \psi_A(2) \cdot \psi_B(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \cdot \beta(2) - \alpha(2) \cdot \beta(1)]$$

et une fonction triplet (3 états dégénérés) pour le premier niveau excité (niveau 2) :

$$\begin{aligned} ^3\Psi_{21} &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2(S_{AB})^2}} [\psi_A(1) \cdot \psi_B(2) - \psi_A(2) \cdot \psi_B(1)] \alpha(1) \cdot \alpha(2) \\ ^3\Psi_{22} &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2(S_{AB})^2}} [\psi_A(1) \cdot \psi_B(2) - \psi_A(2) \cdot \psi_B(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \cdot \beta(2) + \alpha(2) \cdot \beta(1)] \\ ^3\Psi_{23} &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2(S_{AB})^2}} [\psi_A(1) \cdot \psi_B(2) - \psi_A(2) \cdot \psi_B(1)] \beta(1) \cdot \beta(2) \end{aligned}$$

On voit qu'avec le symbole Ψ des fonctions d'onde, on a noté en exposant la valeur $2S + 1$ du multiplet de spin (singulet ou triplet). Le premier indice, 1 ou 2, indique si on a affaire au premier ou au deuxième niveau. Pour Ψ_2 , le second indice numérote simplement les 3 fonctions.

Calcul des énergies

Calculons maintenant en fonction des OA ψ les valeurs des deux niveaux d'énergie E_g et E_u . On peut décomposer le hamiltonien \mathcal{H} (expression 8.4) en trois parties : une première, $\mathcal{H}_A(1)$, qui ne dépend que de l'électron 1 et du noyau A, une deuxième, $\mathcal{H}_B(2)$, qui ne dépend que de l'électron 2 et du noyau B, et la troisième \mathcal{H}_{AB} qui contient toutes les autres interactions :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_A(1) + \mathcal{H}_B(2) + \mathcal{H}_{AB}$$

avec :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_A(1) &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} \\ \mathcal{H}_B(2) &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} \\ \mathcal{H}_{AB} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\end{aligned}$$

Les orbitales $\psi_A(1)$ et $\psi_B(2)$ sont respectivement fonctions propres des hamiltoniens $\mathcal{H}_A(1)$ et $\mathcal{H}_B(2)$, c'est-à-dire qu'on a :

$$\mathcal{H}_A(1)\psi_A(1) = E_{1s}\psi_A(1) \quad \text{et} \quad \mathcal{H}_B(2)\psi_B(2) = E_{1s}\psi_B(2)$$

où E_{1s} est l'énergie d'un atome H isolé dans l'état $1s$. Calculons les éléments de matrice :

$$\mathcal{H}_{11} = \iint \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) [\mathcal{H}_A(1) + \mathcal{H}_B(2) + \mathcal{H}_{AB}] \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \cdot dV_1 dV_2$$

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{11} &= \iint \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \mathcal{H}_A(1) \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \cdot dV_1 dV_2 \\ &\quad + \iint \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \mathcal{H}_B(2) \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \cdot dV_1 dV_2 \\ &\quad + \iint \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \mathcal{H}_{AB} \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \cdot dV_1 dV_2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{11} &= \int \psi_A(1) \mathcal{H}_A(1) \psi_A(1) dV_1 \cdot \int \psi_B^2(2) dV_2 + \int \psi_B(2) \mathcal{H}_B(2) \psi_B(2) dV_2 \cdot \int \psi_A^2(1) dV_1 \\ &\quad + \iint \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \mathcal{H}_{AB} \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \cdot dV_1 dV_2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{11} &= E_{1s} \int \psi_A^2(1) dV_1 \cdot \int \psi_B^2(2) dV_2 + E_{1s} \int \psi_B^2(2) dV_2 \cdot \int \psi_A^2(1) dV_1 \\ &\quad + \iint \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \mathcal{H}_{AB} \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \cdot dV_1 dV_2\end{aligned}$$

Or, ψ_A et ψ_B sont normalisées. Il reste donc :

$$\mathcal{H}_{11} = 2E_{1s} + \iint \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \mathcal{H}_{AB} \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \cdot dV_1 dV_2$$

On appelle généralement *intégrale coulombienne* l'intégrale J' définie par :

$$J' \equiv \iint \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \mathcal{H}_{AB} \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \cdot dV_1 dV_2$$

Un calcul analogue conduit à l'élément de matrice \mathcal{H}_{12} :

$$\mathcal{H}_{12} = \iint \psi_A(2) \cdot \psi_B(1) [\mathcal{H}_A(1) + \mathcal{H}_B(2) + \mathcal{H}_{AB}] \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \cdot dV_1 dV_2$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{12} = \iint \psi_A(2) \cdot \psi_B(1) \mathcal{H}_A(1) \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \cdot dV_1 dV_2 \\ + \iint \psi_A(2) \cdot \psi_B(1) \mathcal{H}_B(2) \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \cdot dV_1 dV_2 \\ + \iint \psi_A(2) \cdot \psi_B(1) \mathcal{H}_{AB} \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \cdot dV_1 dV_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{12} = E_{1s} \int \psi_A(2) \psi_B(2) dV_2 \cdot \int \psi_A(1) \psi_B(1) dV_1 \\ + E_{1s} \int \psi_A(1) \psi_B(1) dV_1 \cdot \int \psi_A(2) \psi_B(2) dV_2 \\ + \iint \psi_A(2) \cdot \psi_B(1) \mathcal{H}_{AB} \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \cdot dV_1 dV_2 \end{aligned}$$

$$\mathcal{H}_{12} = 2E_{1s}(S_{AB})^2 + K'$$

où K' est l'intégrale définie par :

$$K' \equiv \iint \psi_A(2) \cdot \psi_B(1) \mathcal{H}_{AB} \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \cdot dV_1 dV_2$$

On l'appelle en général *intégrale d'échange*. On en tire finalement :

$$E_g = \frac{\mathcal{H}_{11} + \mathcal{H}_{12}}{1 + (S_{AB})^2} = 2E_{1s} + \frac{J' + K'}{1 + (S_{AB})^2}$$

$$E_u = \frac{\mathcal{H}_{11} - \mathcal{H}_{12}}{1 - (S_{AB})^2} = 2E_{1s} + \frac{J' - K'}{1 - (S_{AB})^2}$$

Sur la figure 8.2 sont tracées les courbes représentant $E_g - 2E_{1s}$ et $E_u - 2E_{1s}$ en fonction de R , la distance internucléaire. La courbe A est obtenue par la méthode de Heitler-London ; la courbe B a été obtenue par une méthode similaire mais améliorée par variation de nombreux paramètres introduits dans les orbitales de départ. Elle donne des valeurs très proches des valeurs expérimentales.

On voit que, dans le modèle de Heitler-London, E_g présente un minimum, alors que E_u n'en a pas. Cette dernière énergie est une fonction constamment décroissante de R , ce qui signifie que, dans cet état (l'état triplet $^3\Psi_2$), l'énergie de H_2 est d'autant plus basse que R est grande. Autrement dit, la

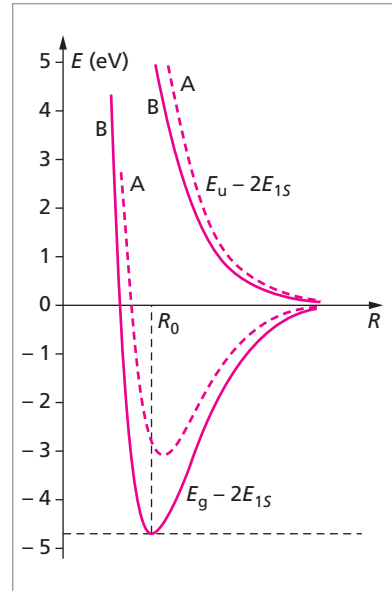


Fig. 8.2. Courbes des deux premiers niveaux de H_2 en fonction de la distance internucléaire R . Courbes A : Heitler-London ; courbes B : calcul précis (Kolos-Wolniewicz).

molécule n'est pas stable puisque l'énergie est la plus basse lorsque les deux H sont séparés de $R = \infty$.

L'expérience confirme bien l'existence du minimum dans l'état singulet $^1\Psi_1$: la valeur expérimentale est $R_0 = 0,743 \text{ \AA}$, plus petite que la valeur prédite par le modèle ($0,869 \text{ \AA}$).

La profondeur du « puits » de la courbe en ce minimum, qui est l'énergie de liaison, est prédite égale à $-3,14 \text{ eV}$ par le modèle de Heitler-London, alors que la valeur mesurée est $-4,747 \text{ eV}$.

La différence avec les résultats expérimentaux vient de ce que Heitler et London ont supposé implicitement que les orbitales $1s$ des deux atomes restaient rigides lorsque les deux atomes étaient proches l'un de l'autre. En réalité, il est certain que chaque atome polarise et déforme l'orbitale de l'autre atome. Dès 1928, plusieurs auteurs ont essayé de tenir compte de cette déformation (entre autres : James et Coolidge, 1933). En remplaçant les orbitales par des séries de termes (jusqu'à 100 termes...) dont les coefficients sont déterminés par la condition de minimum de l'énergie de la méthode variationnelle, Kolos et Wolniewicz (1965) sont arrivés à trouver une valeur de l'énergie fondamentale E_g , ainsi qu'une distance R_0 , très proches des valeurs expérimentales (courbes B de la figure 8.2).

2 La méthode des orbitales moléculaires (exposé qualitatif)

Principe

Dans la méthode de Heitler et London, la fonction d'onde moléculaire est construite par combinaison directe d'orbitales atomiques (OA) des atomes formant la molécule. Dans la méthode des orbitales moléculaires, on construit d'abord, à partir des orbitales atomiques, des fonctions d'onde à un électron soumis au champ de tous les noyaux et de tous les autres électrons de la molécule. Ces fonctions d'onde monoélectroniques sont les spin-orbitales moléculaires.

La molécule H_2 se forme à partir de deux atomes H et, si ces atomes sont dans leur état fondamental, ils ont tous deux la configuration $1s^1$. On connaît les expressions analytiques des orbitales atomiques $1s$ et les niveaux d'énergie correspondants sont à $-13,6 \text{ eV}$. Il s'agit de trouver les fonctions d'onde des états électroniques de la molécule H_2 . Ces fonctions d'onde vont être fonction des coordonnées et des spins des deux électrons.

La méthode dite *des orbitales moléculaires* consiste à construire la fonction d'onde Ψ décrivant l'état de la molécule à l'aide de spin-orbitales, non pas atomiques, mais moléculaires. Comme une OA dans un atome polyélectronique, une spin-orbitale moléculaire est une fonction d'un seul électron qui est soumis à l'attraction des noyaux de la molécule et à la répulsion des autres électrons (un seul autre électron dans le cas de H_2).

Chaque spin-orbitale moléculaire peut s'écrire comme un produit (si on néglige les faibles interactions spin-orbite) d'une orbitale moléculaire (OM) $\varphi(\vec{r})$ et d'une fonction

de spin α ou β , comme dans les atomes :

$$\varphi(\vec{r}) \cdot (\text{fonction de spin})$$

Chaque OM $\varphi(\vec{r})$ aura une énergie propre et, puisqu'elle correspond aux deux spin-orbitales $\varphi(\vec{r})\alpha$ et $\varphi(\vec{r})\beta$, on lui associera deux électrons de spins opposés.

On remplira la série des OM de la molécule avec les électrons qui étaient dans les atomes (deux électrons seulement pour H_2), en appliquant le principe de construction, le principe de Pauli, et la règle de Hund, exactement comme dans un atome polyélectronique. On aboutira ainsi à une configuration électronique de la molécule dans l'état considéré (par exemple l'état fondamental). On obtient ensuite la fonction d'onde totale Ψ décrivant l'état de la molécule en construisant un (ou plusieurs) produit antisymétrisé (déterminant de Slater) avec toutes les spin-orbitales moléculaires de la configuration électronique.

Détermination des orbitales moléculaires

Dans cette méthode, il faut donc d'abord obtenir les orbitales moléculaires de la molécule. Voyons comment procéder sur le cas de H_2 . On part de l'idée que deux atomes H_A et H_B séparés sont respectivement de structure $1s_A$ et $1s_B$ (à l'état fondamental), et qu'une orbitale moléculaire va apparaître lorsqu'un des deux électrons va commencer à sentir l'action de l'autre noyau et de l'autre électron, quand les deux atomes vont se rapprocher. Il paraît naturel de supposer que les deux OA vont jouer des rôles semblables. On va donc écrire que l'OM φ est une combinaison linéaire des deux OA :

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

Les deux coefficients c_A et c_B sont encore indéterminés. Cette combinaison linéaire n'est peut-être pas l'OM exacte, mais on peut toujours la considérer comme une fonction d'essai, point de départ de la méthode variationnelle, telle qu'elle est couramment utilisée aussi pour les atomes polyélectroniques. On introduit cette fonction d'essai dans l'équation de Schrödinger de la molécule (où l'on a fait l'approximation de Born-Oppenheimer), ce qui va lui faire correspondre une énergie approchée. Puis, on utilise la technique variationnelle auto-cohérente (« self-consistent »), qui permet d'améliorer par itérations successives la fonction d'essai en amenant l'énergie correspondante calculée à chaque étape le plus près possible de la valeur expérimentale.

Dans un cas aussi simple que H_2 , on peut arriver aux OM sans calcul, par de simples considérations de symétrie, analogues à celles que nous avons faites pour les atomes à deux électrons. En effet, les deux atomes H_A et H_B sont indiscernables, puisqu'ils sont identiques. Leur permutation (qui revient ici à la symétrie par rapport au centre de la molécule) ne doit pas changer la densité de probabilité $(\varphi)^2$:

$$\varphi(H_A, H_B)^2 = \varphi(H_B, H_A)^2$$

d'où :

$$\varphi(H_A, H_B) = \pm \varphi(H_B, H_A)$$

On a raisonné sur deux atomes H, mais le raisonnement s'étend à deux atomes quelconques. En toute généralité, on peut donc énoncer que, pour toutes les molécules diatomiques *homonucléaires*, les OM se partageront en deux séries, comme les fonctions d'onde des atomes à deux électrons :

- les OM symétriques (notées φ_g) dans l'échange des atomes A et B :

$$\varphi(H_A, H_B) = \varphi(H_B, H_A) \equiv \varphi_g$$

et donc : $c_A = c_B$;

- les OM antisymétriques (notées φ_u) dans l'échange des atomes A et B :

$$\varphi(H_A, H_B) = -\varphi(H_B, H_A) \equiv \varphi_u$$

et donc $c_A = -c_B$. On le note c'_A car la normalisation lui donnera une valeur différente. Dans le cas de H_2 , l'état fondamental est donc l'un des deux états :

$$\varphi_g = c_A(1s_A + 1s_B)$$

$$\varphi_u = c'_A(1s_A - 1s_B)$$

Comme il faut maintenant normaliser les orbitales moléculaires obtenues, les coefficients sont complètement déterminés. Calculons les facteurs de normalisation c_A et c'_A .

On calcule c_A par la normalisation de φ_g :

$$\begin{aligned} 1 &= c_A^2 \int (1s_A + 1s_B)^2 dV = c_A^2 \left[\int 1s_A^2 dV + 2 \int 1s_A \cdot 1s_B dV + \int 1s_B^2 dV \right] \\ &= c_A^2 [1 + 2S + 1] = c_A^2 (2 + 2S), \end{aligned}$$

en posant $S \equiv \int 1s_A \cdot 1s_B dV$ (intégrale de recouvrement). D'où :

$$c_A = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}$$

La normalisation de φ_u donne l'autre coefficient :

$$c'_A = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}$$

Et les OM s'écrivent maintenant :

$$\varphi_g = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}(1s_A + 1s_B)$$

$$\varphi_u = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}(1s_A - 1s_B)$$

Pour des raisons que nous verrons bientôt, on note σ_g et σ_u les deux OM φ_g et φ_u . Notons dès maintenant l'importance des considérations de symétrie qui nous ont permis d'obtenir les deux OM *sans calcul*.

Représentation des OM

Géométriquement, la combinaison $1s_A + 1s_B$ est un recouvrement dans l'espace (fig. 8.3 ; l'axe z est pris comme axe de la molécule).

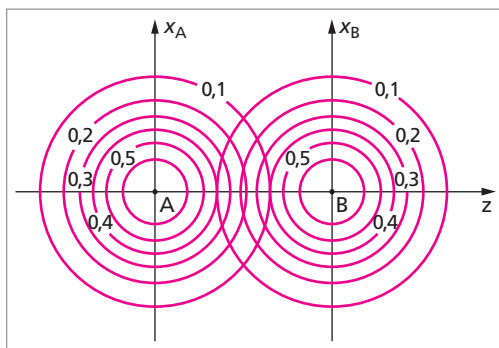


Fig. 8.3. Combinaison $1s_A + 1s_B$.

L'addition en tous les points de l'espace des valeurs des deux OA donne une nouvelle amplitude de probabilité, qui est l'orbitale moléculaire (OM) σ_g (fig. 8.4).

C est le centre de symétrie de la molécule.

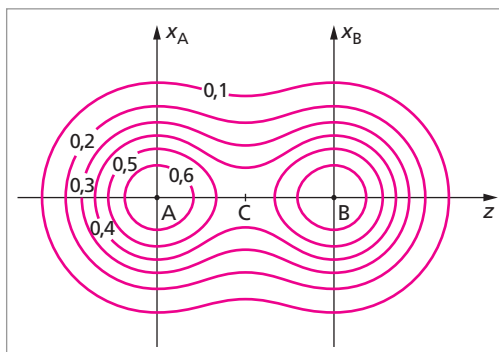


Fig. 8.4. L'orbitale moléculaire σ_g , résultat de l'addition $1s_A + 1s_B$.

La différence $1s_A - 1s_B$ donne l'OM σ_u (fig. 8.5).

Au lieu de s'ajouter, les deux amplitudes $1s_A$ et $1s_B$ se retranchent (interférence destructive). Juste au milieu de AB, sur le plan médiateur, les deux OA ont des valeurs exactement opposées, et l'OM sera nulle. Il apparaît donc un *plan nodal* entre A et B, qui est le plan médiateur perpendiculaire à l'axe des noyaux et passant par le centre de symétrie C de la molécule.

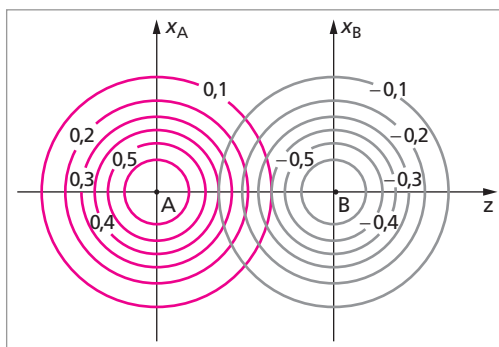


Fig. 8.5. La soustraction $1s_A - 1s_B$ dont le résultat va donner l'orbitale moléculaire σ_u (représentée sur la fig. 8.7c).

Une représentation schématique de la superposition des OA est donnée sur la figure 8.6.

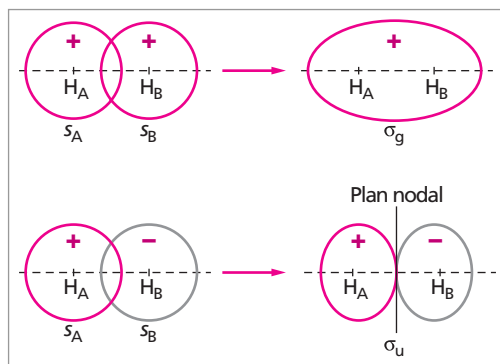


Fig. 8.6. Représentation schématique des combinaisons (addition et soustraction) d'OA donnant les OM σ_g et σ_u .

Densité de probabilité

On voit que la densité de probabilité $|\sigma_g|^2$ va être importante entre les noyaux A et B, sur la « liaison ». Pour cela, l'orbitale moléculaire σ_g est dite *liante*. En effet :

$$\begin{aligned} |\sigma_g|^2 &= \left| \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} (1s_A + 1s_B) \right|^2 \\ &= \frac{1}{2 + 2S} (1s_A^2 + 2.1s_A 1s_B + 1s_B^2) \end{aligned}$$

Sur A, $1s_B$ est pratiquement nulle et $1s_A$ est maximum. En se déplaçant vers B, $1s_A$ diminue, mais $1s_B$ augmente et le recouvrement positif $1s_A 1s_B$ prend de l'importance. Entre les deux atomes apparaît la densité électronique supplémentaire $2.1s_A 1s_B$.

Au contraire, la densité de probabilité $|\sigma_u|^2$ va être nulle au milieu sur l'axe de la molécule. L'orbitale moléculaire σ_u est dite *antiliante*, et identifiée par une astérisque : σ_u^* .

$$\begin{aligned} |\sigma_u|^2 &= \left| \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} (1s_A - 1s_B) \right|^2 \\ &= \frac{1}{2 - 2S} (1s_A^2 - 2.1s_A 1s_B + 1s_B^2) \end{aligned}$$

La densité électronique supplémentaire $2.1s_A 1s_B$ vient se retrancher. Au milieu, entre les deux atomes, on a $1s_A = -1s_B$, et $|\sigma_u|^2 = 0$.

Sur la figure 8.7 sont dessinées les densités électroniques $(\sigma_g)^2$ et $(\sigma_u^*)^2$, toujours positives, avec, en regard, les deux OM σ_g et σ_u^* .

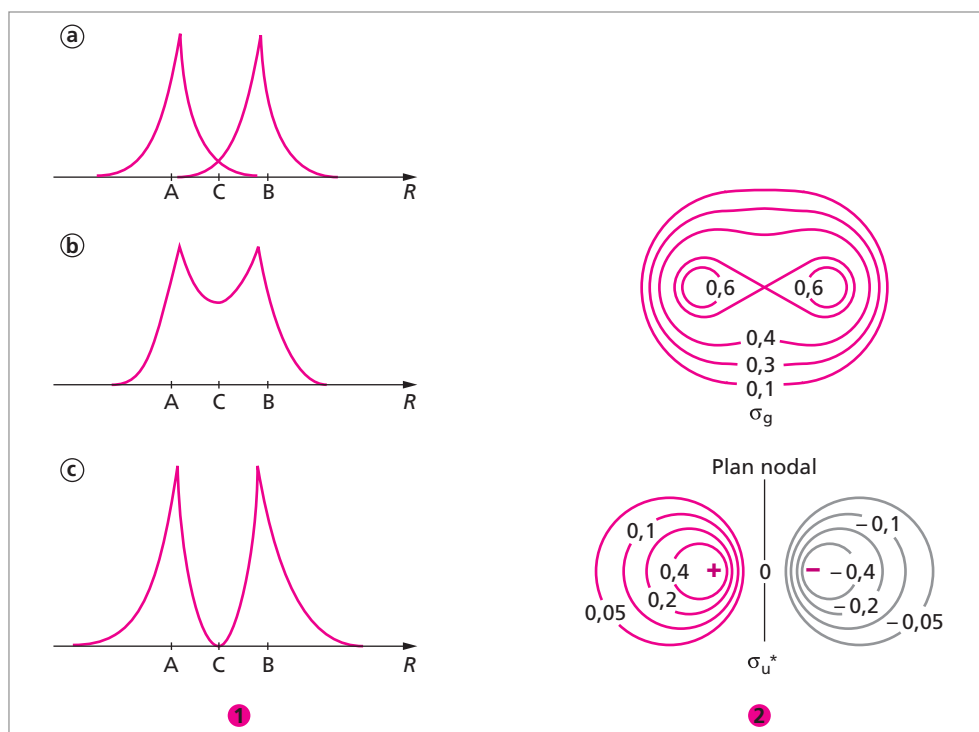


Fig. 8.7. 1. Densité électronique $|\sigma|^2$: a. pour les OA ; b. pour l'OM liante σ_g ; c. pour l'OM antiliante σ_u^* . 2. Les OM correspondantes.

Pour savoir laquelle des deux OM σ_g et σ_u^* est la plus basse en énergie, il faut calculer les deux valeurs correspondantes ε_g et ε_u de l'énergie. Cette fois, les calculs sont nécessaires. Ils sont effectués au paragraphe suivant, où est exposée la méthode générale d'obtention de la fonction d'onde Ψ de la molécule à l'aide des OM. Le résultat est que c'est l'OM σ_g qui est la plus basse en énergie pour une distance d'équilibre R_0 entre les deux noyaux. Autrement dit, l'OM liante est la plus basse en énergie et l'OM antiliante est la plus haute en énergie.

Une distinction commode entre OM liantes et antiliantes est la suivante : une OM liante n'aura pas de plan nodal apparu (ou, plus généralement, de surface nodale) qui coupe perpendiculairement l'axe z entre les noyaux, alors qu'une orbitale antiliante en aura un.

On applique maintenant le principe de construction : comme il n'y a que deux électrons, on remplit l'OM liante σ_g , les spins étant antiparallèles. La configuration électronique de H_2 à l'état fondamental est donc $(\sigma_g)^2$. À ne pas confondre avec la densité électronique !

On représente souvent un diagramme plus ou moins qualitatif des niveaux d'énergie pour les OM. Comme les énergies varient avec R , il faut préciser pour quelle valeur particulière de R on a tracé ce diagramme : il est tracé pour $R = R_0$, qui correspond au minimum $E_g(R_0)$ de l'état fondamental $E_g(R)$ de H_2 . Le diagramme des niveaux de

H_2 est représenté sur la figure 8.8 : on a tracé parallèlement deux axes des ordonnées, un pour chaque atome, sur lesquels figurent les niveaux des OA de chaque atome. Les lignes de rappel en pointillé indiquent quelles OA ont été combinées linéairement pour obtenir l'OM dont le niveau est dessiné au milieu.

Les deux niveaux des OM ne sont pas décalés vers le haut et vers le bas de la même quantité d'énergie : le décalage vers le haut (niveau anti-liant) est toujours plus grand.

Expérimentalement, on peut mesurer l'énergie de dissociation D de H_2 , ainsi que la longueur de la liaison $H - H$ à l'équilibre R_0 :

$$D(H_2) = 2E(H) - E(H_2 \text{ à } R_0) = 4,74 \text{ eV}$$

$$R_0 = 0,74 \text{ \AA}$$

Connaissant D , on peut estimer ϵ_g , qui est, rappelons-le, l'énergie correspondant à un seul électron dans l'orbitale σ_g . Pour dissocier la molécule en ses atomes composants, étant donné qu'il y a 2 électrons dans la σ_g , il faut enlever les deux électrons de cette orbitale pour les mettre chacun dans une $1s$ (donc à $-13,6 \text{ eV}$). Il faut fournir à la molécule $D = 4,74 \text{ eV}$ pour les 2 électrons. Donc ϵ_g est à $-4,74/2 = -2,37 \text{ eV}$ en dessous du niveau $-13,6 \text{ eV}$.

Il est facile de calculer aussi l'énergie totale $E(H_2 \text{ à } R_0)$ de H_2 à l'état fondamental. L'énergie totale de l'atome H est $-13,6 \text{ eV}$, puisqu'on a convenu dans tout le cours de prendre les particules noyaux + électrons séparés (libres et sans énergies cinétiques) comme zéro de l'énergie potentielle. Donc :

$$E(H_2 \text{ à } R_0) = 2E(H) - 4,74 = -2 \times 13,6 - 4,74 = -31,94 \text{ eV}$$

On ne peut malheureusement pas appliquer ce raisonnement à des atomes à plusieurs électrons. Par exemple, essayons de suivre le même raisonnement pour la molécule de Li_2 que nous verrons plus loin. On connaît son énergie de dissociation $D(Li_2)$. L'énergie totale de la molécule est :

$$E(Li_2 \text{ à } R_0) = 2 E(Li) - D(Li_2)$$

Il faut donc connaître l'énergie totale $E(Li)$ d'un atome Li à l'état fondamental. Il a 3 électrons : 2 électrons $1s$ et 1 électron $2s$. Mais on ne peut pas, pour calculer $E(Li)$, prendre la table des énergies des OA (tableau 6.4) et les ajouter. En effet, si on arrache un électron $1s$, l'énergie de liaison est bien $-I_1 = -5,4 \text{ eV}$. Mais une fois un électron arraché, les autres sont plus solidement liés. Si on ajoute les énergies des OA, on trouve : $-2 \times 58 - 5,4 = -121,4 \text{ eV}$. C'est beaucoup trop faible comme énergie de Li : la valeur expérimentale est -203 eV . Le modèle de Slater donne une assez bonne valeur : $-202,6 \text{ eV}$.

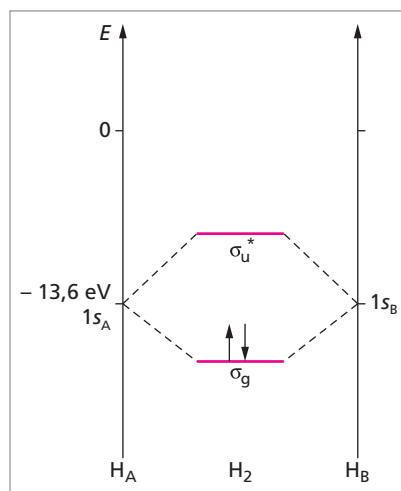


Fig. 8.8. Diagramme des niveaux énergétiques des OM de H_2 .

3 * La méthode des orbitales moléculaires (exposé quantitatif)

Principe général

La fonction d'onde polyélectronique totale Ψ de la molécule est obtenue par le produit antisymétrisé (déterminant de Slater) des spin-orbitales moléculaires.

Dans l'approximation où il n'y a pas d'interaction spin-orbite, une spin-orbitale moléculaire s'écrit, on l'a vu, comme un produit :

$$\varphi(\vec{r}) \cdot (\text{fonction de spin})$$

où $\varphi(\vec{r})$ est une OM, et où la fonction de spin sera α ou β comme pour les atomes. Chaque OM $\varphi(\vec{r})$ aura une énergie propre et, correspondant à deux spin-orbitales, on lui associera deux électrons de spins opposés. On remplira ensuite la série des OM de la molécule en appliquant le principe de construction, le principe de Pauli et la règle de Hund, exactement comme dans un atome polyélectronique.

Ensuite, toujours comme pour les atomes polyélectroniques, on construit la fonction d'onde polyélectronique Ψ par un déterminant de Slater des spin-orbitales moléculaires (ou une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater si la molécule a des orbitales moléculaires incomplètes, ce qui est plus rare que dans les atomes). Par exemple, pour une molécule à un nombre pair $2n$ d'électrons, à l'état fondamental, les n orbitales sont souvent complètes (pas toujours cependant : voir O_2) et il n'y aura qu'un seul déterminant de Slater, à savoir :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_2(1)\alpha(1) & \dots & \varphi_n(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_1(2)\beta(2) & \varphi_2(2)\alpha(2) & \dots & \varphi_n(2)\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(2n)\alpha(2n) & \varphi_1(2n)\beta(2n) & \varphi_2(2n)\alpha(2n) & \dots & \varphi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix}$$

L'énergie totale E de la molécule est obtenue en calculant la valeur moyenne :

$$E = \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi dV$$

C'est de cette expression qu'on part. On y introduit les OM inconnues par l'intermédiaire de leur déterminant de Slater et on minimise cette énergie totale par variation auto-cohérente suivant une méthode calquée sur celle de Hartree-Fock.

On prend un hamiltonien \mathcal{H} dans lequel le mouvement des noyaux est négligé (approximation de Born-Oppenheimer) :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &\equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{2n} \Delta_i - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^{2n} \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{iA}} + \sum_{i=1}^{2n} \sum_{j(<i)=1}^{2n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B(<A)=1}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \\ &\equiv \sum_{i=1}^{2n} \mathcal{H}_{\text{cœur}}(i) + \sum_{i=1}^{2n} \sum_{j(<i)=1}^{2n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B(<A)=1}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \end{aligned}$$

Un tel hamiltonien est complètement analogue à celui d'un atome polyélectronique (§ 6.2.2, éq. 6.4) : le terme d'interaction noyaux-noyaux (dernier terme) est de la même forme que le terme d'interaction électrons-électrons (avant-dernier terme). Le calcul de E a donc déjà été effectué pour les atomes polyélectroniques (éq. 6.12) et il suffit de le réécrire avec les notations du paragraphe présent, en rajoutant le terme de répulsion internucléaire :

$$E = 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{A=1}^N \sum_{B(<A)=1}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi \varepsilon_0 R_{AB}} \quad (8.5)$$

La fonction d'onde Ψ inconnue est un déterminant de Slater des spin-orbitales moléculaires à déterminer. On représente les orbitales moléculaires φ_i en général par des *combinaisons linéaires d'orbitales atomiques* (méthode CLOA : « combinaison linéaire d'orbitales atomiques » ; sigle anglais : LCAO) :

$$\varphi_i = \sum_{A=1}^N \sum_j c_{iA} \psi_{Aj}$$

où les coefficients c_{iA} seront déterminés par la méthode variationnelle sous la forme de Ritz (§ 3.2). C'est la méthode de calcul la plus commode et la plus employée (sigle anglais « LCAO-MO-SCF » : Orbitales moléculaires combinaisons linéaires « self-consistent » d'orbitales atomiques).

Les orbitales atomiques de départ, ψ_{Aj} , sont des orbitales de Slater ou de Hartree-Fock de tous les atomes A composant la molécule. Il faut souvent prendre plusieurs OA d'un même atome A , d'où l'indice j . Certains savants modifient ces OA de départ en introduisant des coefficients supplémentaires pour tenir compte de leur déformation lorsque les atomes sont proches. Le résultat, obtenu par la méthode variationnelle, en est sensiblement amélioré, car il y a plus de coefficients à faire varier.

Les indices A, j sont malaisés à manipuler : A indique l'atome constituant de la molécule et j le numéro de l'OA de l'atome A , mais le nombre d'OA n'est pas forcément le même pour tous les atomes et on ne peut dire jusqu'à quel nombre effectuer la somme sur j . On va donc parler du nombre global N_b d'OA « de base » et les numérotter par un indice grec μ , ν , λ ou κ :

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^{N_b} c_{i\mu} \psi_{\mu}$$

On aura, bien sûr, $N_b \geq N$, l'égalité étant atteinte lorsqu'il n'y a qu'une seule OA composante par atome (c'est le cas pour H_2 lorsqu'on ne prend que les OA $1s$ des deux H). Nous raisonnerons avec les OA réelles $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, etc.

Équations de Roothaan (1951)

En partant des combinaisons linéaires d'OA, on procède de la même façon que pour trouver les équations de Hartree-Fock : on écrit que l'énergie électronique totale (E moins l'énergie potentielle de répulsion des noyaux) doit être minimale pour une variation des OM φ_i , compte tenu de leur orthonormalité, et on procède par approximations successives de façon auto-cohérente (« self-consistent »). Cette méthode conduit à des OM orthonormées en nombre égal à celui des fonctions de base.

L'emploi de la méthode variationnelle de Ritz aboutit au système des *équations de Roothaan* (ou de *Hartree-Fock-Roothaan*) :

$$\sum_{\nu=1}^{N_b} c_{i\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}) = 0 \quad (\mu = 1, 2, \dots, N_b)$$

où :

ε = énergies (à déterminer) des orbitales,

$$S_{\mu\nu} \equiv \int \psi_{\mu}(1) \psi_{\nu}(1) dV_1 \text{ (intégrales de recouvrement),}$$

$$F_{\mu\nu} \equiv H_{\mu\nu} + \sum_{j=1}^{\text{occ.}} \sum_{\lambda=1}^{N_b} \sum_{\kappa=1}^{N_b} c_{j\lambda} c_{j\kappa} [2(\mu\nu | \lambda\kappa) - (\mu\lambda | \nu\kappa)]$$

« occ. » indique que la somme s'étend à toutes les OM occupées, et les abréviations utilisées signifient :

$$H_{\mu\nu} \equiv \int \psi_{\mu}(1) \mathcal{H}_{\text{cœur}}(1) \psi_{\nu}(1) dV_1,$$

$$(\mu\nu | \lambda\kappa) \equiv \iint \psi_{\mu}(1) \psi_{\nu}(1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_{\lambda}(2) \psi_{\kappa}(2) dV_1 dV_2 \text{ (intégrales d'interaction).}$$

Les nombres qui ont deux des indices $\mu, \nu, \lambda, \kappa$ numérotant les fonctions de bases constituent des matrices 2×2 . Les intégrales d'interaction $(\mu\nu | \lambda\kappa)$ comprennent comme cas particuliers les intégrales coulombiennes J et d'échange K , que nous avons vues au § 6.2.2.

L'expression générale de l'énergie de la molécule, obtenue à partir de :

$$E = 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{A=1}^N \sum_{B(<A)=1}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}$$

en fonction des coefficients c est assez compliquée. En posant :

$$P_{\mu\nu} \equiv 2 \sum_{j=1}^{\text{occ}} c_{j\mu} c_{j\nu}$$

on trouve :

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_{\lambda\kappa} P_{\mu\nu} P_{\lambda\kappa} [(\mu\nu | \lambda\kappa) - \frac{1}{2}(\mu\lambda | \nu\kappa)] + \sum_{A=1}^N \sum_{B(<A)=1}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (8.6)$$

On procède par étapes d'approximations successives jusqu'à obtenir des fonctions et des énergies auto-cohérentes, comme dans la méthode Hartree-Fock. En partant de coefficients initiaux $c_{j\mu}^{(0)}$, on calcule une première valeur des intégrales $F_{\mu\nu}^{(0)}$, qu'on injecte dans le système de Roothaan en les supposant constantes, et ainsi rendant linéaire le système d'équations. On obtient les racines $\epsilon^{(0)}$. En portant ces racines dans le système d'équations, on en tire de nouveaux coefficients $c_{j\mu}^{(1)}$. On calcule avec ces nouveaux coefficients les intégrales $F_{\mu\nu}^{(1)}$. Et ainsi de suite, jusqu'à ce que les valeurs obtenues des coefficients et des énergies soient stables, comme dans la méthode Hartree-Fock. La minimisation de l'énergie totale de la molécule ne s'étend qu'aux OM occupées, qui sont les seules à être physiquement certaines. Les OM non occupées obtenues par le calcul et les niveaux correspondants sont dits *virtuels*. Les calculs basés sur les équations de Roothaan sont parfois appelés « calculs *ab initio* » pour les distinguer des nombreuses méthodes semi-empiriques (nous verrons en détail la méthode de Hückel au chapitre 10).

Une fois obtenue, la série des OM d'une molécule permet d'écrire sa configuration électronique à l'état fondamental. Les OM sont remplies avec les électrons des atomes composants. On peut alors en déduire diverses propriétés de la molécule. Mais utiliser la même série d'OM pour décrire une configuration fondamentale et une configuration excitée en déplaçant simplement des électrons, comme on le fait pour les atomes, peut n'être qu'approximatif : en effet, puisqu'on considère un état excité de la molécule, il peut être nécessaire d'augmenter le nombre des OA de base, ce qui peut conduire à une série d'OM différentes, et, en tout cas, va modifier leur énergie.

Plus le nombre N_b d'OA de base pris au départ est grand, plus les résultats (énergies et fonctions d'onde) sont précis et, pour les énergies, proches des valeurs tirées de l'expérience, mais le temps de calcul augmente énormément. Par exemple, pour le benzène C_6H_6 , un calcul qui prend les OA $1s$, $2s$, $2p$ des C et les $1s$ des H a une base de 36 OA, ce qui fait 222 777 intégrales de cœur et d'interaction à calculer. Si les fonctions de base sont bien choisies (on prend parfois des combinaisons d'orbitales de Slater ; on a même essayé empiriquement de remplacer les parties radiales de Slater par des fonctions gaussiennes, ce qui n'a plus guère de signification physique), la méthode self-consistent de Roothaan est une bonne approximation de Hartree-Fock. Mais, dans cette méthode, les défauts de la méthode de Hartree-Fock se retrouvent, accentués : les résultats ne sont guère fiables pour les petites différences d'énergie. Ainsi, l'énergie de dissociation de H_2 est calculée (par Kolos et Roothaan) égale à 3,636 eV au lieu de 4,75 eV. Dans ce cas, le résultat de Kolos et Wolniewicz, basé sur la méthode de Heitler-London, est bien meilleur. Un autre calcul basé sur la méthode Hartree-Fock-Roothaan donne pour la molécule de fluor F_2 une énergie de dissociation négative, c'est-à-dire que la molécule ne devrait pas exister !

On améliore bien sûr les résultats en augmentant le nombre des OA de base, ce qui revient à effectuer des interactions de configurations... et augmente terriblement le temps de calcul ! Il est en général plus économique de modifier astucieusement les fonctions de base par des coefficients « de déformation ».

Application à la molécule H_2

Prenons comme OA de base les orbitales $1s$ des deux atomes H_A et H_B : $1s_A$ et $1s_B$. On va construire les OM φ par superposition de ces deux OA :

$$\varphi = c_A \psi_A + c_B \psi_B = c_A 1s_A + c_B 1s_B$$

Les équations de Roothaan s'écrivent :

$$c_A(F_{AA} - \epsilon) + c_B(F_{AB} - \epsilon S_{AB}) = 0$$

$$c_A(F_{BA} - \epsilon S_{BA}) + c_B(F_{BB} - \epsilon) = 0$$

Les deux atomes H étant indiscernables, on a $F_{BA} = F_{AB}$, $F_{AA} = F_{BB}$, et $S_{BA} = S_{AB} = S$. Dans ce cas très simple, on arrive tout de suite à la solution auto-cohérente. Il faut que le déterminant du système soit nul (équation séculaire) :

$$\begin{vmatrix} F_{AA} - \epsilon & F_{AB} - \epsilon S \\ F_{AB} - \epsilon S & F_{AA} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

Développons le déterminant :

$$(F_{AA} - \epsilon)^2 - (F_{AB} - \epsilon S)^2 = 0$$

On en tire les deux racines qui sont deux expressions de l'énergie :

$$\epsilon_g = \frac{F_{AA} + F_{AB}}{1 + S}$$

$$\epsilon_u = \frac{F_{AA} - F_{AB}}{1 - S}$$

Nous allons voir bientôt que les indices g et u sont justifiés. Remplaçons ϵ par ϵ_g dans le système pour calculer les coefficients c_A et c_B :

$$c_A(F_{AA} - \frac{F_{AA} + F_{AB}}{1 + S}) + c_B(F_{AB} - \frac{F_{AA} + F_{AB}}{1 + S} S) = 0$$

$$c_A(F_{AB} - \frac{F_{AA} + F_{AB}}{1 + S} S) + c_B(F_{AA} - \frac{F_{AA} + F_{AB}}{1 + S}) = 0$$

soit encore :

$$c_A(F_{AA}S - F_{AB}) + c_B(-F_{AB} + F_{AA}S) = 0$$

$$c_A(F_{AB}S - F_{AA}) + c_B(F_{AA} - F_{AB}S) = 0$$

On en tire :

$$c_A = c_B$$

$$\varphi_g = c_A(1s_A + 1s_B)$$

Cette OM est symétrique par rapport à l'échange des atomes H, d'où l'indice g pour le niveau qui lui correspond. On obtient l'autre solution en remplaçant ε par ε_u :

$$c'_A = -c'_B$$

$$\varphi_u = c'_A(1s_A - 1s_B)$$

qui correspond bien à σ_u . Les constantes de normalisation ont été déjà calculées. On retrouve bien les deux OM qu'on avait obtenues sans calcul au paragraphe 2 :

$$\varphi_g = \sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}(1s_A + 1s_B)$$

$$\varphi_u = \sigma_u^* = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}(1s_A - 1s_B)$$

Le calcul des énergies des OM est compliqué. On obtient les expressions :

$$\begin{aligned} \varepsilon_g &= \frac{F_{AA} + F_{AB}}{1 + S} = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} + \frac{1}{(1 + S)^2} \left[\frac{1}{2}(AA | AA) + 2(AA | AB) \right. \\ &\quad \left. + (AA | BB) + (AB | AB) \right] \\ \varepsilon_u &= \frac{F_{AA} - F_{AB}}{1 - S} = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S} + \frac{1}{1 - S^2} \left[\frac{1}{2}(AA | AA) + (AA | AB) \right. \\ &\quad \left. - 2(AB | AB) \right] \end{aligned}$$

Le calcul des intégrales d'interaction réalisé ensuite donne des expressions compliquées fonctions de R . On peut cependant faire des estimations approchées qui vont nous renseigner utilement.

Écrivons les énergies sous les formes :

$$\begin{aligned} \varepsilon_g &= \frac{F_{AA} + F_{AB}}{1 + S} = F_{AA} + \frac{F_{AB} - F_{AA}S}{1 + S} \\ \varepsilon_u &= \frac{F_{AA} - F_{AB}}{1 - S} = F_{AA} - \frac{F_{AB} - F_{AA}S}{1 - S} \end{aligned}$$

On peut montrer que $F_{AA} \approx \varepsilon_{1s}$, énergie des OA de départ (ici : $-13,6$ eV). D'autre part :

$$F_{AB} \approx \varepsilon_{1s}S + \varpi S$$

où ϖ est négatif. L'intégrale de recouvrement S est inférieure à 1 et positive, en tout cas pour les recouvrements $s-s$ et $p-p$. Par exemple, dans H_2 , le recouvrement des deux OA $1s$ à R_0 ($= 0,74$ Å) est $S = 0,753$, valeur plutôt grande ; S est généralement de l'ordre de 0,2 à 0,3 pour les molécules diatomiques homonucléaires.

On peut donc écrire :

$$F_{AB} - F_{AA}S \approx \varpi S$$

D'où :

$$\varepsilon_g \approx \varepsilon_{1s} + \frac{\varpi S}{1 + S}$$

$$\varepsilon_u \approx \varepsilon_{1s} - \frac{\varpi S}{1 - S}$$

ε_g est donc plus basse que ε_{1s} , d'un intervalle $\left| \frac{\varpi S}{1 + S} \right|$, alors que ε_u est plus haute que ε_{1s} , d'un intervalle plus grand $\left| \frac{\varpi S}{1 - S} \right|$.

Cette disposition dissymétrique des niveaux ε_g et ε_u se retrouve (avec des valeurs différentes) dans toutes les molécules diatomiques homonucléaires.

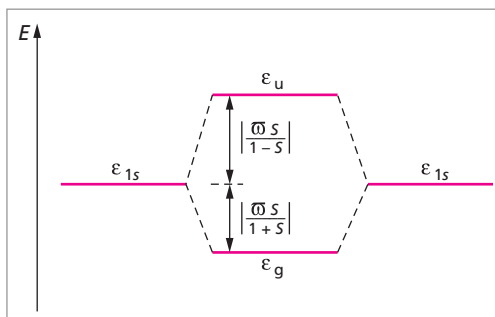


Fig. 8.9. Estimation des écarts énergétiques entre les OA et les OM dans une molécule diatomique homonucléaire.

État fondamental de H_2

Le calcul de l'énergie totale E_1 de la molécule H_2 à l'état fondamental se calcule à partir de l'expression générale (8.5) donnée plus haut. Le résultat de ce calcul est la somme de l'énergie électronique :

$$2H_{AA} + \frac{1}{(1 + S)^2} \left[\frac{1}{2}(AA | AA) + \frac{1}{2}(AA | BB) + (AB | AB) + 2(AA | AB) \right]$$

et de l'énergie de répulsion des noyaux $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$. Elle varie avec R suivant une courbe $E_1(R)$, appelée *courbe d'énergie potentielle électronique*. On se souvient, en effet, que le mouvement des noyaux s'effectue dans le champ de cette énergie potentielle (§ 8.1).

La fonction d'onde totale est :

$${}^1\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g(1)\alpha(1) & \sigma_g(1)\beta(1) \\ \sigma_g(2)\alpha(2) & \sigma_g(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_g(1) \cdot \sigma_g(2) [\alpha(1) \cdot \beta(2) - \alpha(2) \cdot \beta(1)]$$

Lorsque $R \rightarrow \infty$, on constate que la courbe $E_1(R)$ tend, non pas vers l'énergie de deux atomes H libres, mais vers une valeur plus élevée. En effet, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \sigma_g(1) \cdot \sigma_g(2) &= \frac{1}{2 + 2S} [1s_A(1) + 1s_B(1)] \cdot [1s_A(2) + 1s_B(2)] \\ &= \frac{1}{2} [1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2) + 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_A(2)1s_B(1)] \end{aligned}$$

car $S \rightarrow 0$ lorsque $R \rightarrow \infty$. Dans cette expression, les termes $1s_A(1)1s_A(2)$ et $1s_B(1)1s_B(2)$ signifient respectivement que les deux électrons sont dans l'OA $1s_A$ et dans l'OA $1s_B$, ce qui correspond à des configurations ioniques. Comme ces termes sont inclus dans

l'expression de $^1\Psi_1$ avec le même coefficient que les termes « non ioniques », la molécule a autant de chance de se dissocier en ions qu'en atomes neutres. La méthode des OM surestime donc la « part » des configurations ioniques, ce que ne fait pas la méthode de Heitler et London.

La description quantitative de H_2 est par conséquent moins bonne par les OM que par le modèle de Heitler-London. On améliore les résultats du modèle des OM en introduisant des interactions avec d'autres configurations (représentées par plusieurs déterminants de Slater). On peut aussi introduire d'autres configurations dans le modèle de Heitler-London. Évidemment, à la limite où on tient compte de toutes les configurations, on a un développement en série infini de l'état $^1\Psi_1$ exact sur toutes les configurations. Il n'y a alors plus de différence entre le modèle des OM et celui de Heitler-London : ils tendent vers la même limite, qui est l'état $^1\Psi_1$ exact. Pour une description approchée la plus simple, le modèle de Heitler-London est le meilleur. Cependant, il est difficile de l'étendre aux molécules à plus de deux atomes, alors que l'extension du modèle des OM ne présente aucune difficulté de principe.

États excités de H_2

Le premier niveau excité de H_2 correspondra à la configuration $(\sigma_g)^1(\sigma_u^*)^1$. Comme les OM sont maintenant incomplètes, il va y avoir plusieurs déterminants de Slater :

$$^3\Psi_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g(1)\alpha(1) & \sigma_u(1)\alpha(1) \\ \sigma_g(2)\alpha(2) & \sigma_u(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_g(1) \cdot \sigma_u(2) - \sigma_g(2) \cdot \sigma_u(1)] \alpha(1) \cdot \alpha(2)$$

$$^3\Psi_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g(1)\beta(1) & \sigma_u(1)\beta(1) \\ \sigma_g(2)\beta(2) & \sigma_u(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_g(1) \cdot \sigma_u(2) - \sigma_g(2) \cdot \sigma_u(1)] \beta(1) \cdot \beta(2)$$

Le troisième état du triplet est :

$$^3\Psi_{23} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_g(1) \cdot \sigma_u(2) - \sigma_g(2) \cdot \sigma_u(1)] [\alpha(1) \cdot \beta(2) + \alpha(2) \cdot \beta(1)]$$

Il ne s'obtient pas par un seul déterminant, mais par la somme de deux déterminants de Slater :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g(1)\alpha(1) & \sigma_u(1)\beta(1) \\ \sigma_g(2)\alpha(2) & \sigma_u(2)\beta(2) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g(1)\beta(1) & \sigma_u(1)\alpha(1) \\ \sigma_g(2)\beta(2) & \sigma_u(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

L'état suivant (singulet) :

$$^1\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_g(1) \cdot \sigma_u(2) + \sigma_g(2) \cdot \sigma_u(1)] [\alpha(1) \cdot \beta(2) - \alpha(2) \cdot \beta(1)]$$

est obtenu par la différence des deux déterminants ci-dessus. Pour avoir les états suivants, il faut changer de configuration.

Le calcul de l'énergie totale E_2 des états ${}^3\Psi_{21}$, ${}^3\Psi_{22}$ et ${}^3\Psi_{23}$ donne :

$$E_2 = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} + \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S} + \frac{1}{1 - S^2} \left[\frac{1}{2}(AA | AA) + \frac{1}{2}(AA | BB) - (AB | AB) \right] - \frac{1}{2(1 - S^2)}[(AA | AA) - (AA | BB)] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Le calcul numérique des intégrales d'interaction montre que $E_2(R)$ n'a pas de minimum et décroît de façon monotone quand R augmente. Si la molécule est excitée à un de ces états, elle se décompose.

Le seul état excité dont l'énergie présente un minimum est ${}^1\Psi_3$. Son énergie E_3 est :

$$E_3 = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} + \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S} + \frac{1}{1 - S^2} \left[\frac{1}{2}(AA | AA) + \frac{1}{2}(AA | BB) - (AB | AB) \right] + \frac{1}{2(1 - S^2)}[(AA | AA) - (AA | BB)] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

L'énergie de la transition électronique depuis l'état fondamental E_1 jusqu'à l'état excité E_3 est calculée égale à 11,4 eV. La valeur expérimentale est 13,2 eV.

Nous verrons plus loin comment symboliser les états des molécules. Disons déjà que l'état fondamental (singulet) a le type de symétrie ${}^1\Sigma_g^+$, le premier niveau excité triplet a le type de symétrie ${}^3\Sigma_u^+$, et le premier état excité singulet a la symétrie ${}^1\Sigma_u^+$.

8.3. Les molécules diatomiques homonucléaires (étude qualitative)

Les OA s , les seules que nous avons eu à considérer dans la molécule H_2 , sont non orientées puisqu'elles sont à symétrie sphérique. Il suffisait d'avoir défini l'axe de la molécule, que nous avons pris comme axe z . Mais les autres OA (p , d , f) sont orientées dans l'espace. Il est donc indispensable de choisir les axes. Sur l'axe z commun, nous attachons deux repères x_A, y_A, z_A et x_B, y_B, z_B , centrés chacun sur le noyau correspondant. Et nous les choisissons de façon à respecter la symétrie d'une molécule diatomique homonucléaire par rapport à son plan médiateur : nous prenons les deux repères tournés l'un vers l'autre comme indiqué sur la figure 8.10.

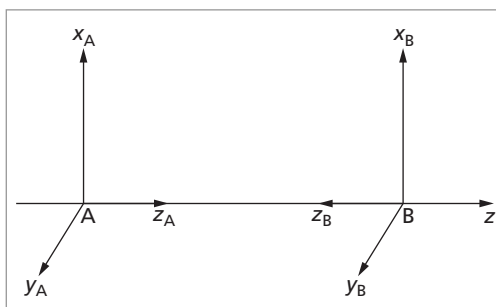


Fig. 8.10. Les repères choisis pour les molécules diatomiques.

Il s'ensuit que le trièdre x_B, y_B, z_B est inverse, ce qui n'a aucune conséquence fâcheuse, mais qui, en revanche, permet de traiter symétriquement les OA des deux atomes.

1 Identification et classement des OM

Le classement des OA s'effectuait à l'aide des nombres quantiques n , ℓ , m_ℓ . L'existence de ces nombres était due à la symétrie de ces orbitales et, en particulier, aux surfaces nodales présentes. Les plus symétriques sont les orbitales s , qui sont à symétrie sphérique. Les orbitales p sont à symétrie axiale, et antisymétriques par rapport à leur plan nodal. Les orbitales d ont des symétries/antisymétries plus compliquées. L'atome H, à l'état fondamental, est à symétrie sphérique (si on néglige le spin). On peut montrer aussi que des sous-couches complètes dans les atomes ont aussi la symétrie sphérique : c'est une propriété des harmoniques sphériques $Y_{\ell,m}$ (théorème de Unsöld). La symétrie maximale d'un atome est ainsi la symétrie sphérique.

Les molécules diatomiques ont beaucoup moins d'éléments de symétrie, et n'ont, au plus, qu'une symétrie axiale (axe de la molécule). Même en l'absence d'interaction spin-orbite, le moment cinétique orbital total n'est plus une constante du mouvement comme dans l'atome : seule reste une constante du mouvement la projection de ce moment cinétique sur l'axe z de la molécule. Cette projection est quantifiée, ce qui revient à dire que, dans toutes les fonctions d'onde Ψ des molécules, on peut mettre en facteur $e^{\pm i\Lambda\varphi}$, φ étant l'angle de rotation autour de z comme dans l'atome (azimut), et Λ un nombre quantique de la molécule, le nombre quantique du moment cinétique total de rotation autour de l'axe z :

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_A) = f(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \cdot e^{\pm i\Lambda\varphi}$$

Λ ne peut prendre que les valeurs 0, 1, 2, 3, ... Les signes \pm correspondent aux deux sens de rotation possibles autour de l'axe z . Une telle factorisation est possible pour toutes les molécules linéaires, et en particulier pour les diatomiques (homo et hétéronucléaires). La fonction f inconnue dépend des noyaux et électrons composant la molécule, mais de telle façon qu'elle est indépendante de l'angle φ . En somme, Ψ dépend de la variable φ uniquement par le facteur exponentiel indiqué.

On calcule le moment cinétique total par un modèle vectoriel analogue à celui utilisé dans l'atome. On effectue la somme vectorielle des moments cinétiques de rotation autour de l'axe z de chaque électron, somme vectorielle qui se réduit ici à une somme algébrique puisque tous les moments sont parallèles à l'axe z . Ces moments cinétiques individuels sont caractérisés par un nombre quantique λ_i , qui ne peut prendre que les valeurs 0, ± 1 , ± 2 , ± 3 , ... Ce nombre quantique joue un rôle analogue à celui de m_ℓ pour les atomes. La relation entre Λ et les λ_i s'écrit :

$$\Lambda = \sum_i (\pm) \lambda_i$$

Chaque orbitale moléculaire aura ainsi un nombre quantique λ . Comme pour les atomes, on donne des lettres au lieu des nombres 0, ± 1 , ± 2 , ... aux OM correspondantes. Ce sont des lettres grecques, calquées sur s , p , d , f , ... :

$$\begin{array}{ll} \lambda = 0 \text{ est noté } \sigma & |\lambda| = 1 \text{ est noté } \pi \\ |\lambda| = 2 \text{ est noté } \delta & |\lambda| = 3 \text{ est noté } \varphi \end{array}$$

Ainsi s'explique la notation σ_g ou σ_u pour les OM que nous avons déjà vues.

Une propriété géométrique des OM permet de savoir si elles sont σ , π , δ , etc. : les OM σ n'ont pas de plan nodal *contenant l'axe*, les OM π ont un plan nodal *contenant l'axe*, les OM δ en ont deux, etc.

Pour les molécules qui ont un centre de symétrie, en particulier les diatomiques homonucléaires, on a une symétrie supplémentaire : la symétrie par rapport au centre (appelée abusivement, mais couramment, *inversion*). Cette inversion échange les noyaux et nous l'avons déjà utilisée : elle permet de séparer les OM, suivant la parité, en « g » (paire) et « u » (impaire).

Les OM g sont symétriques par rapport à l'inversion, les OM u sont antisymétriques par rapport à cette inversion.

On peut encore distinguer l'OM comme liante ou antiliante. Rappelons qu'une identification rapide du caractère liant ou antiliant des OM est la suivante : une orbitale liante n'aura pas de plan ou de surface nodale venant couper l'axe z perpendiculairement *entre* les noyaux (les plans nodaux passant juste par un noyau ne comptent pas), alors qu'une orbitale antiliante en aura (au moins) un. Ne pas confondre avec les plans nodaux *contenant* l'axe z (qui distinguent les σ , π , δ , ...)!

Avec λ , les indices g et u et la distinction entre liantes et antiliantes, on n'a pas toujours suffisamment de symboles pour identifier les diverses OM. Lorsque c'est nécessaire, on convient alors de les numérotar 1, 2, 3, etc. par ordre d'énergies croissantes et indépendamment dans chaque classe σ_g , σ_u , π_g , π_u , δ_g , δ_u , ... Quand elle est possible, une autre identification concurrentielle est d'indiquer par un indice s ou z ou x, etc., les OA composantes.

La symétrie ou l'antisymétrie par rapport au centre des OM est à la base des règles de sélection des transitions électroniques : les transitions $u \leftrightarrow g$ sont permises, alors que $g \leftrightarrow g$ et $u \leftrightarrow u$ sont interdites.

* Symbole de l'état total d'une molécule diatomique

Pour symboliser l'état total (terme) de la molécule avec sa série d'OM, on calcule les Λ possibles à partir des λ_i , puis les spins totaux S possibles. Ensuite, on attribue au terme moléculaire le symbole suivant :

$$^{2S+1}\Lambda$$

en notant $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ par $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ (équivalents en lettres majuscules des notations des OM).

L'opération est facilitée par le fait que toutes les OM complètes ont un spin résultant nul et un moment cinétique résultant nul. Il suffit donc de considérer les orbitales incomplètes, comme pour les atomes. Donc, toutes les molécules diatomiques (ou linéaires) qui n'ont que des OM complètes auront $\Lambda = 0$: elles seront donc Σ . Dans une molécule diatomique homonucléaire, on distingue en plus les OM qui sont symétriques et antisymétriques par rapport au centre par un indice g ou u.

Lors de la réflexion dans un plan passant par l'axe z, le signe du moment cinétique change. Tous les états électroniques avec $\Lambda \neq 0$ sont doublement dégénérés. Lorsque

$\Lambda = 0$, si la fonction d'onde change de signe lors de la réflexion dans un plan contenant z , on note un $-$ en exposant, et un $+$ si elle ne change pas de signe.

Comme exemples, examinons H_2 et ses premiers états excités.

À l'état fondamental, la configuration est $(\sigma_g)^2$. L'orbitale est complète, avec deux spins appariés : $S = 0$ et $\Lambda = 0$. C'est donc un état $^1\Sigma$. Et l'OM est g . La fonction d'onde σ est invariante dans la symétrie par rapport à un plan contenant l'axe z : d'où un $+$. C'est donc un état $^1\Sigma_g^+$.

Passons aux états excités de configuration $(\sigma_g)^1(\sigma_u^*)^1$. Les moments orbitaux des deux électrons sont tous deux nuls ($\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ puisqu'ils sont dans des orbitales σ) donc au total $\Lambda = 0$: l'état est Σ . Les spins peuvent être, indépendamment, $S = 1/2 + 1/2 = 1$, $S = 1/2 - 1/2 = 0$. Il y a donc deux possibilités : $2S + 1 = 3$ (triplet), et $2S + 1 = 1$ (singulet). Quant à la parité, on a une OM g et une OM u , donc $g \cdot u = u$ au total. Enfin, les OM étant des σ , elles sont invariantes dans l'action d'un plan de symétrie contenant l'axe. On notera donc : $+$. Au total, pour les états excités de configuration $(\sigma_g)^1(\sigma_u^*)^1$, les possibilités sont $^3\Sigma_u^+$ et $^1\Sigma_u^+$. Voir aussi les exercices 2, 7, 8.

La grande majorité des molécules diatomiques ont un état fondamental $^1\Sigma^+$, ou, si elles sont homonucléaires, $^1\Sigma_g^+$. Exceptions notables : O_2 , qui est à l'état fondamental $^3\Sigma_g^-$, et NO , qui est $^2\Pi$. Nous examinerons le cas de O_2 après avoir vu sa configuration électronique.

Règles de Hund pour les molécules diatomiques :

- les énergies des termes d'une configuration donnée décroissent quand le spin total S croît ;
- parmi les niveaux de même spin S , les énergies décroissent quand le nombre orbital Λ croît.

2 Application simplifiée de la CLOA

Chaque orbitale moléculaire φ_i est obtenue par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA). Il est exact que, pour une molécule diatomique $A-B$, si on appelle $\psi_\xi(A)$ et $\psi_\eta(B)$ les OA respectivement des atomes A et B , on peut écrire le développement suivant en fonction de la série complète des OA des deux atomes :

$$\varphi_i = \sum_{\xi} c_{i\xi} \psi_{\xi}(A) + \sum_{\eta} c_{j\eta} \psi_{\eta}(B)$$

où $c_{i\xi}$ et $c_{j\eta}$ sont des coefficients numériques. On obtient alors une suite infinie d'OM φ_i car, mathématiquement, on construit toujours autant d'OM qu'il y a d'OA entrant dans une combinaison linéaire. A priori, il faudrait combiner *toutes* les OA des atomes A et B (y compris les vides), ce qui est exclu !

Heureusement, des considérations théoriques, ainsi que l'expérience de nombreux calculs et la comparaison de leurs résultats avec les mesures expérimentales, ont montré que deux critères simplificateurs (voir plus loin) permettent d'éliminer la plupart des OA

de ces combinaisons et d'obtenir, malgré cela, des OM très acceptables. Mieux encore : dans beaucoup de cas, des considérations qualitatives simples permettent de déduire la forme approximative des OM d'une molécule et même de les classer par énergies croissantes (sans avoir, évidemment, les valeurs numériques des niveaux).

Dans un premier temps, si on ne se base que sur les OA occupées des deux atomes A et B, on simplifie déjà considérablement le problème. Par exemple, pour les molécules diatomiques des atomes de la seconde période, les OM seront toutes les combinaisons linéaires indépendantes :

$$\begin{aligned}\varphi_i = c_{i1}1s_A + c_{i2}1s_B + c_{i3}2s_A + c_{i4}2s_B + c_{i5}2p_{xA} + c_{i6}2p_{xB} + c_{i7}2p_{yA} \\ + c_{i8}2p_{yB} + c_{i9}2p_{zA} + c_{i10}2p_{zB}\end{aligned}$$

En appliquant une méthode variationnelle, il faut alors résoudre une équation séculaire du dixième degré et un système de 10 équations. Il en résulte 10 OM, autant que de fonctions de base.

Or, l'expérience des calculs montre que, dans chaque OM, on trouve un certain nombre de coefficients c_i à valeur élevée (souvent deux coefficients seulement), les autres étant nuls ou très faibles. Autrement dit, les interactions des OA de base correspondantes sont nulles ou très faibles.

Critères de combinaison

De ces observations, qui sont valables pour toutes les molécules, il ressort que :

1. les OA des sous-couches *internes* complètes ne participent pas, ou très peu, à la formation des OM ; elles sont *non liantes* ;
2. les énergies des OA qui interagissent le plus ont des énergies de valeurs voisines. Ce sont les OA de même énergie qu'il importe le plus de combiner.

On ne fera donc intervenir dans la combinaison que les OA des sous-couches de valence de chaque atome, remplies ou non.

Par exemple, l'atome de carbone à l'état fondamental est $1s^2 2s^2 2p^2$. Pour construire les OM d'une molécule comportant un atome de carbone, on ne tiendra pas compte de la $1s$. On prend l'ensemble des OA de valence, vides ou pleines : $2s$ et $2p$, qui fournissent quatre électrons de valence.

Ayant choisi les OA à combiner, on effectue les combinaisons en respectant les deux critères suivants.

Critère énergétique : Les OA dont les énergies sont très différentes n'interagissent que faiblement. En pratique, on ne combinera que les OA dont les énergies diffèrent de moins de 10 eV environ.

Ce critère n'est qu'approximatif : il est le condensé des observations que nous venons de faire sur l'importance des interactions entre OA. Mais il permet une première approche simplifiée.

Critère de symétrie (théorème d'orthogonalité) : Le recouvrement S est nul entre OA de « types de symétrie » différents, car elles sont alors orthogonales. Leur combinaison ne donnera donc aucune liaison quelle que soit la distance R entre elles.

Au contraire du critère énergétique, ce critère est un théorème rigoureux, conséquence du théorème général d'orthogonalité de la théorie des représentations des groupes de symétrie. Il faut expliquer ce que sont les « types de symétrie ». On peut en donner une idée sur des cas particuliers. Par exemple, si, par rapport à un élément de symétrie de la molécule (centre de symétrie, plan de symétrie, etc., voir plus loin), une orbitale d'un atome est symétrique et une orbitale de l'autre atome est antisymétrique, le recouvrement entre ces deux orbitales est rigoureusement nul. Je donnerai plus de détails sur les symétries ultérieurement. En attendant, on peut énoncer que le critère de symétrie entraîne que le recouvrement sera rigoureusement nul entre :

- une orbitale s d'un atome et une orbitale p_x ou p_y de l'autre atome ;
- une orbitale p_x d'un atome et une orbitale p_y ou p_z de l'autre atome ;
- une orbitale p_y d'un atome et une orbitale p_z de l'autre atome.

Il est donc inutile de les combiner. En revanche, le recouvrement d'une orbitale s d'un atome avec une orbitale p_z de l'autre atome n'est pas nul a priori.

La figure 8.11 permet de comprendre sur deux cas pourquoi le recouvrement est forcément nul. On y a représenté des OA schématiquement comme des lobes sphériques affectés de signes $+$ ou $-$, qui indiquent où sont dans l'espace les points où l'amplitude de probabilité ψ est importante et quel est son signe. Ces représentations schématiques plus ou moins grossières sont couramment utilisées ; on en a déjà montré lorsqu'on a représenté les OA (chap. 4). Ce qui est important, c'est d'y faire figurer avec précision les signes, les plans nodaux, les symétries, etc., alors que la répartition exacte dans l'espace est moins importante pour une estimation qualitative. La distribution spatiale précise d'une orbitale (OA ou OM) ne peut être obtenue que par le calcul numérique (des distributions spatiales précises, sous forme de surfaces d'équiamplitude, sont montrées sur quelques figures : fig. 8.4, 8.13, 8.15, 8.18).

Considérons la fig. 8.11. Le recouvrement est $S = \int \psi_A \psi_B dV$.

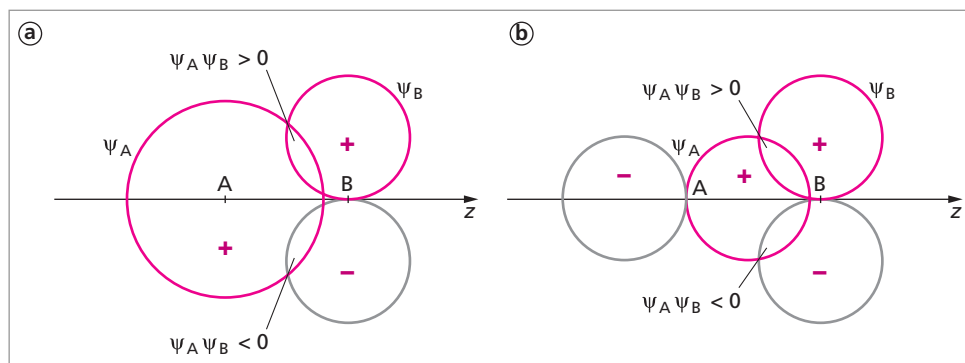


Fig. 8.11. a. Recouvrement nul entre une s et une p_x . b. Recouvrement nul entre une p_z et une p_x .

On voit que, quelle que soit la distance R entre les deux OA, le recouvrement d'une p_x et d'une s est nul (fig. 8.11a), car il y a toujours autant de partie commune positive ($\psi_A\psi_B > 0$) que de partie commune négative ($\psi_A\psi_B < 0$) et, lorsqu'on effectue la somme totale en intégrant pour calculer S , le résultat donne zéro. Le même raisonnement s'applique au recouvrement entre une p_z et une p_x (fig. 8.11b).

La figure 8.12 donne plusieurs exemples de recouvrements non nuls entre OA.

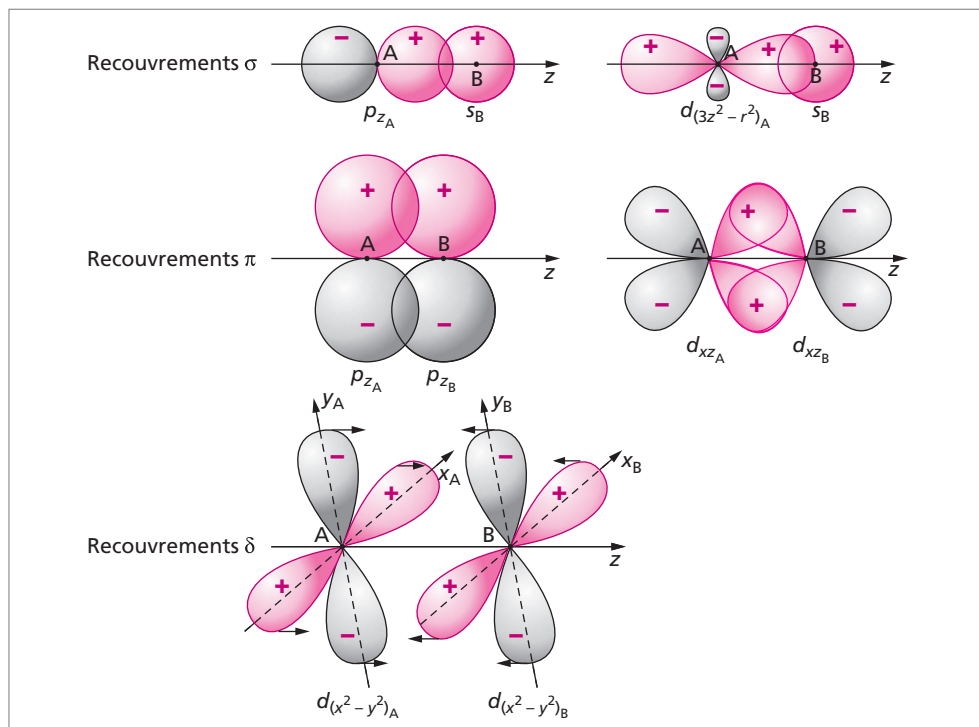


Fig. 8.12. Divers recouvrements non nuls entre OA.

Combinaisons linéaires des OA p et s

1. Nous connaissons déjà le résultat de la combinaison de 2 OA $1s$. Ce sont les OM σ_g et σ_u^* . Il en est de même de tous les recouvrements $s_A \pm s_B$ entre s : ils donnent des OM σ_g et σ_u^* .
2. La combinaison des p_z va donner un recouvrement *longitudinal* le long de l'axe z de la molécule :

$$p_{zA} \pm p_{zB}$$

La somme et la différence donneront deux OM σ : une OM liante σ_{gz} et une anti-liante σ_{uz}^* . En effet, considérons d'abord la somme. L'OM résultant de cette superposition est représentée sur la figure 8.13. On y voit qu'elle n'a pas de plan nodal contenant l'axe z . Le résultat est donc une σ , comme pour la superposition des OA s . On voit aussi qu'il n'est apparu aucun plan nodal supplémentaire venant couper l'axe

entre A et B : elle est donc liante. Les deux plans nodaux (qui étaient déjà les plans nodaux des p_z avant leur superposition) passent par les noyaux et non entre eux. Enfin, l'OM est symétrique dans la symétrie par rapport au centre C de la molécule : elle est donc g. Ainsi, $p_{zA} + p_{zB}$ donne l'OM σ_{gz} .

Dans la combinaison antiliante, $\sigma_{uz}^* = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(p_{zA} - p_{zB})$, un plan nodal perpendiculaire à l'axe z apparaît au milieu des deux noyaux A et B.

Les p_z peuvent aussi se combiner avec les s dans certains cas (c'est le cas de N_2).

3. L'application du critère de symétrie fait que les p_x et p_y des deux atomes A et B se combinent toujours séparément : d'une part les p_x de A avec les p_x de B, et d'autre part les p_y de A avec les p_y de B.

Examinons la superposition des orbitales p_{xA} et p_{xB} . Comme pour les s et les p_z , on aura la somme et la différence. Voyons d'abord la somme. La superposition $p_{xA} + p_{xB}$ est représentée sur la figure 8.14 et le résultat de l'opération, c'est-à-dire l'OM elle-même, sur la figure 8.15. Un dessin plus schématisé est montré sur la figure 8.16.

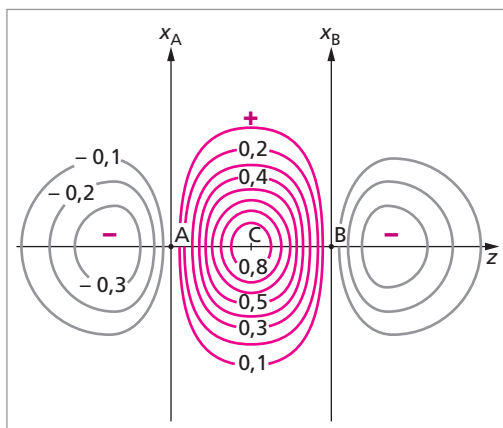


Fig. 8.13. OM $\sigma_{gz} = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(p_{zA} + p_{zB})$.

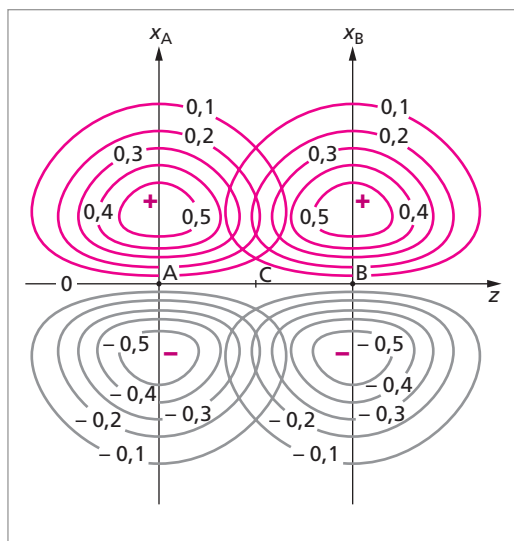


Fig. 8.14. Superposition des OA p_x .

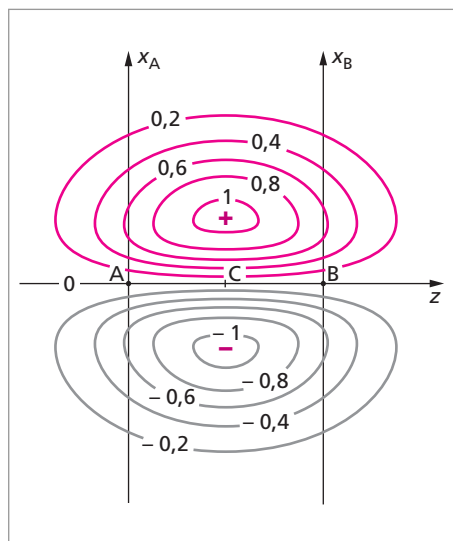


Fig. 8.15. OM π_{ux} .

On constate que l'OM obtenue a un plan nodal contenant l'axe z : c'est donc une orbitale π . Par ailleurs, elle est antisymétrique par rapport au centre de symétrie C. En effet, en n'importe quel point au dessus du plan nodal, l'orbitale π a une certaine valeur positive ; ce point est transformé par cette symétrie en un point en dessous du plan nodal où l'orbitale π a une valeur opposée. Donc, cette OM change de signe par la symétrie par rapport à C : c'est une OM u. De plus, elle est liante, car elle n'a pas de plan nodal ou de surface nodale qui vient couper l'axe z entre les deux noyaux.

On peut écrire :

$$\pi_{ux} = c_A(p_{x_A} + p_{x_B})$$

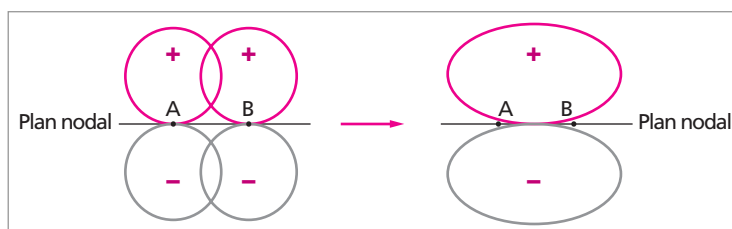


Fig. 8.16. Dessin schématique de la somme $p_{x_A} + p_{x_B} = \pi_{ux}$.

C'est un recouvrement *latéral*, qui donne une liaison π , un peu moins forte qu'une liaison σ .

Passons à la différence, qui va être la combinaison antiliante. La différence $p_{x_A} - p_{x_B}$ est représentée sur les figures 8.17 et 8.18.

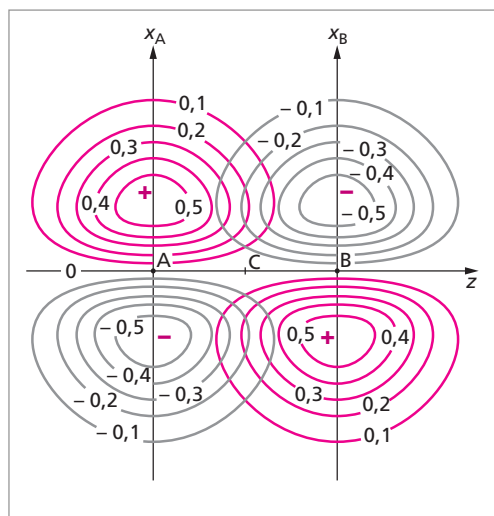


Fig. 8.17. Différence $p_{x_A} - p_{x_B}$.

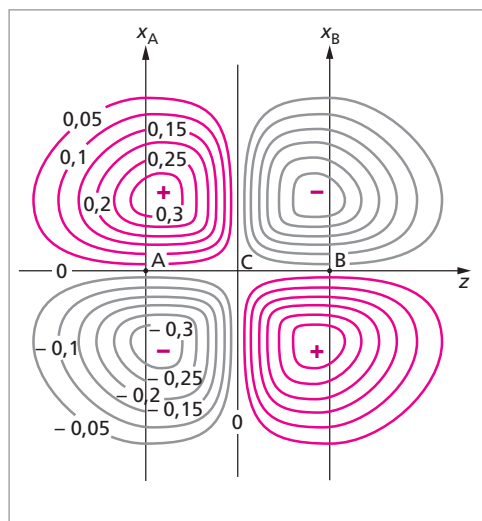


Fig. 8.18. OM π_{gx}^* .

L'examen de la figure 8.18 montre que c'est aussi une OM π (elle a un plan nodal contenant l'axe), qu'elle est symétrique par rapport au centre C de la molécule (pas de changement de signe), qu'elle est donc g, et enfin qu'elle est antiliante (un plan nodal perpendiculaire à l'axe est apparu entre les deux noyaux). On peut écrire :

$$\pi_{gx}^* = c'_A(p_{x_A} - p_{x_B})$$

4. La superposition des p_y sera absolument identique, mais basculée de 90° autour de l'axe z, comme les axes y_A et y_B sont basculés de 90° par rapport aux axes x_A et x_B .

La similarité totale des π_x et π_y , qui ne diffèrent que par l'orientation dans l'espace, implique qu'elles ont la même énergie : elles sont dégénérées. On aura donc même énergie pour les liantes π_{uy} et π_{ux} (énergie plus basse), et même énergie pour les antiliantes π_{gy}^* et π_{gx}^* (énergie plus haute).

Ainsi, il y aura possibilité de formation d'une ou deux liaisons π (par recouvrement latéral des p_x ou p_y) après la formation d'une liaison σ (recouvrement longitudinal), s'il reste des électrons disponibles. Comme on l'a déjà signalé, les liaisons simples sont toujours des liaisons σ , les liaisons π n'apparaissant que dans les doubles et triples liaisons. Ainsi, $O=O$ a une liaison σ et une liaison π ; $N\equiv N$ a une liaison σ et deux liaisons π .

5. Il y a encore, on l'a dit, la possibilité d'un recouvrement non nul entre une s d'un atome et une p_z d'un autre atome.

Lorsqu'on combine les s et les p_z , on a souvent une combinaison linéaire à quatre termes, comme par exemple dans N_2 :

$$\varphi = a(2s_A \pm 2s_B) \pm b(2p_{z_A} \pm 2p_{z_B})$$

ce qui donne deux OM liantes σ_g et deux OM antiliantes σ_u^* . Le critère énergétique permet bien souvent de séparer cette combinaison à quatre termes en deux combinaisons indépendantes : $(s_A \pm s_B)$ et $(p_{z_A} \pm p_{z_B})$.

Les recouvrements des OA les plus courants et les formes des OM σ et π sont schématisés sur la figure 8.19.

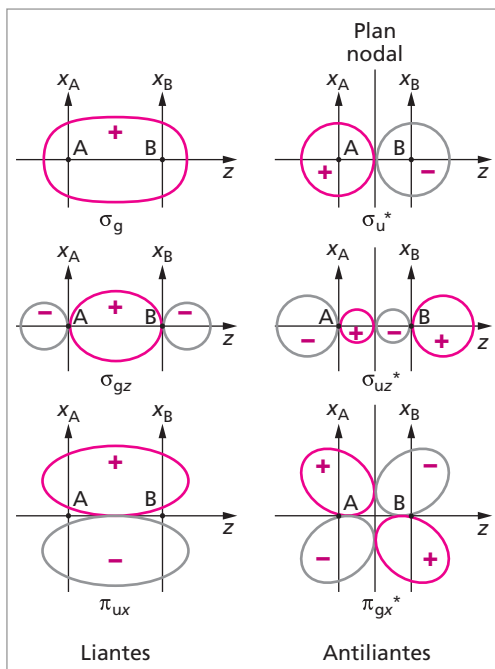


Fig. 8.19. Schéma des recouvrements les plus courants.

Autres recouvrements

Les recouvrements des orbitales d entre elles ou des d avec les p ou avec les s sont beaucoup plus rares dans les liaisons chimiques (voir figure 8.12). Il n'y en a pratiquement aucun dans toutes les molécules de la chimie organique, à l'exception de certains organométalliques. Ils apparaissent dans certains complexes (§ 10.5) et dans certains solides. Une $d_{3z^2-r^2}$ donne des OM σ avec une autre $d_{3z^2-r^2}$ (recouvrement longitudinal), une s , ou une p_z . Tous les autres recouvrements sont des π ou des δ . Beaucoup sont nuls par le critère de symétrie.

3 * Utilisation des symétries

L'utilisation des symétries permet de trouver systématiquement les orbitales atomiques qui, en se combinant, donneront un recouvrement non nul a priori. Ces symétries ont bien d'autres conséquences, en particulier en spectroscopie, que je ne détaillerai pas ici, et qui viennent de ce que les opérateurs de symétrie laissent invariant le hamiltonien de la molécule, c'est-à-dire qu'ils commutent avec lui.

Les *opérations de symétrie* sont les opérations géométriques qui laissent invariant un objet, et, en particulier, une molécule, ou une fonction comme une orbitale. On parle aussi bien d'*opérateurs* de symétrie, les opérations étant le résultat de l'action des opérateurs. Appelons O, comme d'habitude, l'origine du repère de la molécule. Dans le cas des molécules diatomiques homonucléaires, les symétries sont : la symétrie par rapport au centre O (appelée encore « inversion » et notée I), la réflexion dans un plan xOy (notée σ_{xy} ; ne pas confondre avec une orbitale !), la réflexion dans un plan yOz (notée σ_{yz}), l'opération identité (notée E), qui correspond à l'absence de toute opération, la rotation d'un angle quelconque autour de l'axe z (axe de révolution) de la molécule, etc. Une molécule diatomique a une infinité d'opérations de symétrie, mais la considération d'un petit nombre judicieusement choisi d'entre elles suffit. Selon que les orbitales ψ sont, ou ne sont pas, invariantes dans toutes ces opérations, on pourra les classer suivant la façon dont elles se transforment et ainsi déterminer leur « type de symétrie ». Par exemple, elles pourront être symétriques (invariantes, c'est-à-dire multipliées par $+1$) dans une certaine opération, et antisymétriques (multipliées par -1) dans une autre. Le nombre ± 1 ainsi obtenu est appelé *caractère*. Ce caractère est la valeur propre de l'opérateur de symétrie. En effet, si un opérateur de symétrie \mathcal{O} laisse une orbitale ψ invariante, on a :

$$\mathcal{O}\psi = \psi$$

c'est-à-dire que la valeur propre est $+1$. Si \mathcal{O} change le signe de ψ , on a :

$$\mathcal{O}\psi = -\psi$$

c'est-à-dire que la valeur propre de \mathcal{O} est -1 .

Pour savoir si une combinaison linéaire d'orbitales atomiques sera non nulle d'après le critère de symétrie, il faut considérer les types de symétrie de ces orbitales atomiques, chacune étant rapportée, non pas au repère de la molécule, mais au repère de l'atome

dont elle est une orbitale. Ainsi s_A et s_B auront le même type de symétrie, la symétrie sphérique.

On peut se contenter de ne considérer que des opérateurs de symétrie qui feront partie des opérateurs de symétrie de la future molécule et de regarder leur action sur les orbitales atomiques. On n'aura donc pas besoin, pour construire une molécule diatomique, de considérer l'infinité des opérations de symétrie d'une sphère en considérant une orbitale s , mais seulement quelques-unes des opérations qui subsistent dans la molécule.

Par exemple, pour une molécule diatomique homonucléaire, il suffit de considérer les deux plans de symétrie xz et yz qui contiennent z et sont chacun, respectivement, plan nodal des OA p_y et p_x . Dans ce cas, la considération de ces deux plans de symétrie suffit à distinguer les types de symétrie. D'autres opérations, comme l'inversion I par rapport au centre O de la molécule et le plan médiateur perpendiculaire à l'axe z qui passe par O , ne sont pas des symétries des OA des deux atomes.

Tableau 8.1. Caractères des transformations des OA par les deux plans de symétrie axiaux σ_{xz} et σ_{yz} .

OA des deux atomes	σ_{xz}	σ_{yz}
s	+1	+1
p_x	+1	-1
p_y	-1	+1
p_z	+1	+1
$d_{3z^2-r^2}$	+1	+1
$d_{x^2-y^2}$	+1	+1
d_{xy}	-1	-1
d_{yz}	-1	+1
d_{xz}	+1	-1

L'examen du tableau 8.1 montre que les caractères sont les mêmes pour les OA s , p_z , $d_{3z^2-r^2}$ et $d_{x^2-y^2}$, indiquant le même type de symétrie. Ainsi ces OA pourront toutes être a priori combinées ensemble linéairement et donner une intégrale de recouvrement non nulle (en réalité, la $d_{x^2-y^2}$ donnera un recouvrement nul avec les autres : il se trouve que σ_{xz} et σ_{yz} ne suffisent pas à déterminer son type de symétrie).

Les p_x et les d_{xz} sont du même type de symétrie, ainsi que les p_y et les d_{yz} . Leur combinaison pourra donner un recouvrement non nul. Enfin, les d_{xy} sont seules de leur type : une d_{xy} ne donnera un recouvrement non nul que dans la combinaison avec une autre d_{xy} .

Symétrie de quelques OM

Voyons, à titre d'exemple, comment se transforment les quatre OM notées dans le tableau 8.2.

Tableau 8.2. Caractères des transformations des OM courantes.

CLOA	OM	I	σ_{xz}	σ_{yz}	Type de symétrie
$s_A + s_B$	σ_g	+1	+1	+1	Σ_g
$s_A - s_B$	σ_u	-1	+1	+1	Σ_u
$p_{xA} + p_{xB}$	π_{ux}	-1	+1	-1	Π_u
$p_{xA} - p_{xB}$	π_{gx}	+1	+1	-1	Π_g
$p_{yA} + p_{yB}$	π_{uy}	-1	-1	+1	Π_u
$p_{yA} - p_{yB}$	π_{gy}	+1	-1	+1	Π_g
$p_{zA} + p_{zB}$	σ_{gz}	+1	+1	+1	Σ_g
$p_{zA} - p_{zB}$	σ_{uz}	-1	+1	+1	Σ_u

Les OM g et u sont, respectivement, symétriques et antisymétriques par rapport à l'inversion I. Les OM σ sont symétriques par rapport aux réflexions dans les plans xOz et yOz (et, en fait, par rapport aux réflexions dans n'importe quel plan contenant l'axe z de la molécule).

Les symboles des types de symétrie sur la droite du tableau sont donnés à titre indicatif. La question sera reprise plus en profondeur dans le chapitre 9, lorsque nous étudierons la théorie des groupes de symétrie.

4 Étude de quelques molécules diatomiques homonucléaires

Nous allons appliquer (qualitativement) la méthode des OM à plusieurs molécules diatomiques. Dans beaucoup de cas, il y aura plusieurs combinaisons linéaires d'OA, et, pour pouvoir classer approximativement les OM par ordre d'énergies croissantes et appliquer le critère énergétique, nous aurons besoin des énergies des OA. On se reportera au tableau 6.4 qui les donne.

Herzberg a introduit le *nombre de liaisons* (ou *ordre de liaison*, ou encore *indice de liaison*), défini par :

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

Cette grandeur donne utilement le nombre de liaisons au sens de Lewis. Le nombre d'électrons sur des orbitales non liantes n'intervient pas dans le calcul.

Ion moléculaire H_2^+

L'OM de plus basse énergie de H_2^+ se construit de la même façon que pour H_2 , en partant des OA $1s$ de chaque atome. Qualitativement, la seule différence avec H_2 est qu'il n'y a qu'un seul électron pour assurer la liaison.

Configuration électronique : $(\sigma_g)^1$

Le nombre de liaisons est $i = \frac{1}{2}$. En effet, la liaison est effectuée par un seul électron au lieu d'une paire.

La représentation de Lewis de cette molécule est conforme à ces résultats : $\text{H} \cdot \text{H}^+$.

État de la molécule à l'état fondamental : $^2\Sigma_g$. En effet, il n'y a qu'un électron σ , donc $\Lambda = \lambda = 0$, et le spin $S = 1/2$; par ailleurs l'état est g.

Expérimentalement, la distance d'équilibre entre les deux atomes (longueur de liaison) est $R_0 = 1,06 \text{ \AA}$. L'énergie de dissociation mesurée est : $D(\text{H}_2^+) = 2,8 \text{ eV} = 269,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. On se souvient que D est l'énergie minimale nécessaire pour dissocier H_2^+ en un atome H (à l'état fondamental) et un proton : $D(\text{H}_2^+) = E(\text{atome H}) - E(\text{H}_2^+ \text{ à } R_0)$. La plupart des molécules diatomiques ont une énergie de dissociation entre 1 et 6 eV (entre 96 et 577 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Molécule He_2

Dans la molécule He_2 , on part encore des OA $1s$ de chaque atome He. On trouve donc les mêmes OM que pour H_2 : σ_g et σ_u^* . Cette fois, il y a 4 électrons à placer : cela fait deux par orbitale. On arrive donc à la configuration d'état fondamental : $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2$.

Mais on s'aperçoit que l'énergie totale de la molécule He_2 est supérieure à la somme des énergies des deux atomes (à l'état fondamental). En effet, on se souvient que l'énergie ε_u de l'orbitale σ_u^* est plus élevée par rapport au niveau E_1 de l'atome He que l'énergie ε_g de l'orbitale σ_g n'est abaissée :

$$E_1(\text{He}) - \varepsilon_g < \varepsilon_u - E_1(\text{He})$$

D'où :

$$2E_1(\text{He}) < \varepsilon_g + \varepsilon_u$$

Or, l'énergie des deux atomes libres est remplacée par $2(\varepsilon_g + \varepsilon_u)$ (puisque'il y a 2 électrons par OM) qui est plus élevée. Les deux atomes He sont donc plus stables que la molécule. La molécule He_2 n'existe pas.

En accord avec cette conclusion, le calcul du nombre de liaisons donne zéro, puisqu'il y a autant d'électrons antiliants que d'électrons liants : $i = 0$.

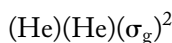
Molécule Li_2

Li a pour configuration (à l'état fondamental) : $1s^2 2s^1$. Dans Li_2 , les OA $1s$, étant internes, ont un recouvrement négligeable et ne participent pas à la liaison : elles sont non liantes. On ne combine que les OA de valence des deux atomes, à savoir les $2s$. On aura donc

2 électrons de valence à placer sur l'OM la plus basse en énergie. Celle-ci sera forcément une σ_g , issue de la combinaison des $2s$.

Configuration électronique : $(1s_{\text{LiA}})^2(1s_{\text{LiB}})^2(\sigma_g)^2$

Les deux premières orbitales restent des OA, localisées sur chaque atome, sans interaction entre elles. On ne les écrit que pour mémoire. Une notation répandue consiste à écrire pour les couches internes complètes le symbole du gaz inerte dont la configuration est celle de ces couches internes de chaque atome. Ainsi, pour Li_2 , la configuration ci-dessus s'écrira :



Nombre de liaisons : $i = 1$, conforme à la formule $\text{Li}-\text{Li}$.

Distance d'équilibre : $R_0(\text{Li}_2) = 2,67 \text{ \AA}$.

Énergie de dissociation : $D = 1,04 \text{ eV} = 100,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cette molécule a une liaison faible et, corrélativement, longue. On peut s'attendre à ce qu'elle soit facilement dissociée.

Molécule O_2

$8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$

Pour O_2 , mêmes remarques que pour Li_2 : les OA $1s$ internes sont non liantes. On ne combine que les OA de valence des deux atomes : $2s$ et $2p$. Dans ce cas, l'écart énergétique entre les niveaux $2s$ (à $-28,5 \text{ eV}$) et $2p$ (à $-13,6 \text{ eV}$) étant supérieur à 10 eV , on peut s'attendre à ce que l'interaction entre $2s$ et $2p$ soit faible (critère énergétique). On la néglige donc, et on combine séparément les $2s$ et les $2p$.

La combinaison des $2p_x$ et $2p_y$ se fait à part, car elles sont orthogonales aux autres et entre elles (critère de symétrie). Elle donne :

π_{ux} et π_{uy} , de même énergie et liantes, d'une part,

π_{gx}^* et π_{gy}^* , de même énergie et antiliantes, d'autre part.

On notera $\pi_{ux} = \pi_{uy}$, $\pi_{gx}^* = \pi_{gy}^*$ les OM dégénérées.

Par ordre d'énergie croissante, les OM seront : $1\sigma_g$, $1\sigma_u^*$, $2\sigma_g$, $\pi_{ux} = \pi_{uy}$, $\pi_{gx}^* = \pi_{gy}^*$, $2\sigma_u^*$.

Remplissons maintenant avec les électrons. On a 12 électrons de valence à placer sur les six OM de plus basse énergie. On obtient alors le diagramme des niveaux énergétiques (fig. 8.20).

Les niveaux doubles et triples sur le diagramme énergétique ont été tracés pour rappeler les dégénérescences doubles et triples : en réalité, ces niveaux sont confondus.

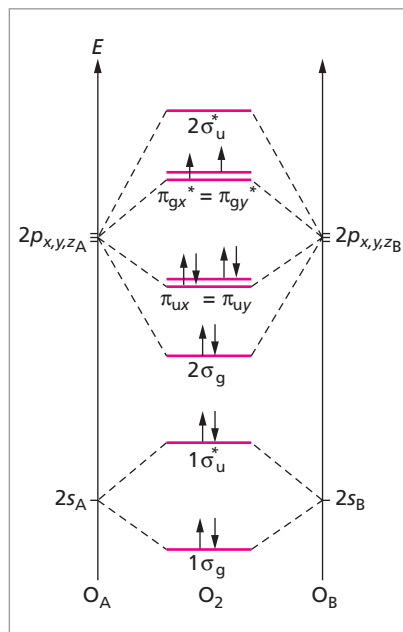


Fig. 8.20. Diagramme énergétique de O_2 .

La configuration électronique s'écrit :

$$(\text{He})(\text{He}) (1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(\pi_{ux} = \pi_{uy})^4(\pi_{gx}^* = \pi_{gy}^*)^2$$

On voit qu'il y a deux électrons célibataires en π_g^* , conformément à la règle de Hund (§ 5.3.1). Or, toute molécule (ou atome) ayant un ou plusieurs électrons célibataires est magnétique : on dit qu'elle est *paramagnétique*. Le magnétisme est dû aux électrons célibataires, car les moments cinétiques totaux (orbital et de spin) des électrons appariés dans des sous-couches complètes sont nuls. Le dioxygène O_2 est donc paramagnétique. Les molécules et les atomes n'ayant aucun électron célibataire ne sont pas magnétiques : on dit qu'ils sont *diamagnétiques*.

Le paramagnétisme de O_2 subsiste dans le dioxygène liquide, qui est attiré par un aimant. En passant, ce fait prouve bien que les molécules O_2 restent individuelles et ne sont liées entre elles dans le liquide que par des liaisons faibles de van der Waals. Notons que l'ozone O_3 est une molécule *diamagnétique* (tous les électrons sont appariés).

La prévision du paramagnétisme de O_2 a été un succès pour le modèle des OM.

Nombre de liaisons : $i = 2$, correspondant à la formule : $\text{O}=\text{O}$.

Distance d'équilibre : $R_0(\text{O}_2) = 1,21 \text{ \AA}$.

Énergie de dissociation :

$$D = 5,11 \text{ eV} = 493,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La liaison est moins forte que celle de la molécule de diazote (voir plus loin) ; O_2 sera plus réactif.

Notons que la représentation de Lewis ne prévoit pas d'électrons célibataires.

Les OM de O_2 ont été déterminées par un calcul basé sur la méthode Hartree-Fock-Roothaan, avec des interactions de configurations (Kotani, Mizuno *et al.*, 1957). Les résultats sont dans le tableau 8.3 et confirment l'ordre des OM que nous avons trouvé.

Tableau 8.3. Énergies (eV) calculées des OM de O_2 (Kotani, Mizuno *et al.*, 1957).

	$1s_{\text{O}}$	$1\sigma_g$	$1\sigma_u^*$	$2\sigma_g$	π_u	π_g^*	$2\sigma_u^*$
O_2	-560	-41,3	-26,7	-15,1	-14,96	-10,7	20,1

Profitons de cet exemple pour voir les limites des calculs que l'on peut faire. À partir des résultats expérimentaux, on peut calculer l'énergie totale de la molécule O_2 . En effet, on connaît l'énergie totale d'un atome O : -2043 eV . Et on a l'énergie de dissociation de O_2 : $5,11 \text{ eV}$. L'énergie totale de O_2 est l'énergie des deux atomes libres moins l'énergie de dissociation. Par conséquent, l'énergie de O_2 est (à l'état fondamental) :

$$-2 \times 2043 - 5,11 = -4091,11 \text{ eV}$$

Kotani *et al.* donnent, après des calculs élaborés, $-4057,8$ eV, avec une erreur de moins de 1 %. C'est un assez bon résultat. Cependant, on s'aperçoit que les 1 % d'erreur sont égaux à plus de 6 fois l'énergie de dissociation ! Il n'y a guère d'espoir d'arriver un jour à une précision de calcul suffisante sur deux grands nombres voisins pour pouvoir se fier à la valeur (très faible) obtenue par leur différence...

* Symbole de l'état fondamental de O_2

Toutes les OM de O_2 sont complètes, sauf les deux dernières π qui ont deux électrons célibataires. Ces deux électrons étant π ont des moments orbitaux λ_1 et λ_2 qui peuvent être 1 ou -1 indépendamment : la résultante Λ peut donc être : soit $1 - 1 = 0$, soit $1 + 1 = 2$. Les deux états correspondants sont : Σ ($\Lambda = 0$) et Δ ($\Lambda = 2$).

Voyons maintenant les spins. Lorsque les deux moments orbitaux sont les mêmes, les spins sont forcément différents à cause du principe de Pauli : donc, lorsque $\Lambda = 2$, le spin total est $S = 1/2 - 1/2 = 0$: terme $^1\Delta$. Lorsque les moments orbitaux sont 1 et -1 , aucun spin n'est exclu : on peut avoir les deux mêmes spins ($1/2, 1/2$) et ($-1/2, -1/2$) et alors $S = 1$ ($2S + 1 = 3$), ou ($1/2, -1/2$) et alors $S = 0$ ($2S + 1 = 1$) ; donc 2 termes possibles : $^1\Sigma$ et $^3\Sigma$. Comme il y a 2 électrons, tous les deux π_g , la parité globale est g. Au total, on a 3 termes possibles pour O_2 : $^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g$ et $^3\Sigma_g$. D'après les règles de Hund (§ 6.4.2), le plus bas en énergie est $^3\Sigma_g$. Ensuite viennent en montant en énergie : $^1\Delta_g$ puis $^1\Sigma_g$.

Molécule N_2

${}_7N : 1s^2 2s^2 2p^3$

Pour N_2 , on ne combine que les OA de valence des deux atomes : $2s$ (à $-20,3$ eV) et $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ (toutes les trois à $-14,5$ eV). Le critère de symétrie impose la combinaison à part des $2p_x$ et $2p_y$, qui donne :

π_{ux} et π_{uy} de même énergie et liantes, d'une part ;

π_{gx}^* et π_{gy}^* , de même énergie et antiliantes, d'autre part.

On aura 10 électrons de valence à placer sur les cinq OM de plus basse énergie. Ici, on ne peut pas négliger l'interaction entre les $2s$ et les $2p_z$, on a donc à effectuer quatre combinaisons (quatre seulement sont indépendantes) du type :

$$a(2s_A \pm 2s_B) \pm b(2p_{zA} \pm 2p_{zB})$$

qu'il est commode de distribuer en :

$$(a 2s_A \pm b 2p_{zA}) + (a 2s_B \pm b 2p_{zB})$$

et :

$$(a 2s_A \pm b 2p_{zA}) - (a 2s_B \pm b 2p_{zB})$$

Nous rencontrons ici pour la première fois des combinaisons d'OA *du même atome*. Ainsi, à partir de $2s_A$ et $2p_{zA}$, on construit deux orbitales atomiques dites *hybrides* :

$$a 2s_A + b 2p_{zA} \quad \text{et} \quad a 2s_A - b 2p_{zA}$$

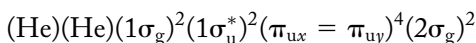
Ces orbitales atomiques hybrides sont appelées « *sp* », car on combine une OA *s* et une OA *p*. Les deux OA combinées n'ont pas la même énergie et, donc, leur combinaison, qu'on appelle *hybridation*, ne donnera pas des fonctions propres de l'équation de Schrödinger de l'atome ; l'énergie correspondante ne sera pas une valeur propre, mais une valeur moyenne. Cependant, une fois les orbitales atomiques, hybrides ou non, combinées entre elles pour former des orbitales moléculaires, les énergies correspondantes seront à nouveau des valeurs propres (même si elles sont seulement approchées), mais de l'équation de Schrödinger *pour la molécule* (et non pour l'atome), dans l'approximation self-consistent. Nous reparlerons de l'hybridation des OA dans le chapitre 10.

On obtient donc quatre OM σ : $1\sigma_g$, $1\sigma_u^*$, $2\sigma_g$, $2\sigma_u^*$.

Par ordre d'énergie croissante, les OM seront, d'après les résultats de la spectroscopie photoélectronique : $1\sigma_g$, $1\sigma_u^*$, $\pi_{ux} = \pi_{uy}$, $2\sigma_g$, puis viennent les OM non occupées : $\pi_{gx}^* = \pi_{gy}^*$, $2\sigma_u^*$.

On remplit avec les 10 électrons de valence. Le diagramme énergétique a l'aspect représenté sur la figure 8.21.

La configuration électronique s'écrit :



Par rapport à O_2 , on voit que les niveaux π_u et $2\sigma_g$ ont été inversés. Cela est dû au fait que les quatre OA $2s_A$, $2s_B$, $2p_{zA}$ et $2p_{zB}$ participent à la combinaison pour donner les $1\sigma_g$, $1\sigma_u^*$, $2\sigma_g$ et $2\sigma_u^*$: les OM $2\sigma_g$ ont vu leur niveau remonter et dépasser les niveaux (dégénérés) des OM π_{ux} et π_{uy} avec lesquelles elles sont orthogonales.

Nombre de liaisons : $i = 3$ correspondant à la formule : $\text{N} \equiv \text{N}$.

Distance d'équilibre : $R_0(\text{N}_2) = 1,10 \text{ \AA}$.

Énergie de dissociation : $D = 9,76 \text{ eV} = 941 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On dit que la molécule de diazote a 3 liaisons : une liaison « σ » et deux liaisons « π ».

La grande valeur de D et la petite valeur de R_0 indiquent que la liaison est forte. La molécule de diazote est très stable, d'où sa grande inertie chimique. En revanche, elle devient très réactive à haute température.

Les calculs Hartree-Fock usuels ne donnent pas le bon ordre énergétique des OM. La spectroscopie photoélectronique a montré sans ambiguïté que le niveau $2\sigma_g$ est supérieur au niveau π_u (tableau 8.4).

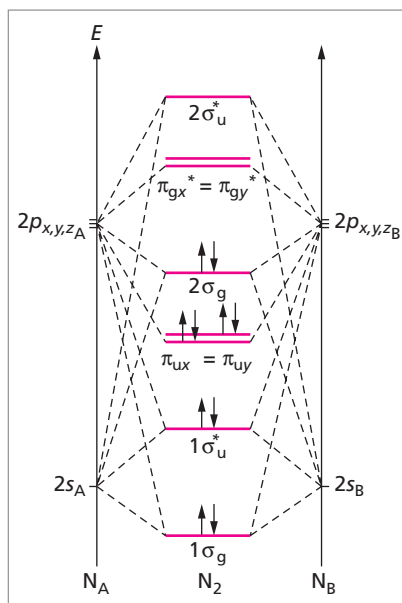


Fig. 8.21. Diagramme des niveaux de N_2 .

Tableau 8.4. Énergies (eV) mesurées et calculées par Hartree-Fock (Ransil, 1960) des OM de N₂.

	1s _N	1σ _g	1σ _u [*]	π _u	2σ _g	π _g [*]	2σ _u [*]
N₂ (mesure)	−410	−37	−19	−17,2 (bande large)	−15,6		
N₂ (calculs)	−425,5	−38,6	−19,4	−14,8	−15,1	8,16	30,6

Molécule B₂

⁵B : 1s²2s²2p¹

Pour B₂, on ne combine que les OA de valence des deux atomes : 2s et éventuellement 2p_x, 2p_y, 2p_z. Il y a plusieurs combinaisons d'OA à faire. Le critère de symétrie impose la combinaison à part des 2p_x et 2p_y, qui donne :

π_{ux} et π_{uy} de même énergie et liantes, d'une part,

π_{gx}^{*} et π_{gy}^{*}, de même énergie et antiliantes, d'autre part.

Si, en première approximation, on néglige la participation des 2p_z à la combinaison des 2s, les deux premières OM, 1σ_g et 1σ_u^{*}, seront issues des combinaisons :

$$(2s_A \pm 2s_B)$$

Mais, étant donnée la proximité énergétique des niveaux 2s (à −11,3 eV) et 2p (à −8,3 eV), il est certain que, comme pour N₂, les quatre OA 2s_A, 2s_B, 2p_{zA} et 2p_{zB} participent à la combinaison pour donner les quatre OM 1σ_g, 1σ_u^{*}, 2σ_g et 2σ_u^{*}.

Par ordre d'énergie croissante, les OM seront alors (même ordre que pour N₂) :

1σ_g < 1σ_u^{*} < π_{ux} = π_{uy} < une orbitale σ issue des 2s et des 2p_z < π_{gx}^{*} = π_{gy}^{*} < une orbitale σ^{*} issue des 2s et des 2p_z.

On a 6 électrons de valence à placer sur les trois OM de plus basse énergie.

Configuration électronique :

$$(\text{He})(\text{He})(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(\pi_{ux} = \pi_{uy})^2.$$

Le diagramme énergétique est dessiné sur la fig. 8.22.

Nombre de liaisons : *i* = 1.

Distance d'équilibre : R₀(B₂) = 1,59 Å.

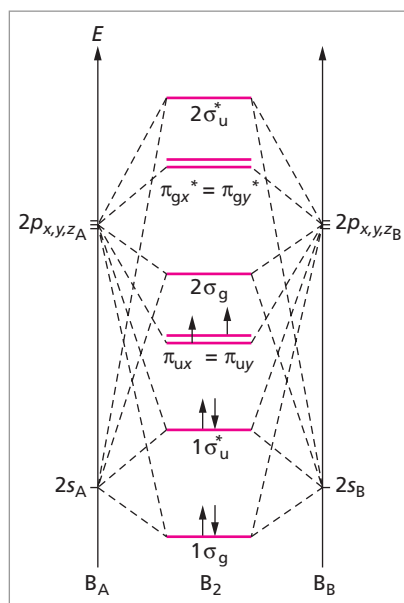


Fig. 8.22. Diagramme des niveaux de B₂.

Énergie de dissociation : $D = 3 \text{ eV} = 289 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

D'après la règle de Hund, l'état fondamental de la molécule B_2 est avec deux électrons à spins parallèles dans π_{ux} et π_{uy} .

La molécule B_2 est donc paramagnétique comme O_2 . Ce sont les deux seules molécules diatomiques homonucléaires paramagnétiques (à l'état fondamental). Ce paramagnétisme a d'abord été prédit par Mulliken (1932) comme nous venons de le faire, en se basant sur le modèle des OM. Les observations de Douglas et Herzberg (1940) semblent bien l'avoir confirmé.

Notons qu'au contraire des atomes et des ions, la plupart des molécules sont diamagnétiques. Des molécules avec des électrons célibataires, donc paramagnétiques, apparaissent dans certaines réactions et s'appellent des *radicaux libres*. Leurs électrons célibataires les rendent très réactifs et, en général, les radicaux libres sont instables.

8.4. Les molécules diatomiques hétéronucléaires

1 Critères de combinaison

Lorsque la molécule diatomique est hétéronucléaire, l'opération d'inversion n'est plus maintenant une opération de symétrie de la molécule AB, puisque les deux atomes sont différents. Il n'y a donc plus de distinction en « g » et « u », et ces indices disparaissent. On continue d'appliquer, dans la méthode CLOA, les règles et les critères qu'on a énoncés. Maintenant, les niveaux des deux atomes ne sont évidemment plus les mêmes. Plusieurs cas peuvent alors se présenter, comme indiqué sur la figure 8.23.

1. L'OA A_1 de l'atome A est à plus de 10 eV de toute OA de valence de l'atome B. Elle ne se combine donc pas (ou très faiblement) : elle est non liante. Elle reste une orbitale atomique à peine déformée, localisée autour de l'atome A : ses deux électrons seront « sur » l'atome A.

2. Les OA A_2 et B_1 ont des énergies voisines : elles interagiront fortement si leur combinaison est autorisée par le critère de symétrie. Par exemple, si A_2 est une p_x , il faut que B_1 soit aussi une p_x . Si leur recouvrement est non nul, la combinaison des OA A_2 et B_1 donnera deux OM, l'une liante et l'autre antiliante.

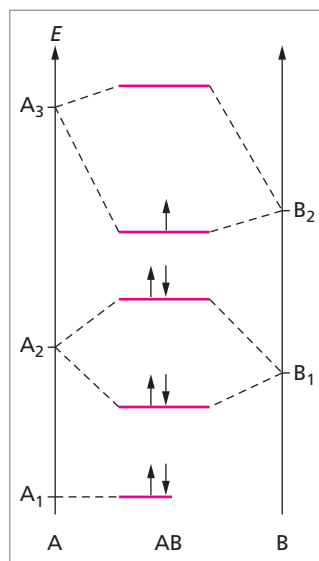


Fig. 8.23. Diagramme énergétique d'une molécule AB à 7 électrons de valence.

3. Les OA A_3 et B_2 ont des énergies assez différentes (dont la différence est de peu inférieure à 10 eV) : leur combinaison est faible et conduit à deux OM d'énergies (et de formes) voisines de celles de A_3 et B_2 . Si un seul électron se place sur ces OM, il ira sur la plus basse en énergie, celle qui est proche de B_2 sur le diagramme, et qui reste à peu près localisée autour de l'atome B : l'électron de liaison sera donc relativement localisé sur l'atome B. La liaison A—B correspondante sera polarisée, puisque l'électron est plus proche de B. Ce type d'OM caractérise la liaison ionique. Il y aura un moment dipolaire de A vers B. À la limite, B sera considéré comme un ion négatif, alors que A aura « perdu » un électron et sera considéré comme un ion positif. Dans ce cas limite, les deux OM resteront très voisines des OA initiales et les deux niveaux resteront en gros A_3 et B_2 .

En général, il y aura, dans les molécules diatomiques hétéronucléaires, moins de combinaisons à considérer que dans les homonucléaires. Considérons un exemple en détail : la molécule HF.

On a 8 électrons de valence. On voit, au vu des énergies des OA de valence (tableau 6.4) de H et de F que, d'après le critère énergétique, seule l'orbitale $2p_z$ de F peut se combiner avec l'orbitale $1s$ de H. Les deux combinaisons liante et antiliante vont être :

$$\sigma(\text{HF}) = a.1s_{\text{H}} \pm b.2p_{z\text{F}}$$

L'application des deux critères entraîne que toutes les autres OA de valence ($2s_{\text{F}}$, $2p_{x\text{F}}$, $2p_{y\text{F}}$) restent non liantes.

La configuration électronique de HF s'écrira :

$$(\text{He})(2s_{\text{F}})^2(\sigma)^2(2p_{x\text{F}} = 2p_{y\text{F}})^4$$

Seule la σ est liante.

Nombre de liaisons : $i = 1$, ce qui correspond à la formule de Lewis H — F.

Expérimentalement :

- longueur de liaison : $R_0 = 0,92 \text{ \AA}$;
- énergie de dissociation : $D = 6,12 \text{ eV}$.

On mesure un moment dipolaire $\mu_e = 1,82 \text{ D}$. La liaison est fortement polarisée : on a une liaison assez ionique ($\delta = 0,42$).

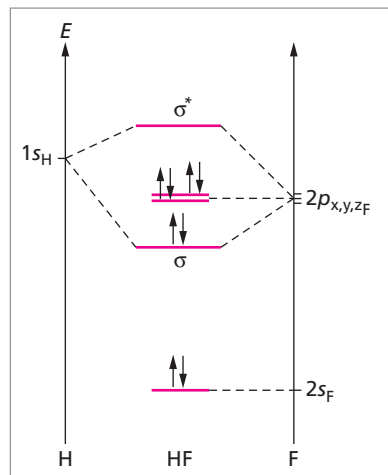


Fig. 8.24. Diagramme énergétique de HF.

2 * Proportion ionique de la liaison A — B

Essayons d'estimer plus précisément la part ionique d'une liaison hétéronucléaire. Considérons la figure 8.25.

Soit ΔE la différence d'énergie entre le niveau antiliant et le niveau liant et soient E_A et E_B les niveaux des OA A_3 et B_2 (fig. 8.23). Un calcul simplifié permet d'estimer ΔE .

L'équation séculaire est :

$$\begin{vmatrix} E_A - E & F_{AB} - ES \\ F_{BA} - ES & E_B - E \end{vmatrix} = 0$$

Posons $G_{AB} = F_{AB} - ES$, et supposons que les énergies d'interaction G_{AB} et G_{BA} entre A et B soient les mêmes : $G_{BA} = G_{AB}$. Le développement du déterminant donne une équation du second degré :

$$(E_A - E)(E_B - E) - G_{AB}^2 = 0$$

En première approximation, supposons S faible et, de ce fait, G_{AB} à peu près indépendant de E . Les deux solutions sont :

$$E = \frac{1}{2}(E_A + E_B) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_A - E_B)^2 + 4G_{AB}^2}$$

D'où :

$$\Delta E = \sqrt{(E_A - E_B)^2 + 4G_{AB}^2}$$

On a vu que, lorsque la liaison est complètement ionique, l'intervalle $E_A - E_B$ n'est pratiquement pas changé et qu'un électron de A vient occuper E_B . Par ailleurs, G_{AB} est, en gros, l'abaissement du niveau bas E_B et aussi l'élévation du niveau haut E_A dû à la formation de la liaison covalente. Appelons :

$$E_i = E_A - E_B$$

la « part ionique » de la liaison, et :

$$E_c = 2G_{AB}$$

la « part covalente ».

Dans une molécule diatomique homonucléaire, $E_i = 0$, ce qui justifie dans une certaine mesure l'appellation « part ionique », bien que les deux « parts » ne soient pas additives. Si on peut estimer expérimentalement E_i et E_c , on peut en déduire une *fraction ionique* :

$$f_i \equiv \frac{E_i}{\sqrt{E_i^2 + E_c^2}}$$

qu'on peut comparer au pourcentage ionique calculé à partir des moments dipolaires expérimentaux (tableau 7.2).

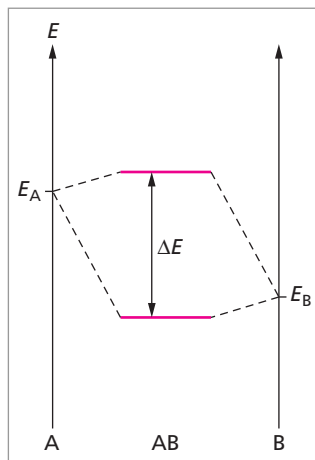


Fig. 8.25. Recouvrement hétéronucléaire.

	R_0 (Å)	μ_e (D)	δ	f_i
NaCl	2,36	9,0	0,79	0,94
KCl	2,67	10,4	0,80	0,95

L'estimation de la fraction ionique par le calcul de f_i au lieu de δ donne un pourcentage d'ionité plus grand. Cela vient de ce qu'en réalité, la décomposition en deux parties est d'autant moins exacte que le recouvrement S est plus important. La résolution exacte de l'équation séculaire ci-dessus donne en effet :

$$E = \frac{(E_A + E_B) - 2F_{AB}S}{2(1 - S^2)} \pm \frac{1}{2(1 - S^2)} \sqrt{(E_A - E_B)^2 + 4F_{AB}^2 - 4(E_A + E_B)F_{AB}S + 4E_A E_B S^2}$$

La séparation en une partie ionique et une partie covalente est beaucoup plus artificielle.

8.5. Mise en garde à propos de l'emploi des symboles σ et π

L'usage veut qu'on appelle σ toutes les liaisons simples covalentes, et π les secondes et troisièmes liaisons des doubles et triples liaisons. De plus, on a vu dans ce chapitre que σ et π étaient des symboles d'OM. On peut, ici, effectivement identifier les liaisons π et les orbitales π . Mais cette identification n'est plus possible pour les molécules à plus de deux atomes. Il faut alors distinguer « liaisons » et « orbitales moléculaires ». Nous verrons que les OM s'étendent sur toute la molécule et non pas, comme les liaisons, entre deux atomes voisins. Si la molécule a 500 atomes, les OM s'étendent aux 500 atomes ! Les symboles σ et π sont donnés en fonction du type de symétrie de l'orbitale, comme nous le verrons dans les prochains chapitres. Ils n'identifient des OM que dans les molécules diatomiques ou linéaires. Nous verrons au chapitre 10 que les OM des molécules non linéaires ont d'autres symboles, selon leur type de symétrie : a_g , a , b_u , e_g , t , etc. Cependant, pour les *liaisons* simples, doubles, etc., l'usage est répandu de parler de liaisons (et d'électrons) σ et π pour *toutes* les molécules. Nous nous y conformerons, car il est très commode d'avoir une seule dénomination pour ces liaisons dans toutes les sortes de molécules. Ainsi, par exemple, dans le benzène, nous parlerons des « liaisons π » ou des « 6 électrons π », alors que les OM qui contiennent ces électrons sont a_{2g} et e_{1g} .

Résumé du cours

Approximation de Born-Oppenheimer

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on considère que la fonction d'onde d'une molécule est le produit d'une fonction d'onde « électronique » et d'une fonction d'onde « nucléaire ». Dans la fonction d'onde électronique, les noyaux sont considérés comme fixes. La fonction d'onde électronique est une fonction propre d'un hamiltonien qui ne tient pas compte de l'énergie cinétique des noyaux, mais qui tient compte de l'énergie cinétique des électrons et des répulsions électrons-électrons, électrons-noyaux et noyaux-noyaux.

Méthodes d'obtention des états électroniques d'une molécule

- ♦ * Dans la méthode de Heitler et London, on considère que les orbitales atomiques ne sont pas modifiées par la liaison chimique et que la fonction d'onde moléculaire peut être obtenue par combinaison de ces OA.
- ♦ La méthode des orbitales moléculaires consiste à construire la fonction d'onde moléculaire à partir d'orbitales moléculaires (OM), c'est-à-dire de fonctions d'onde qui peuvent contenir au plus deux électrons de spins opposés, elles-mêmes obtenues à partir de la combinaison des OA des atomes constituant la molécule. Cette combinaison est le plus souvent linéaire (méthode CLOA). Une fois obtenues, on remplit les OM avec les électrons, en respectant le principe de Pauli et la règle de Hund, pour arriver à la configuration électronique de la molécule. Enfin, la fonction d'onde totale de la molécule, décrivant son état, est obtenue en construisant le déterminant de Slater des OM.

Classification des états électroniques

- ♦ Les OM σ n'ont pas de plan nodal contenant l'axe qui passe par les noyaux (axe z) et ont un nombre quantique de moment cinétique orbital $\lambda = 0$. Les OM π ont un plan nodal contenant l'axe et un nombre quantique $\lambda = \pm 1$, les OM δ ont deux plan nodaux contenant l'axe et ont un nombre quantique $\lambda = \pm 2$.
- ♦ Dans une molécule diatomique homonucléaire, les OM « g » sont symétriques par rapport à l'inversion (symétrie centrale par rapport au centre de la molécule), les OM « u » sont antisymétriques.
- ♦ Une OM liante n'a pas de plan nodal coupant l'axe z entre les noyaux, alors qu'une OM antiliante en a au moins un.
- ♦ On représente l'état total d'une molécule diatomique de la façon suivante :

$$^{2S+1}\Lambda$$

S est le spin total et Λ est le nombre quantique du moment cinétique total, égal à la somme algébrique des λ des électrons individuels.

Méthode CLOA simplifiée

Dans la méthode CLOA simplifiée, on ne fait intervenir dans la combinaison que des OA des sous-couches de valence. On ne combine que les OA d'énergies proches (critère énergétique) et de même type de symétrie (critère de symétrie).

Exercices

1 Trouver qualitativement les OM et la configuration électronique de la molécule F_2 à l'état fondamental. Calculer le nombre de liaisons i . La représentation de Lewis est-elle bonne ?

2 L'ion moléculaire He_2^+ existe, alors que He_2 n'existe pas. Trouver sa configuration électronique à l'état fondamental et son nombre de liaisons i . * Quel est le symbole de son terme fondamental ?

3 Laquelle des deux molécules Li_2 ou Li_2^+ a la plus grande énergie de dissociation ?

4 Trouver qualitativement les OM et la configuration électronique à l'état fondamental de la molécule Be_2 . Cette molécule existe-t-elle ? Expliquer.

5 * En utilisant les dessins qualitatifs des OA de la figure 8.12 comme modèles, déterminer les combinaisons permises ou interdites par le critère de symétrie entre les orbitales suivantes : s et d_{xy} , p_z et d_{xy} , s et $d_{3z^2-r^2}$, $d_{x^2-y^2}$ et d_{yz} .

6 Trouver qualitativement les OM et la configuration électronique à l'état fondamental de la molécule C_2 . Déterminer le nombre de liaisons. On négligera les recouvrements $2s - 2p$.

7 * Déterminer les symboles des termes de la configuration fondamentale $(He)(He)(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(\pi_{ux} = \pi_{uy})^2$ de la molécule B_2 . Les classer par ordre énergétique.

8 Déterminer qualitativement les OM de la molécule NO . On partira de l'ordre énergétique des OM dans N_2 . Proposer une configuration électronique de la molécule à l'état fondamental. * Montrer que le symbole de cet état est $^2\Pi$. NO a un faible moment dipolaire de 0,15 D.

9 Trouver la configuration électronique de la molécule LiF . La polarisation de la liaison avec le pôle + sur Li est-elle prévisible ? Calculer le pourcentage ionique de la liaison $Li-F$. On donne $\mu_e = 6,28$ D et R_0 (longueur de liaison) = 1,5 Å.

* Symétrie des molécules et théorie des groupes

Après les molécules diatomiques, nous passerons, dans le chapitre suivant (chapitre 10), à l'étude des molécules polyatomiques, le mot « polyatomique » signifiant « à trois atomes ou plus ». Dès qu'il y a plus de trois atomes, la molécule n'est pas astreinte à une symétrie axiale. Les molécules polyatomiques peuvent avoir des formes très diverses, comme nous l'avons vu au chapitre 7. Nous allons tirer parti des symétries des molécules polyatomiques pour trouver les combinaisons linéaires d'OA qui conviennent pour les OM, le type de symétrie de ces OM, leur dégénérescence, etc. L'ensemble des symétries d'un objet (axes de rotation, plans de symétrie, etc.), représentées par des opérateurs de transformation spatiale, constitue une structure de groupe mathématique, le groupe de symétrie de l'objet, que nous étudions ici brièvement.

9.1 Opérateurs de symétrie

9.2 Les groupes de symétrie

- 1 Axiomes d'un groupe
- 2 Notation Hermann-Mauguin des groupes ponctuels

9.3 Les représentations des groupes

- 1 Généralités sur les représentations
- 2 Base de fonctions
- 3 Réduction d'une représentation
- 4 Notation des représentations irréductibles

9.4 Applications des représentations

- 1 Conséquence de l'invariance du hamiltonien d'un système
- 2 Le critère de symétrie et les éléments de matrice
- 3 La règle de non-croisement de Wigner et von Neumann (1929)

Mots-clés

- Groupes de symétrie (ponctuels)
- Représentations des groupes
- Caractère χ
- Projecteurs
- Règle de non-croisement.

9.1. Opérateurs de symétrie

Toute forme spatiale possède une certaine symétrie, ne serait-ce que l'absence de symétrie qui est l'opération identité. Cette symétrie consiste en l'existence d'opérateurs de symétrie (par exemple : réflexion dans un plan, rotation d'un certain angle autour d'un axe, symétrie par rapport à un centre) dont l'action (appelée « opération » de symétrie) laisse la molécule, ou l'objet, globalement invariant. Ainsi, par exemple, la molécule H_2O est plane, donc elle est invariante dans la réflexion par rapport à son plan. Ses autres opérateurs de symétrie sont (fig. 9.1) : la réflexion par rapport au plan médiateur de la molécule (qui passe par l'oxygène et à mi-chemin entre les deux H) et une rotation binaire (c'est-à-dire de π) autour d'un axe

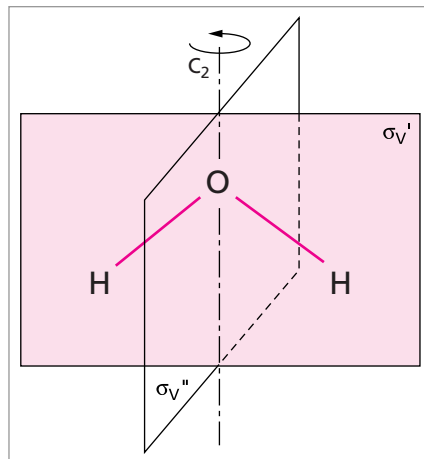


Fig. 9.1. Opérateurs et éléments de symétrie de H_2O .

qui est l'intersection des deux plans de symétrie. Les deux opérateurs de réflexion sont notés σ'_v et σ''_v (l'indice « v » signifie « vertical », voir plus loin la définition de cet adjectif) et l'opérateur de rotation binaire est noté C_2 . Ces symétries existent parce que les deux atomes H sont indiscernables : une rotation de π autour de l'axe de la molécule (ou une symétrie par rapport au plan médiateur) échange les deux H, et, après échange, la molécule a une orientation indiscernable de l'orientation initiale.

Il ne faut pas confondre les opérateurs de symétrie avec les éléments de symétrie.

Définition : On appelle **élément de symétrie** l'ensemble des points de l'espace globalement invariant par un opérateur (ou une opération) de symétrie. C'est l'élément de symétrie associé à l'opérateur.

L'élément de symétrie associé à la réflexion σ'_v dans le plan de la molécule H_2O est justement ce plan ; l'élément de symétrie associé à la réflexion σ''_v est le plan médiateur de la molécule ; l'élément associé à la rotation binaire C_2 est l'axe de la molécule. Un même élément de symétrie peut être associé à plusieurs opérateurs. Par exemple, certaines molécules, comme NH_3 , ont un axe de rotation ternaire : la molécule est invariante par rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe (rotation notée C_3^1) et aussi par rotation de $4\pi/3$ autour du même axe (rotation notée C_3^2). Ainsi, deux opérations de symétrie, C_3^1 et C_3^2 sont associées au même axe.

9.2. Les groupes de symétrie

Revenons aux symétries de H_2O . L'ensemble des trois opérateurs C_2 , σ'_v , σ''_v , auquel on ajoute l'opérateur *identité* E , opérateur qui ne change rien, constitue un *groupe de symétrie*, au sens mathématique du terme. Les théorèmes de la théorie des groupes peuvent donc être utilisés. Le groupe de symétrie de la molécule H_2O est un groupe à 4 opérateurs : c'est un groupe d'ordre 4.

1 Axiomes d'un groupe

Définition : Un groupe est un ensemble d'opérateurs A, B, C, \dots qui peuvent se composer entre eux par une loi de composition que nous appellerons « produit », mais qui, en général, n'est pas commutative ($AB \neq BA$), et qui obéissent aux axiomes suivants :

1. Le produit de deux opérateurs A, B membres du groupe est un autre opérateur membre du même groupe : $AB = C$, et C appartient au même groupe.

En particulier, $AA = A^2$, $BB = B^2$, $AAA = A^3$, etc., sont membres du même groupe.

2. Le groupe contient l'identité E : $EA = AE = A$.

3. Le produit est associatif : $(AB)C = A(BC)$.

4. Chaque membre A du groupe a un inverse, noté A^{-1} , qui est aussi membre du même groupe, et qui est tel que : $AA^{-1} = A^{-1}A = E$.

Lorsque tous les opérateurs d'un groupe commutent, on dit que le groupe est *commutatif* ou encore *abélien*. Voyons le groupe de symétrie de H_2O . Ce groupe est noté C_{2v} dans la notation de Schönflies, qui est généralement utilisée pour les molécules. En cristallographie, une autre notation est utilisée pour les mêmes groupes (notation Hermann-Mauguin, voir plus loin).

$$C_{2v} = \{E, C_2, \sigma'_v, \sigma''_v\}$$

Le fait qu'il s'agisse d'un groupe entraîne que la composition (produit) de deux quelconques de ces opérateurs donne un autre opérateur du même groupe. On peut ainsi dresser la table de multiplication de ce groupe :

Tableau 9.1. Table de multiplication du groupe C_{2v} .

C_{2v}	E	C_2	σ'_v	σ''_v
E	E	C_2	σ'_v	σ''_v
C_2	C_2	E	σ''_v	σ'_v
σ'_v	σ'_v	σ''_v	E	C_2
σ''_v	σ''_v	σ'_v	C_2	E

Le fait qu'il n'y ait que l'identité sur la diagonale principale montre que tous les opérateurs A sont tels que $A^2 = E$; de tels opérateurs sont dits *binaires*. Toutes les réflexions σ dans un plan (miroir) sont binaires : deux réflexions successives dans le même plan donnent l'identité. Toutes les rotations de π autour d'un axe le sont également : on voit dans la table la relation : $C_2^2 = E$. Chaque ligne et chaque colonne de la table doit comporter tous les opérateurs du groupe et une seule fois : ainsi, la multiplication par un opérateur du groupe revient à une permutation de l'ordre des opérateurs du groupe. Remarquons aussi que la table est symétrique par rapport à la diagonale principale : cela vient de ce que C_{2v} est un groupe commutatif.

On voit que la table de multiplication de C_{2v} a une sous-table constituée uniquement des opérateurs E et C_2 . C'est un groupe inclus dans le groupe C_{2v} : on dit que c'est un *sous-groupe*. Puisque tous les groupes doivent avoir l'opérateur E , tous les sous-groupes d'un groupe contiennent forcément E : l'opérateur identité est commun au groupe et à tous ses sous-groupes. Un groupe contient toujours l'identité E . L'opérateur E , à lui tout seul, constitue un groupe trivial. C'est la raison pour laquelle on peut dire que tout objet de forme quelconque a une certaine symétrie : il a au moins toujours l'identité E .

Voyons le groupe de symétrie de l'ammoniac. On sait que NH_3 est une pyramide avec pour base un triangle équilatéral, N étant sur l'axe vertical issu du centre de gravité de ce triangle (fig. 9.2). Cet axe est un axe ternaire de rotation : C_3 (ou C_3^1) est l'opérateur de rotation de $2\pi/3$ dans le sens direct (sens contraire des aiguilles d'une montre); C_3^2 est l'opérateur de rotation de $2 \times 2\pi/3 = 4\pi/3$ dans le sens direct. On voit que $C_3^3 = C_3C_3$ et aussi que $C_3^3 = C_3^{-1}$: une rotation de $4\pi/3$ dans le sens direct est identique à une rotation de $-2\pi/3$ (dans le sens rétrograde). C_3 et C_3^2 sont des opérateurs ternaires (ou d'ordre 3), car il faut les faire opérer 3 fois pour retrouver E :

$$(C_3)^3 = C_3C_3C_3 = E ; \quad (C_3^2)^3 = E$$

La molécule NH_3 possède d'autres éléments de symétrie (plans de symétrie), représentés sur la figure 9.2. Le tableau 9.2 donne la table de multiplication du groupe C_{3v} , auquel appartiennent les opérateurs de symétrie de cette molécule.

Nous rencontrerons aussi des rotations quaternaires (d'ordre 4) et sénaires (d'ordre 6). Les autres ordres, quoique possibles, sont beaucoup plus rares. Dans tous les groupes de symétrie des molécules, les éléments de symétrie, qui sont des points, des plans, ou des axes, sont *tous* concourants en un point : pour cette raison, ces groupes de symétrie sont appelés *groupes ponctuels*. Les opérateurs de symétrie que l'on peut rencontrer sont répertoriés dans le tableau 9.3. Un plan *diédral* est un plan qui bissecte deux droites ou deux plans qui se coupent.

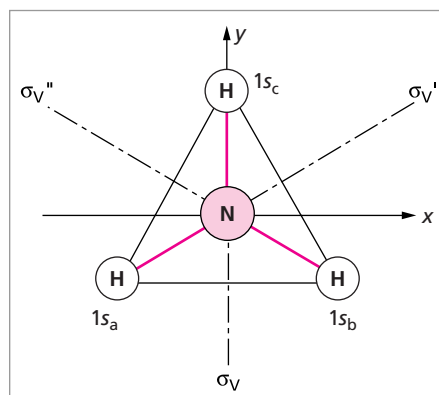


Fig. 9.2. Éléments de symétrie de la molécule NH_3 .

Tableau 9.2. Table de multiplication du groupe C_{3v} .

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
E	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
C_3	C_3	C_3^2	E	σ''_v	σ_v	σ'_v
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ'_v	σ''_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ'_v	σ''_v	E	C_3	C_3^2
σ'_v	σ'_v	σ''_v	σ_v	C_3^2	E	C_3
σ''_v	σ''_v	σ_v	σ'_v	C_3	C_3^2	E

Tableau 9.3. Opérateurs et éléments de symétrie.

Élément de symétrie	Symbole		Opération de symétrie
	Schönflies	Hermann-Mauguin	
Identité	E	1	Pas d'opération
Centre de symétrie (inversion)	I	$\bar{1}$	Symétrie par rapport au centre
Axe de rotation	C_n	n	Rotation de $2\pi/n$ autour de l'axe
Miroir vertical	σ_v	m	Réflexion dans un plan contenant l'axe principal de rotation (n le plus élevé)
Miroir vertical diédral, qui bissecte les axes C_2 perpendiculaires à l'axe principal C_n	σ_d	m	Réflexion dans le plan diédral (bissecteur) contenant l'axe principal de rotation (n le plus élevé)
Miroir horizontal	σ_h	/m	Réflexion dans le plan perpendiculaire à l'axe principal de rotation (n le plus élevé)
Axe de rotation-réflexion	S_n		Rotation de $2\pi/n$ autour de l'axe suivi d'une réflexion dans le plan perpendiculaire à cet axe
Axe de rotation-inversion		\bar{n}	Rotation de $2\pi/n$ autour de l'axe suivi d'une inversion par rapport à un centre sur cet axe

2 Notation Hermann-Mauguin des groupes ponctuels

La notation Hermann-Mauguin des groupes ponctuels est utilisée en cristallographie, où elle est appelée aussi « notation internationale ». Un axe de rotation d'ordre n (associé à une rotation de $2k\pi/n$, où k est un entier) est noté n . S'il y a plusieurs axes de rotation, on écrit le n correspondant à chaque type d'axe. Un miroir est noté m . S'il y a un axe de rotation d'ordre n et un miroir m qui lui est perpendiculaire, on note n/m . Au lieu des rotations-réflexions S_n utilisées en notation de Schönflies, on considère des rotations-inversions (axes de rotations inverses) : une rotation d'ordre n autour d'un axe, suivie d'une symétrie par rapport à un centre sur l'axe, opération composite notée \bar{n} .

Pour mieux voir agir ces opérateurs sur les points de l'espace, nous allons considérer la représentation géométrique suivante. Le trièdre x, y, z est représenté tel que z soit perpendiculaire au plan de la figure. Un axe de symétrie est selon z . S'il y a un centre de symétrie, c'est l'origine du repère. On notera par une croix un point de l'espace au-dessus du plan xy et par un petit cercle un point en dessous de ce plan. Prenons un point quelconque au-dessus du plan xy (fig. 9.3a). Les figures suivantes montrent l'action de plusieurs opérateurs sur ce point. Par exemple, $\bar{1}$ effectue une rotation de 0 suivie immédiatement d'une symétrie par rapport au centre (qui est l'origine du repère). Le point transformé est en dessous du plan xy (fig. 9.3b). Cette opération est exactement identique à l'action de l'opérateur S_2 : rotation du point (autour de l'axe z) de π , suivie immédiatement de la réflexion dans le plan perpendiculaire xy .

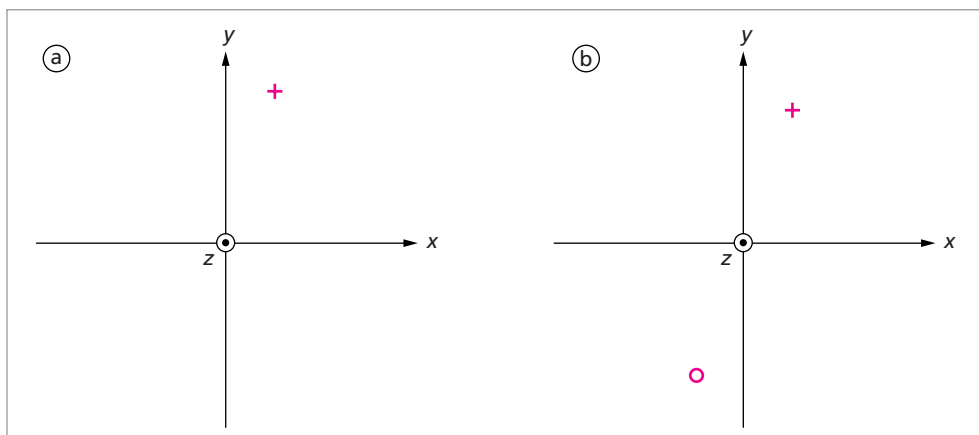


Fig. 9.3. Axe de symétrie selon z . a. On considère un point quelconque au-dessus du plan xy . b. Action de S_2 (= inversion I).

Sur la figure 9.4a est représentée l'opération $\bar{2}$. On constate qu'elle est identique à celle de S_1 (= réflexion $m_{xy} = \sigma_h$). Enfin, l'action de l'opérateur $\bar{6}$ est représentée sur la figure 9.4b : une rotation de $2\pi/6$ suivie d'une symétrie par rapport à l'origine. Cet opérateur est identique à S_3^{-1} .

Voir aussi les exercices 2 et 3.

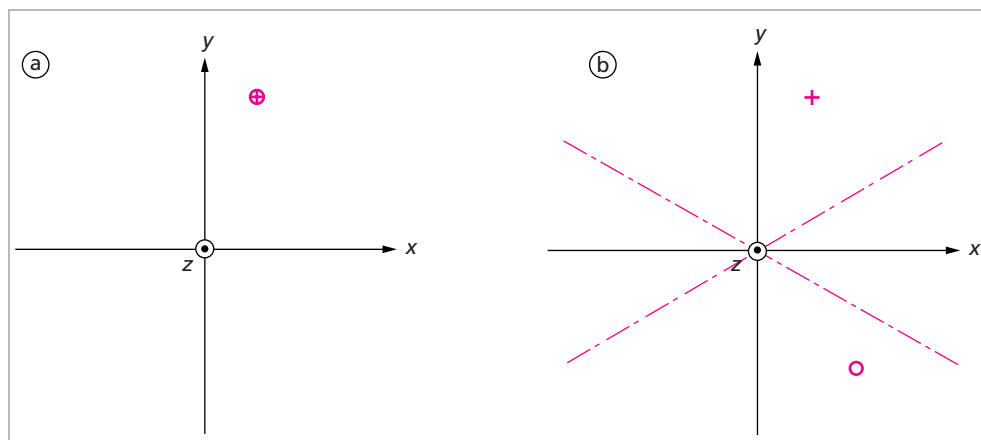


Fig. 9.4. a. Action de $\bar{2}$. b. Action de $\bar{6}$.

Dans la nomenclature Hermann-Mauguin des groupes, on n'inclut que les *générateurs* (et quelquefois un opérateur de plus), c'est-à-dire les opérateurs de symétrie qui suffisent, par leurs compositions, à engendrer tout le groupe, et lui seulement. Par exemple, le groupe C_{2h} , en notation de Schönflies, est noté $2/m$, ce qui indique qu'il y a un axe de rotation binaire et un miroir perpendiculaire, engendrant les deux autres opérateurs du groupe : l'inversion et l'identité. Le groupe C_{2v} est noté $mm2$: il y a deux miroirs perpendiculaires et un axe binaire à leur intersection, et ces opérateurs engendrent par leurs produits les opérateurs du groupe (ici, on pourrait ne pas mettre un des deux m). Le groupe D_3 comporte un axe principal de rotation ternaire et 3 axes de rotation binaire à 60° les uns des autres et tous trois perpendiculaires à l'axe principal.

En notation Hermann-Mauguin, il est noté 32 , avec, tout d'abord, la rotation de 120° autour de l'axe principal (notée 3) et, ensuite, un des binaires (noté 2) perpendiculaires. Les autres binaires seront automatiquement engendrés par les produits à partir des générateurs. Le groupe C_{3v} est noté $3m$. Voyons également quelques groupes contenant des opérateurs inverses. Le groupe $\bar{6}$ est constitué des opérateurs $\bar{6}^1, \bar{6}^2 (= \bar{6} \bar{6}), \bar{6}^3, \bar{6}^4$ et $\bar{6}^5$, plus l'identité 1 ; il est donc d'ordre 6. Il est identique au groupe noté S_3 en notation de Schönflies (fig. 9.5).

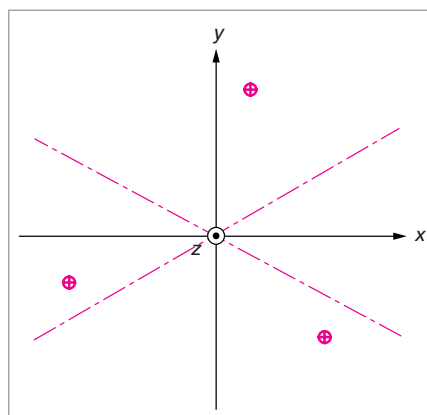


Fig. 9.5. Action des opérateurs du groupe $\bar{6} = S_3$.

D'autres groupes sont étudiés dans les exercices. Une table de la plupart des groupes rencontrés, en notations Hermann-Mauguin et de Schönflies, est donnée au § 11.4 (tableau 11.2).

9.3. Les représentations des groupes

On a déjà rencontré implicitement une conséquence des symétries dans les molécules diatomiques : les « inversions » (symétries par rapport au centre) des orbitales moléculaires donnaient soit la même orbitale soit son opposée, ce qui a permis de classer les orbitales moléculaires en fonctions paires (g) et impaires (u). La densité de probabilité (densité électronique) d'une molécule étant, on s'en souvient, une grandeur observable, elle doit être invariante dans l'action de tous les opérateurs de symétrie qui laissent la molécule elle-même inchangée en forme et en position. Il en est de même du hamiltonien ou de l'énergie potentielle de la molécule. La densité électronique est une fonction. Le hamiltonien d'une molécule et son énergie potentielle sont des opérateurs. Dire que les opérateurs du groupe de symétrie de la molécule laissent invariant l'opérateur hamiltonien \mathcal{H} , c'est dire que ces opérateurs commutent avec le hamiltonien. Tous les opérateurs du groupe commutent avec le hamiltonien. On peut alors écrire, pour un opérateur A du groupe de symétrie de la molécule,

$$A\mathcal{H} = \mathcal{H}A$$

ou encore, en multipliant les deux membres par A^{-1} à droite :

$$A\mathcal{H}A^{-1} = \mathcal{H}$$

1 Généralités sur les représentations

Table des caractères

Examinons maintenant comment les fonctions (en particulier les orbitales) sont transformées par les opérateurs de symétrie. Considérons encore la molécule H_2O , dont le groupe est C_{2v} . Soit φ une OM de H_2O qui soit invariante dans toutes les opérations du groupe. On aura :

$$E\varphi = +\varphi ; \quad C_2\varphi = +\varphi ; \quad \sigma'_v\varphi = +\varphi ; \quad \sigma''_v\varphi = +\varphi$$

Ce sont toutes les quatre des équations aux valeurs propres de chacun des opérateurs de symétrie, avec la valeur propre $+1$. Les quatre opérateurs sont *représentés* par ces quatre nombres $(+1, +1, +1, +1)$, car on constate que ces nombres satisfont (trivialement) la table de multiplication du groupe C_{2v} . On se souvient qu'on appelle aussi ces valeurs propres $(+1, +1, +1, +1)$ des *caractères*. Ces caractères composent une *représentation* particulièrement simple du groupe C_{2v} : la représentation *totale*ment symétrique. Quant à la fonction φ , on dit qu'elle est une *base* pour cette représentation de C_{2v} . Ici, la base est la plus simple possible : elle est composée par une seule fonction. Il se trouve qu'il n'y a que quatre ensembles de quatre valeurs propres, toutes égales à ± 1 , qui satisfont la table de multiplication de C_{2v} . On les présente dans une *table des caractères* (tableau 9.4).

Tableau 9.4. Table des caractères du groupe C_{2v} .

C_{2v}	E	C_2	σ'_v	σ''_v
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Les quatre représentations sont notées par des symboles (A_1 , A_2 , B_1 , B_2) dont nous verrons la signification plus loin.

Définition : D'une façon générale, on appelle représentation d'un groupe un ensemble de nombres ou de matrices qui obéissent à la même table de multiplication que le groupe. La composition des opérateurs est représentée par le produit matriciel pour les matrices (et par le produit ordinaire pour les nombres).

Représentations de dimension supérieure à 1

Des représentations d'un groupe sont engendrées en faisant agir les opérateurs sur une base, qui peut être constituée de fonctions ou de vecteurs. Considérons une fois de plus H_2O , et prenons par exemple des fonctions particulièrement simples : $f(x, y, z) = x$, $g(x, y, z) = y$, et $h(x, y, z) = z$. Ce sont toutes les trois des fonctions d'une seule des variables. Nous supposons que l'axe de la molécule d'eau est l'axe z et que le plan de la molécule est le plan (y, z) . On voit que :

$$C_2x = -x; \quad C_2y = -y; \quad C_2z = z; \quad \sigma'_vx = -x; \quad \sigma'_vy = y; \text{ etc.}$$

Les fonctions x, y, z constituent une base, car aucune autre fonction que celles-ci (ou, plus généralement, aucune combinaison linéaire de celles-ci) n'est engendrée par l'action de ces opérateurs de C_{2v} . On peut alors voir comment l'ensemble $\{x, y, z\}$ des fonctions de base est transformé par les opérateurs ; on obtient les matrices de changement de base :

$$\begin{aligned} E \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \\ C_2 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix} \\ \sigma'_v \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix} \\ \sigma''_v \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix} \end{aligned}$$

L'ensemble Γ de ces quatre matrices 3×3 constitue une représentation de dimension 3 du groupe C_{2v} dans la base $\{x, y, z\}$: la multiplication entre opérateurs du groupe se traduit par un produit matriciel.

$$\Gamma = \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right\}$$

Il y a une infinité de représentations possibles d'un groupe, car tout ensemble de fonctions qui est transformé par l'action des opérateurs du groupe en combinaisons linéaires de ces fonctions forme une base pour une représentation. Dans le cas d'une représentation de dimension 1, les matrices représentant les opérateurs sont tout simplement les caractères.

Lorsque la représentation est de dimension supérieure à 1, les caractères χ sont les traces des matrices, c'est-à-dire les sommes des coefficients de leur diagonale principale.

Par exemple, dans la représentation Γ ci-dessus, les traces sont :

C_{2v}	E	C_2	σ'_v	σ''_v
Γ	3	-1	1	1

Souvent, la donnée de la table de caractères d'un groupe suffit pour appliquer les théorèmes utiles, bien que, lorsque les représentations sont de dimension supérieure à 1, on ne connaisse ainsi que les traces des matrices.

Représentations irréductibles

Parmi l'infinité de représentations d'un groupe, il y en a un petit nombre qui sont les représentations *irréductibles* de ce groupe. Toutes les représentations de dimension 1 d'un groupe sont irréductibles. Les représentations irréductibles de dimension 2, qui sont des ensembles de matrices 2×2 , sont telles qu'il est impossible de décomposer simultanément toutes les matrices en deux représentations de dimension 1 par le choix d'une base *adaptée* à cette décomposition. Autrement dit, il n'y a pas de base de fonctions qui diagonalise simultanément toutes les matrices 2×2 . Les représentations de dimension 3 qui sont irréductibles sont des matrices 3×3 qu'il est impossible de décomposer toutes simultanément en trois représentations de dimension 1, ou une de dimension 2 (irréductible) et une de dimension 1. Etc.

Ainsi, par exemple, les matrices 3×3 ci-dessus, qui représentent le groupe C_{2v} , sont déjà toutes sous forme diagonale. La représentation est réduite en ses représentations irréductibles composantes. Cela est dû au fait que la base x, y, z est *déjà* adaptée à la diagonalisation des matrices. Il est alors facile de voir en quelles représentations de dimension 1 elles se décomposent en jetant un coup d'œil à la table de caractères du groupe (tableau 9.4). Par exemple, les premiers chiffres de la diagonale des différentes matrices sont (1, -1, -1, 1), ce qui correspond à la représentation B_2 .

$$\begin{pmatrix} B_2 & 0 & 0 \\ 0 & B_1 & 0 \\ 0 & 0 & A_1 \end{pmatrix}$$

On écrit :

$$\Gamma = B_2 \oplus B_1 \oplus A_1$$

On dit que la représentation Γ a été décomposée en *somme directe* de représentations irréductibles du groupe. Ces représentations irréductibles sont précisément ce qu'on a appelé « types de symétrie » dans le chapitre précédent. Pour le groupe C_{2v} qui est particulièrement simple, il n'y a que quatre représentations irréductibles, toutes de dimension 1. Toutes les représentations matricielles de ce groupe sont donc réductibles. Nous verrons bientôt que plusieurs groupes ont des représentations irréductibles de dimension supérieure à 1.

D'une façon générale, la dimension d'une représentation irréductible est un diviseur de l'ordre du groupe.

Ainsi, un groupe d'ordre 6 ne pourra avoir de représentation irréductible de dimensions 4 ou 5. Un groupe dont l'ordre est un nombre premier n'aura que des représentations irréductibles de dimension 1. Mais le groupe de symétrie de la sphère, par exemple, qui est un groupe *infini* et *continu*, a une infinité de représentations irréductibles. On peut montrer que les représentations irréductibles de dimensions impaires sont de dimensions $2\ell + 1$, ℓ étant le nombre quantique orbital et les fonctions de base adaptées les harmoniques sphériques $Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi)$.

2 Base de fonctions

On note parfois dans le tableau des caractères ou des représentations irréductibles du groupe quelques fonctions simples qui sont invariantes par une certaine représentation. Mais il faut préciser le repère choisi car, sauf les fonctions totalement invariantes, toutes les fonctions ont des expressions qui dépendent du repère. Par exemple, dans le groupe C_{2v} , x se transforme selon la représentation B_2 avec le repère choisi; avec un autre repère, la transformation serait différente. Pour indiquer le repère sans ambiguïté, il est très commode d'indiquer en indice de l'opérateur l'élément de symétrie invariant : C_{2z} , σ_{vyz} , etc. signifient : rotation C_2 autour de l'axe z , réflexion dans le plan yz , etc.

Tableau 9.5. Table des caractères du groupe C_{2v} (autre notation des opérateurs).

C_{2v}	E	C_{2z}	σ_{vyz}	σ_{vxz}	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	y
B_2	1	-1	-1	1	x

La base de fonctions d'une représentation est exactement semblable à une base de vecteurs : elle permet d'exprimer toute fonction de cet espace « fonctionnel » (au lieu de « vectoriel ») comme combinaison linéaire des fonctions de base. Si la base a k fonctions de base, l'espace fonctionnel a k dimensions, comme la représentation. En particulier, toutes les représentations de dimension 1 n'ont qu'une seule fonction de base (à une constante multiplicative près), qui est la fonction propre commune à tous les opérateurs du groupe, les caractères étant les valeurs propres correspondant à chaque opérateur. Par exemple, dans le groupe C_{2v} , la fonction y est fonction de base de la représentation B_1 , c'est-à-dire qu'elle est fonction propre de tous les opérateurs, avec la valeur propre 1 ou -1 : $Ey = y$, $C_{2z}y = -y$, $\sigma_{vyz}y = y$, $\sigma_{vxz}y = -y$. Mais ay (où a est une constante) est également fonction propre avec les mêmes valeurs propres.

3 Réduction d'une représentation

Voyons un exemple de groupe de symétrie avec des représentations irréductibles de dimension supérieure à 1 : le groupe D_{3h} . C'est le groupe de symétrie d'un triangle équilatéral. Prenons les axes x et y dans le plan (horizontal) du triangle, l'axe x parallèle à un côté, et l'axe z perpendiculaire (figure 9.6). L'origine est au centre de gravité du triangle.

Le tableau 9.6 donne la table des caractères. D'après les caractères de la symétrie E (première colonne), on voit qu'il y a deux représentations irréductibles de dimension 2 : E' et E'' . Dans la dernière colonne, trois fonctions x , y et z sont inscrites. Leur type de symétrie est la représentation irréductible sur la ligne de laquelle elles figurent. Le fait

que x et y soient entre parenthèses indique qu'on ne peut les considérer indépendamment et que ces deux fonctions sont « mélangées » dans certaines opérations : la base a deux fonctions composantes puisque la représentation est de dimension 2. Remarquons en passant que plusieurs opérateurs sont associés à la même colonne de caractères. Cela se produit chaque fois qu'il y a des représentations irréductibles de dimension supérieures à 1 et cela vient en définitive de ce que le groupe n'est pas commutatif. Lorsqu'un groupe est commutatif, toutes ses représentations sont de dimension 1.

Donnons sans démonstration quelques théorèmes très utiles.

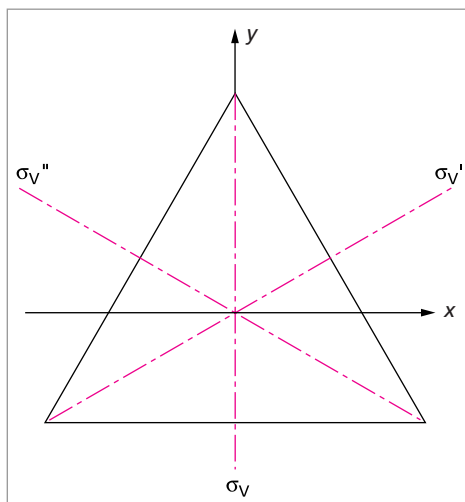


Fig. 9.6. Triangle équilatéral. Les axes en pointillé dessinent les intersections des trois miroirs verticaux avec le plan h du triangle (qui est lui-même le miroir σ_h).

Tableau 9.6. Table des caractères du groupe D_{3h} .

D_{3h}	E	$C_3^1,$ C_3^2	$3C_2$	σ_h	$S_3^1,$ S_3^2	$3\sigma_v$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)
E''	2	-1	0	-2	1	0	

Formule de réduction

Le nombre de fois n_i que la $i^{\text{ème}}$ représentation irréductible du groupe considéré (d'ordre g) est contenue dans une représentation Γ quelconque, de caractères $\chi_\Gamma(O)$, est donnée par :

$$n_i = \frac{1}{g} \sum_O \chi_\Gamma(O)^* \chi_i(O) \quad (9.1)$$

La somme est effectuée sur *tous* les opérateurs O du groupe.

Exemple : Reprenons la représentation Γ de C_{2v} considérée ci-dessus.

$$n_i = \frac{1}{4} [\chi_\Gamma(E)\chi_i(E) + \chi_\Gamma(C_{2z})\chi_i(C_{2z}) + \chi_\Gamma(\sigma_{vyz})\chi_i(\sigma_{vyz}) + \chi_\Gamma(\sigma_{vxz})\chi_i(\sigma_{vxz})]$$

$$n_{A_1} = \frac{1}{4}(3 - 1 + 1 + 1) = 1 ; \quad n_{A_2} = \frac{1}{4}(3 - 1 - 1 - 1) = 0 ;$$

$$n_{B_1} = \frac{1}{4}(3 + 1 + 1 - 1) = 1 ; \quad n_{B_2} = \frac{1}{4}(3 + 1 - 1 + 1) = 1$$

On retrouve bien :

$$\Gamma = B_2 \oplus B_1 \oplus A_1$$

qu'on pourrait aussi bien écrire : $B_1 \oplus B_2 \oplus A_1$. L'ordre des représentations irréductibles n'a pas d'importance.

Si la représentation quelconque est déjà une représentation irréductible, on va trouver évidemment $n_i = 1$ si $i = \Gamma$ et $n_i = 0$ sinon :

$$\delta_{i\Gamma} = \frac{1}{g} \sum_O \chi_\Gamma(O)^* \chi_i(O)$$

C'est la relation d'orthonormalité pour les caractères, valable pour toutes les représentations irréductibles d'un même groupe.

Détermination des bases de fonction

On définit un *opérateur de projection* (ou *projecteur*) des fonctions sur une représentation i par :

$$P^i \equiv \frac{l_i}{g} \sum_O \chi_i(O)^* O$$

où l_i est la dimension de la représentation i sur laquelle on projette.

On vérifie que :

- ou bien $P^i \psi = \psi$ (à une constante multiplicative près), si ψ est une des fonctions de base de la représentation irréductible, ou réductible mais diagonalisée ou diagonalisée par blocs de représentations irréductibles (dans ce dernier cas, toutefois, $P^i \psi$ peut donner une combinaison linéaire de plusieurs fonctions de bases) ;
- ou bien $P^i \psi = 0$ sinon.

Ainsi, si une fonction f est représentée par ses composantes c_j sur les fonctions de base $\{\psi_j\}$ des représentations irréductibles du groupe considéré (il y a plusieurs fonctions de base pour une même représentation irréductible si elle est à plus de 1 dimension) :

$$f = \sum_j c_j \psi_j$$

Alors $P^i f = c_i \psi_i$: P^i sélectionne la composante de f dans la base de la représentation irréductible i (ou parfois seulement une combinaison linéaire de fonctions de base pour des représentations irréductibles de dimension supérieure à 1).

Dans certains cas où les représentations irréductibles sont de dimensions l_i supérieure à 1, l'application du projecteur ne donne qu'une combinaison linéaire de fonctions de base. Pour aller plus loin, il faut alors utiliser des opérateurs semblables aux projecteurs mais définis à partir des éléments matriciels au lieu des caractères. La connaissance des tables des caractères est alors insuffisante : il faut connaître les matrices complètes de la représentation (il y a d'ailleurs plusieurs ensembles de matrices possibles). Nous n'aurons pas affaire à ces cas.

Exemple

Considérons le groupe C_{3v} , groupe de symétrie de la molécule d'ammoniac. C'est un groupe d'ordre 6 (tableau 9.2). On choisit le repère comme indiqué sur la figure 9.2. L'axe z est perpendiculaire au plan du dessin et dirigé vers le lecteur (trièdre direct). La table de caractères est :

Tableau 9.7. Table des caractères du groupe C_{3v} .

C_{3v}	E	C_3^1 C_3^2	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	(x, y)

Il faut bien remarquer que, contrairement à la table des caractères de C_{2v} , on a plusieurs opérateurs qui ont les mêmes caractères : les deux C_3 d'une part, les trois σ_v , d'autre part. Considérons l'ensemble des trois orbitales s des atomes H. Elles sont localisées sur les 3 sommets du triangle équilatéral formé par les H. On voit que la rotation C_3^1 effectue une permutation circulaire dans le sens trigonométrique direct et la rotation C_3^2 dans le sens réciproque (sens des aiguilles d'une montre). Par exemple, comme on peut le voir sur la figure 9.7, la rotation C_3^1 va changer $1s_a$ en $1s_c$, $1s_b$ en $1s_a$, et $1s_c$ en $1s_b$.

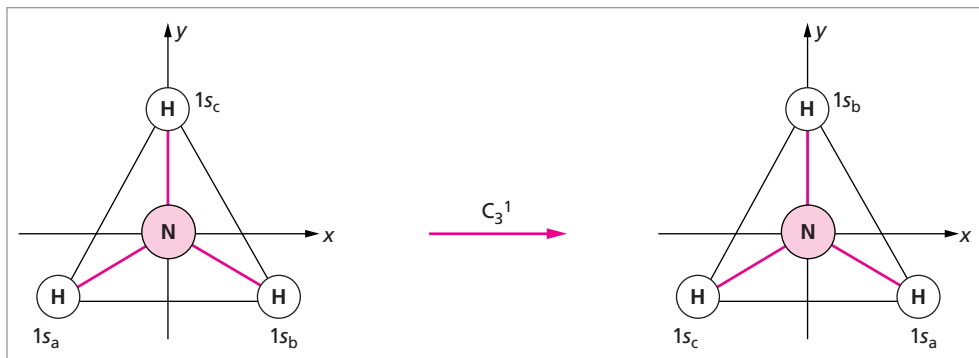


Fig. 9.7. Action de la rotation sur les OA $1s$ des H.

On peut donc écrire :

$$C_3^1 \begin{pmatrix} 1s_a \\ 1s_b \\ 1s_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1s_a \\ 1s_b \\ 1s_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1s_c \\ 1s_a \\ 1s_b \end{pmatrix}; \quad \chi(C_3^1) = 0$$

$$\sigma_v \begin{pmatrix} 1s_a \\ 1s_b \\ 1s_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1s_a \\ 1s_b \\ 1s_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1s_b \\ 1s_a \\ 1s_c \end{pmatrix}; \quad \chi(\sigma_v) = 1$$

etc.

On arrive alors à :

C_{3v}	E	C_3^1, C_3^2	$3\sigma_v$
Γ	3	0	1

Réduisons cette représentation Γ . On utilise (tous les caractères étant réels) :

$$n_i = \frac{1}{g} \sum_O \chi_\Gamma(O) \chi_i(O)$$

Attention : on doit sommer sur tous les opérateurs. Ne pas oublier de multiplier le caractère par le nombre d'opérateurs !

$$n_i = \frac{1}{6} [\chi_{\Gamma}(E)\chi_i(E) + 2\chi_{\Gamma}(C_3^1)\chi_i(C_3^1) + 3\chi_{\Gamma}(\sigma_v)\chi_i(\sigma_v)]$$

$$n_{A_1} = \frac{1}{6}(3 + 3 \times 1) = 1; \quad n_{A_2} = \frac{1}{6}(3 - 3 \times 1) = 0; \quad n_E = \frac{1}{6}(3 \times 2) = 1$$

On trouve :

$$\Gamma = A_1 \oplus E$$

Utilisons maintenant les projecteurs pour trouver, en fonction des orbitales s , la base de fonctions adaptée à la réduction de la représentation (c'est-à-dire dans laquelle les matrices 3×3 des opérateurs se présentent sous forme diagonale par blocs :

$$\begin{pmatrix} A_1 & 0 \\ 0 & E \end{pmatrix}$$

On a :

$$P^i = \frac{l_i}{g} \sum_O \chi_i(O)O$$

Attention : ici, on ne peut pas grouper les termes de mêmes caractères, car il y a les opérateurs, qui, eux, n'ont pas en général la même action, même quand ils ont le même caractère (ils sont représentés par des matrices différentes ayant la même trace).

$$P^{A_1}(1s_a) = \frac{1}{6} [\chi_{A_1}(E) \cdot E(1s_a) + \chi_{A_1}(C_3^1) \cdot C_3^1(1s_a) + \chi_{A_1}(C_3^2) \cdot C_3^2(1s_a) \\ + \chi_{A_1}(\sigma_v) \cdot \sigma_v(1s_a) + \chi_{A_1}(\sigma'_v) \cdot \sigma'_v(1s_a) + \chi_{A_1}(\sigma''_v) \cdot \sigma''_v(1s_a)]$$

Ainsi, par exemple, bien qu'ils aient les mêmes caractères, C_3^1 et C_3^2 n'ont pas la même action :

$$C_3^1(1s_a) = 1s_c; \quad C_3^2(1s_a) = 1s_b.$$

En se reportant à la figure 9.2, on obtient :

$$P^{A_1}(1s_a) = \frac{1}{6}(1s_a + 1s_c + 1s_b + 1s_b + 1s_a + 1s_c) = \frac{1}{3}(1s_a + 1s_b + 1s_c)$$

On pouvait s'attendre à trouver cette fonction, puisque A_1 est la plus symétrique de toutes les représentations du groupe. Le facteur numérique $1/3$ doit être modifié pour tenir compte de la normalisation : le bon facteur est $\frac{1}{\sqrt{3}}$. Si on fait agir le même opérateur de projection sur $1s_b$ ou $1s_c$, on trouve un résultat identique. Il n'y a évidemment qu'une seule fonction de base pour la représentation A_1 puisqu'elle est de dimension 1.

Faisons maintenant agir P^E sur $1s_a$:

$$P^E(1s_a) = \frac{2}{6} [\chi_E(E) \cdot E(1s_a) + \chi_E(C_3^1) \cdot C_3^1(1s_a) + \chi_E(C_3^2) \cdot C_3^2(1s_a) + \chi_E(\sigma_v) \cdot \sigma_v(1s_a) \\ + \chi_E(\sigma'_v) \cdot \sigma'_v(1s_a) + \chi_E(\sigma''_v) \cdot \sigma''_v(1s_a)]$$

Les trois derniers termes sont nuls puisque le caractère est nul.

$$P^E(1_{s_a}) = \frac{2}{6}[2E(1_{s_a}) - C_3^1(1_{s_a}) - C_3^2(1_{s_a})] = \frac{1}{3}[2(1_{s_a}) - 1_{s_c} - 1_{s_b}]$$

Puis, faisons agir le même projecteur sur 1_{s_b} :

$$P^E(1_{s_b}) = \frac{2}{6}[2E(1_{s_b}) - C_3^1(1_{s_b}) - C_3^2(1_{s_b})] = \frac{1}{3}[2(1_{s_b}) - 1_{s_a} - 1_{s_c}]$$

On voit que cette fonction est différente de $P^E(1_{s_a})$. On a trouvé deux fonctions de base : c'est suffisant puisque la représentation E est de dimension 2. Si maintenant on fait $P^E(1_{s_c})$, on doit donc trouver une fonction qui n'est pas indépendante des deux déjà trouvées :

$$P^E(1_{s_c}) = \frac{2}{6}[2E(1_{s_c}) - C_3^1(1_{s_c}) - C_3^2(1_{s_c})] = \frac{1}{3}[2(1_{s_c}) - 1_{s_b} - 1_{s_a}]$$

En effet, on constate que :

$$P^E(1_{s_c}) = -P^E(1_{s_a}) - P^E(1_{s_b})$$

Étant donné le repère choisi, il est cependant commode de prendre comme fonctions de base de la représentation E, outre $[2(1_{s_c}) - 1_{s_b} - 1_{s_a}]$, la différence des deux autres :

$$\frac{1}{3}[2(1_{s_a}) - 1_{s_c} - 1_{s_b}] - \frac{1}{3}[2(1_{s_b}) - 1_{s_a} - 1_{s_c}] = (1_{s_a} - 1_{s_b}).$$

On voit ici que le fait que la représentation E soit de dimension supérieure à 1 nous a fait trouver par les projecteurs des combinaisons linéaires qui n'étaient pas forcément les fonctions de base les plus simples. Mais la molécule étant simple, il était facile de trouver par inspection directe une combinaison plus simple. Ces résultats nous seront utiles pour trouver les OM de la molécule NH_3 .

4 Notation des représentations irréductibles

La notation des représentations irréductibles est principalement due à Mulliken.

1. Les représentations de dimension 1 sont notées A si le caractère des rotations C_n^k autour de l'axe principal est 1 et B si ces caractères sont $(-1)^k$. Exemples : **a.** dans le groupe C_{2v} (tableau 9.5), si $\chi(C_{2z}) = 1$ on a une représentation A, et si $\chi(C_{2z}) = -1$, on a une représentation B ; **b.** dans le groupe C_{3v} (tableau 9.7), on a toujours $\chi(C_3^1) = \chi(C_3^2) = 1$: on n'a donc que des représentations A.

2. Si un groupe a plus d'une représentation A ou B, on leur attribue les indices 1 et 2 selon que le caractère est 1 ou -1 dans la colonne de l'opérateur suivant :

- a.** rotation propre (C_n) ou rotation-réflexion (S_n) autour d'un axe autre que l'axe de rotation principal ;
- b.** réflexion dans un plan. Exemple : dans le groupe C_{nv} , une représentation a l'indice 1 ou 2 si le caractère de σ_v est respectivement 1 ou -1 .

3. Si le groupe a un centre de symétrie (« inversion » I), on met un indice g si $\chi(I) = 1$ et u si $\chi(I) = -1$.

4. Si le groupe contient un opérateur σ_h , on met une accentuation « prime » si $\chi(\sigma_h) = 1$ et « seconde » si $\chi(\sigma_h) = -1$.
5. Les représentations de dimension 2 sont notées E ; celles de dimension 3 sont notées T (ou parfois F) ; celles de dimension 4 et 5 sont notées respectivement G et H.

9.4. Applications des représentations

Les applications des groupes de symétrie en physique et en chimie sont nombreuses. La théorie des groupes intervient à tous les niveaux en mécanique quantique et en spectroscopie. Elle est sous-jacente dans la classification des termes ou dans les règles générales de levée de dégénérescence suivant la symétrie. Les groupes de symétrie continus (symétrie de la sphère, du cylindre, ...), que nous n'examinons pas ici sont à la base des questions de symétrie et de dégénérescence des orbitales s , p , d , etc. Par exemple, la symétrie sphérique d'un atome entraîne la dégénérescence de degré $2\ell + 1$ des états de nombre quantique ℓ , et la symétrie axiale d'une molécule diatomique entraîne la dégénérescence double des états avec $\Lambda > 0$. L'interaction spin-orbite supprime ces dégénérescences. Les symboles σ , π , δ ... des orbitales, ou Σ , Π , Δ ... des états des molécules sont les symboles mêmes des représentations irréductibles du groupe (continu) de symétrie du cylindre.

Nous nous contenterons ici d'étudier quelques applications. Le chapitre suivant présentera l'utilisation des symétries dans la recherche et la classification des OM. La symétrie a alors des conséquences quantitatives, dans la mesure où elle permet de simplifier beaucoup les déterminants séculaires, réduisant ainsi considérablement les calculs. Enfin, nous verrons dans les derniers chapitres du cours que les groupes de symétrie sont indispensables en cristallographie.

1 Conséquence de l'invariance du hamiltonien d'un système

Reprenons les considérations d'invariance que nous avons abordées au début du paragraphe 9.3. L'invariance d'un opérateur A dans l'action d'un autre opérateur B appartenant à un groupe G s'exprime par :

$$BA = AB \quad \text{ou} \quad BAB^{-1} = A$$

c'est-à-dire que les deux opérateurs commutent. On peut dire aussi bien que B est invariant par l'action de A. Supposons que A soit le hamiltonien \mathcal{H} d'un système et B un opérateur de symétrie. Si B laisse invariant \mathcal{H} , cela signifie qu'ils commutent : $B\mathcal{H} = \mathcal{H}B$. Il s'ensuit que, si B représente une grandeur physique (il doit alors être hermitien pour que ses valeurs propres soient réelles), cette grandeur est une constante du mouvement. Les opérateurs de symétrie ne sont pas des grandeurs physiques, mais purement géométriques : ces opérateurs ne sont pas en général hermitiens. Or, soit ψ une fonction propre de \mathcal{H} :

$$\mathcal{H}\psi = E\psi$$

Faisons agir un opérateur de symétrie B :

$$B\mathcal{H}\psi = BE\psi = EB\psi$$

Si B est un opérateur du groupe de symétrie du système, il commute avec \mathcal{H} :

$$B\mathcal{H} = \mathcal{H}B$$

donc :

$$\mathcal{H}B\psi = EB\psi$$

$$\mathcal{H}(B\psi) = E(B\psi)$$

$B\psi$ est donc aussi une fonction propre de \mathcal{H} .

Si le niveau E n'est pas dégénéré, il n'y a qu'un seul état. $B\psi$ est alors simplement proportionnelle à ψ : $B\psi = c\psi$. Or, puisque ψ est normalisée, $c^2 = 1$, donc $c = \pm 1$. Autrement dit, une fonction d'onde d'un état non dégénéré ne peut se transformer qu'en elle-même ou en son opposée : elle est donc symétrique ou antisymétrique, c'est-à-dire qu'elle est une base pour une représentation de type A ou de type B.

Si la valeur propre E est dégénérée k fois, il y a k fonctions propres indépendantes. Alors le groupe des opérateurs de symétrie B les transforment les unes dans les autres : autrement dit, ces k fonctions propres constituent une base d'un espace à k dimensions, et les opérateurs sont représentés dans cet espace par des matrices $k \times k$ qui constituent une représentation de dimension k . Ces représentations sont irréductibles.

2 Le critère de symétrie et les éléments de matrice

Les types de symétrie des fonctions, en particulier des orbitales atomiques, permettent de prévoir la nullité ou non des intégrales S (recouvrement) et \mathcal{H}_{jk} (éléments de matrice). En effet, considérons des intégrales de la forme :

$$\int_{\text{espace}} f^* \cdot g \, dV$$

où f et g sont deux fonctions, réelles ou complexes. Deux fonctions de base de deux représentations irréductibles différentes sont forcément orthogonales entre elles. C'est ce qui permet l'utilisation des projecteurs, dont le rôle est de projeter orthogonalement les fonctions sur les diverses représentations irréductibles.

Si une fonction n'est pas fonction de base d'une représentation irréductible, elle peut être décomposée par les projecteurs en une somme de composantes orthogonales entre elles, qui sont des fonctions de base de diverses représentations irréductibles. Si alors deux fonctions quelconques f et g n'ont aucune composante commune (ou proportionnelle), ou si aucune composante de l'une des fonctions ne peut s'exprimer comme une combinaison linéaire de composantes de l'autre, alors les deux fonctions f et g sont orthogonales, puisqu'elles n'ont aucune composante sur les mêmes représentations irréductibles. Donc :

$$\int_{\text{espace}} f^* \cdot g \, dV = 0$$

Cette intégrale ne peut donc être différente de 0 que si f et g ont une (ou plusieurs) composantes sur les mêmes représentations irréductibles. Si ces fonctions f et g sont des OA, leur intégrale de recouvrement S est donc nulle si elles sont de types de symétrie différents. Elles ne peuvent former de liaison. On peut énoncer le critère suivant.

Critère de symétrie : On ne peut former de liaison (recouvrement non nul) entre OA qui n'ont aucune composante sur une même représentation irréductible, c'est-à-dire qui sont de types de symétrie différents.

Il s'agit de l'énoncé exact du critère de symétrie, énoncé sous une autre forme dans le chapitre précédent (§ 8.3.2). On peut appliquer le même raisonnement à un élément de matrice :

$$\mathcal{H}_{jk} = \int_{\text{espace}} f_j^* \mathcal{H} f_k dV$$

Il est différent de zéro si, et seulement si les deux fonctions f_j^* et $\mathcal{H} f_k$ ont une (ou plusieurs) composantes de même type de symétrie, c'est-à-dire fonctions de base pour la (ou les) même(s) représentation(s) irréductible(s). Soit G le groupe des opérateurs de symétrie laissant invariante la molécule (ou, plus généralement, le système de particules). En particulier, le hamiltonien \mathcal{H} est totalement invariant par G , ce qui signifie que son type de symétrie est la représentation totalement symétrique, celle dont tous les caractères valent +1, notée A_1 ou A_{1g} , ou encore A ou A' , suivant les groupes. \mathcal{H} ne change donc pas la symétrie de f_k . Donc, l'élément de matrice est non nul si et seulement si f_j^* et f_k sont de même type de symétrie (ou ont au moins une composante de même type de symétrie).

En résumé, dès que des orbitales appartiennent à des représentations irréductibles différentes, leur élément de matrice est nul. C'est ce théorème qui permet, entre autres, de simplifier considérablement matrices de systèmes d'équations et déterminants séculaires en annulant plusieurs éléments de matrice non diagonaux.

3 La règle de non-croisement de Wigner et von Neumann (1929)

Plaçons-nous dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous allons montrer que deux courbes d'énergie potentielle électronique $E_j(R)$ d'une molécule diatomique avec les mêmes propriétés invariantes (σ , π ou δ ; parité g ou u ; spin, ...) ne se croisent jamais. Les niveaux d'énergie $E_j(R)$ sont fonctions de la distance internucléaire R . Ces énergies potentielles électroniques $E_j(R)$ ne sont potentielles que vis-à-vis des noyaux, R étant un paramètre. Elles incluent l'énergie totale des électrons et l'énergie électrostatique internucléaire.

Soient $E_1(R)$ et $E_2(R)$ deux niveaux électroniques d'une molécule diatomique, qui varient en fonction de la distance R internucléaire. Nous allons voir dans quelles conditions il est possible que ces courbes se coupent pour une certaine valeur de R . Supposons que les deux courbes se coupent en un point, c'est-à-dire que $E_1 = E_2$ pour une certaine valeur de R . Considérons une valeur R_0 de R où les deux fonctions ont des valeurs très proches E_{10} et E_{20} sans être exactement égales. Les énergies E_{10} et E_{20} sont les valeurs propres,

correspondants aux fonctions propres, u_{10} et u_{20} , du hamiltonien \mathcal{H}_0 des électrons dans le champ des noyaux distants de R_0 . Supposons qu'en accroissant R_0 de dR , les valeurs de E_1 et E_2 deviennent égales. Si on augmente R_0 de dR , le hamiltonien \mathcal{H}_0 change et devient $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$ où $\mathcal{H}' = \frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial R} dR$ est une petite correction. Les valeurs de E_1 et E_2 (qui sont égales) en $R_0 + dR$ sont les valeurs propres du nouvel hamiltonien \mathcal{H} :

$$E_1(R_0 + dR) = E_2(R_0 + dR)$$

Pour cette valeur $R_0 + dR$ de R , le niveau devient donc dégénéré deux fois. Il y aura deux fonctions propres indépendantes, et toute fonction combinaison linéaire normée de ces deux fonctions de base (qu'on peut orthogonaliser) sera aussi fonction propre avec la même valeur de l'énergie E . Or, les fonctions u_{10} et u_{20} ont varié lorsque R est passé de R_0 à $R_0 + dR$. Cherchons une expression d'une fonction propre ψ au point $R_0 + dR$ en partant d'une combinaison linéaire de u_{10} et u_{20} comme fonction d'essai :

$$\psi = c_1 u_{10} + c_2 u_{20}$$

Les coefficients c_1 et c_2 sont fonctions de R et à déterminer par la méthode variationnelle pour obtenir la valeur minimum de E : $E = \frac{\int_{\text{espace}} \psi^* \mathcal{H} \psi dV}{\int_{\text{espace}} \psi^* \psi dV}$;

u_{10} et u_{20} étant orthonormées, le dénominateur vaut :

$$\int_{\text{espace}} \psi^* \psi dV = c_1^2 + c_2^2$$

On utilise la méthode de Ritz (§ 3.2) avec deux fonctions u_{10} et u_{20} seulement. L'équation séculaire déterminant les valeurs possibles de l'énergie E est :

$$\begin{vmatrix} \mathcal{H}_{11} - E & \mathcal{H}_{12} \\ \mathcal{H}_{21} & \mathcal{H}_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

en posant comme d'habitude $\mathcal{H}_{jk} = \int_{\text{espace}} u_{j0}^* \mathcal{H} u_{k0} dV$, avec $j, k = 1, 2$. On a donc l'équation séculaire :

$$(\mathcal{H}_{11} - E)(\mathcal{H}_{22} - E) - \mathcal{H}_{21}\mathcal{H}_{12} = 0$$

On sait que $\mathcal{H}_{21} = \mathcal{H}_{12}^*$, puisque la matrice doit être hermitienne. La résolution de cette équation du second degré donne les deux racines :

$$E = \frac{1}{2} \left[\mathcal{H}_{11} + \mathcal{H}_{22} \pm \sqrt{(\mathcal{H}_{11} - \mathcal{H}_{22})^2 + 4|\mathcal{H}_{12}|^2} \right]$$

Remplaçons \mathcal{H} par $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$. Les éléments de matrice deviennent :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{11} &= E_{10} + \mathcal{H}'_{11} ; & \mathcal{H}_{22} &= E_{20} + \mathcal{H}'_{22} ; \\ \mathcal{H}_{21} &= \mathcal{H}'_{21} ; & \mathcal{H}_{12} &= \mathcal{H}'_{12} \end{aligned}$$

Donc $\mathcal{H}'_{12} = \mathcal{H}'_{21}^*$. Prenons des fonctions u_{10} et u_{20} réelles. Alors $\mathcal{H}'_{12} = \mathcal{H}'_{21}$.

Il reste :

$$E = \frac{1}{2} \left[(E_{10} + E_{20} + \mathcal{H}'_{11} + \mathcal{H}'_{22}) \pm \sqrt{(E_{10} - E_{20} + \mathcal{H}'_{11} - \mathcal{H}'_{22})^2 + 4(\mathcal{H}'_{12})^2} \right]$$

Ces deux valeurs doivent être égales si les deux courbes se coupent. Il faut donc :

$$\begin{aligned} \sqrt{(E_{10} - E_{20} + \mathcal{H}'_{11} - \mathcal{H}'_{22})^2 + 4(\mathcal{H}'_{12})^2} &= 0 \\ (E_{10} - E_{20} + \mathcal{H}'_{11} - \mathcal{H}'_{22})^2 + 4(\mathcal{H}'_{12})^2 &= 0 \end{aligned}$$

Cette somme de deux carrés ne peut être nulle que si chacun des carrés est nul ; il faut donc que les *deux* conditions indépendantes suivantes soient vérifiées simultanément :

$$E_{10} - E_{20} + \mathcal{H}'_{11} - \mathcal{H}'_{22} = 0 \quad \text{et} \quad \mathcal{H}'_{12} = 0,$$

Or, la perturbation \mathcal{H}' n'est déterminée que par *un seul* paramètre : dR . Les deux conditions ne peuvent donc pas être vérifiées en général, sauf par une coïncidence extraordinaire. Cependant, s'il se trouve que \mathcal{H}'_{12} est constamment égal à zéro, et pas seulement pour certaines valeurs particulières des paramètres dont il dépend, il ne reste que la première condition, qui peut alors être satisfaite pour une certaine valeur de dR . \mathcal{H}'_{12} est nul chaque fois que les deux fonctions correspondant aux deux courbes sont de types de symétrie différents : tous les éléments de matrice avec deux indices différents sont alors nuls.

Ainsi, seules peuvent se couper des courbes d'énergie correspondant à des états de types de symétrie différents. L'intersection de deux courbes de même type de symétrie est impossible.

Par un calcul approché, on montre qu'alors ils restent écartés l'un de l'autre comme sur la figure 9.8. Ce théorème de non-croisement n'est vrai que pour les molécules diatomiques. Dans une molécule polyatomique, il y a, non pas un, mais plusieurs paramètres variables : les distances entre noyaux. Les courbes sont remplacées par des nappes à plusieurs dimensions, et il peut alors, pour des niveaux de même type de symétrie, y avoir intersection pour certaines valeurs particulières de ces distances.

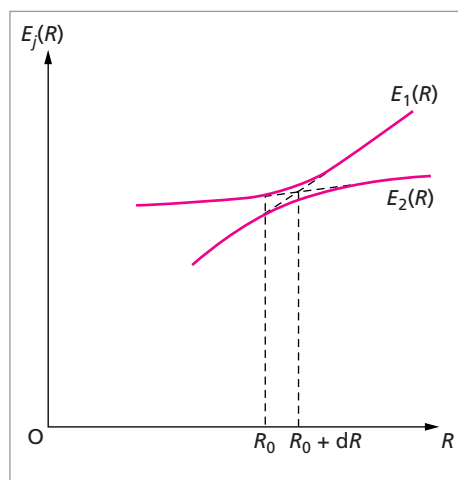


Fig. 9.8. Non-croisement de deux courbes d'énergie potentielle électronique.

Résumé du cours

Les groupes de symétrie et leurs représentations

- ◆ L'ensemble des opérateurs de symétrie d'une molécule forme un groupe au sens mathématique du terme. Ce groupe est dit ponctuel car tous les éléments de symétrie concourent en un seul point. L'ordre d'un groupe est le nombre d'opérateurs qui le constituent.
- ◆ Une représentation d'un groupe est un ensemble de matrices qui obéissent à la même table de multiplication que le groupe. Ces matrices (une par opérateur du groupe) expriment les transformations d'un ensemble de fonctions (les fonctions de base) par les opérateurs, en combinaisons linéaires de ces mêmes fonctions.
- ◆ Lorsque les matrices représentant les opérateurs se réduisent à des nombres (réels ou complexes), la représentation est de dimension 1 et les nombres sont appelés caractères. Pour une représentation de dimension supérieure à 1, le caractère est la trace de la matrice représentant l'opérateur, c'est-à-dire la somme des nombres sur la diagonale principale de la matrice.

Réduction d'une représentation

- ◆ Parmi les représentations, on distingue les représentations irréductibles, pour lesquelles il n'existe pas de base de fonctions permettant de décomposer la représentation en représentations de dimensions inférieures. Les dimensions des représentations irréductibles sont des diviseurs de l'ordre du groupe.
- ◆ Pour décomposer une représentation Γ quelconque en représentations irréductibles i , on utilise la formule suivante, qui donne le nombre n_i de fois où la représentation i est contenue dans Γ :

$$n_i = \frac{1}{g} \sum_O \chi_\Gamma(O)^* \chi_i(O)$$

χ_Γ et χ_i sont respectivement les caractères des représentations Γ et i , et g est l'ordre du groupe. On somme sur l'ensemble des opérateurs O du groupe.

- ◆ La base de fonctions d'une représentation irréductible i est déterminée grâce à l'opérateur de projection P^i :

$$P^i = \frac{l_i}{g} \sum_O \chi_i(O)^* O$$

où l_i est la dimension de la représentation i .

Critère de symétrie

On ne peut former de liaison entre OA n'ayant pas de représentations irréductibles communes.

Exercices

1 Quels sont les sous-groupes du groupe C_{3v} ?

2 Décrire l'action des opérateurs $\bar{3}$ et $\bar{4}$ en utilisant la représentation géométrique.

3 Étudier le groupe noté $\bar{3}$ en notation Hermann-Mauguin en utilisant la représentation géométrique. Quels sont ses opérateurs et son ordre ?

4 Le groupe S_6 (en notation de Schönflies) est engendré par un seul opérateur : S_6^1 (groupe dit *monogène*). Quels sont ses opérateurs et son ordre ? Montrer qu'il est identique au groupe $\bar{3}$.

5 Mêmes questions qu'à l'exercice 3 pour le groupe $\bar{4}$. Montrer qu'il est identique au groupe S_4 de Schönflies.

* Théorie quantique de la liaison chimique

2. Les molécules polyatomiques

Nous allons appliquer maintenant les résultats de la théorie des groupes à la recherche des OM des molécules polyatomiques. Nous aboutirons à des configurations électroniques et des diagrammes énergétiques analogues à ceux que nous avons trouvés pour les molécules diatomiques. Mais la correspondance entre la liaison chimique (figurée par un trait dans les formules chimiques) et les OM disparaît maintenant car les OM s'étendent sur l'ensemble de la molécule. Nous verrons comment on essaie de retrouver cette correspondance en remplaçant les OM par des combinaisons linéaires appropriées appelées *orbitales localisées* (OL), construites à partir d'OA hybridées. Ensuite, nous examinerons une méthode approchée très simple, développée par Hückel, pour trouver les OM des systèmes à plusieurs liaisons π conjuguées. Enfin, nous terminerons par l'étude des complexes, qui font intervenir des orbitales d dans leurs liaisons.

10.1 Les orbitales moléculaires des molécules polyatomiques

- 1 Construction qualitative et notation des OM
- 2 La molécule H_2O
- 3 La molécule BeH_2
- 4 La molécule NH_3
- 5 La molécule CH_4

10.2 Évolution des orbitales moléculaires (diagrammes de corrélation)

10.3 L'hybridation des OA et les orbitales localisées OL

- 1 Les OA hybrides
- 2 Les orbitales localisées (ou orbitales de liaison)
- 3 Construction d'OL à partir d'OA hybridées
- 4 Le méthane
- 5 L'hybridation du carbone
- 6 Hybridation dans d'autres atomes
- 7 Comparaison des descriptions des molécules par les OM et les OL

10.4 La méthode de Hückel

- 1 Présentation
- 2 Les annulènes
- 3 Molécules conjuguées acycliques
- 4 Énergie de résonance d'une molécule conjuguée
- 5 Autre méthode semi-empirique
- 6 La méthode de Hückel étendue (OMHE)

10.5 Les complexes (composés de coordination)

- 1 La théorie du champ cristallin
- 2 Application de la théorie des orbitales moléculaires (champ des ligands)
- 3 Effet Jahn-Teller

Mots-clés

- Orbitales moléculaires (OM)
- Orbitales atomiques hybrides
- Hybridation
- Diagramme de corrélation
- Orbitales localisées (OL)
- Méthode de Hückel
- Champ cristallin
- Champ des ligands

10.1. Les orbitales moléculaires des molécules polyatomiques

1 Construction qualitative et notation des OM

Nous allons construire les OM des molécules polyatomiques en appliquant les mêmes principes que pour les molécules diatomiques. La différence viendra seulement de l'examen préalable de la symétrie, qui nous donnera d'emblée les bonnes combinaisons linéaires des OA. Cette analyse préalable n'est rien d'autre que l'application d'un critère de symétrie généralisé à toutes les molécules. Voyons d'abord comment vont être notées les OM. Les notations σ , π , δ , etc. sont réservées aux molécules linéaires (symétrie axiales). La notation largement répandue de Mulliken pour les représentations irréductibles est transposée aux orbitales moléculaires. Alors que des majuscules sont employées pour symboliser les états des molécules et les représentations, les OM sont spécifiées par des minuscules.

1. Les orbitales non dégénérées, symétriques par rapport à l'axe principal de rotation (axe d'ordre le plus élevé, en général pris selon z) sont notées « a » ; les antisymétriques sont notées « b » (voir par exemple les OM de H_2O).
2. Les orbitales symétriques par rapport à l'axe de rotation d'ordre 2 perpendiculaire à l'axe principal (ou au plan vertical de symétrie) ont un indice « 1 ». Les antisymétriques ont un indice « 2 » (elles changent de signe lors de la rotation autour de cet axe).
3. Les orbitales symétriques par rapport au centre de symétrie ont un indice « g » ; les antisymétriques un indice « u » (exemples : σ_g et σ_u).
4. Une accentuation « prime » indique la symétrie par rapport au plan perpendiculaire à l'axe principal ; une accentuation « seconde » indique l'antisymétrie.
5. Les orbitales des niveaux doublement dégénérés sont notées « e » ; celles des niveaux triplement dégénérés « t ».

Nous allons maintenant étudier plusieurs molécules exemplaires.

2 La molécule H_2O

Nous savons que la symétrie de la molécule H_2O est donnée par le groupe C_{2v} . Prenons le repère x, y, z comme indiqué sur la figure 10.1, avec l'origine sur l'atome d'oxygène. Pour former les OM par combinaisons linéaires, il faut prendre les orbitales de valence $1s_a$ et $1s_b$ (au niveau $-13,6$ eV ; cf. tableau 6.4) des deux atomes H (que nous appelons H_a et H_b , bien qu'ils soient indiscernables). Quant à l'oxygène, l'application du critère énergétique nous permet de négliger en première approximation l'OA $2s_{\text{O}}$ de O, qui est à $-28,5$ eV, (tableau 6.4) et de ne retenir que les trois OA $2p_{\text{O}}$. Il ne faut combiner entre elles que des fonctions de même type de symétrie, c'est-à-dire dont la symétrie est décrite par la même représentation irréductible du groupe. Les combinaisons linéaires de fonctions de types de symétrie différents donnent automatiquement un recouvrement nul.

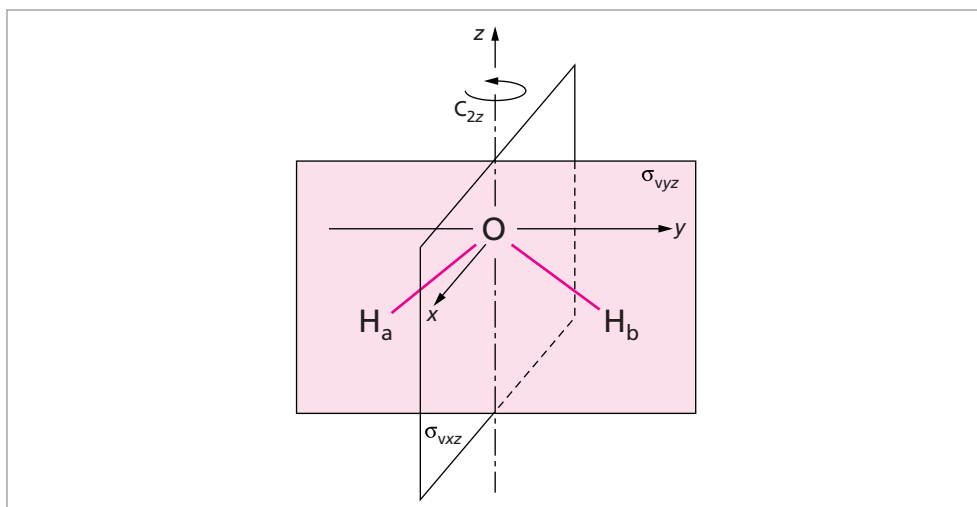


Fig. 10.1. Repère et éléments de symétrie de H_2O .

Symétrie des orbitales $1s_a$ et $1s_b$

Les deux fonctions $1s_a$ et $1s_b$ constituent une base pour une représentation Γ à deux dimensions (puisque'il y a deux fonctions de base). Or, toutes les représentations de C_{2v} sont de dimension 1. Donc Γ est réductible en deux représentations de dimension 1. Il est facile, dans ce cas particulièrement simple, de s'en tirer sans faire appel aux théorèmes et d'écrire tout de suite les combinaisons linéaires adaptées à la symétrie. Nous le ferons, mais après être arrivés au résultat en utilisant les théorèmes, dans le but de se familiariser avec leur usage.

Pour réduire la représentation Γ , il faut d'abord trouver ses caractères. Or, lorsque les fonctions de base sont, comme ici, des orbitales atomiques localisées sur des atomes et qui sont transformées par les opérateurs de symétrie les unes dans les autres, il est facile de trouver les caractères. Les matrices de la représentation Γ sont des matrices 2×2 . Les caractères sont les traces de ces matrices, c'est-à-dire la somme des éléments de la diagonale principale. Or, les opérateurs sont de deux catégories : ceux qui laissent invariant tout ou partie des OA, et ceux qui ne laissent aucune OA invariante. Par exemple, l'opération identité E ne change rien : les deux atomes H restent en place inchangés, avec leurs orbitales. Comment cela se traduit-il sur la matrice ? $1s_a$ est changée en $1s_a$ et $1s_b$ est changée en $1s_b$. Il y a donc des 1 sur la diagonale principale (et des 0 ailleurs) :

$$E \begin{pmatrix} 1s_a \\ 1s_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1s_a \\ 1s_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1s_a \\ 1s_b \end{pmatrix}$$

Donc :

$$\chi_{\Gamma}(E) = 2$$

Ce caractère indique qu'il y a 2 atomes H invariants. Considérons maintenant le miroir σ_{vyz} . Son plan est celui de la molécule : lui aussi laisse donc les deux H invariants. Donc, il y a deux 1 sur la diagonale principale de la matrice le représentant et $\chi_{\Gamma}(\sigma_{vyz}) = 2$. Quant aux deux autres opérateurs, σ_{vzx} et C_2 , ils échangent les H_a et H_b et n'ont que des zéros sur la diagonale principale. Par exemple :

$$C_2 \begin{pmatrix} 1s_a \\ 1s_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1s_a \\ 1s_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1s_b \\ 1s_a \end{pmatrix}$$

Donc leurs caractères sont nuls. En résumé :

C_{2v}	E	C_{2z}	σ_{vyz}	σ_{vzx}
Γ	2	0	2	0

Nous pouvons maintenant trouver les composantes irréductibles de la représentation Γ en utilisant la formule 9.1 et le tableau 10.1 :

$$n_i = \frac{1}{g} \sum_O \chi_{\Gamma}(O) \chi_i(O)$$

$$n_i = \frac{1}{4} [\chi_{\Gamma}(E) \chi_i(E) + \chi_{\Gamma}(C_{2z}) \chi_i(C_{2z}) + \chi_{\Gamma}(\sigma_{vyz}) \chi_i(\sigma_{vyz}) + \chi_{\Gamma}(\sigma_{vzx}) \chi_i(\sigma_{vzx})]$$

$$n_{A_1} = \frac{1}{4} (2 \times 1 + 2 \times 1) = 1 ; \quad n_{A_2} = \frac{1}{4} (2 \times 1 - 2 \times 1) = 0 ;$$

$$n_{B_1} = \frac{1}{4} (2 \times 1 + 2 \times 1) = 1 ; \quad n_{B_2} = \frac{1}{4} (2 \times 1 - 2 \times 1) = 0$$

On trouve :

$$\Gamma = A_1 \oplus B_1$$

Tableau 10.1. Table des caractères du groupe C_{2v} .

C_{2v}	E	C_{2z}	σ_{vyz}	σ_{vzx}	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	y
B_2	1	-1	-1	1	x

Détermination des fonctions de base

Maintenant, trouvons les deux fonctions de base adaptées à cette décomposition en utilisant la méthode des projecteurs :

$$P^i = \frac{l_i}{g} \sum_O \chi_i(O) O$$

$$\begin{aligned}
 P^{A_1}(1s_a) &= \frac{1}{4}[\chi_{A_1}(E) \cdot E(1s_a) + \chi_{A_1}(C_2) \cdot C_2(1s_a) + \chi_{A_1}(\sigma_{vyz}) \cdot \sigma_{vyz}(1s_a) \\
 &\quad + \chi_{A_1}(\sigma_{vzx}) \cdot \sigma_{vzx}(1s_a)] \\
 &= \frac{1}{4}(1s_a + 1s_b + 1s_a + 1s_b) = \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b)
 \end{aligned}$$

$P^{A_1}(1s_b)$ donne la même fonction. Le facteur $1/2$ n'a pas d'importance car ces facteurs numériques sont modifiés par la condition de normalisation des OM formées ensuite.

$$\begin{aligned}
 P^{B_1}(1s_a) &= \frac{1}{4}[\chi_{B_1}(E) \cdot E(1s_a) + \chi_{B_1}(C_2) \cdot C_2(1s_a) + \chi_{B_1}(\sigma_{vyz}) \cdot \sigma_{vyz}(1s_a) \\
 &\quad + \chi_{B_1}(\sigma_{vzx}) \cdot \sigma_{vzx}(1s_a)] \\
 &= \frac{1}{4}(1s_a - 1s_b + 1s_a - 1s_b) = \frac{1}{2}(1s_a - 1s_b)
 \end{aligned}$$

$P^{B_1}(1s_b)$ donne la même fonction.

On a donc deux orbitales de symétrie adaptée à la diagonalisation (réduction) de Γ : $(1s_a + 1s_b)$ et $(1s_a - 1s_b)$. Nous avons dit plus haut qu'on pouvait les trouver sans faire appel à la théorie des groupes. On peut effectivement les déterminer immédiatement. À partir des deux orbitales $1s_a$ et $1s_b$, on ne peut former que deux combinaisons linéaires indépendantes : une symétrique par rapport à l'échange des H, et l'autre antisymétrique par rapport à cet échange. Ce sont $(1s_a + 1s_b)$ et $(1s_a - 1s_b)$.

Symétrie des orbitales $2p_O$

Considérons maintenant les symétries des OA $2p$ de l'atome O. On sait que, en toute généralité, les trois orbitales p d'un atome sont de la forme :

$$p_x = xf(r); \quad p_y = yf(r); \quad p_z = zf(r)$$

La partie $f(r)$ est à symétrie sphérique, puisqu'elle ne dépend que de r et pas de l'orientation θ, φ . Elle est donc invariante par tous les opérateurs de symétrie. Les trois orbitales p de l'oxygène se transforment entre elles comme x, y et z . Il suffit alors de regarder la colonne de droite du tableau des caractères du groupe, où sont indiquées les symétries des fonctions x, y, z . Il est d'ailleurs facile de retrouver ces symétries. Par exemple, l'axe C_2 étant le long de l'axe z , son action (rotation C_2 , c'est-à-dire de 180°) laisse z invariant, alors qu'elle change x en $-x$ et y en $-y$, d'où les caractères $\chi(C_2) = 1, -1$ et -1 respectivement. On voit aussi que le plan de la molécule (que nous avons choisi être le plan σ_{vyz}) laisse évidemment y inchangé, alors que x est changé en $-x$: il s'ensuit que x est de symétrie B_2 et y de symétrie B_1 . Pour z , il y a encore une ambiguïté : il peut avoir la symétrie A_1 ou A_2 ; il suffit alors de considérer l'action sur lui du miroir σ_{vyz} par exemple : on voit que z est inchangé, puisque σ_{vyz} contient l'axe z , donc $\chi(\sigma_{vyz}) = 1$. z a donc la symétrie A_1 .

Conclusion. Détermination des OM

Classons maintenant les symétries des orbitales atomiques et de symétrie adaptées :

Tableau 10.2. Classement des orbitales atomiques et des orbitales de symétrie de H_2O par types de symétrie.

Atome O		Atomes H_a et H_b	
Symétrie	Orbitales atomiques	Symétrie	Orbitales de symétrie
A_1	$2p_z$	A_1	$(1s_a + 1s_b)$
B_1	$2p_y$	B_1	$(1s_a - 1s_b)$
B_2	$2p_x$	B_2	

On voit qu'il n'y a aucune orbitale de symétrie qui corresponde à la symétrie de la $2p_x$ de O. Les combinaisons linéaires donnant un recouvrement non nul seront donc de symétries A_1 et B_1 . Toutes les autres combinaisons donneront un recouvrement nul. On aura donc quatre orbitales moléculaires : a_1 et a_1^* (type de symétrie A_1) et b_1 et b_1^* (type de symétrie B_1). L'orbitale $2p_x$ de O reste non liante : on peut aussi l'appeler b_2 . Les quatre combinaisons linéaires s'écrivent :

$$a_1 = c_1 \cdot 2p_z + c_2(1s_a + 1s_b)$$

$$a_1^* = c'_1 \cdot 2p_z - c'_2(1s_a + 1s_b)$$

$$b_1 = c_3 \cdot 2p_y + c_4(1s_a - 1s_b)$$

$$b_1^* = c'_3 \cdot 2p_y - c'_4(1s_a - 1s_b)$$

Les orbitales moléculaires a_1 et b_1 ont schématiquement la forme représentée sur la figure 10.2 (l'OM b_1 a un plan nodal passant par l'oxygène).

Ces OM sont réparties sur l'ensemble de la molécule et ne correspondent pas aux liaisons O—H localisées figurées par des traits dans la formule chimique. L'OM b_1 par exemple, qui dessine les liaisons O—H, dessine les deux liaisons et non une seule liaison localisée. Le diagramme énergétique aura qualitativement la forme représentée sur la figure 10.3.

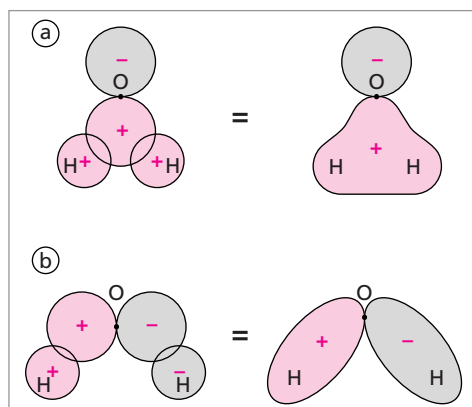


Fig. 10.2. a. La combinaison $c_1 \cdot 2p_z + c_2(1s_a + 1s_b)$ donne l'OM a_1 de H_2O . b. La combinaison $c_3 \cdot 2p_y + c_4(1s_a - 1s_b)$ donne l'OM b_1 de H_2O .

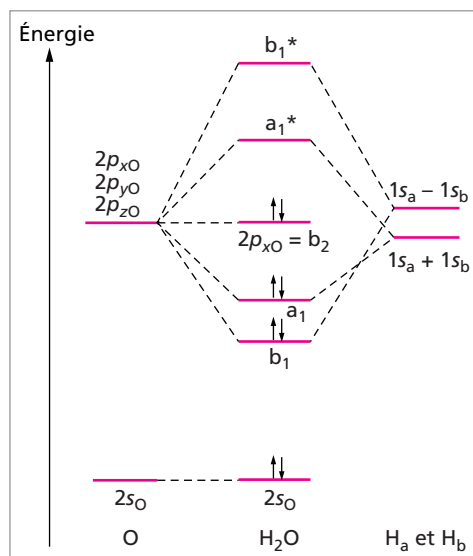
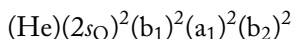
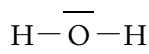


Fig. 10.3. Diagramme énergétique de H_2O .

La configuration électronique de l'état fondamental de H₂O est :



Il n'y a aucun électron célibataire : la molécule est donc diamagnétique. La $2s_{\text{O}}$ est non liante à cette approximation. Il n'y a que deux OM liantes : b_1 et a_1 . Cela fait *globalement* deux liaisons O—H dans la correspondance avec la forme de Lewis :

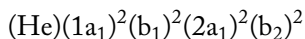


Mais répétons qu'aucune des deux OM ne peut vraiment être mise en correspondance individuellement avec une liaison, ce qui était, au contraire, souvent possible pour les molécules diatomiques. Les doublets non liants peuvent être mis en correspondance avec les deux orbitales non liantes : $2s_{\text{O}}$ et $2p_{x\text{O}} (= b_2)$: ce sont des OA de l'atome O, et elles sont en effet localisées sur lui.

NB. Dans certains textes, l'orbitale que nous avons appelée b_1 est appelée b_2 et réciproquement. Cela vient simplement de ce que le plan σ_v choisi pour déterminer si la représentation irréductible est B_1 ou B_2 (c'est-à-dire si son caractère est 1 ou -1) est le plan perpendiculaire au plan de la molécule, alors que nous avons choisi le plan de la molécule.

Corrections à apporter au modèle

Le critère énergétique n'est qu'approximatif. Supposons maintenant qu'il y ait une participation de la $2s_{\text{O}}$ à la liaison. Comme toutes les orbitales s , elle est à symétrie sphérique. Elle est donc de symétrie A_1 , et elle se rajoutera dans la combinaison linéaire de ce type de symétrie. Les autres OM restent inchangées, et en particulier, l'orbitale $2p_x$ reste non liante. On aura maintenant une combinaison à trois termes des orbitales de type de symétrie A_1 , qui donnera donc trois OM qu'on peut noter $1a_1$, $2a_1$ et $3a_1^*$. Le résultat d'un calcul variationnel self-consistent montre qu'il y a en effet une participation de la $2s_{\text{O}}$. Qualitativement cependant, le diagramme des niveaux n'est guère changé. Les 8 électrons de valence occupent tous les 4 niveaux des OM $1a_1$, b_1 , $2a_1$ et b_2 . La configuration électronique de l'état fondamental de H₂O est maintenant :



Le calcul (Ellison et Shull, 1955) donne, pour les énergies de ces orbitales : $E(1a_1) = -37,43$ eV, abaissée (donc plus stable) par rapport à la $2s_{\text{O}}$; $E(b_1) = -19,2$ eV ; $E(2a_1) = -14,2$ eV. La b_2 , bien que non liante, est cependant trouvée, par optimisation du calcul, à $-12,8$ eV, valeur plus haute que la valeur expérimentale pour $2p_{x\text{O}}$: $-13,6$ eV. On voit que le calcul est moins en accord avec la forme de Lewis que la détermination qualitative que nous avons effectuée, puisqu'une orbitale non liante ($2s_{\text{O}}$) a été remplacée par une liante ($1a_1$) ; un des doublets électroniques de O est donc « lié » : il participe aux liaisons.

Le spectre d'absorption photoélectronique dans l'UV de la molécule d'eau confirme bien cette structure énergétique. La première énergie d'ionisation de la molécule (12,61 eV) correspond à l'OM non liante de la paire électronique b_2 de l'atome d'oxygène. Les deux pics suivants du spectre, à 13,7 eV et 17,2 eV (avec une structure fine due aux vibrations des liaisons) correspondent aux niveaux des OM $2a_1$ et b_1 . Le pic d'absorption suivant (32 eV) correspond à l'énergie de l'OM $1a_1$. Expérimentalement, on voit que cette dernière OM ne comporte qu'une faible participation des OA $1s$ des atomes H : elle est presque non liante, et diffère peu de l'OA $2s$ de l'oxygène (à $-28,5$ eV : voir le tableau 6.4). Nous reverrons la molécule d'eau au § 10.3 qui traite de l'hybridation et des OM localisées formées à partir d'OA hybridées.

3 La molécule BeH_2

La molécule BeH_2 est linéaire. On va donc retrouver des orbitales σ et π . De plus, elle est centrée, le centre étant sur Be. On aura donc aussi la parité g ou u. Choisissons le repère comme indiqué sur la figure 10.4. L'axe z est pris comme axe de la molécule.

L'OA $2s_{\text{Be}}$ suffit à assurer la liaison par recouvrement avec les $1s_a$ et $1s_b$ des deux atomes H_A et H_B . Mais on peut sans difficulté considérer aussi les $2p_{\text{Be}}$. Tout d'abord, comme dans les molécules diatomiques, la $2p_{x\text{Be}}$ et la $2p_{y\text{Be}}$ sont orthogonales aux $1s$ des hydrogènes. Elles resteront donc non liantes. Il reste à combiner la $2s_{\text{Be}}$, qui est de symétrie sphérique, et la $2p_{z\text{Be}}$. Cette dernière a xy pour plan nodal, qui est un plan d'antisymétrie. On construit donc, avec les $1s_a$ et $1s_b$, une combinaison symétrique $1s_a + 1s_b$ et une combinaison antisymétrique $1s_b - 1s_a$. Puis, on combine ces orbitales de symétrie avec les OA de Be qui sont de même type de symétrie, pour obtenir les OM :

$$\sigma_g = c_1 \cdot 2s_{\text{Be}} + c_2(1s_a + 1s_b)$$

$$\sigma_u = c_3 \cdot 2p_{z\text{Be}} + c_4(1s_b - 1s_a)$$

Correspondant à ces deux combinaisons liantes, on a bien sûr les antiliantes :

$$\sigma_g^* = c'_1 \cdot 2s_{\text{Be}} - c'_2(1s_a + 1s_b)$$

$$\sigma_u^* = c'_3 \cdot 2p_{z\text{Be}} - c'_4(1s_b - 1s_a)$$

Le diagramme énergétique est dessiné sur la figure 10.5, et les formes schématiques des OM sur la figure 10.6. On y place les 4 électrons de valence. La configuration électronique est :

$$(\text{He})(\sigma_g)^2(\sigma_u)^2$$

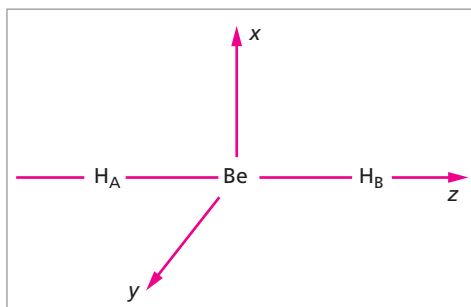


Fig. 10.4. Axes x, y, z pour la molécule BeH_2 .

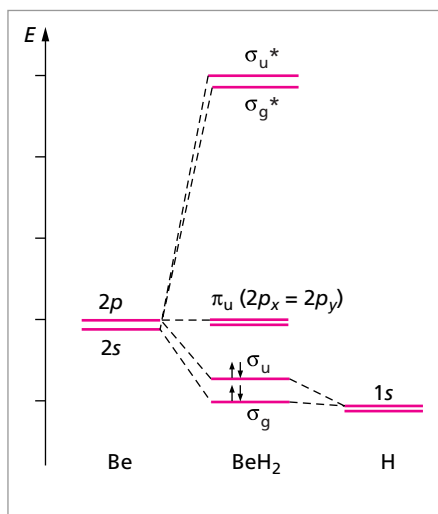


Fig. 10.5. Diagramme énergétique de la molécule BeH_2 .

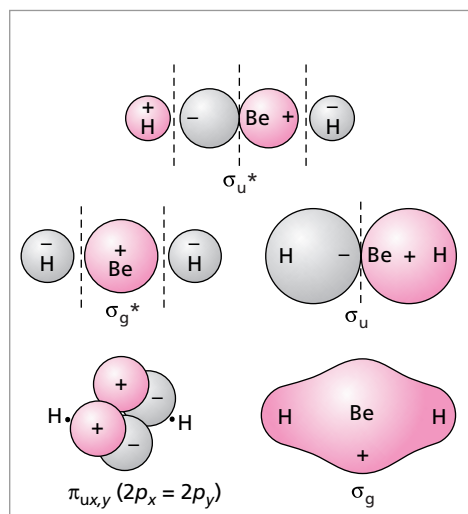


Fig. 10.6. Formes schématisques des OM de la molécule BeH_2 .

4 La molécule NH_3

La molécule d'ammoniac NH_3 a la forme d'une pyramide régulière à base triangulaire et a pour groupe de symétrie C_{3v} . Nous avons déjà vu en détail les conséquences qu'on peut tirer de cette symétrie, comme exemple d'application des théorèmes de la théorie des représentations (§ 9.3.3). Il ne reste plus qu'à classer par type de symétrie les orbitales que nous avons obtenues (tableau 10.3).

Tableau 10.3. Classement des orbitales atomiques et des orbitales de symétrie de NH_3 .

Atome N		Atomes $\text{H}_a, \text{H}_b, \text{H}_c$	
Symétrie	Orbitales atomiques	Symétrie	Orbitales de symétrie
A_1	$2s_N, 2p_{zN}$	A_1	$(1s_a + 1s_b + 1s_c)$
E	$\{2p_{xN}, 2p_{yN}\}$	E	$\{(1s_a - 1s_b), [2(1s_c) - 1s_b - 1s_a]\}$

Chacune des bases de la représentation E est constituée de deux orbitales orthogonales : par exemple, dans la base $\{2p_{xN}, 2p_{yN}\}$, les deux orbitales sont orthogonales. De plus, les deux bases sont parallèles, c'est-à-dire que $2p_{xN}$ est orthogonale à $[2(1s_c) - 1s_b - 1s_a]$ et que $2p_{yN}$ est orthogonale à $(1s_a - 1s_b)$. On peut s'en assurer en effectuant les dessins qualitatifs des orbitales. La figure 10.7, par exemple, montre que le recouvrement entre $2p_{yN}$ et $(1s_a - 1s_b)$ est nul.

Dans le cas où l'on n'aurait pas trouvé deux bases parallèles, il faut encore changer les deux fonctions de l'une d'elles en deux combinaisons linéaires pour constituer une nouvelle base qui sera parallèle à l'autre.

Il y a trois orbitales de type de symétrie A_1 à combiner linéairement. On obtiendra donc trois OM, une liante a_1 , une antiliante a_1^* et une troisième énergétiquement entre les deux autres, qu'on prévoit qualitativement être non liante ou presque non liante, et que nous noterons a_1' :

$$a_1 = c_1(2s_N + 2p_{zN}) + c_2(1s_a + 1s_b + 1s_c)$$

$$a_1^* = c'_1(2s_N + 2p_{zN}) - c'_2(1s_a + 1s_b + 1s_c)$$

$$a_1' = c''_{11}(2s_N) + c''_{12}(2p_{zN}) + c'_2(1s_a + 1s_b + 1s_c)$$

En première approximation, on peut supposer que, comme dans N_2 , la liante et l'antiliante peuvent être obtenues par combinaison avec $(2s_N + 2p_{zN})$, qui est une OA hybride sp_z . Dans a_1' , les signes des coefficients ne peuvent être estimés qualitativement ; seul un calcul variationnel self-consistent permet de déterminer leur valeur. Notons qu'une hybridation partielle est toujours possible, avec une proportion de s et de p_z différente de $1/1$, comme dans $c''_{11}(2s_N) + c''_{12}(2p_{zN})$. Les autres OM s'écrivent :

$$e_x = c_3(2p_{xN}) + c_4(1s_a - 1s_b)$$

$$e_x^* = c'_3(2p_{xN}) - c'_4(1s_a - 1s_b)$$

$$e_y = c_5(2p_{yN}) + c_6[2(1s_c) - 1s_b - 1s_a]$$

$$e_y^* = c'_5(2p_{yN}) - c'_6[2(1s_c) - 1s_b - 1s_a]$$

Les autres recouvrements sont nuls puisque les deux bases sont parallèles. Il y a 10 électrons en tout (dont 2 dans l'OA non liante $1s_N$). À l'état fondamental, les 8 électrons de valence sont placés dans les OM comme sur le diagramme de la figure 10.8.

Configuration électronique (état fondamental) :

$$(He)(a_1)^2(e_x = e_y)^4(a_1')^2$$

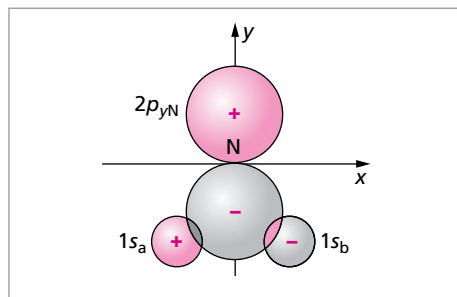


Fig. 10.7. Recouvrement nul entre $2p_{yN}$ et $(1s_a - 1s_b)$.

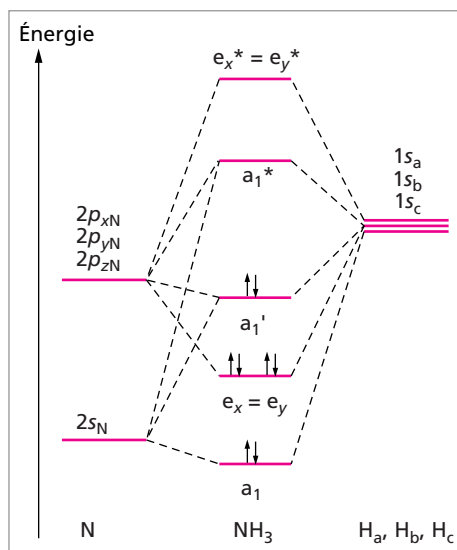
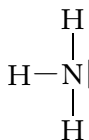


Fig. 10.8. Diagramme des niveaux énergétiques de NH_3 .

Le doublet électronique non liant prévu par la formule de Lewis :



peut être attribué à $(a'_1)^2$. Des calculs de Kaplan (1957) ont donné pour les niveaux : $E(1s_N) = -425,4 \text{ eV}$; $E(a_1) = -32,6 \text{ eV}$; $E(e_x = e_y) = -19,3 \text{ eV}$; $E(a'_1) = -14 \text{ eV}$; $E(a_1^*) = +9,52 \text{ eV}$. La dernière valeur, $E(a_1^*)$, correspond à la première orbitale antiliante. L'intervalle entre le dernier niveau occupé et le premier niveau libre est considérable : 23,5 eV. L'angle de 107° mesuré entre deux liaisons N—H, plus large que 90° qui est l'angle entre les $2p$, est expliqué en partie par l'hybridation sp , autrement dit par le mélange avec la $2s_N$.

Dans PH_3 et AsH_3 , qui ont la même forme que NH_3 , l'angle entre deux liaisons X—H est respectivement 94° et 92° , beaucoup plus proche de 90° , ce qui semble indiquer une moindre influence de $2sp$ sur $2p_{zP}$, c'est-à-dire moins d'hybridation et, en fait, que $2sp$ reste à peu près non liante. Pourtant, d'après le tableau 6.4, la différence entre les deux niveaux reste à peu près constante, de l'ordre de 6 à 7 eV. Donc le critère énergétique prévoit toujours une interaction dans PH_3 et AsH_3 , alors qu'il semble qu'elle devienne négligeable. Cette remarque nous incite à la prudence vis-à-vis du critère énergétique : il est très commode, mais ce n'est qu'une approximation.

5 La molécule CH_4

La molécule CH_4 a la forme d'un tétraèdre régulier. Son groupe de symétrie est le groupe T_d , dont l'ordre est 24. Sa table des caractères est donnée dans le tableau 10.4. De nombreuses molécules ont cette symétrie : CCl_4 , CF_4 , SiH_4 , SiCl_4 , etc., ainsi que les ions ClO_4^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

Outre l'identité E , il y a trois rotations $C_2 (= S_4^2)$ autour des axes x , y et z , deux rotations C_3^1 et C_3^2 autour de chaque liaison C—H (donc au total 8 opérateurs C_3), six réflexions σ_d par rapport aux six plans contenant C et deux H, et deux rotations-réflexions S_4^1 et S_4^3 autour de chaque axe x , y et z (soit 6 opérateurs de type S_3). Les éléments de symétrie du tétraèdre sont représentés sur la figure 10.9.

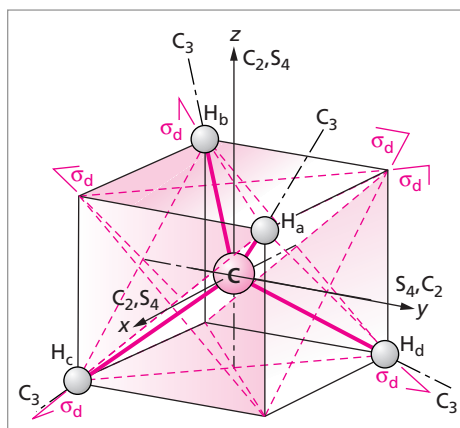


Fig. 10.9. Quelques éléments de symétrie du tétraèdre de CH_4 .

D'après le tableau 6.4, les orbitales de valence du carbone sont la $2s$ (à $-16,6$ eV) et les trois $2p$ (à $-11,3$ eV). Leurs énergies sont voisines de celle de la $1s$ de H ($-13,6$ eV). On va donc classer par types de symétrie les quatre OA du C et former des orbitales de symétrie avec les quatre OA $1s_a$, $1s_b$, $1s_c$ et $1s_d$ des atomes H, notés respectivement H_a , H_b , H_c et H_d comme indiqué sur la figure 10.9, où est également figuré le repère. Remarquons que, si on considère l'ensemble de toutes les OA des cinq atomes (C et les quatre H), il y a 8 orbitales qui sont les fonctions de base d'une représentation réductible de dimension 8. Mais cette représentation est déjà réduite, dans cette base, en deux représentations Γ_C et Γ_H , toutes deux de dimensions 4. En, effet, l'ensemble des quatre orbitales $1s$ des H sont transformées entre elles par tous les opérateurs du groupe T_d et ne se mélangent jamais avec les orbitales $2s$ et $2p$ du C.

Réduction de Γ_C

Réciproquement, les orbitales du carbone ne sont jamais mélangées avec les orbitales $1s$ des H par l'action des opérateurs de symétrie du groupe. On peut aller plus loin. Les orbitales $2p$ du C se transforment entre elles et ne se mélangent pas avec l'orbitale $2s$ du C. Cette dernière orbitale, comme toutes les orbitales s , est à symétrie sphérique, donc invariante par toutes les opérations de symétrie du groupe T_d : son type de symétrie est donc A_1 .

Tableau 10.4. Table des caractères du groupe T_d .

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	
T_1	3	0	-1	1	-1	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)

Quant aux trois $2p_C$, elles se transforment entre elles comme les fonctions x , y et z : leur type de symétrie est indiqué dans le tableau des caractères de T_d dans la colonne de droite. C'est T_2 , une représentation irréductible à 3 dimensions, ce qui signifie d'ailleurs que la symétrie T_d , bien que beaucoup moins élevée que la symétrie sphérique, est encore trop élevée pour lever la dégénérescence des orbitales p . La représentation Γ_C est donc déjà réduite dans la base $(s_C, p_{xC}, p_{yC}, p_{zC})$ en :

$$\Gamma_C = A_1 \oplus T_2$$

Réduction de Γ_H

Il reste à former les orbitales de symétrie qui sont les fonctions constituant la base dans laquelle la représentation Γ_H est réduite. Là encore, on peut tout de suite construire une combinaison linéaire totalement symétrique en effectuant la somme $1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d$,

qui est donc de symétrie A_1 . Mais il est difficile de trouver les trois autres combinaisons linéaires. Utilisons donc les théorèmes de la théorie des groupes. D'abord, cherchons les caractères de Γ_H . C'est facile car, ici encore, les opérateurs ne font qu'échanger les $1s$. Il suffit donc, comme on l'a vu, de chercher combien d'atomes H restent invariants : il y aura autant de 1 sur la diagonale principale de la matrice correspondante. Ainsi, chaque axe C_3 est le long d'une liaison C—H : le H en question sera donc le seul invariant. Les C_3 ne laisseront donc qu'un H invariant : $\chi(C_3) = 1$. Les S_4 et les C_2 ne laissent aucun H invariant ; leurs caractères sont donc nuls. Les miroirs σ_d contiennent chacun deux atomes H : donc $\chi(\sigma_d) = 2$. Et, évidemment, $\chi(E) = 4$, puisque tout est invariant.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_H	4	1	0	0	2

Nous pouvons maintenant trouver les composantes irréductibles de la représentation Γ_H en utilisant la formule :

$$n_i = \frac{1}{g} \sum_O \chi_i(O) \chi(O)$$

On a :

$$n_i = \frac{1}{24} [\chi_i(E) \chi_i(E) + 8 \chi_i(C_3) \chi_i(C_3) + 6 \chi_i(\sigma_d) \chi_i(\sigma_d)]$$

$$n_{A_1} = \frac{1}{24} (4 \times 1 + 8 \times 1 \times 1 + 6 \times 2 \times 1) = 1 ;$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{24} (4 \times 1 + 8 \times 1 \times 1 - 6 \times 2 \times 1) = 0 ;$$

$$n_E = \frac{1}{24} (4 \times 2 - 8) = 0 ;$$

$$n_{T_1} = \frac{1}{24} (4 \times 3 - 6 \times 2) = 0 ;$$

$$n_{T_2} = \frac{1}{24} (4 \times 3 + 6 \times 2) = 1$$

On trouve :

$$\Gamma_H = A_1 \oplus T_2$$

Ainsi, les trois combinaisons linéaires des quatre $1s$ des H, qui restent à trouver, se transforment entre elles par les opérateurs de symétrie suivant la représentation T_2 , comme les $2p$ du C, avec lesquelles on pourra donc les combiner. Il est fastidieux d'utiliser la méthode des projecteurs avec un tel groupe, qui comprend 24 opérateurs ! Heureusement, on peut s'en passer et arriver aux trois combinaisons adaptées facilement. En effet, on sait qu'elles ont même symétrie que des orbitales p de C, au centre du repère. Il suffit de construire des combinaisons des $1s$ des H qui aient deux lobes égaux et de signes contraires comme des orbitales p . Par exemple, considérons la combinaison $[(1s_a + 1s_b) - (1s_c + 1s_d)]$, qui est schématiquement comme une orbitale p_z d'axe z ; on voit qu'elle est inchangée par l'action des miroirs σ_d (caractère 1), changée en son opposée par l'action des C_2 et des

S_4 (caractères -1), et changée complètement par action des C_3 , qui ne laissent invariant qu'un H (caractère 0). Les deux autres combinaisons indépendantes de même symétrie sont, à un facteur numérique près :

$$[(1s_a + 1s_c) - (1s_b + 1s_d)]$$

$$[(1s_a + 1s_d) - (1s_b + 1s_c)]$$

Conclusion

En résumé :

Atome C		Atomes H	
Symétrie	Orbitales atomiques	Symétrie	Orbitales de symétrie
A_1	$2s$	A_1	$(1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d)$
T_2	$2p_x, 2p_y, 2p_z$	T_2	$[(1s_a + 1s_c) - (1s_b + 1s_d)],$ $[(1s_a + 1s_d) - (1s_b + 1s_c)],$ $[(1s_a + 1s_b) - (1s_c + 1s_d)]$

Comme dans le cas de NH_3 , on a ici une représentation, T_2 , de dimension supérieure à 1. Les deux bases, $\{2p_x, 2p_y, 2p_z\}$ et $\{[(1s_a + 1s_c) - (1s_b + 1s_d)], [(1s_a + 1s_d) - (1s_b + 1s_c)], [(1s_a + 1s_b) - (1s_c + 1s_d)]\}$, sont constituées de fonctions mutuellement orthogonales entre elles. Elles sont parallèles. Les seuls recouvrements non nuls, qui nous donnent donc les OM, sont ceux des combinaisons linéaires :

$$a_1 = c_1(2s_C) + c_2(1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d)$$

$$a_1^* = c'_1(2s_C) - c'_2(1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d)$$

$$t_{2x} = c_3(2p_{xC}) + c_4[(1s_a + 1s_c) - (1s_b + 1s_d)]$$

$$t_{2x}^* = c'_3(2p_{xC}) - c'_4[(1s_a + 1s_c) - (1s_b + 1s_d)]$$

$$t_{2y} = c_6(2p_{yC}) + c_5[(1s_a + 1s_d) - (1s_b + 1s_c)]$$

$$t_{2y}^* = c'_6(2p_{yC}) - c'_5[(1s_a + 1s_d) - (1s_b + 1s_c)]$$

$$t_{2z} = c_8(2p_{zC}) + c_7[(1s_a + 1s_b) - (1s_c + 1s_d)]$$

$$t_{2z}^* = c'_8(2p_{zC}) - c'_7[(1s_a + 1s_b) - (1s_c + 1s_d)]$$

Le diagramme énergétique est représenté sur la figure 10.10.

À l'état fondamental, la configuration électronique est :

$$(He)(a_1)^2(t_{2x})^2(t_{2y})^2(t_{2z})^2$$

La première orbitale, symbolisée par (He), est $1s_C$, orbitale au cœur de l'atome de carbone, non liante. Un calcul Hartree-Fock réalisé par

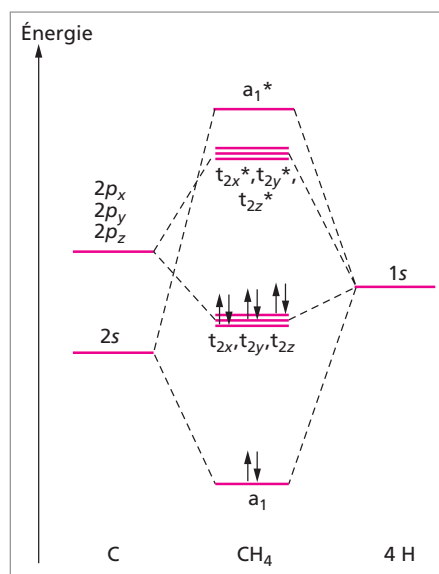


Fig. 10.10. Diagramme énergétique de CH_4 .

Nesbet (1960) a donné pour les niveaux les valeurs : $-307,9 \text{ eV}$; $-27,5 \text{ eV}$; $-14,6 \text{ eV}$. La première énergie est celle de la $1s_C$ non liante ; la deuxième est celle de l'orbitale a_1 et la troisième est l'énergie des trois orbitales t_2 dégénérées. La spectroscopie photoélectronique donne deux énergies d'ionisation qui confirment cette structure à deux niveaux : la première énergie d'ionisation est $13,2 \text{ eV}$, correspondant à l'arrachement d'un électron d'une des OM t_2 ; la seconde est $22,1 \text{ eV}$ et correspond à l'arrachement d'un électron de l'OM a_1 .

Un peu d'histoire

Robert Mulliken

Robert Mulliken (1896-1986) est un chimiste américain. Il est un des créateurs, avec l'allemand Friedrich Hund, de la méthode des orbitales moléculaires. Il réalisa aussi

d'importants travaux sur les spectres moléculaires.

Il a été récompensé du prix Nobel de chimie en 1966.

10.2. Évolution des orbitales moléculaires (diagrammes de corrélation)

Nous avons toujours supposé connue la forme de la molécule pour déterminer ses orbitales moléculaires. Il est encore plus intéressant de ne pas supposer connue cette forme et de rechercher quelle forme va prendre un groupe d'atomes qui vont réagir pour se lier ensemble. Des problèmes de ce genre sont très complexes et, en général, insolubles.

Certaines études partielles, initiées par Walsh, ont fourni des résultats intéressants. Il s'agit de faire varier un paramètre (distance, angle, atome) et de voir comment se modifient les OM et leur énergie. Par exemple, on peut retrouver simplement certaines combinaisons linéaires d'OA de symétrie convenable pour former les OM d'une molécule diatomique en partant des deux atomes séparés (libres), puis en les rapprochant, jusqu'à les réunir en un seul atome hypothétique (« atome unifié »). On dit qu'on a corrélié les deux atomes séparés et l'atome unifié. Si on trace l'évolution des énergies et des orbitales en fonction du paramètre (la distance, dans notre exemple), on a obtenu un *diagramme de corrélation*.

Quantité d'études sont ainsi possibles, au moins qualitativement. On peut s'intéresser à l'évolution des OM et de leur niveau lorsque la molécule est modifiée progressivement, comme, par exemple, lorsqu'on passe de AX à AX_2 , puis à AX_3 , ou de HAX à HA_2X , puis HA_2 , etc.

Walsh a étudié une molécule AH_2 avec un angle variable entre les liaisons $A-H$. Le diagramme de corrélation obtenu (fig. 10.11) est qualitativement en accord avec les

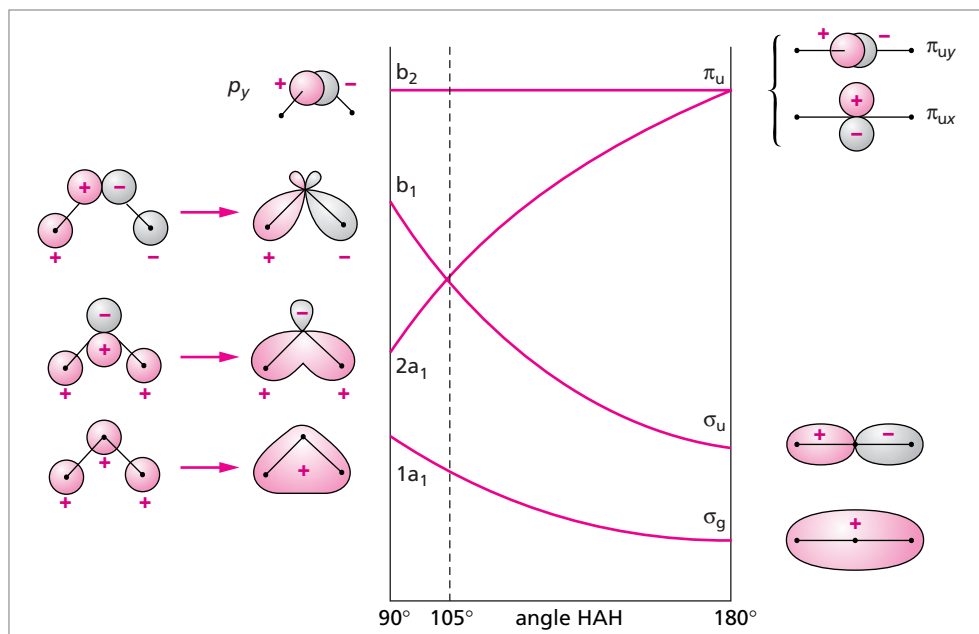


Fig. 10.11. Diagramme de Walsh de la molécule AH_2 .

types de symétrie et l'ordre des énergies des OM de H_2O (angulaire, 105° ; 8 électrons de valence) et BeH_2 (linéaire ; 4 électrons de valence).

Ce sont les énergies des OM σ_u et π_{ux} de la molécule linéaire qui sont le plus affectées par une distorsion angulaire. Comme la molécule reste plane (plan zx) en se fermant, l'orbitale p_y reste non liante et invariante pendant toute la modification de l'angle. En supposant que l'énergie totale d'une molécule varie dans le même sens que la somme des énergies des OM occupées, on raisonne en disant que la molécule va prendre la forme qui abaissera l'énergie de ses OM occupées.

Ainsi, au vu du diagramme de corrélation (fig. 10.11), la molécule BeH_2 , avec ses 4 électrons de valence, doit posséder une structure linéaire : en effet, c'est avec la forme linéaire que les deux niveaux (appelés σ_g et σ_u lorsque la molécule est linéaire, et $1a_1$ et b_1 lorsque la molécule est coudée) sont les plus bas. En revanche, pour les molécules AH_2 à 6 électrons de valence, il faut remplir trois OM et pas seulement deux. Dans la forme linéaire, il faut monter haut en énergie pour atteindre les π_u , ce qui augmenterait trop l'énergie de la molécule. En revanche, vers 90° , il y a trois OM à remplir relativement basses. Pour les mêmes raisons, les molécules à 8 électrons de valence (H_2O , H_2S) doivent avoir une structure angulaire.

Règles de Walsh : Si une déformation géométrique d'une molécule s'accompagne d'un plus grand recouvrement entre deux (ou plusieurs) OA de même signe (respectivement : plus petit entre deux OA de signes contraires), le niveau énergétique de l'OM diminue (stabilisation).

Si, au contraire, cette déformation a pour résultat un recouvrement moins grand entre deux OA de même signe (respectivement plus grand entre deux OA de signes contraires), l'OM a son niveau qui augmente (elle est déstabilisée).

Par exemple, lorsqu'on ouvre l'angle dans la molécule angulaire AH_2 , le recouvrement entre les $1s_a$ et $1s_b$ (positifs) et le lobe positif de la $2p_{zA}$ diminue, car les deux H s'écartent : le diagramme montre bien que $2a_1$ est déstabilisée (son énergie augmente).

10.3. L'hybridation des OA et les orbitales localisées OL

1 Les OA hybrides

Lorsqu'on cherche les OM d'une molécule, on écrit une superposition de symétrie convenable d'OA des atomes composants avec des coefficients indéterminés et on cherche (par variation autocohérente) simultanément l'énergie de la molécule et les coefficients.

L'équation de Schrödinger étant linéaire, toute combinaison linéaire de solutions est aussi solution. On peut donc remplacer les OA de type hydrogénoïde, ou de Slater, par un autre ensemble d'OA en même nombre, orthonormées, combinaisons linéaires des précédentes. Évidemment, si on mélange des OA d'énergies différentes, la combinaison linéaire obtenue, bien que toujours solution, n'aura pas une énergie qui sera une valeur propre. Mais, lorsqu'on cherche les liaisons moléculaires par superposition d'orbitales atomiques, il n'est pas nécessaire que les fonctions atomiques intermédiaires soient stationnaires (c'est-à-dire de niveau d'énergie déterminé dans l'atome considéré). Ce qu'il faut, c'est qu'elles soient telles que la molécule entière soit dans un état stationnaire d'énergie minimum. Ces fonctions d'onde atomiques doivent être orthogonales les unes aux autres (ce qui annule donc leur intégrale de recouvrement). Chacune d'elles est une superposition d'états stationnaires d'un atome isolé et donc elles n'ont qu'une énergie qui est une moyenne des énergies des orbitales constituantes. Une telle superposition est une orbitale hybride. L'énergie moyenne d'une orbitale hybride peut être élevée, pourvu que cet accroissement d'énergie soit compensé par l'énergie libérée dans la formation de la liaison.

Un avantage de l'hybridation des OA est qu'elle permet de tenir compte dès le départ, dans les OA des atomes isolés, de la symétrie de la molécule à laquelle on s'intéresse et ainsi de simplifier les calculs des OM. Nous allons étudier des exemples en détail mais, auparavant, il nous faut introduire la notion d'orbitale de liaison (ou orbitale localisée). C'est surtout pour construire ce type d'orbitales que l'hybridation est utilisée.

Linus Pauling

Linus Carl Pauling (1901-1994) est un chimiste américain. Il a introduit la méthode des orbitales localisées et la notion de mésomérie (résonance chimique). Par la suite, il

a apporté une importante contribution à la biochimie structurale (structure spiralée des polypeptides). Il a obtenu le prix Nobel de chimie en 1954.

2 Les orbitales localisées (ou orbitales de liaison)

Dans la méthode des *orbitales localisées*, on cherche à construire à partir des OA, le plus souvent hybridées, des orbitales qui sont localisées dans la région entre les atomes liés et qui correspondent aux liaisons chimiques localisées entre les atomes.

Nous les appellerons des *orbitales localisées* ou des *orbitales de liaison* (dans les deux cas, le sigle sera OL), pour les distinguer des orbitales moléculaires qui sont délocalisées sur toute la molécule et, en général, ne correspondent pas aux liaisons chimiques entre deux atomes (sauf dans le cas des molécules diatomiques, puisqu'il n'y a que deux atomes). Le modèle des OL a été initié par Pauling. Certains auteurs appellent encore ces orbitales localisées : orbitales de liaison de valence, orbitales de valence ou orbitales moléculaires localisées. Il est préférable d'éviter le terme de « valence », l'expression « orbitales de valence » signifiant pour nous les orbitales atomiques occupées d'énergie la plus élevée. Quant à l'appellation « orbitales moléculaires localisées », elle ne souligne pas assez la différence avec l'expression « orbitales moléculaires », ce qui peut conduire à des confusions.

On obtient ces OL comme on obtient les OM, en effectuant des combinaisons linéaires d'OA. On est guidé dans la recherche des bonnes combinaisons linéaires par le *principe du recouvrement maximal* : les liaisons chimiques entre atomes se forment dans les directions correspondant au plus grand recouvrement des OA.

3 Construction d'OL à partir d'OA hybridées

Voyons maintenant plus en détail la procédure d'hybridation et la construction d'OL.

Procédure d'hybridation

Nous avons déjà rencontré une hybridation des OA lors de l'étude de la molécule N_2 . C'est une hybridation sp , c'est-à-dire où l'hybride est composé de 50 % de s et de 50 % de p_z . On effectue la somme :

$$\varphi_1 = c(ns + np_z)$$

et aussi la différence :

$$\varphi_2 = c(ns - np_z)$$

de façon à remplacer les deux OA ns et np par deux orbitales hybrides $ns \pm np$. Ces orbitales hybridées sont représentées schématiquement sur la figure 10.12. En construisant ces OA hybrides, on a localisé les orbitales, en ce sens que φ_1 est une orbitale qui pointe majoritairement vers la droite de l'atome a, prête à donner un recouvrement important à droite, et φ_2 une orbitale qui pointe vers la gauche de l'atome a, prête à donner un recouvrement fort à gauche. On a « préparé » une description de la future molécule par deux liaisons opposées, à droite et à gauche de l'atome a.

On sait que les s et les p hydrogénoïdes du même atome sont orthonormées. Les orbitales de Slater de même n aussi. L'intégrale de recouvrement entre ns et np_z est donc nulle :

$$\int (ns)(np_z) dV$$

Mais ceci n'a aucune importance, car ces OA hybridées ne sont pas elles-mêmes les liaisons. Elles sont ensuite combinées linéairement avec d'autres OA, hybridées ou non, pour former des orbitales localisées. Auparavant, normalisons φ_1 et φ_2 :

$$\begin{aligned} c^2 \int (ns + np_z)^2 dV &= 1 = c^2 \int (ns^2 + np_z^2 + 2(ns)(np_z)) dV \\ \frac{1}{c^2} &= \int ns^2 dV + \int np_z^2 dV + 2 \int (ns)(np_z) dV = 1 + 1 + 0 = 2 \\ c &= \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

d'où les deux hybrides sp :

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(ns + np_z) \quad \text{et} \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(ns - np_z)$$

Construction des OL

Construisons maintenant des OL. On peut avoir à combiner nos deux hybrides avec deux autres hybrides sp sur l'autre atome, comme sur la figure 10.12. Si on a à combiner nos hybrides avec deux OA s de deux atomes H à droite et à gauche de l'atome a sur l'axe z , il y aura alors deux combinaisons linéaires liantes qui sont les deux OL :

$$\psi_1 = c_1 \frac{1}{\sqrt{2}}(ns + np_z) + c_2 1s_{H1} \quad \text{et} \quad \psi_2 = c_3 \frac{1}{\sqrt{2}}(ns - np_z) + c_4 1s_{H2}$$

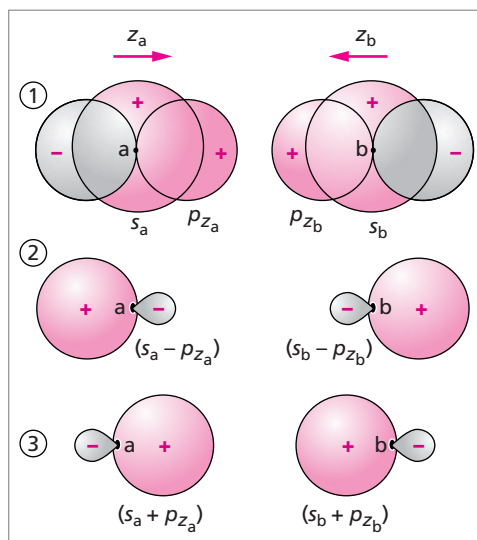


Fig. 10.12. Hybridation sp : 1. les OA s et p_z de même n sur chaque noyau a et b ; 2. les OA hybrides qui vont donner un recouvrement fort à l'extérieur de ab (les différences) ; 3. les OA hybrides qui vont donner un recouvrement fort sur ab (les sommes).

Il y aura également les deux combinaisons linéaires antiliantes correspondantes. L'intégrale de recouvrement :

$$\int (ns + np_z)1_{\text{SH}} dV = \int ns \cdot 1_{\text{SH}} dV + \int np_z \cdot 1_{\text{SH}} dV$$

n'est pas nulle, puisqu'aucune des deux intégrales composantes n'est nulle a priori. Il y a donc bien une liaison.

Outre les hybridations sp , on peut effectuer des hybridations sp_2 , sp_3 , sp_3d , sp_3d_2 ... et aussi des hybridations partielles où les proportions des OA ne sont pas des nombres simples. Dans l'hybridation sp_2 (fig. 10.13a), deux des trois OA p de l'atome sont combinées avec son OA s : le résultat est trois orbitales hybrides issues de l'atome et pointant vers trois directions à 120° les unes des autres, prêtes à former trois OL équivalentes en triangle équilatéral. C'est le cas de B dans BF_3 . Il reste sur l'atome une OA p non hybridée, qui, si elle est occupée par un électron, peut former un recouvrement latéral (liaison π). C'est le cas de C dans de nombreux composés : éthylène, benzène, H_2CO , HCOOH , graphite, etc.

Dans l'hybridation sp_3 (fig. 10.13b), les trois OA p de l'atome sont combinées avec son OA s : le résultat est quatre orbitales hybrides semblables issues de l'atome et pointant vers les quatre directions d'un tétraèdre régulier (les directions sont à $109^\circ 28'$ les unes des autres, prêtes à former quatre OL équivalentes (voir CH_4). C'est le cas de C dans quantité de composés.

Notation : Les hybridations sont souvent notées sp^2 , sp^3 ... avec le chiffre en exposant. Je préfère le placer en indice pour éviter toute confusion avec le remplissage en électrons.

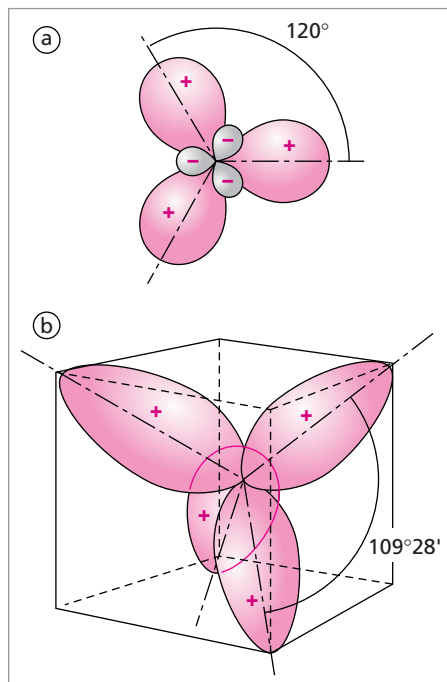


Fig. 10.13. OA hybrides sp_2 (a) et sp_3 (b).

4 Le méthane

La molécule CH_4 , on l'a vu, a la forme d'un tétraèdre régulier, avec le C au centre. Son groupe de symétrie est T_d . L'angle mesuré entre les liaisons C—H du méthane est bien exactement $109^\circ 28'$ et les quatre liaisons, de longueur $1,09 \text{ \AA}$, sont identiques. Or, à partir de la configuration atomique de C dans son état fondamental, $1s^2 2s^2 2p^2$, et de quatre OA s de H, il n'est pas du tout évident qu'on puisse construire quatre orbitales de liaison équivalentes. Des liaisons formées à partir des OA $2p$ seraient dirigées à 90° les unes des

autres. Or, on l'a vu, l'état excité $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ est assez proche (à environ 4 eV) et, dans cet état, les quatre OA $2s$ et $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ peuvent former quatre liaisons rendant le C tétravalent. Mais ces quatre liaisons ne peuvent être toutes les quatre équivalentes, trois d'entre elles étant dues à des p qui, de surcroît, sont à 90° les unes des autres, contrairement à ce que donne l'observation de la géométrie de la molécule. En revanche, on retrouve bien à la fois l'équivalence des quatre liaisons localisées et leur géométrie en effectuant une hybridation sp_3 .

Construction des OA hybrides

Ainsi, dans la construction des OL, on commence par remplacer les OA de valence de C, $2s_C$, $2p_{xC}$, $2p_{yC}$, $2p_{zC}$, par quatre orbitales atomiques hybrides, c'est-à-dire quatre combinaisons linéaires indépendantes qui forment une base d'une représentation de dimension 4 du groupe T_d . Pour construire des orbitales dirigées depuis le centre vers les quatre sommets du tétraèdre, reportons-nous à la figure 10.9 : on voit que le sommet où est situé H_a est dans la direction $(1, 1, 1)$, où ces trois nombres sont les composantes d'un vecteur dirigé vers le sommet H_a . On aura donc $p_{xC} + p_{yC} + p_{zC}$ orienté dans cette direction. Les trois autres directions sont : $(-1, -1, 1)$, $(1, -1, -1)$ et $(-1, 1, -1)$. Les quatre OA hybrides sont donc :

$$\varphi_a = \frac{1}{2}(s_C + p_{xC} + p_{yC} + p_{zC})$$

$$\varphi_b = \frac{1}{2}(s_C - p_{xC} - p_{yC} + p_{zC})$$

$$\varphi_c = \frac{1}{2}(s_C + p_{xC} - p_{yC} - p_{zC})$$

$$\varphi_d = \frac{1}{2}(s_C - p_{xC} + p_{yC} - p_{zC})$$

Le facteur de normalisation, $\frac{1}{2}$, est calculé dans l'exercice 3. Comme on combine une s avec les trois p , c'est une hybridation sp_3 . Les quatre OA hybrides φ_a , φ_b , φ_c , φ_d sont orthonormées et orientées dans l'espace suivant les quatre directions tétraédriques voulues, à $109^\circ 28'$ les unes des autres (fig. 10.14).

En conséquence, l'ensemble des quatre OA sp_3 constitue une base pour la représentation Γ_C à 4 dimensions du groupe T_d . Ce sont des orbitales de symétrie adaptée à la symétrie de la molécule. L'étape suivante, que nous allons aborder, est celle de la construction des OL, qui décriront les quatre liaisons tétraédriques (liaisons « σ ») de l'atome

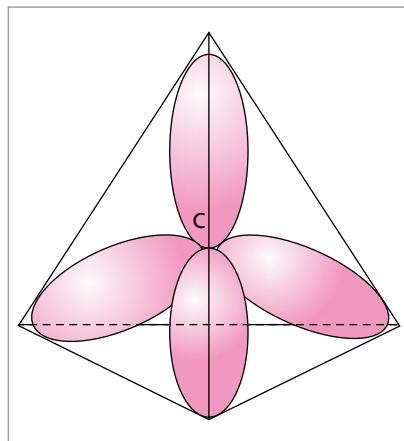


Fig. 10.14. Les quatre OA hybrides sp_3 du C.

de carbone avec d'autres atomes. Remarquons que cette représentation à 4 dimensions est réductible, puisqu'il n'y a pas de représentation irréductible du groupe T_d qui soit de dimension supérieure à 3. On sait d'ailleurs que Γ_C est réductible en $A_1 \oplus T_2$ (§ 10.1.5). Une base adaptée à cette réduction est la base des OM $\{a_1, t_x, t_y, t_z\}$, que nous avons déjà vue. Une autre base adaptée est $\{s_C, p_{xC}, p_{yC}, p_{zC}\}$. Mais ici, nous ne devons pas réduire Γ_C , car nous voulons garder nos quatre OA hybrides équivalentes.

Construction des OL

À partir de ces quatre hybrides sp_3 , on forme les quatre liaisons σ (OL) tétraédriques par combinaisons linéaires avec les quatre OA s de quatre atomes H :

$\sigma_1 = c_1\varphi_a + c_2s_{Ha}$; $\sigma_2 = c_3\varphi_b + c_4s_{Hb}$; $\sigma_3 = c_5\varphi_c + c_6s_{Hc}$; $\sigma_4 = c_7\varphi_d + c_8s_{Hd}$
et les quatre antiliances (qui sont vides d'électrons) :

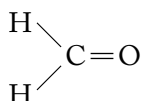
$$c'_1\varphi_a - c'_2s_{Ha} ; \quad c'_3\varphi_b - c'_4s_{Hb} ; \quad c'_5\varphi_c - c'_6s_{Hc} ; \quad c'_7\varphi_d - c'_8s_{Hd}$$

Chacune des quatre OL liantes est remplie avec une paire d'électrons et représente une liaison chimique σ C—H.

On pourrait traiter de la même façon l'ammoniac et l'eau. Les OL permettent ainsi dans beaucoup de cas (et, en particulier, pour toute la chimie organique) de retrouver et de calculer la densité électronique sur les diverses liaisons chimiques.

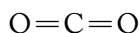
5 L'hybridation du carbone

Lorsque le C forme deux liaisons simples et une liaison double, comme par exemple dans le formaldéhyde :



la géométrie est plane et les trois liaisons font entre elles à peu près 120° . Il y a 3 liaisons σ : les deux liaisons C—H, et une liaison C—O, plus une liaison π : l'autre liaison C—O. La liaison π est formée par combinaison d'une OA $2p$ du C et d'une OA $2p$ de O. Les 3 liaisons σ sont formées à partir des orbitales atomiques hybridées du C et des orbitales $1s$ des H pour les liaisons C—H, et de l'OA hybridée sp_z de O. Les 3 orbitales hybrides du C se construisent avec la $2s$ et seulement deux $2p$, puisque l'une des $2p$ est utilisée pour former la liaison π . Il s'agit d'une hybridation sp_2 .

Le carbone forme une hybridation sp lorsqu'il est engagé dans une triple liaison : il y a 2 liaisons π , obtenues par combinaison de deux OA p non hybridées du C et deux liaisons σ opposées, dont l'une est alignée avec les deux liaisons π . L'acétylène $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ est un exemple typique. Dans CO_2 , les liaisons π sont de part et d'autre de C. Dans ce cas, les OL σ sont aussi obtenues à partir d'OA hybridées sp . Les deux liaisons font un angle de 180° entre elles ; la géométrie est linéaire :



La théorie des liaisons localisées, basée sur des OA hybridées sp_3 , sp_2 ou sp , rend bien compte de la stéréochimie des innombrables composés du carbone (chimie organique).

Le fullerène

Le carbone est hybridé sp_2 dans le benzène et beaucoup de composés qui s'y rattachent (composés aromatiques). Il est également hybridé sp_2 dans le graphite, qui est constitué d'empilements de plans de C arrangés en un dallage d'hexagones réguliers.

Le fullerène C_{60} est une molécule géante de carbone découverte en 1985. Elle est constituée de 12 pentagones et de 20 hexagones, soit 32 cycles, reliés ensemble (voir figure) en un ballon de football de diamètre environ 7 Å.

Le groupe ponctuel de symétrie de cette molécule est le groupe de l'icosaèdre I_h (ou $m\bar{5}m$ en notation Hermann-Mauguin), qui a 120 opérateurs de symétrie. L'icosaèdre est un des 5 polyèdres réguliers (20 faces qui sont des triangles équilatéraux) : la molécule C_{60} n'est pas un icosaèdre, mais a la même symétrie.

Les électrons des doubles liaisons π , qui sont en fait les électrons des orbitales p non hybridées perpendiculaires aux cycles et

pointant vers l'extérieur (et l'intérieur) de la sphère, sont fortement délocalisés, comme dans le benzène.

On peut fabriquer du C_{60} (et d'autres molécules C_n , n allant de 32 à plusieurs centaines) par vaporisation de graphite.

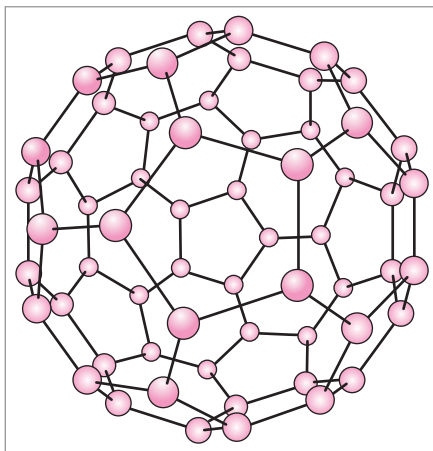
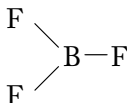


Fig. 10.15. La molécule C_{60} .

6 Hybridation dans d'autres atomes

Voyons d'autres atomes de la deuxième période de la classification périodique.

L'atome Be a pour configuration fondamentale de sa couche de valence $2s^2$, facilement excitée en $2s^1 2p^1$. Cette configuration excitée donne deux OA hybrides sp qui pointent dans deux directions opposées, à 180° l'une de l'autre. Les molécules BeH_2 et BeF_2 peuvent être décrites par des OL aussi bien que par des OM, comme c'est le cas pour le méthane, l'ammoniac, etc. L'état fondamental de B est $2s^2 2p^1$, qui est facilement excité en $2s^1 2p^2$. L'hybridation, ayant lieu entre une OA s et deux OA p , est alors sp_2 . La géométrie des molécules telles que BF_3 sera celle d'un triangle équilatéral, les liaisons σ B—F faisant entre elles un angle de 120° :



Dans les molécules d'ammoniac NH_3 et d'eau H_2O , les atomes N et O forment leurs liaisons par des hybridations sp_3 comme l'atome de C, mais il reste des paires d'électrons non liantes (une paire dans NH_3 et deux paires dans H_2O). Ceci explique la forme

géométrique de NH_3 (angle de 107° entre deux liaisons N—H) et de H_2O (angle de 105° entre liaisons O—H). Dans H_2O , les deux liaisons O—H sont représentées par les OL suivantes, construites par combinaison des OA de O hybridées de la même façon que dans C, et des OA 1s des deux H :

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= c_1 \left[\frac{1}{2}(2s_{\text{O}} + 2p_{x\text{O}} + 2p_{y\text{O}} + 2p_{z\text{O}}) \right] + c_2 s_{\text{Ha}} = a_1 + b_1 \\ \sigma_2 &= c_3 \left[\frac{1}{2}(2s_{\text{O}} - 2p_{x\text{O}} - 2p_{y\text{O}} + 2p_{z\text{O}}) \right] + c_4 s_{\text{Hb}} = a_1 - b_1\end{aligned}$$

On voit que ces OL s'expriment simplement à partir des OM a_1 et b_1 .

Dans les atomes des périodes suivantes, comme le soufre et le phosphore, il y a des orbitales d (les $3d$) qui, bien que vides d'électrons, sont toutes proches en énergie. Elles peuvent alors participer à l'hybridation, ce qui accroît la valence de l'atome. Par exemple, S a la configuration fondamentale de sa couche de valence $3s^2 3p^4$, homologue de celle de O, mais avec des orbitales $3d$ toutes proches : il se produit une hybridation sp_3d_2 , donnant 6 OA hybrides équivalentes et pointant vers les 6 sommets d'un octaèdre régulier. Ceci rend compte de l'existence de molécules telles que SF_6 et aussi SF_5 (cette dernière molécule a une paire d'électrons non liante). Cela peut aussi rendre compte de l'angle de 92° entre liaisons S—H dans H_2S , angle qui est bien plus proche de 90° que de $109^\circ 28'$.

Autres exemples : PCl_5 , $\text{Fe}(\text{CO})_5$, ... Nous retrouverons ces « complexes » au § 10.5 où ils seront étudiés par la théorie des OM (champ des ligands).

On explique assez bien la non-existence de molécules XY_n avec $n > 6$. D'autres orbitales d pourraient en principe entrer en combinaison, allant jusqu'à sp_3d_5 , soit 9 orbitales hybrides, mais les atomes Y autour de X ont leurs orbitales localisées complètes du fait de leur liaison avec X et ne sont pas susceptibles de se combiner entre eux. Ils se repoussent les uns les autres dans une certaine mesure et il ne peut alors s'en intercaler d'autres en plus des 6Y de la géométrie octaédrique. On pourrait objecter que dans CsCl , par exemple, la coordinence de Cs est 8, supérieure à 6, mais ce n'est pas une molécule : c'est un motif inséré dans un cristal ionique. La stabilité du groupement « Cs^+ entouré de 8Cl^- » est due au fait qu'il n'est pas isolé mais fait partie d'un édifice cristallin qui est une molécule géante. La vapeur de ce cristal ne contient d'ailleurs que des molécules Cs—Cl .

7 Comparaison des descriptions des molécules par les OM et les OL

Au contraire des OM, les OL, issues de la superposition d'OA en partie ou totalement hybrides, ne sont pas des fonctions propres du hamiltonien moléculaire de Hartree-Fock (les orbitales atomiques hybrides n'étant pas elles-mêmes des fonctions propres du hamiltonien atomique). Leurs énergies ne sont pas des valeurs propres et n'indiquent donc pas la structure *énergétique* de la molécule telle qu'on peut la mettre en évidence dans la spectroscopie d'absorption de photoélectrons. La totalité des OL, comme des OM, permet d'accéder en principe à la même énergie totale de la molécule, qui est bien une

valeur propre du hamiltonien moléculaire. Mais, répétons-le, les OL elles-mêmes ne sont pas des fonctions propres du hamiltonien, même approchées, au contraire des OM.

Il en résulte que les énergies des OL ne sont pas les énergies d'ionisation de la molécule. On ne retrouve pas les pics du spectre photoélectronique comme des transitions entre des énergies des OL. Les transitions électroniques observées sont uniquement des transitions entre les niveaux des OM.

Ainsi, si l'hybridation et les OL donnent, par rapport aux OM, une meilleure description de la forme des molécules, de la répartition spatiale de la densité électronique et permettent de se rapprocher de la description chimique en termes de liaisons (localisées), elle ne donnent pas une bonne description de la structure en niveaux énergétiques des molécules. En revanche, cette dernière est bien donnée par les OM non localisées.

Approfondissement

OL, OM et principe d'incertitude

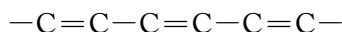
En définitive, l'incompatibilité des descriptions données par les OM et les OL peut être rattachée au principe d'incertitude. L'opérateur énergie potentielle, qui ne dépend pas de la quantité de mouvement, mais seulement de la position, représente une grandeur compatible avec la position. Mais les valeurs propres de \mathcal{H} (niveaux) sont toujours l'énergie totale E et pas seulement l'énergie potentielle. Il en résulte que E est incompatible avec la position \vec{r} .

Ainsi, dès qu'on essaye de décrire plus précisément la position des électrons (par la densité électronique des OL), on perd la précision sur les niveaux d'énergie. Et inversement, si on veut des niveaux d'énergie définis (ce qu'on obtient avec les OM), les orbitales se délocalisent sur toute la molécule. On ne peut pas avoir à la fois une localisation précise (comme dans la description par OL) et des niveaux d'énergie définis (comme dans la description par OM).

10.4. La méthode de Hückel

1 Présentation

J'ai déjà, à plusieurs reprises, attiré l'attention sur les molécules comportant des doubles ou des triples liaisons, qui sont disposées de façon régulière, alternant dans la représentation de Lewis avec des liaisons simples, (comme par exemple dans le benzène ou le butadiène) :

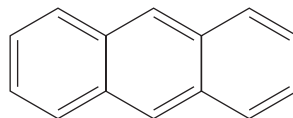


Ce sont les composés (ou « systèmes ») conjugués. Les « électrons π », qui sont les électrons des liaisons multiples autres que les liaisons σ , sont délocalisés sur toute la molécule (cyclique ou non) et lui confèrent des propriétés spéciales, notamment une réactivité élevée et une forte polarisabilité (due à l'effet mésomère). Or, les molécules organiques avec des doubles liaisons conjuguées sont planes. Cela permet de répartir

toutes les orbitales de la couche de valence en orbitales σ et π , les premières étant symétriques et les secondes antisymétriques par rapport au plan de la molécule. Nous prendrons systématiquement l'axe z perpendiculaire au plan de la molécule. Les électrons π des doubles liaisons seront alors les électrons qui proviennent des orbitales p_z des atomes (en général des atomes C, parfois O ou N).

Hückel (à partir de 1931) a tiré parti de ce fait pour étudier séparément les électrons σ et π en se fondant sur la symétrie différente de leurs orbitales. L'approximation $\sigma + \pi$ consiste en ce qu'au lieu de résoudre un problème variationnel pour tous les électrons de valence, on ne résout que les équations pour les électrons π . Les orbitales σ sont supposées faire partie, avec les noyaux, du squelette de la molécule, et les électrons π sont supposés se mouvoir dans le champ potentiel dû à ce squelette. Par exemple, dans l'éthylène $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, au lieu de 12 électrons, on n'en considère que 2 : les deux électrons π .

Si on prend l'anthracène, à 3 cycles benzéniques (formule ci-contre), on ne considère que 14 orbitales sur 66. Sur ces 14 orbitales « π », la moitié sera remplie avec les 14 électrons π .



Ensuite, les intégrales de cœur \mathcal{H}_{mn} ne sont pas calculées, mais considérées comme des paramètres. On pose :

$$\mathcal{H}_{mm} = \alpha_m, \quad \mathcal{H}_{mn} = \beta_{mn}$$

α_m est l'intégrale coulombienne, assez bien approchée par l'énergie d'ionisation d'un électron se trouvant sur l'OA de l'atome isolé. Les α sont les mêmes si les atomes sont les mêmes. On pose habituellement :

$\beta_{mn} = \beta$ si les atomes m et n sont liés par une liaison ;

$\beta_{mn} = 0$ si les atomes ne sont pas liés.

β est appelée *intégrale de résonance*.

Attention à ne pas confondre ces symboles α et β avec les symboles des fonctions de spin !

On approxime ensuite les intégrales de recouvrement : $S_{mn} = \delta_{mn}$ (symbole de Kronecker). Enfin, l'énergie totale E de la molécule est approximée par la somme des énergies ε_i des électrons de chaque OM.

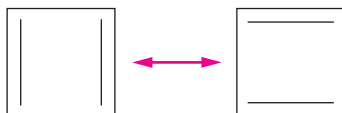
À l'évidence, la méthode des OM de Hückel (OMH ; sigle anglais : HMO) est beaucoup plus approximative que celle de Hartree-Fock, mais elle est d'emploi très simple et permet de calculer plusieurs grandeurs utiles, tels que les niveaux d'énergie des composés conjugués. Elle constitue un moyen rapide d'estimer qualitativement et, dans certains cas, aussi rigoureusement que des méthodes moins approximatives, plusieurs propriétés chimiques (stabilité et réactivité) et physiques (énergies d'ionisation, affinité électronique...) de ces composés. Pour expliquer la méthode OMH, le mieux est de l'appliquer à quelques molécules conjuguées typiques.

2 Les annulènes

La terminaison « -ène » caractérise l'existence d'une (ou plusieurs) double liaison. Les polyènes conjugués monocycliques sont appelés *annulènes* en indiquant entre crochets le nombre de C dans le cycle. Le benzène est un annulène-[6], le cyclobutadiène un annulène-[4], le cyclooctatétrène un annulène-[8], etc.

Exemple du cyclobutadiène

Le cyclobutadiène est le composé cyclique C_4H_4 , dont les deux formes mésomères sont :



C'est un composé instable, qui a été synthétisé pour la première fois en 1969, bien après que Hückel eut mis au point sa méthode.

On commence par déterminer les orbitales p_z à inclure dans les combinaisons linéaires donnant les orbitales moléculaires. Les deux autres orbitales p et l'orbitale s des carbones sont hybridées sp_2 et forment le squelette de la molécule, leur énergie étant inférieure à celle des orbitales π formées par le recouvrement des p_z . Quatre orbitales hybrides sp_2 des carbones forment le système des liaisons σ du butadiène et il reste quatre OA p_z , qui servent de base aux OM π . On cherche alors les OM sous forme de combinaisons linéaires du type :

$$\varphi_i = c_{1i}p_{z1} + c_{2i}p_{z2} + c_{3i}p_{z3} + c_{4i}p_{z4}$$

Détaillons la solution du problème sur ce cas particulier du cyclobutadiène. Il s'agit de trouver les c_{ki} et l'énergie E_i des OM. Chaque orbitale φ_i est déterminée par un jeu de 4 coefficients c_{1i} , c_{2i} , c_{3i} , c_{4i} et correspond à une énergie E_i . On doit trouver 4 orbitales (qui ne seront pas forcément toutes occupées à l'état fondamental). Pour cela, on doit résoudre le système des quatre équations linéaires homogènes :

$$\sum_{k=1}^4 c_k(\mathcal{H}_{kj} - ES_{kj}) = 0 \quad (j = 1, 2, 3, 4)$$

Ce système ne possédera des solutions c_k non nulles que si, comme à l'accoutumée, le déterminant des coefficients $(\mathcal{H}_{kj} - ES_{kj})$ qui multiplient les inconnues c_k est nul (équation séculaire) :

$$|\mathcal{H}_{kj} - ES_{kj}| = 0$$

Cette équation séculaire est du quatrième degré en E , d'où quatre valeurs E_1, E_2, E_3, E_4 de E . À chaque valeur E_i de E correspondra un jeu de solutions c_{ki} des c_k et à chaque jeu de quatre c_{ki} correspondra une OM φ_i . On effectue ensuite les approximations de

Hückel : $S_{kj} = \delta_{kj}$, etc. L'équation séculaire devient :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

où α et β sont respectivement les intégrales coulombienne et de résonance. Les zéros correspondent aux atomes non voisins. Divisons chaque ligne du déterminant par β et posons :

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

L'équation séculaire devient :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

On développe le déterminant :

$$x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

$$x^4 - 4x^2 = x^2(x^2 - 4) = 0$$

dont les racines sont : $x = -2, 0, 0, +2$, ce qui correspond à trois niveaux énergétiques, dont un niveau doublement dégénéré :

$$E_1 = \alpha + 2\beta ; \quad E_2 = E_3 = \alpha ; \quad E_4 = \alpha - 2\beta$$

E_1 est le niveau le plus bas, car les valeurs des intégrales coulombienne α et de résonance β sont négatives. Le niveau E_1 est celui d'une OM liante, puisque d'énergie inférieure à α , c'est-à-dire inférieure à l'énergie de l'électron logé dans l'OA p_z d'un carbone sp_2 isolé. Les niveaux E_2 et E_3 sont ceux d'OM non liantes. Enfin, le niveau E_4 , supérieur à α , est celui d'une OM antiliante. Les quatre électrons π du cyclobutadiène occupent les niveaux montrés sur la figure 10.16.

Ainsi, le calcul effectué montre que l'état fondamental du cyclobutadiène est triplet

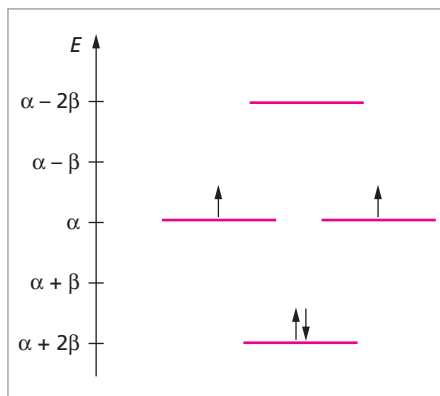


Fig. 10.16. Diagramme énergétique des électrons π du cyclobutadiène (méthode de Hückel).

(2 électrons π célibataires). Comme deux électrons π sur quatre sont non liants, on prévoit une instabilité. Ce composé doit être très réactif et instable. L'expérience montre en effet que lors de sa synthèse, sa durée de vie n'est que de l'ordre de 10^{-2} s sans précautions spéciales. Ensuite, il se décompose ou se dimérise. On arrive cependant à augmenter suffisamment sa durée de vie pour l'étudier en le stabilisant à basse température (en dessous de 60 K). On connaît en revanche un grand nombre de complexes stables formés avec le cyclobutadiène, par exemple avec le fer carbonyle. Le calcul des racines E_i de l'équation séculaire une fois effectué, il reste à introduire successivement ces racines dans le système d'équations pour obtenir les OM approchées φ_i . Nous effectuerons ce calcul dans l'exemple simple de l'éthylène (voir plus loin).

Le benzène

Le benzène C_6H_6 a 6 électrons π . Avec les mêmes notations, l'équation séculaire s'écrit :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

En développant ce déterminant, on obtient l'équation :

$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0$$

ou

$$(x + 2)(x - 2)(x + 1)^2(x - 1)^2 = 0$$

Les niveaux d'énergie sont :

$$E_1 = \alpha + 2\beta ; \quad E_2 = E_3 = \alpha + \beta ; \quad E_4 = E_5 = \alpha - \beta ; \quad E_6 = \alpha - 2\beta$$

Les six électrons π du benzène occupent les trois OM liantes. Une étude plus élaborée, analogue à celle que nous avons effectuée avec H_2O , NH_3 , etc. montrerait que les 6 OM sont : a_{2u} , e_{1g} (dégénérée 2 fois), e_{2u}^* (dégénérée 2 fois), b_{2g}^* . La configuration à l'état fondamental des OM des électrons π est : $(a_{2u})^2(e_{1g})^4$. Dans l'approximation de Hückel, l'énergie de trois liaisons π isolées est $3(2\alpha + 2\beta)$ (voir plus bas le calcul pour l'éthylène qui n'a qu'une seule double liaison : l'énergie de la liaison π est, pour deux électrons, $2(\alpha + \beta)$) et l'énergie due aux électrons π du benzène est $2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$. En effectuant la différence des deux, on trouve que l'énergie de résonance ΔE_r , c'est-à-dire l'énergie de délocalisation des électrons π , du benzène est :

$$\Delta E_r = (6\alpha + 8\beta) - (6\alpha + 6\beta) = 2\beta$$

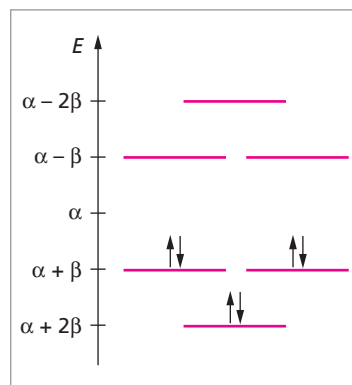


Fig. 10.17. Diagramme énergétique des électrons π du benzène (méthode de Hückel).

Règle $4n + 2$ de Hückel

La plus haute stabilité d'un annulène se produit lorsque les électrons π sont tous dans les OM liantes, et qu'il n'y en a aucun dans les OM antiliantes ou non liantes. Le niveau le plus bas est toujours non dégénéré, et donc l'OM associée sera remplie avec 2 électrons. Les autres niveaux liants sont tous dégénérés deux fois et il faudra donc 4 électrons pour remplir les OM correspondantes. S'il y a $n + 1$ orbitales liantes dans l'annulène, ce composé aura une grande stabilité si le nombre d'électrons π est $4n + 2$, car alors seules les OM liantes seront occupées.

Règle $4n + 2$ de Hückel : Tous les polyènes conjugués cycliques avec $4n + 2$ électrons π ($n = 0, 1, 2, \dots$) auront des niveaux liants remplis et seront exceptionnellement stables.

Le cyclobutadiène a 4 électrons π . 4 n'est pas un nombre égal à $4n + 2$, donc le cyclobutadiène est instable ou peu stable. Le benzène a 6 électrons π : c'est bien égal à $4n + 2$ avec $n = 1$, donc le benzène est très stable. Cette règle explique la stabilité élevée du benzène ($n = 1$), du cation cyclopropényle ($n = 0$), de l'anion cyclopentadiényle ($n = 1$). Elle prédit aussi la stabilité des annulènes-[10], -[14], -[18], ainsi que des anions des annulènes-[9] et -[13], et des cations des annulènes-[7] et -[11]. Ces molécules ou ions ont le caractère aromatique. Elles réagissent chimiquement plus ou moins de la même façon, car elles ont tendance à garder intact leur anneau de $(4n + 2)$ électrons π et à s'engager dans des réactions de substitution.

On peut étendre la règle à des hétérocycles comme le furanne, le pyrrole et le thiophène, ainsi qu'aux aromatiques polycycliques comme le naphthalène, l'anthracène...

3 Molécules conjuguées acycliques

L'éthylène

Le cas de l'éthylène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ est particulièrement simple à traiter. Ce n'est pas une molécule conjuguée, puisqu'il n'y a qu'une seule double liaison, mais la molécule est plane et la méthode de Hückel est donc applicable. Il n'y a que deux électrons π , donc il n'y a que deux OM :

$$\varphi_1 = c_{11}p_{z1} + c_{21}p_{z2}$$

$$\varphi_2 = c_{12}p_{z1} + c_{22}p_{z2}$$

Le système d'équations, qui sera le même pour chaque OM, s'écrit :

$$c_1(\mathcal{H}_{11} - ES_{11}) + c_2(\mathcal{H}_{12} - ES_{12}) = 0$$

$$c_1(\mathcal{H}_{21} - ES_{21}) + c_2(\mathcal{H}_{22} - ES_{22}) = 0$$

soit :

$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0$$

$$c_1\beta + c_2(\alpha - E) = 0$$

Avec la substitution habituelle $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$, le système donnant les c_k se réduit à :

$$c_1x + c_2 = 0$$

$$c_1 + c_2x = 0$$

L'équation séculaire est :

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 - 1 = 0$$

Les racines sont 1 et -1. Donc les niveaux sont : $E_1 = \alpha + \beta$ et $E_2 = \alpha - \beta$. Pour la racine $x = -1$ (qui correspond à E_1), le système donne :

$$-c_1 + c_2 = 0 ; \quad c_1 = c_2$$

La condition de normalisation de l'orbitale impose : $c_1^2 + c_2^2 = 1$. On en déduit :

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

L'OM liante au niveau $E_1 = \alpha + \beta$ est :

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{z1} + 2p_{z2}) \equiv \pi_u$$

Pour la racine $x = 1$, correspondant au niveau antiliant $E_2 = \alpha - \beta$, on trouve $c_1 = -c_2$ et :

$$\varphi_2^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{z1} - 2p_{z2}) \equiv \pi_g^*$$

Schématiquement, les deux OM ont l'aspect représenté sur la figure 10.18.

L'antiliante est la π_g^* , avec un plan nodal perpendiculaire au plan de la molécule. La configuration des électrons π est (à l'état fondamental) : $(\pi_u)^2$.

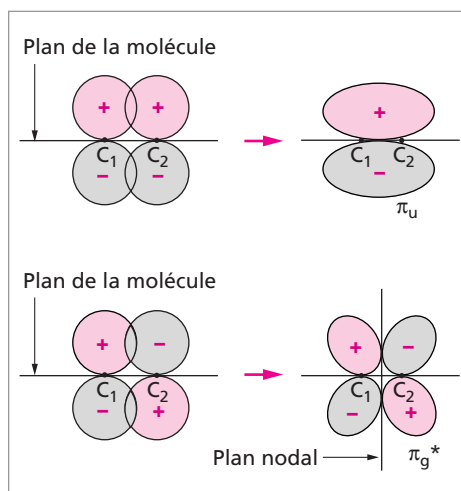


Fig. 10.18. Les OM π de l'éthylène.

Le butadiène

C'est le composé $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Il a quatre électrons π . L'équation séculaire s'écrit :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Par rapport au cyclobutadiène, les 1 aux positions 14 et 41 dans le déterminant ont disparu, parce que la molécule n'est plus cyclique. Le développement du déterminant donne l'équation :

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

En posant $y = x^2$, on obtient l'équation du second degré :

$$y^2 - 3y + 1 = 0$$

dont les racines sont : $y = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}$. D'où : $x = \pm \left(\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2} \right)^{1/2}$

Les quatre valeurs sont : $x = \pm 1,618, \pm 0,618$. Les quatre niveaux sont :

$$E_1 = \alpha + 1,618\beta; \quad E_2 = \alpha + 0,618\beta; \quad E_3 = \alpha - 0,618\beta; \quad E_4 = \alpha - 1,618\beta$$

Les 4 électrons π viennent remplir les deux OM des niveaux E_1 et E_2 . Approximativement, l'énergie $|\alpha + 0,618\beta|$ est l'énergie de première ionisation de la molécule.

4 Énergie de résonance d'une molécule conjuguée

Nous avons déjà rencontré l'énergie de résonance (§ 7.2.1).

Définition : Pour une molécule conjuguée, l'énergie de résonance, qui est la même chose que l'énergie de délocalisation, est la différence ΔE_r entre l'énergie électronique π totale de la molécule et les énergies des liaisons π isolées entrant dans la composition de cette molécule.

Cette différence mesure la stabilisation de la molécule due à la délocalisation (conjugaison) des électrons π .

On a vu que pour le benzène, $\Delta E_r = 2\beta$.

Pour le butadiène :

$$\Delta E_r = (4\alpha + 4,472\beta) - (4\alpha + 4\beta) = 0,472\beta$$

Il faut pouvoir estimer les β . En général, on détermine plutôt les énergies de résonance expérimentalement et on en tire β . Par exemple, pour le benzène, $\Delta E_r = -150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; on en déduit que $\beta = -75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5 Autre méthode semi-empirique

On a essayé d'améliorer la précision de la méthode de Hückel, tout en conservant sa souplesse d'emploi, en tenant compte des interactions interélectroniques par des paramètres empiriques. C'est la méthode de Pariser-Parr-Pople (méthode PPP, 1953). La méthode est plus compliquée d'emploi mais permet de prédire dans certains cas (phénol, aniline) une partie des transitions d'absorption entre niveaux et même les intensités de ces absorptions avec une bonne précision.

Un peu d'histoire

Ernst Hückel

Ernst Hückel (1896-1980) est un physico-chimiste allemand. Outre l'approximation $\sigma + \pi$ en théorie de la structure électronique

des systèmes conjugués, on lui doit aussi une théorie des électrolytes forts, élaborée avec le Néerlandais P. Debye.

6 La méthode de Hückel étendue (OMHE)

La méthode de Hückel étendue, proposée par Hoffmann en 1963, effectue des approximations de type Hückel, mais moins grossières, et s'applique à tous les électrons de valence π et σ . Son sigle anglais est EHMO (*Extended Hückel Molecular Orbital*). Elle est aussi connue sous le nom de « méthode des liaisons fortes ». Les équations de départ sont les équations de Roothaan appliquées aux orbitales de valence :

$$\sum_{\nu} c_{i\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon S_{\mu\nu}) = 0,$$

mais les éléments de matrice $F_{\mu\nu}$ qui contiennent les intégrales d'interaction sont remplacés par des paramètres empiriques ou estimés semi-empiriquement. Les $F_{\mu\mu}$ sont remplacés par l'opposé de l'énergie d'ionisation $-I_{\mu}$ des électrons dans les orbitales de valence concernées. Ainsi, pour C, $F_{2p2p} = -11,2$ eV ; $F_{2s2s} = -24$ eV. Il y a plusieurs formules proposées pour calculer les éléments $F_{\mu\nu}$ non diagonaux. La plus utilisée est celle de Wolfsberg-Helmholtz : $F_{\mu\nu} = 0,875(F_{\mu\mu} + F_{\nu\nu})S_{\mu\nu}$.

Au contraire de la méthode de Hückel, les intégrales de recouvrement $S_{\mu\nu}$ sont calculées précisément avec des OA de Slater. Elles sont fonctions des distances entre atomes. L'énergie totale d'une molécule à sous-couches complètes est estimée par la somme des énergies des OM occupées, multipliée par 2 (nombre d'électrons par orbitale). On sait que cette approximation est assez grossière, puisqu'elle néglige les interactions entre électrons et entre noyaux.

La méthode de Hückel étendue est rapide d'emploi. Elle donne malheureusement parfois des résultats erronés pour l'optimisation des longueurs de liaison ou pour les formes (par exemple, elle prédit que NH_3 est plane!). Mais elle donne correctement l'ordre des niveaux et l'aspect des OM des molécules covalentes, c'est-à-dire aux liaisons pas ou peu polarisées.

10.5. Les complexes (composés de coordination)

Définition : On appelle complexes ou composés de coordination des molécules ou des groupements ayant un atome central (coordinateur) lié à plusieurs atomes ou groupes d'atomes voisins (ligands), le nombre de ces ligands dépassant le nombre de liaisons que pourraient constituer les électrons de valence non appariés de l'atome central. Les liaisons en cause s'appellent liaisons de coordination.

Exemples : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; SF_6 ; $[\text{CuCl}_5]^{3-}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; MnO_4^- ; $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$; $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

On peut ranger la liaison donneur-accepteur et la liaison H dans la catégorie des liaisons de coordination.

Définition : On appelle indice de coordination ou coordinence le nombre d'atomes coordonnés directement à l'atome central. Il est plus élevé que la valence de cet atome central.

Dans l'eau ou la glace, l'indice de coordination de l'hydrogène est 2 (ou voisin de 2 en moyenne), alors que celui de l'oxygène est 4 (ou voisin de 4). La plupart des composés de coordination sont formés par des éléments de transition (de sous-couche d incomplète) ou par des lanthanides (de sous-couche f incomplète). Mais d'autres éléments peuvent également former des complexes en faisant intervenir leur sous-couche d vide, proche en énergie de la sous-couche de valence (exemple : SF_6 , PO_4^{3-}).

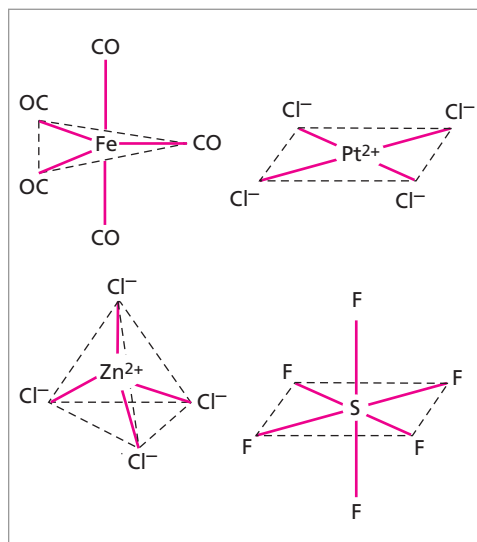


Fig. 10.19. Quelques complexes.

1 La théorie du champ cristallin

En 1929, Bethe a proposé un modèle électrostatique pour décrire la distribution électronique dans les sous-couches d ou f de l'atome (ou ion) central dans des entourages de diverses symétries. Cette théorie, dite du « champ cristallin », est fondée sur les principes suivants :

1. On suppose que les interactions entre l'atome coordinateur et les ligands, qui sont la cause des liaisons de coordination et qui déterminent la stabilité d'un complexe, sont purement électrostatiques.
2. On considère les ligands comme des charges ponctuelles (ou, dans certains cas, comme des dipôles) dont la disposition autour de l'atome central conditionne la symétrie du champ électrostatique extérieur agissant sur cet ion.
3. La configuration électronique de l'atome central est prise en compte explicitement.

Pour le calcul des fonctions d'onde de l'atome coordinateur, il faut résoudre l'équation de Schrödinger avec le hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + F$$

où \mathcal{H}_0 est le hamiltonien d'un atome ou ion coordinateur libre, et F est l'opérateur qui décrit l'interaction de cet atome avec le champ électrostatique créé par les ligands :

$$\mathcal{H}_0 = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\text{eff}} e^2}{4\pi \epsilon_0 r_i}$$

$$F = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_{\text{eff}} e q_j}{4\pi \epsilon_0 |\vec{R}_j - \vec{r}_i|}$$

Z_{eff} est la charge effective de l'ion central calculée, par exemple, dans le modèle de Slater ; q_j est la charge ponctuelle d'un ligand au point $\vec{R}_j(R_j, \theta_j, \varphi_j)$; $\vec{r}_i(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ est la position d'un électron e_i du coordinateur. La sommation se fait sur les N ligands et sur les n électrons de l'ion central. L'adjectif « cristallin » est assez mal adapté, car il sous-entend que le complexe fait partie d'un réseau cristallin. Ce n'est pas le cas lorsque le complexe est en solution, par exemple. Il vaudrait mieux dire « électrostatique ». Bethe pensait en effet d'abord à une interaction électrostatique entre l'ion central et les ligands, telle qu'on peut la concevoir dans les cristaux ioniques.

Avant de poursuivre, il faut d'abord se pencher sur la levée de dégénérescence des niveaux d de l'atome central due à l'interaction électrostatique avec les ligands.

Levée de dégénérescence du niveau d de valence de l'atome central

Dans l'atome ou l'ion libre, le niveau d est dégénéré 5 fois. Mais cette dégénérescence est en partie levée par l'interaction avec le champ des ligands. Bethe a utilisé la théorie des groupes pour déterminer ces levées de dégénérescence.

Considérons le cas le plus simple, à savoir un ion comme Ti^{3+} ou V^{4+} qui ne comporte qu'un seul électron d : nd^1 . Son état fondamental est 2D . Assimilons-le à un ion hydrogénoïde. Si le champ cristallin était à symétrie sphérique, la valeur de l'énergie du niveau d serait modifiée par rapport à l'ion libre à cause de l'interaction, mais la dégénérescence subsisterait. Le champ dû à la disposition et au nombre des ligands est de symétrie plus faible. Les complexes sont souvent octaédriques (coordination 6), plus rarement tétraédriques (coordination 4), ou adoptent encore d'autres dispositions. Nous raisonnerons le plus souvent sur les complexes octaédriques.

Un octaèdre régulier a la même symétrie qu'un cube : c'est la symétrie cubique maximum, celle du groupe O_h (fig. 10.20). On retrouve les 24 opérateurs de symétrie du groupe T_d (qui est un sous-groupe de O_h), ainsi que d'autres en plus. La table des caractères est donnée dans le tableau 10.5 et comporte les 48 opérateurs du groupe. Les 3 C_2 existaient déjà dans T_d : ils sont dirigés suivant les axes x , y et z et sont identiques aux S_4^2 (qui existaient dans T_d) et aussi aux C_4^2 (qui n'existaient pas dans T_d). Les 6 C_2' sont perpendiculaires aux arêtes diamétralement opposées du cube.

O_h est un groupe à 48 opérateurs, beaucoup plus que les 4 opérateurs du groupe C_{2v} de la molécule d'eau. Cependant, il est beaucoup moins symétrique que le groupe de la sphère, qui est continu et a une infinité d'opérateurs. Dans une telle symétrie, la dégénérescence

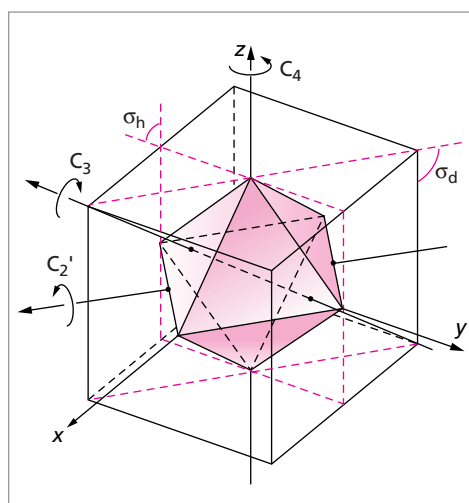


Fig. 10.20. Éléments de symétrie du groupe O_h .

des OA d est en partie levée. Comment ? Pour le savoir, il suffit simplement de jeter un coup d'œil à la table des caractères. Dans la colonne de droite se trouvent quelques fonctions de base. Or, nous savons que les OA d (réelles) d'un atome sont des fonctions de la forme :

$$d_{3z^2-r^2} = (3z^2 - r^2)f(r); \quad d_{x^2-y^2} = (x^2 - y^2)f(r); \quad d_{xy} = xyf(r); \\ d_{yz} = yzf(r); \quad d_{zx} = zxf(r)$$

La partie $f(r)$ est à symétrie sphérique, puisqu'elle ne dépend que de r et pas de l'orientation θ, φ . Elle est invariante par tous les opérateurs de symétrie. Les orbitales d se transforment donc entre elles comme les fonctions $3z^2 - r^2, x^2 - y^2, xy, yz$, et zx . Dans la colonne de droite du tableau des caractères de O_h , on voit que les fonctions xy, yz et zx forment une base pour la représentation irréductible T_{2g} de dimension 3, et que, d'autre part, les fonctions $3z^2 - r^2$ et $x^2 - y^2$ constituent une base pour la représentation irréductible E_g de dimension 2. Les orbitales atomiques d se séparent donc en deux niveaux : d'une part le niveau (3 fois dégénéré) des trois orbitales d_{xy}, d_{yz} et d_{zx} (orbitales t_{2g}), d'autre part le niveau des deux orbitales $d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$ (orbitales e_g).

Tableau 10.5. Table des caractères du groupe O_h .

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	I	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2 = r^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0	$(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	
T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	(xy, yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	

Évaluation quantitative des séparations des niveaux

Donnons une idée de la façon dont procède la théorie du champ cristallin. Une charge ponctuelle Ze crée à la distance R un potentiel électrostatique $U = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 R}$. Supposons la charge ponctuelle à la position $x_1 = -a, y_1 = z_1 = 0$. Cette charge crée à la distance

$R = [(x + a)^2 + y^2 + z^2]^{1/2}$ un potentiel électrique :

$$U_1 = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0[(x + a)^2 + y^2 + z^2]^{1/2}} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0a \left[\left(\frac{x}{a} + 1\right)^2 + \frac{y^2}{a^2} + \frac{z^2}{a^2} \right]^{1/2}}$$

$$= \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0a} \left[\left(\frac{x}{a} + 1\right)^2 + \frac{y^2}{a^2} + \frac{z^2}{a^2} \right]^{-1/2}$$

Posons $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$:

$$\left[\left(\frac{x}{a} + 1\right)^2 + \frac{y^2}{a^2} + \frac{z^2}{a^2} \right]^{-1/2} = \left[1 + \frac{2x}{a} + \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{a^2} + \frac{z^2}{a^2} \right]^{-1/2}$$

$$= \left[1 + \frac{2x}{a} + \frac{r^2}{a^2} \right]^{-1/2}$$

Développons la fonction $\left[1 + \frac{2x}{a} + \frac{r^2}{a^2} \right]^{-1/2}$ en série en utilisant le développement :

$$(1 + X)^\alpha = 1 + \alpha X + \frac{\alpha(\alpha - 1)}{2!} X^2 + \frac{\alpha(\alpha - 1)(\alpha - 2)}{3!} X^3 + \dots$$

$$\left[1 + \frac{2x}{a} + \frac{r^2}{a^2} \right]^{-1/2} = 1 - \frac{x}{a} - \frac{r^2}{2a^2} + \frac{3x^2}{2a^2} + \frac{3xr^2}{2a^3} + \frac{3r^4}{8a^4} - \frac{5x^3}{2a^3} - \dots$$

D'où :

$$U_1 = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0a} \left(1 - \frac{x}{a} - \frac{r^2}{2a^2} + \frac{3xr^2}{2a^3} + \frac{3x^2}{2a^2} + \frac{3r^4}{8a^4} + \dots \right)$$

Ajoutons une deuxième charge Ze en $x_2 = a, y_2 = z_2 = 0$. Cette charge ajoute au même point R le potentiel :

$$U_2 = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0a} \left(1 + \frac{x}{a} - \frac{r^2}{2a^2} - \frac{3xr^2}{2a^3} + \frac{3x^2}{2a^2} + \dots \right)$$

Le potentiel total est :

$$U_1 + U_2 = \frac{2Ze}{4\pi\epsilon_0a} \left(1 - \frac{r^2}{2a^2} + \frac{3x^2}{2a^2} + \dots \right)$$

L'ensemble des deux charges Ze en $-a, +a$ est une distribution qui a l'origine pour centre de symétrie. L'existence de cette symétrie par rapport à l'origine entraîne que toutes les puissances impaires du développement s'annulent. Si on ajoute quatre nouvelles charges Ze en $\pm a$ sur les axes y et z , l'ensemble forme un octaèdre régulier de charges ponctuelles. D'autres simplifications se produisent dans le potentiel total et il reste :

$$U_{\text{octa}} = \frac{6Ze}{4\pi\epsilon_0a} + \frac{35}{4} \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0a^5} \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) + \dots$$

Le premier terme, $\frac{6Ze}{4\pi\epsilon_0 a}$, est à symétrie sphérique et ne fera qu'élever le niveau d'énergie des orbitales de l'ion libre (d'environ 20 à 40 eV ; voir fig. 10.21), sans lever aucune dégénérescence. Le deuxième terme de U_{octa} a la symétrie octaédrique (groupe O_h).

On pose :

$$D \equiv \frac{35}{4} \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 a^5}$$

Un autre paramètre, appelé q , s'introduit dans le calcul de perturbation au premier ordre, en prenant eU comme énergie de perturbation :

$$q \equiv \frac{2e}{105} \int r^4 [R_{3d}(r)]^2 r^2 dr$$

où $R_{3d}(r)$ est la partie radiale de l'orbitale $3d$ de l'atome central, partie qui est la même pour toutes les fonctions d . D ne dépend que de la charge des ligands, q dépend de la nature de l'atome coordinateur. Si l'on prend pour référence le niveau énergétique des orbitales d dans le champ à symétrie sphérique (fig. 10.21), les orbitales t_{2g} ont leur niveau abaissé de $4Dq$ et les orbitales e_g ont leur niveau élevé de $6Dq$. Au total, l'intervalle énergétique entre les deux niveaux est :

$$E(e_g) - E(t_{2g}) = 10Dq \equiv \Delta$$

Si, au lieu d'être à symétrie octaédrique, l'ion est tétracoordiné dans une symétrie tétraédrique, la levée de dégénérescence est différente : les orbitales sont réparties de la même façon en deux niveaux : d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} (appelées maintenant t_2), et $d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$ (appelées maintenant e), mais les deux niveaux sont inversés : les e ont leur niveau abaissé et les t_2 leur niveau élevé par rapport au niveau correspondant à la symétrie sphérique. L'intervalle énergétique entre les deux niveaux est plus réduit : $\Delta_{\text{tétr}} = \frac{4}{9}\Delta$. Il y a d'autres levées de dégénérescence lorsque la symétrie du champ électrostatique des ligands est différente. Dans le tableau 10.6 sont données les symétries des orbitales d dans les groupes de symétrie des coordinations les plus fréquentes.

En unité $Dq = 0,1 \Delta$ de la coordination octaédrique, les calculs de perturbation (assez longs) en champ cristallin donnent, pour les levées de dégénérescence des d , des valeurs rassemblées dans le tableau 10.7.

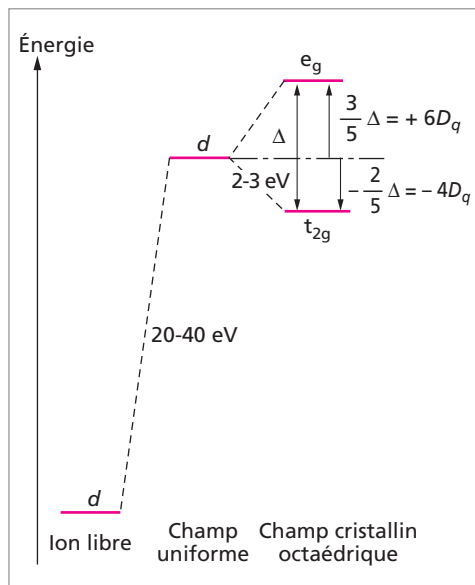


Fig. 10.21. Levée de dégénérescence des niveaux d en symétrie octaédrique (groupe O_h).

Tableau 10.6. Symétries des OA d dans diverses coordinations.

Coordinance	Configuration	Groupe de symétrie		$d_{3x^2-y^2}$	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
		Schönflies	Hermann-Mauguin					
4	tétraèdre (régulier)	T_d	$\bar{4}3m$	e	e	t_2	t_2	t_2
	carré	D_{4h}	4/mmm	a_{1g}	b_{1g}	b_{2g}	e_g	e_g
5	pyramide à base carrée	C_{4v}	4mm	a_1	b_1	b_2	e	e
	bipyramide à base triangulaire	D_{3h}	$\bar{6}m2$	a'_1	e'	e'	e''	e''
6	octaèdre (régulier)	O_h	$m\bar{3}m$	e_g	e_g	t_{2g}	t_{2g}	t_{2g}

Tableau 10.7. Valeurs des levées de dégénérescence des d de l'atome central.

Coordinance	Configuration	Exemples	$d_{3x^2-y^2}$	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
4	tétraèdre	MnO_4^- , $Ni(CO)_4$, $ZnCl_4^{2-}$	- 2,67	- 2,67	1,78	1,67	1,78
	carré	$PtCl_4^{2-}$, $Ni(CN)_4^{2-}$	- 4,28	- 12,28	2,28	- 5,14	- 5,14
5	pyramide à base carrée	IF_5	0,86	9,14	- 0,86	- 4,57	- 4,57
	bipyramide à base triangulaire	$Fe(CO)_5$	7,07	- 0,82	- 0,82	- 2,72	- 1,72
6	octaèdre	SF_6 , $PtCl_6^{2-}$, UF_6	6	6	- 4	- 4	- 4

Hans Bethe

Hans Bethe (né en 1906) est un brillant physicien théoricien allemand. Dès 1928, il a exposé les fondements de la théorie dynamique de la diffraction des électrons par les cristaux. Il a été le premier physicien à utiliser la théorie des représentations des groupes (1929). On lui doit l'introduction du champ cristallin. Plus tard, il a introduit et appliqué la notion d'ordre à courte

distance dans la théorie des alliages désordonnés (1935). Passé aux États-Unis, il a étudié les réactions nucléaires et a participé à la mise au point de la première bombe atomique sous la direction d'Oppenheimer à Los Alamos. Il est aussi l'auteur d'importants travaux sur la physique du Soleil et des étoiles (cycle de Bethe). Il a obtenu le prix Nobel de physique en 1967.

Série spectrochimique

Les valeurs de Δ dans les complexes octaédriques varient pour différents ions centraux et ligands, de 1 à 4 eV ou plus pour des atomes coordonneurs des 5^e et 6^e périodes. On peut mesurer ces énergies par l'observation de bandes d'absorption spectrales de 8 000 à 35 000 cm^{-1} pour la transition $t_{2g} \rightarrow e_g$. Ces bandes d'absorption sont peu intenses. En effet, les transitions électroniques $d \rightarrow d$ sont normalement interdites, car la règle de sélection $\Delta L = \pm 1$ doit être respectée aussi bien en symétrie octaédrique qu'en symétrie sphérique. Mais, du fait des vibrations des liaisons de coordination ligands-ion central, la symétrie est modifiée à chaque instant ; c'est grâce à ces déformations qu'on observe de faibles bandes d'absorption. L'exploitation des observations de nombreux spectres d'absorption de complexes octaédriques a permis de formuler la règle suivante.

Règle de la série spectrochimique : Quel que soit l'atome ou l'ion central, la valeur de Δ croît quand on passe du ligand I^- au ligand CN^- dans la série spectrochimique :



où Py = pyridine (hétérocycle $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)

et En = éthylènediamine ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$).

Ainsi, la levée de dégénérescence Δ sera la plus forte, quel que soit l'atome central, pour CO ou CN^- (champ cristallin fort). Le champ cristallin est au contraire faible lorsque les ligands sont des halogènes. H_2O , par exemple, induira un champ plus fort que F^- sur un même ion central : $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ a une bande d'absorption avec une intensité maximum à 20 300 cm^{-1} , d'où $\Delta = 20\,300 \text{ cm}^{-1}$, alors que TiF_6^{3-} donne $\Delta = 17\,000 \text{ cm}^{-1}$. Les valeurs de Δ sont plus fortes pour les ions des métaux de transition des périodes élevées : $\text{Ir}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ a un Δ d'environ 40 000 cm^{-1} . On énonce aussi une autre règle :

Les ligands étant les mêmes, la plus grande valeur de Δ est pour les ions centraux porteurs des charges les plus élevées.

Par exemple, Δ est de 18 200 cm^{-1} pour $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et d'environ 9 700 cm^{-1} pour $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Complexes à champ fort et à champ faible

Considérons des complexes où l'ion central a plusieurs électrons d . L'étude en est beaucoup plus compliquée, à cause des interactions entre électrons et, en particulier, des interactions spins-orbitales. Mais qualitativement, comme pour les atomes à plusieurs électrons, il y aura deux effets principaux : la tendance des électrons à former une sous-couche complète et leur tendance à former une configuration électronique à nombre maximal de spins non appariés (règle de Hund).

Examinons une coordination octaédrique. Lorsqu'il n'y a qu'un, deux ou trois électrons d , les seules configurations électroniques sont $(t_{2g})^1$, ou $(t_{2g})^1(t_{2g})^1$, ou $(t_{2g})^1(t_{2g})^1(t_{2g})^1$. De même, pour les configurations d^{10} , d^9 et d^8 , il n'y a qu'une seule disposition possible des électrons ; par exemple, d^9 a pour configuration en champ octaédrique : $(t_{2g})^2(t_{2g})^2(t_{2g})^2(e_g)^2(e_g)^1$. Mais pour les configurations électroniques d^4 , d^5 , d^6 et d^7 , il y a deux dispositions possibles. Dans la première, le niveau inférieur (t_{2g}) est peuplé aussi complètement que possible. Dans la deuxième disposition, c'est la condition du maximum de spins non appariés qui est déterminante. Le complexe prendra la première ou la deuxième disposition suivant que la valeur de la séparation Δ sera grande (champ des ligands forts) ou petite (champs des ligands faibles).

Le spin résultant sera faible si le champ des ligands est fort, car il y aura peu d'électrons célibataires. Au contraire, le spin résultant sera fort si le champ des ligands est faible.

Ainsi, le moment magnétique des complexes $[\text{FeF}_6]^{3-}$, mesuré en solution, vaut environ $6\mu_B$ (μ_B est le magnéton de Bohr). Cette valeur est en accord avec le moment magnétique attendu pour un complexe à spin fort à 5 électrons non appariés et aussi avec le fait que Δ , pour le fluor, situé dans la partie gauche de la série spectrochimique, vaut $13\,900\text{ cm}^{-1}$. Un autre complexe du fer, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, est à spin faible : son moment magnétique vaut environ $1,8\mu_B$ et $\Delta \sim 30\,000\text{ cm}^{-1}$, en accord avec le fait que CN^- est à l'extrémité droite de la série spectrochimique.

Une telle analyse est possible aussi pour les complexes tétraédriques. Mais le champ tétraédrique est nettement plus faible que le champ octaédrique, la séparation n'étant que les $4/9$ de Δ . On rencontrera donc surtout des complexes à spin fort. En général, la coordination tétraédrique est relativement rare comparé à la coordination plan-carrée. La coordination plan-carrée est l'aboutissement extrême de la déformation quadratique de la symétrie octaédrique, lorsque l'octaèdre s'allonge selon un axe C_4 , jusqu'à ce que les deux ligands le long de cet axe s'éloignent complètement et qu'il ne reste plus que les quatre ligands du plan perpendiculaire (plan-carré). Cette déformation lève la dégénérescence des orbitales e_g . À la limite d'un octaèdre très étiré le long de l'axe z , on obtient un complexe plan-carré, avec les deux orbitales e_g séparées en une orbitale a_{1g} et une orbitale b_{1g} . Ces complexes sont tous diamagnétiques (spin faible). Dans cette symétrie, on trouve par exemple les complexes plans de Ni, Pd, Pt, Au, Rh. La séparation des orbitales peut atteindre des valeurs élevées.

On ne connaît aucun complexe avec un ion central de configuration électronique d^8 à spin fort.

Examen plus rigoureux de la levée de dégénérescence des niveaux d^n

La prise en compte des interactions interélectroniques dans les atomes centraux à plus d'un électron d implique les points suivants :

1. Dans les champs faibles, on peut considérer que l'interaction entre électrons d est nettement plus forte que leur interaction avec les ligands chargés.

Cette dernière interaction peut alors être traitée comme une perturbation. On peut donc classer les niveaux d^n selon le couplage LS . L'état fondamental (« terme » fondamental) des ions libres des métaux de transition de la quatrième période est établi en suivant la méthode indiquée au § 6.4.2. Les résultats sont dans le tableau 10.8. La série des états fondamentaux est symétrique par rapport au terme 6S de la configuration d^5 . Dans les champs de ligands octaédriques, tétraédriques et cubiques, les niveaux de l'ion central se scindent de la manière suivante (les nombres entre parenthèses sont les degrés de dégénérescence des niveaux correspondants) :

S (1) devient $A_1(1)$

P (3) devient $T_1(3)$

D (5) devient $E(2) \oplus T_2(3)$

F (7) devient $A_2(1) \oplus T_1(3) \oplus T_2(3)$

G (9) devient $A_1(1) \oplus E(2) \oplus T_1(3) \oplus T_2(3)$

H (11) devient $E(2) \oplus T_1(3) \oplus T_1(3) \oplus T_2(3)$

Les symboles utilisés, se rapportant non à des orbitales mais aux fonctions d'onde totales des ions centraux (à plusieurs électrons), sont majuscules, ce qui les fait correspondre exactement aux représentations irréductibles des groupes de symétrie associés.

Tableau 10.8. Termes fondamentaux des ions de la première série de transition.

Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9
2D	3F	4F	5D	6S	5D	4F	3F	2D

Comme la série des états fondamentaux des ions libres est symétrique par rapport au terme 6S de la configuration d^5 , les scissions des niveaux d dans le champ des ligands seront donc aussi symétriques par rapport à d^5 , mais l'ordre des niveaux est parfois inversé. En effet, dans le cas d'un champ faible, d^n et d^{5-n} ont les mêmes décompositions mais dans l'ordre inverse (règle de complémentarité). Le résultat est donné sur la figure 10.22. Dans un champ tétraédrique, les états décomposés de chaque terme sont disposés dans l'ordre inverse (en énergie) de ceux que l'on a en champ octaédrique.

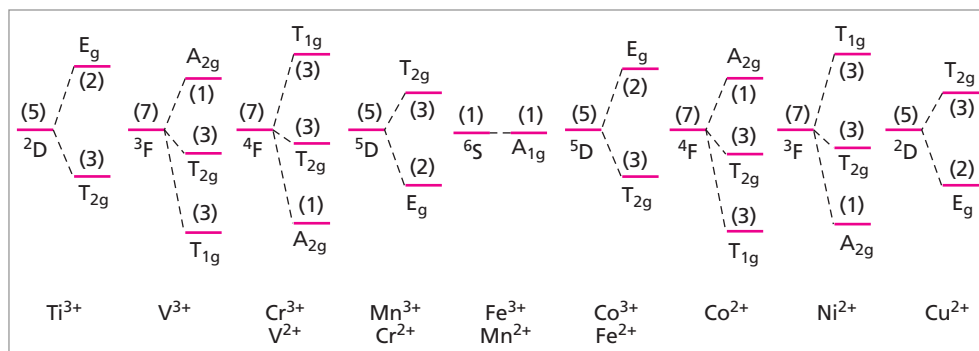


Fig. 10.22. Termes les plus bas d'ions en champ octaédrique (entre parenthèses : degré de dégénérescence du terme).

2. Dans le cas d'un *champ fort*, l'interaction entre électrons *d* et ligands est plus forte que l'interaction électrostatique entre électrons *d*.

Le couplage *LS* n'a plus lieu et chaque électron *d* choisit l'orbitale où sa répulsion par les charges négatives des ligands sera minimale.

3. Le cas le plus général est le cas où le champ des ligands est intermédiaire. Des calculs approchés ont été faits et sont présentés dans les traités spécialisés sous forme de diagrammes pour l'interprétation des spectres d'absorption de ces complexes.

2 Application de la théorie des orbitales moléculaires (champ des ligands)

La théorie du champ cristallin de Bethe est purement électrostatique. Il était impossible de l'adapter à des ligands non chargés, comme CO ou l'éthylènediamine. La théorie dite « du champ des ligands » considère qu'il y a recouvrement entre les orbitales de valence des ligands et les orbitales de valence du métal central. On obtient ainsi une description par orbitales moléculaires, plus réaliste, où les électrons de liaison sont délocalisés sur tout le complexe, ce qui explique certains résultats de spectroscopie (transfert de charge). Cette description est d'ailleurs plus en accord avec la description simple par liaison donneur-accepteur, qui implique déjà un transfert de charge. Les concepts essentiels introduits par la théorie du champ cristallin, comme les champs forts et faibles, subsistent dans la théorie du champ des ligands. Cette dernière théorie introduit en plus les concepts importants d'OM liantes et antiliantes.

Les complexes sont en général de trop grands édifices d'atomes pour pouvoir leur appliquer des calculs du type Hartree-Fock et il est nécessaire d'effectuer des approximations. Nous allons voir le cas des complexes octaédriques (groupe O_h).

Champ des ligands d'un complexe octaédrique

On commence par choisir les OA de valence des ligands et de l'ion central. Puis, on cherche les représentations irréductibles dont les bases sont des combinaisons de symétrie

des OA. Enfin, les orbitales de symétrie des ligands et les OA de l'ion central sont combinées linéairement pour former les OM. Ensuite, si on veut des résultats numériques, on construit un déterminant séculaire par une adaptation de la méthode de Hückel étendue en paramétrant approximativement les éléments de matrice et en calculant les intégrales de recouvrement. Les énergies des orbitales sont alors déterminées par la solution de l'équation séculaire (à l'aide de programmes de calculs). Enfin, on en tire les coefficients qui permettent d'écrire les OM comme combinaisons des OA.

Les OA de valence du métal central sont, si c'est un élément de la première série des métaux de transition, les orbitales $4s$, $4p$ et $3d$. Les 6 ligands ont des orbitales de valence qui varient évidemment suivant les ligands concernés. Ces orbitales peuvent d'ailleurs être hybridées. Appelons-les σ , sans entrer dans le détail de leur constitution. Pour des ligands comme H_2O ou NH_3 , σ représente une paire électronique libre non liante. Évidemment, en ne considérant que des σ , on néglige tout recouvrement π . Une théorie plus complète devra en tenir compte.

Prenons les axes comme indiqués sur la figure 10.23. L'origine est sur le métal central. Supposons donc que les 6 ligands n'aient que des orbitales de type σ , une par ligand. Au total, les ligands fournissent donc 6 OA. L'atome de métal a 9 OA : la s , les trois p , et les cinq d . Au total, il y a $6 + 9 = 15$ orbitales à combiner linéairement de façon judicieuse. Ces 15 orbitales forment la base d'une représentation Γ du groupe O_h , qui est évidemment réductible puisqu'elle est de dimension 15. Les 48 matrices représentant les 48 opérateurs de symétrie du groupe sont des matrices 15×15 ! La réduction va beaucoup simplifier. Tout d'abord, les opérateurs de symétrie du groupe O_h échangent les ligands, mais laissent invariant le métal central. Cependant, ces opérateurs transforment les orbitales du métal. Or, jamais une orbitale du métal central ne sera transformée en une orbitale (ou une combinaison linéaire d'orbitales) des ligands : les deux ensembles « orbitales des ligands » et « orbitales de l'atome central » se transforment toujours indépendamment. Cela signifie que, dans notre base, la représentation est déjà décomposée en deux représentations : Γ_M , de dimension 9, qui a pour base les OA du métal, et Γ_L , de dimension 6, qui a pour base les orbitales σ des ligands. Donc, on peut déjà écrire :

$$\Gamma = \Gamma_M \oplus \Gamma_L$$

Réduction et base de fonctions de Γ_M

Réduisons Γ_M . L'orbitale s du métal central est à symétrie sphérique et reste donc invariante dans toutes les opérations du groupe, puisqu'elle est plus symétrique qu'un octaèdre.

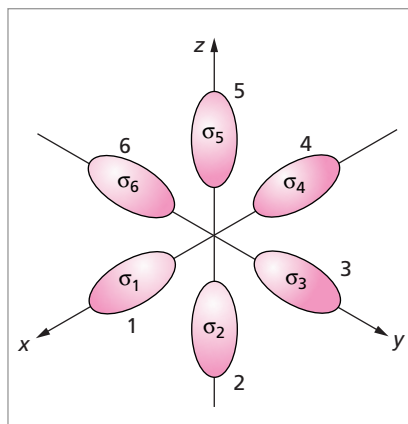


Fig. 10.23. Les 6 orbitales σ des ligands octaédriques.

Elle aura donc la représentation A_{1g} (totalement symétrique). Les trois fonctions p_x, p_y et p_z se transforment entre elles et jamais en des orbitales d , et réciproquement. Il n'y a donc pas de « mélange » entre les p et les d . Les trois p sont de la forme $xf(r), yf(r)$ et $zf(r)$; elles se transforment entre elles comme x, y et z . Un coup d'œil sur la table des caractères (colonne de droite; voir tableau 10.5) montre que ces trois fonctions sont une base de la représentation irréductible T_{1u} . Le même coup d'œil à la même colonne de la même table montre que, comme nous l'avons déjà vu en détail, les cinq orbitales d se partagent en les deux représentations irréductibles T_{2g} et E_g . En résumé, la réduction de Γ_M complète est :

$$\Gamma_M = A_{1g} \oplus T_{1u} \oplus E_g \oplus T_{2g}$$

Réduction et base de fonctions de Γ_L

Réduisons maintenant Γ_L . Elle est de dimension 6. Réduire cette représentation revient à trouver la nouvelle base constituée par les orbitales de symétrie construites par combinaisons linéaires des 6 σ . Il est d'emblée évident qu'il y a une combinaison totalement symétrique possible : $(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$, qui va avoir la symétrie A_{1g} .

Cherchons les caractères de la représentation Γ_L . Dans le cas présent, c'est plus facile qu'il n'y paraît. Ou bien un opérateur du groupe laisse des ligands invariants ou bien il les échange tous. S'ils sont tous échangés, il n'y aura que des zéros sur la diagonale principale de la matrice 6×6 représentant l'opérateur. Donc le caractère, qui est la somme des éléments de la diagonale principale, sera nul. C'est le cas de la plupart des opérateurs de symétrie de ce groupe. Par exemple, les axes ternaires C_3 , qui pointent au milieu des faces (triangles équilatéraux) de l'octaèdre (figure 10.20) ne passent par aucun ligand et donc les échangent tous; par conséquent, $\chi(C_3) = 0$. Les seules symétries qui laissent des ligands inchangés sont : l'opérateur identité E , évidemment, qui laisse les 6 ligands inchangés ($\chi(E) = 6$); les axes C_2 et C_4 qui sont le long des axes x, y , et z , et qui laissent à chaque fois invariants les deux ligands sur ces axes (donc leur caractère est 2); les 3 miroirs σ_h , qui sont les plans xy, yz et zx , et qui contiennent chacun 4 ligands et les laissent donc inchangés ($\chi(\sigma_h) = 4$); enfin les 6 miroirs σ_d qui sont les plans diagonaux, contenant chacun 2 ligands qu'ils laissent invariants ($\chi(\sigma_d) = 2$). En résumé :

	E	8C ₃	3C ₂	6C ₄	6C' ₂	I	8S ₆	3σ _h	6S ₄	6σ _d
Γ _L	6	0	2	2	0	0	0	4	0	2

En appliquant la relation :

$$\begin{aligned} n_i &= \frac{1}{g} \sum_O \chi_i(O) \chi_i(O) \\ &= \frac{1}{48} [6\chi_i(E) + 2 \times 3\chi_i(C_2) + 2 \times 6\chi_i(C_4) + 4 \times 3\chi_i(\sigma_h) + 2 \times 6\chi_i(\sigma_d)] \end{aligned}$$

on trouve (voir tableau 10.5) :

$$\Gamma_L = A_{1g} \oplus T_{1u} \oplus E_g$$

La méthode des projecteurs est ici fastidieuse à appliquer, étant donné le grand nombre d'opérateurs. Mais heureusement, il est facile de trouver les combinaisons linéaires de symétrie adaptée. La symétrie T_{1u} est celle des (p_x, p_y, p_z) de l'atome central. On voit (fig. 10.23) que $(\sigma_5 - \sigma_2)$ se transforme comme la p_z de l'atome central, avec un lobe positif au-dessus du plan xy et un lobe négatif en dessous. Les trois combinaisons indépendantes sont donc : $(\sigma_5 - \sigma_2)$, $(\sigma_3 - \sigma_6)$ et $(\sigma_1 - \sigma_4)$, qui se transforment respectivement comme p_z , p_y , et p_x . Il reste E_g , de dimension 2. Il y a donc 2 combinaisons linéaires à trouver. On sait que les OA de l'atome central qui ont cette symétrie sont $d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$. Considérons la forme schématique de ces OA, avec les signes (fig. 4.5) et essayons de reconstituer avec les σ des formes équivalentes avec les bons signes. Ainsi, on voit que r^2 correspondra à la combinaison la plus symétrique : $(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$ et z^2 correspondra à la combinaison positive $(\sigma_2 + \sigma_5)$, qui se transforme comme z^2 . Donc, la combinaison :

$$3(\sigma_2 + \sigma_5) - (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6) = (2\sigma_2 + 2\sigma_5 - \sigma_1 - \sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_6)$$

se transforme comme $3z^2 - r^2$. L'autre combinaison de symétrie E_g peut être calculée sur $x^2 - y^2$ en se basant sur les quatre lobes alternativement positifs et négatifs dans le plan xy de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$: $(\sigma_1 + \sigma_4) - (\sigma_3 + \sigma_6)$, qui se transforme comme $x^2 - y^2$.

Conclusion pour un complexe octaédrique

Au total, la représentation Γ de départ a été réduite en :

$$\Gamma = \Gamma_M \oplus \Gamma_L = 2A_{1g} \oplus 2T_{1u} \oplus 2E_g \oplus T_{2g}$$

Tableau 10.9. Orbitales atomiques de l'atome central et orbitales de symétrie des ligands dans une coordination octaédrique.

Métal central		Ligands	
Symétrie	Orbitales atomiques	Symétrie	Orbitales de symétrie
A_{1g}	s	A_{1g}	$(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$
T_{1u}	p_x, p_y, p_z	T_{1u}	$(\sigma_5 - \sigma_2), (\sigma_3 - \sigma_6), (\sigma_1 - \sigma_4)$
E_g	$d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$	E_g	$(2\sigma_2 + 2\sigma_5 - \sigma_1 - \sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_6),$ $(\sigma_1 + \sigma_4 - \sigma_3 - \sigma_6)$
T_{2g}	d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}		

Les fonctions de symétrie adaptée, base de ces représentations irréductibles, sont rassemblées dans le tableau 10.9. Les seuls recouvrements qui ne seront pas nuls seront ceux des OA symétrisées des ligands et des OA du métal central qui ont la même représentation irréductible. On voit qu'il n'y a pas d'orbitales t_{2g} dans les ligands. Ce n'est pas surprenant, car ces orbitales donneront des OM π , que nous avons négligées. Donc, nous trouvons que les trois OA t_{2g} du métal restent non liantes. C'est le cas lorsque les

ligands sont H_2O ou NH_3 , par exemple dans $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Au total, le tableau montre qu'on aura 6 OM liantes (une a_{1g} , trois t_{1u} et deux e_g) et autant d'antiliantes. Et il reste trois t_{2g} non liantes sur le métal central.

Ainsi, l'OM a_{1g} est :

$$\psi_a = c_1(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6) + c_2 \cdot 4s$$

et l'antiliante a_{1g}^* est :

$$\psi_a^* = c'_1(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6) - c'_2 \cdot 4s$$

Une OM t_{1u} sera :

$$\psi = c_1(\sigma_5 - \sigma_2) + c_2 \cdot 4p_z$$

et l'antiliante correspondante sera :

$$\psi^* = c'_1(\sigma_5 - \sigma_2) - c'_2 \cdot 4p_z$$

Il y a deux autres orbitales t_{1u} liantes dégénérées en plus de celle que nous avons écrite. Ainsi, naturellement, que les deux antiliantes t_{1u}^* correspondantes qui sont dégénérées en plus de l'antiliante déjà écrite. Etc. Le diagramme énergétique est représenté qualitativement sur la figure 10.24 (on n'a pas indiqué la multiplicité des niveaux ; par exemple, il y a trois t_{1u} , deux e_g , cinq $3d$, etc.). Des liaisons π entre les ligands et l'atome central ont lieu lorsque les ligands ont des orbitales de valence de type π , par exemple, I^- , Br^- , Cl^- , F^- , CN^- . Une analyse analogue à celle que nous venons de faire est bien sûr possible. Le niveau des OM t_{2g} et celui, plus élevé, des e_g^* sont l'analogue de ce qui est trouvé par la théorie du champ cristallin. Cependant, le caractère antiliant des e_g n'y apparaît pas.

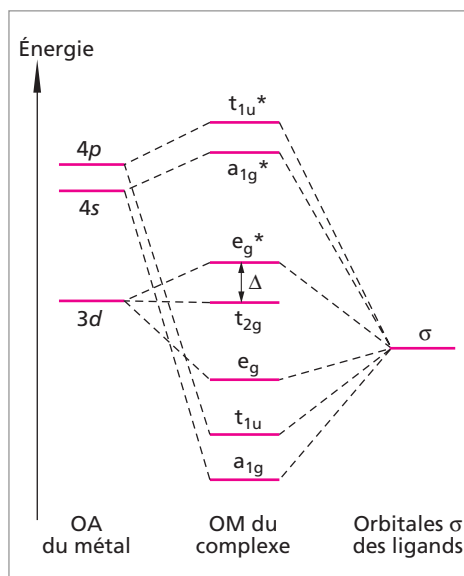


Fig. 10.24. Diagramme énergétique d'un complexe octaédrique avec uniquement des recouvrements σ .

3 Effet Jahn-Teller

Présentation

L'effet Jahn-Teller se constate surtout dans les complexes, mais il est en fait très général et peut se produire dans tout édifice d'atomes.

Énoncé de l'effet Jahn-Teller : Une configuration spatiale symétrique d'un édifice atomique *non linéaire* dont le niveau d'énergie est *dégénéré* n'est jamais à l'état fondamental.

Il y a toujours un niveau plus bas, non dégénéré, qui correspond à une configuration spatiale moins symétrique.

Autrement dit, une configuration symétrique (et non linéaire) qui implique une dégénérescence du niveau d'énergie est instable et se stabilise en se déformant en une configuration moins symétrique, de façon à lever cette dégénérescence et atteindre le plus bas niveau non dégénéré. Il y a donc un lien entre la configuration spatiale de l'édifice moléculaire et son énergie électronique, lien qui est négligé dans l'approximation de Born-Oppenheimer que l'on fait habituellement. Dans le cadre de cette approximation, il est donc impossible de prédire l'effet Jahn-Teller.

Application aux complexes octaédriques

Voyons l'exemple des complexes octaédriques de Cu^{2+} . Ils ont une configuration électronique $(t_{2g})^2(t_{2g})^2(t_{2g})^2(e_g)^2(e_g)^1$. Mais l'occupation des deux orbitales e_g , à savoir $d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$, est incomplète : il y a donc deux façons possibles de les occuper (fig. 10.25).

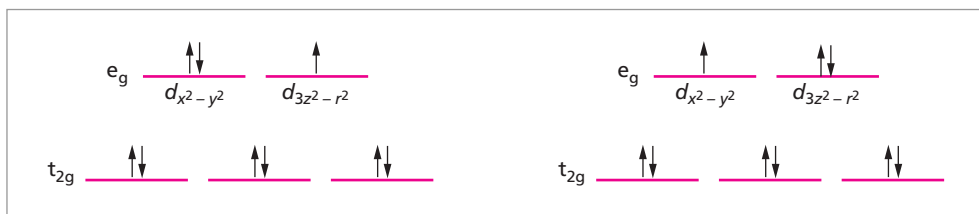


Fig. 10.25. Remplissages possibles des OM dans les complexes octaédriques de Cu^{2+} .

Les deux états électroniques dégénérés sont :

$$(t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^2(d_{3z^2-r^2})^1 \quad \text{et} \quad (t_{2g})^6(d_{3z^2-r^2})^2(d_{x^2-y^2})^1.$$

La configuration octaédrique régulière est donc déformée pour lever cette double dégénérescence et, par là-même, atteindre un niveau non dégénéré plus bas. La déformation est de symétrie e_g : il s'agit soit d'un aplatissement, soit d'une elongation de l'octaèdre.

On peut trouver à quelle déformation conduit le choix de l'une ou l'autre configuration par des considérations qualitatives sur les orbitales. Les orbitales e_g sont antiliantes : l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ se combine aux ligands du plan xy , alors que la $d_{3z^2-r^2}$ a un recouvrement plus important avec les ligands situés sur l'axe z . Si, donc, il y a deux électrons antiliants sur $d_{3z^2-r^2}$, et seulement un sur $d_{x^2-y^2}$, comme dans Cu^{2+} , la liaison sera plus forte avec les ligands du plan xy , car les électrons antiliants déstabilisent les liaisons et, comme l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ n'a qu'un seul électron antiant, les liaisons dans le plan xy seront moins déstabilisées que celles le long de l'axe z . On peut donc s'attendre à quatre liaisons courtes dans le plan xy et deux liaisons longues le long de l'axe z .

Si, au contraire, il y a deux électrons antiliants dans $d_{x^2-y^2}$ et un seul dans $d_{3z^2-r^2}$, on aura un aplatissement de l'octaèdre selon z : deux liaisons courtes selon z et quatre plus longues dans le plan xy .

On ne peut pas prédire laquelle des deux déformations, c'est-à-dire laquelle des deux configurations, va être prise par le complexe. L'expérience montre que la grande majorité des complexes octaédriques du Cu^{2+} ont un octaèdre allongé. Par exemple, dans le cristal CuCl_2 , l'ion Cu^{2+} a quatre Cl^- à 2,30 Å et deux Cl^- opposés à 2,95 Å ; CuBr_2 et CuF_2 présentent des déformations semblables. Bien plus, les complexes plans-carrés de Cu^{2+} , comme l'oxyde CuO , peuvent être considérés comme des octaèdres dans lesquels les liaisons selon z sont infiniment longues : or, le Cu^{2+} forme de nombreux complexes plans-carrés.

Autre exemple : $[\text{MnF}_6]^{3-}$ dans le cristal MnF_3 . C'est un complexe à champ faible (spin fort) avec une double dégénérescence de la configuration électronique $(t_{2g})^3(e_g)$. Cette fois, l'octaèdre a une déformation rhomboédrique avec 3 longueurs de liaison $\text{Mn}-\text{F}$ différentes : 1,79 Å, 1,91 Å et 2,09 Å.

Examinons maintenant les ions possédant un autre nombre d'électrons d , toujours dans un entourage octaédrique. Les sous-couches d saturées (d^{10}) ou demi-saturées (d^5) en champ faible (avec un électron par orbitale : règle de Hund) ne peuvent donner des distorsions car il n'y a pas de dégénérescence. Il ne doit pas non plus y avoir de déformation Jahn-Teller pour les complexes où l'ion central est d^3 (un électron par orbitale t_{2g}), d^6 à champ fort (deux électrons par orbitale t_{2g}) ou d^8 à champ fort (deux électrons dans chaque t_{2g} et un électron dans chaque e_g) car il n'y a pas de dégénérescence.

Complexes tétraédriques

Terminons en disant un mot de l'effet Jahn-Teller dans les complexes tétraédriques. Lorsqu'elle se produit, la déformation est assez faible, comparée à celle des complexes octaédriques. On prévoit des distorsions relativement importantes du tétraèdre pour 1, 2, 4 ou 5 électrons sur les orbitales antiliantes t_2 , c'est-à-dire pour les complexes à champ faible d^3 , d^4 , d^8 et d^9 .

Ainsi, le tétraèdre de Cl^- autour de Cu^{2+} dans $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ est aplati.

Un peu d'histoire

Edward Teller

Edward Teller (né en 1908) est un physicien hongrois, émigré aux États-Unis dans les années 1930. Auteur de nombreux travaux dans des domaines très divers de la physique et de la chimie, il est, avec un autre savant hongrois, Leo Szilard, le père de la

bombe H américaine. Plus récemment, il est à l'origine de l'« initiative de défense stratégique » des États-Unis contre toute attaque par missiles stratosphériques (« guerre des étoiles »).

Résumé du cours

Les OM des molécules polyatomiques

♦ On construit les OM des molécules polyatomiques en appliquant les mêmes principes que pour les molécules diatomiques (CLOA de valence, critère de symétrie et application du critère énergétique). L'examen préalable de la symétrie donne d'emblée, par l'usage de la théorie des groupes, les bonnes combinaisons linéaires des OA.

L'hybridation des OA et les orbitales de liaison OL

♦ La correspondance entre la liaison chimique (figurée par un trait dans les formules chimiques) et les OM qui existait dans les molécules diatomiques disparaît dans les molécules polyatomiques car les OM s'étendent sur l'ensemble de la molécule. On essaie de retrouver cette correspondance en remplaçant les OM par des combinaisons linéaires appropriées appelées *orbitales de liaison* ou *orbitales localisées* (OL), construites à partir d'OA hybridées.

♦ Les OA hybridées sont obtenues par combinaisons linéaires des OA, s , p , ou d d'un même atome (C, N, O...) et remplacent les OA normales. Les hybridations les plus courantes sont les hybridations sp_3 (où on combine l'OA s avec les 3 OA p de l'atome), sp_2 et sp .

La méthode de Hückel

♦ L'approximation $\sigma + \pi$ consiste en ce qu'au lieu de résoudre un problème variationnel pour tous les électrons de valence, on ne résout que les équations pour les électrons π . Les orbitales σ sont supposées faire partie, avec les noyaux, du squelette de la molécule, et les électrons π sont supposés se mouvoir dans le champ potentiel dû à ce squelette.

♦ La méthode de Hückel permet d'obtenir rapidement et presque sans calcul les niveaux, les OM et les configurations des électrons π , en particulier pour des molécules organiques planes et avec des liaisons multiples alternant avec des liaisons simples (systèmes « conjugués »).

Les composés de coordination (complexes)

♦ La théorie du champ cristallin de Bethe considère que l'atome ou ion central (le coordinateur) voit ses OA d modifiées par l'action électrostatique des groupements coordonnés (les ligands). Il se produit une levée de dégénérescence partielle, les cinq OA d se répartissant en général en deux niveaux, séparés par un intervalle énergétique Δ .

♦ Suivant l'occupation en électrons de ces orbitales, l'application de la règle de Hund entraîne l'existence de complexes à spin fort (nombreux électrons célibataires) ou à spin faible (peu ou pas d'électrons célibataires). Le complexe prendra la première ou la deuxième disposition suivant que la valeur de la séparation Δ sera petite (champ des ligands faible) ou grande (champ des ligands fort).

- ♦ La théorie du champ cristallin de Bethe est purement électrostatique. Il était impossible de l'adapter à des ligands non chargés, comme CO ou l'éthylènediamine. La théorie dite « du champ des ligands » considère qu'il y a recouvrement entre les orbitales de valence des ligands et les orbitales de valence du métal central. On obtient ainsi une description par OM, plus réaliste, où les électrons de liaison sont délocalisés sur tout le complexe.
- ♦ Effet Jahn-Teller : Une configuration symétrique (et non linéaire) d'un édifice atomique dont le niveau d'énergie est dégénéré est instable et se stabilise en se déformant en une configuration moins symétrique, de façon à lever cette dégénérescence et atteindre le plus bas niveau non dégénéré.

Exercices

- 1** Trouver les OM de la molécule CO_2 , qui est linéaire.
- 2** On considère la molécule plane BH_3 , de groupe D_{3h} (table des caractères : tableau 9.6). Trouver ses OM et sa configuration électronique à l'état fondamental.
- 3** Calculer les facteurs de normalisation des quatre OA hybrides $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c, \varphi_d$ de CH_4 .
- 4** Quel est le groupe de symétrie de la molécule de formaldéhyde H_2CO ?
- 5** Trouver les orbitales moléculaires du formaldéhyde H_2CO (voir exercice 4) et les nommer conformément à leur type de symétrie (représentation irréductible du groupe). Prendre un repère où l'axe z est dirigé de C vers O. Proposer une configuration électronique pour l'état fondamental. Expliquer succinctement comment on peut aussi décrire cette molécule avec l'hybridation et les orbitales localisées.
- 6** Utiliser la méthode de Hückel pour trouver les niveaux des électrons π dans le radical cyclopropényle C_3H_3 . L'axe z est pris, comme d'habitude, perpendiculairement au plan du cycle. La molécule (hypothétique) a une seule double liaison entre 2C et un électron célibataire dans la $2p_z$ sur le troisième C.
- 7** Utiliser la méthode de Hückel pour trouver les niveaux des électrons π dans l'allène $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$.
- 8** Déterminer la configuration des électrons d de l'ion central dans les complexes tétraédriques dans les états de champ fort pour les ions Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} .
- 9** Quel est le symbole de l'état fondamental (terme) des ions Co^{2+} et Ni^{2+} dans un complexe tétraédrique en champ fort ?
- 10** Quelles sont les configurations électroniques d^n des complexes octaédriques et tétraédriques à champ des ligands fort ou faible où l'on peut s'attendre à voir se manifester l'effet Jahn-Teller ?

Les cristaux et le réseau cristallin

Nous passons maintenant à un autre domaine important de la matière : l'état solide. Tous les solides ne sont pas cristallins. Certains peuvent se présenter sous forme amorphe (non cristalline). Il s'agit alors de liquides figés, qui ont perdu leur fluidité : les atomes sont distribués irrégulièrement comme dans un liquide (exemple : les verres). L'état solide normal est l'état cristallisé, parfois sous forme d'un agglomérat de microcristaux diversement orientés, comme dans le cas des métaux. Dans les solides cristallins, les atomes sont distribués de façon périodique. Pour décrire les cristaux, on utilise abondamment les opérateurs de symétrie.

11.1 Le réseau tripériodique d'un cristal

1 Bases et mailles élémentaires

2 Rangées et plans réticulaires

11.2 Les sept systèmes cristallins (syngonies)

11.3 * Le réseau réciproque du cristal

1 Construction

2 Relations entre les plans réticulaires et les nœuds réciproques

3 Distance d_{hkl} entre plans (hkl)

11.4 * La symétrie d'orientation des cristaux (groupes ponctuels)

1 Les opérateurs de symétrie

2 Les 32 groupes ponctuels de symétrie cristalline (classes de symétrie)

11.5 * Les mailles élémentaires de symétrie maximum (mailles de Bravais)

11.6 * Les groupes spatiaux

1 Le sous-groupe des translations

2 Les opérateurs translatatoires

3 Symboles Hermann-Mauguin des groupes spatiaux

Mots-clés

- Réseau
- Nœuds d'un réseau
- Base $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$
- Maille élémentaire
- Maille primitive
- Maille multiple
- Systèmes cristallins
- Rangées $[uvw]$
- Plans réticulaires (hkl)
- Réseau réciproque
- Base réciproque $\{\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*\}$
- Classe de symétrie (groupe ponctuel)
- Réseau de Bravais
- Groupe spatial
- Miroirs translatatoires
- Axes hélicoïdaux

11.1. Le réseau tripériodique d'un cristal

Les cristaux sont des solides qui sont constitués par des édifices réguliers d'atomes, d'ions ou de molécules, liés entre eux par les différents types de liaisons chimiques. On sait que ces liaisons peuvent être très faibles (le cristal d'argon n'existe qu'en dessous de $-189\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous la pression atmosphérique) ou très forte (cristal de carbone sous forme diamant).

Un cristal parfait est un cristal sans défaut, c'est-à-dire sans défaut dans la régularité, et constitué d'un très grand nombre d'atomes, de façon à ce que la surface externe, qui est aussi un défaut dans la régularité, soit négligeable par rapport à l'étendue du volume cristallin. Un cristal de 1 cm^3 est pratiquement infini : il contient de l'ordre de 10^{23} atomes. Nous ne considérerons que des cristaux parfaits. La place manque pour aborder le sujet des défauts, qui sont importants pour certaines propriétés des solides (plasticité, conduction ionique, semiconduction extrinsèque, etc.).

Remarque sur les solides non cristallins : il existe des solides amorphes (non cristallins), comme les verres ou la silice amorphe. Beaucoup de « matières plastiques » également sont amorphes. Enfin, il existe aussi des solides qui sont des cristaux à une ou deux dimensions seulement et qui sont amorphes dans les dimensions complémentaires. Certaines molécules organiques à l'état solide forment ainsi des états intermédiaires entre l'état solide et l'état liquide : ce sont les « cristaux liquides » ou *états mésomorphes*. Leurs molécules ne sont régulièrement distribuées que dans une direction (nématiques) ou deux directions de l'espace (smectiques), alors que dans un cristal, les molécules sont régulièrement disposées dans trois directions (non coplanaires) quelconques.

1 Bases et mailles élémentaires

Bases de vecteurs et mailles

La régularité d'un cristal est valable dans toutes les directions : cela implique que quelle que soit la direction choisie dans le cristal, les groupes atomiques se succéderont périodiquement. On a ainsi des *translations périodiques* dans toutes les directions. L'espace ayant 3 dimensions, on peut choisir une base de trois vecteurs $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$, vecteurs qui sont les périodes de translation minimales dans trois directions non coplanaires. Tous les vecteurs de translation $\vec{\tau}$ peuvent être décomposés en composantes sur ces trois vecteurs-périodes. C'est pourquoi on dit que les cristaux sont tripériodiques. Ainsi, une translation $\vec{\tau}$ quelconque pourra s'écrire :

$$\vec{\tau} = p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c}$$

Le vecteur $\vec{\tau}$ a pour composantes les nombres p, q, r sur la base $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$ choisie.

Définition : Le parallélépipède construit sur les trois vecteurs de base est appelé la *maille élémentaire du cristal* (en anglais : *cell*).

En général, ce parallélépipède n'est pas orthogonal : il est oblique. Il faut bien comprendre que le choix de la base, et donc de la maille, n'est pas unique : il y a une infinité (pour un cristal infini) de mailles possibles. On choisit souvent trois vecteurs de base petits, mais pas toujours les plus petits possibles. En empilant des parallélépipèdes identiques à une maille dans les trois directions \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , on reconstruit l'édifice cristallin (fig. 11.1).

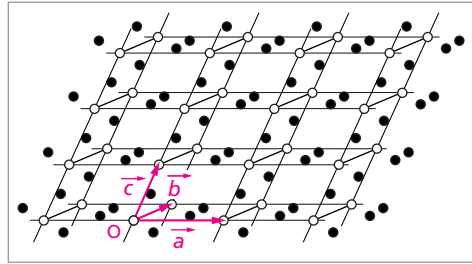


Fig. 11.1. Empilement de parallélépipèdes identiques à la maille construite sur la base $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$.

Réseau et nœuds

Un coup d'œil aux figures 11.1 et 11.2 permet de comprendre ce qu'est un *réseau*. On obtient le réseau d'un cristal en faisant abstraction de la matière (atomes, ions...) pour ne garder qu'un arrangement de points géométriques manifestant les périodes. On peut aussi construire un réseau *in abstracto*. Il peut être considéré comme l'ensemble des vecteurs de translation $\vec{\tau}$. Une fois choisie une base $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$, tous les vecteurs de translation peuvent alors s'écrire :

$$\vec{\tau} = p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c}$$

et les points géométriques ont pour coordonnées : p, q, r .

Définition : Un réseau est un assemblage tripériodique de points géométriques appelés nœuds (comme les nœuds d'un grillage ou d'un filet).

Les coordonnées p, q, r des nœuds sont entières (en excluant pour l'instant le cas des mailles dites multiples), puisqu'on atteint tout nœud à partir de l'origine en ajoutant vectoriellement des nombres entiers de \vec{a} , de \vec{b} et de \vec{c} .

En cristallographie, l'usage veut que les signes « moins » soient placés au-dessus du nombre qu'ils qualifient : ainsi, les coordonnées $-1, 0, 1$ sont notées $\bar{1}, 0, 1$.

Motif

En attachant de la matière (atomes, ions, molécules) au réseau, de façon à respecter sa tripériodicité, on engendre un cristal.

Définition : En considérant un cristal quelconque, on peut toujours trouver un groupe d'atomes minimum qui constitue un motif pour le cristal : ce motif, répété par toutes les translations (vecteurs) du réseau du cristal, reconstruit tout le cristal. À chaque nœud est associé un motif.

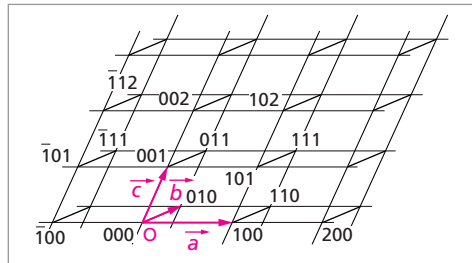


Fig. 11.2. Réseau du cristal représenté sur la fig. 11.1. Les triplets de nombres sont les coordonnées pqr des nœuds du réseau.

Un exemple à deux dimensions est montré sur la figure 11.3.

Les nœuds du réseau sont des points mathématiques qui ne sont pas forcément des points matériels du motif. Ils peuvent être placés n'importe où, du moment que les périodicités du cristal sont respectées. Nous verrons qu'on a parfois intérêt à placer les nœuds en les centres de symétrie de la structure cristalline, lorsqu'elle existe, mais beaucoup de cristaux n'ont pas de centre de symétrie (par exemple, le quartz ou la blende ZnS).

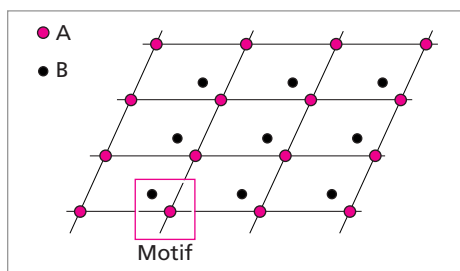


Fig. 11.3. Réseau (à deux dimensions) et motif (ici constitué de deux atomes : A et B).

Mailles primitives et mailles multiples

Si on enlève par la pensée tous les motifs, il ne reste que les nœuds du réseau. Traçons alors trois vecteurs de base non coplanaires joignant trois nœuds au nœud pris comme origine et considérons la maille construite sur cette base.

Définitions : Si la maille construite n'a aucun nœud à l'intérieur ou sur les faces ou encore sur les arêtes, elle est dite primitive ou simple. Dans le cas contraire, elle est dite multiple.

On peut d'ailleurs démontrer qu'à trois dimensions, si on prend les plus petits vecteurs de translation non coplanaires, on est assuré d'avoir construit une maille primitive (ce n'est plus vrai à 4 dimensions).

La figure 11.4 montre un réseau à deux dimensions où on a dessiné trois mailles : deux mailles primitives et une maille multiple, avec un nœud supplémentaire à l'intérieur. La maille primitive de droite est basée sur les deux plus courtes translations du réseau.

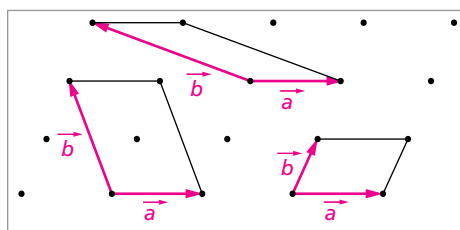


Fig. 11.4. Trois mailles, dont deux primitives, d'un réseau à 2 dimensions.

Une maille primitive est associée à un seul nœud. En effet, dissociions par la pensée la maille des nœuds et décalons d'un petit déplacement quelconque la maille (la « boîte » parallélépipédique) de ses nœuds, ceux-ci restant fixes. Pour mieux visualiser l'opération, effectuons-la sur le réseau précédent, à deux dimensions, avec les trois mailles dessinées (voir figure 11.5).

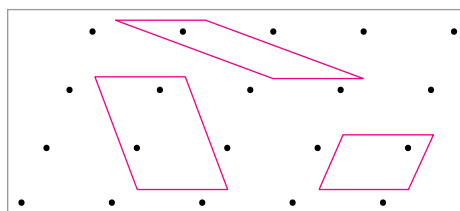


Fig. 11.5. On décale par la pensée le réseau des mailles tracées.

Si on considère une maille primitive, on voit qu'un nœud « rentre » dans la boîte alors que les autres en « sortent ». Un seul nœud correspond à une maille primitive, quel que soit le nombre de dimensions du réseau. À trois dimensions, une maille primitive a 8 nœuds aux 8 sommets du parallélépipède, mais chacun d'eux se partage avec 7 autres mailles adjacentes : au total, un seul nœud est associé à une maille primitive.

Si on considère la maille non primitive de notre réseau plan, on voit que deux nœuds sont rentrés à l'intérieur : cette maille est double, puisqu'elle a en propre deux nœuds au lieu d'un. À trois dimensions, dans une maille multiple, outre les 8 nœuds aux 8 sommets du parallélépipède (qui, on vient de le voir, ne comptent que pour un seul associé en propre à la maille), il y a (au moins) un autre nœud à l'intérieur, ou sur une face, ou sur une arête. Les coordonnées des nœuds du réseau ne sont alors pas toutes entières : les nœuds supplémentaires dans la maille multiple ont des coordonnées fractionnaires. Des coordonnées fractionnaires se retrouvent sur d'autres nœuds dans tout le réseau, puisque les nœuds supplémentaires sont répétés par toutes les translations du réseau.

Donnons un exemple. Le tungstène est cubique centré. Cela signifie que son réseau appartient au système cubique (voir plus loin), et qu'on a pris une maille multiple : elle est cubique, avec un nœud supplémentaire au centre de la maille, de coordonnées $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (fig 11.6).

Autre exemple : on choisit toujours pour un cristal de cuivre une maille cubique faces centrées, c'est-à-dire une maille multiple qui comporte des nœuds au centre de chacune des faces (fig. 11.7). Elle a en propre trois nœuds supplémentaires.

Il faut bien réaliser que le réseau d'un cristal est indépendant de la maille particulière choisie pour le décrire. Si on change de base, les coordonnées des nœuds changent, mais les nœuds sont toujours disposés de la même façon.

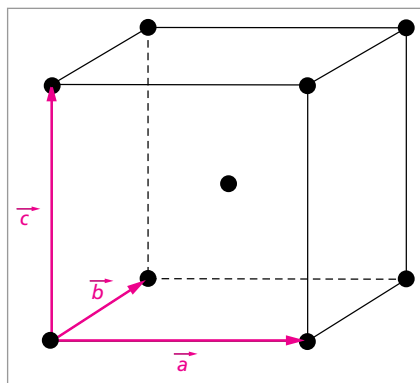


Fig. 11.6. Maille cubique centrée.

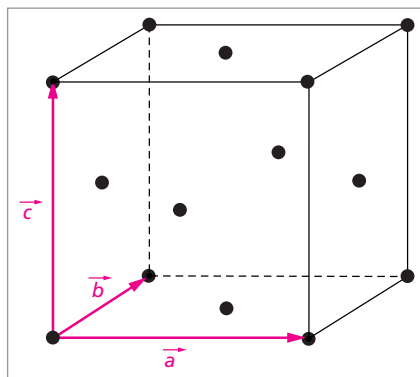


Fig. 11.7. Maille cubique faces centrées.

2 Rangées et plans réticulaires

Définitions : Les droites qui joignent les nœuds sont appelées des rangées. Les plans de nœuds sont les plans réticulaires.

Une rangée est définie par deux nœuds. Toute rangée est parallèle à une rangée passant par l'origine des coordonnées (nœud choisi arbitrairement). Puisque l'origine a pour coordonnées 0,0,0, une rangée passant par l'origine sera notée par les coordonnées du premier nœud rencontré sur elle à partir de l'origine. Soit u, v, w ces coordonnées. Une telle rangée est une suite de nœuds périodiques : ... $n\vec{u}, n\vec{v}, n\vec{w} \dots \vec{u} \vec{v} \vec{w}$ 000 uvw $2u, 2v, 2w \dots nu, nv, nw \dots$ (on omet les virgules lorsqu'aucune confusion entre les coordonnées n'est possible). Lorsqu'on ne s'intéresse qu'à une direction du réseau, les trois nombres entiers uvw suffisent à la caractériser. Il n'y a pas besoin de connaître la position de la rangée particulière par rapport à l'origine. On note $[uvw]$ la direction de la rangée ; les nombres u, v, w sont appelés les *indices* de la rangée. Les trois rangées qui constituent les axes de coordonnées portant les vecteurs de base $\vec{a}, \vec{b},$ et \vec{c} ont pour indices respectivement $[100], [010]$ et $[001]$.

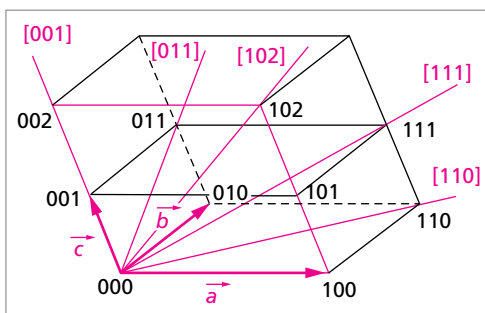


Fig. 11.8. Quelques directions de rangées.

Un plan réticulaire est défini par la donnée des coordonnées de trois nœuds non colinéaires. Un tel plan contient un réseau à deux dimensions de nœuds. Tous les plans réticulaires qui lui sont parallèles (l'un d'entre eux passe par l'origine) montrent le même réseau bidimensionnel. L'ensemble de ces plans parallèles constituent une *famille* de plans réticulaires.

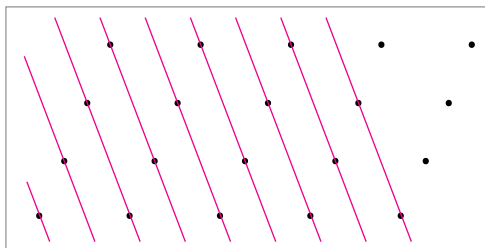


Fig. 11.9. Traces de plans réticulaires.

Sur la figure 11.9 sont dessinées des traces d'une famille de plans réticulaires. On voit que si on les considère tous, pas un nœud ne leur échappe.

Considérons un plan réticulaire. Il va couper les trois rangées de coordonnées $[100], [010],$ et $[001]$ en des points qui ne sont pas en général des entiers. Parmi tous les plans de la famille, il y en aura un qui passera par le nœud origine 000. Considérons alors le plan de la même famille qui coupe la maille en passant le plus près

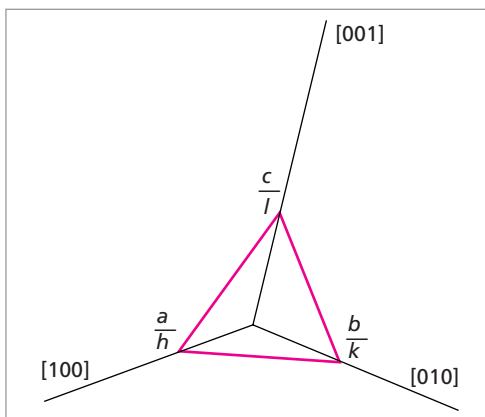


Fig. 11.10. Plan réticulaire passant le plus près de l'origine dans la maille.

possible de l'origine. Il va couper les 3 axes en trois points qui ne sont pas des nœuds mais des fractions $\frac{1}{h}, \frac{1}{k}, \frac{1}{l}$ (éventuellement négatives) des trois vecteurs de base $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, où h, k et l sont entiers (fig. 11.10).

Les trois nombres entiers h, k, l sont appelés *indices de Miller* de la famille de plans réticulaires. On note les indices de Miller d'une famille de plans : (hkl) . L'équation d'un plan quelconque de la famille sera :

$$hx + ky + lz = \text{entier}$$

où x, y, z sont les coordonnées d'un point de l'espace (et pas seulement du réseau), mesurées par rapport à la base $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$. En particulier, le plan de la famille passant par l'origine $O(000)$ aura pour équation :

$$hx + ky + lz = 0$$

h, k, l sont les composantes d'un vecteur perpendiculaire au plan réticulaire, donc à toute la famille.

Lorsque les plans réticulaires sont parallèles à un ou plusieurs des axes de la maille, ils ne coupent jamais l'axe, ou les axes, en question. L'indice correspondant est alors 0 : cela revient à dire que les plans coupent l'axe en question à l'infini, et l'indice est pris comme $1/\infty$, c'est-à-dire 0. Ainsi un plan réticulaire parallèle à l'axe \vec{a} aura pour indices $(0kl)$; un plan réticulaire parallèle à \vec{b} et \vec{c} (face A) aura pour indices $(h00)$, qui peut aussi bien se noter (100) . De même, un plan réticulaire parallèle à \vec{a} et \vec{c} (face B) aura pour indices $(0k0)$, qui peut aussi bien se noter (010) . Les plans qui sont les faces de la maille ont pour indices de Miller (100) , (010) et (001) .

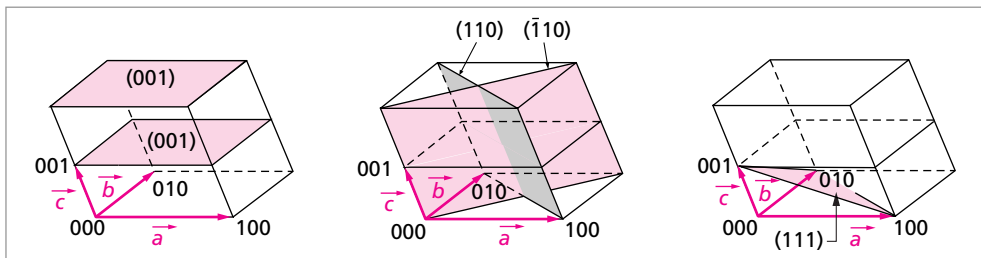


Fig. 11.11. Quelques plans réticulaires.

Plus les plans réticulaires sont espacés, plus leurs indices sont petits et plus ils sont denses, c'est-à-dire plus la quantité de nœuds par surface unité d'un de ces plans est grande.

11.2. Les sept systèmes cristallins (syngonies)

On a observé que, parmi toutes les mailles possibles, certaines sont plus symétriques que d'autres. Par exemple, une maille cubique est un cube : ses côtés sont égaux et ses

angles sont droits. On dit alors que le cristal dans lequel on peut trouver une telle maille appartient au *système* cubique (ou sygonie cubique). Bien entendu, on aurait pu choisir dans ce cristal d'autres mailles non cubiques. Mais s'il est *possible* de trouver une maille cubique, alors le cristal est dit cubique, car la maille cubique est celle de plus grande symétrie.

On dénombre 7 systèmes cristallins, suivant les symétries plus ou moins grandes des mailles. Ils sont donnés dans le tableau 11.1, du moins symétrique au plus symétrique. a, b, c sont les longueurs des vecteurs de base et α, β, γ sont les angles entre ces vecteurs, défini par :

$$\alpha = (\vec{b}, \vec{c}) ; \qquad \beta = (\vec{a}, \vec{c}) ; \qquad \gamma = (\vec{a}, \vec{b})$$

Les distances a, b, c , et les angles α, β, γ sont appelés les *paramètres* de la maille, et, par extension, du cristal. Ce sont ses caractéristiques métriques.

Tableau 11.1. Les 7 systèmes cristallins.

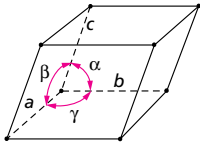
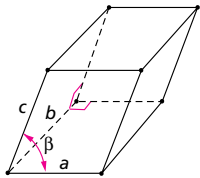
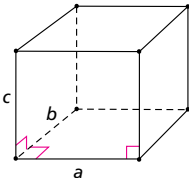
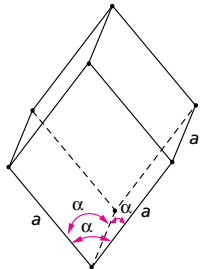
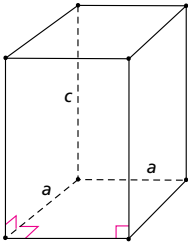
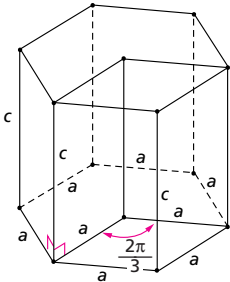
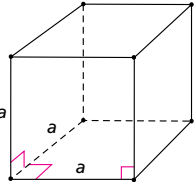
Système	Forme d'une maille caractéristique	Exemple
triclinique	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha$ (tous $\neq 90^\circ$) 	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
monoclinique	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ 	AsFeS
orthorhombique	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 	BaSO_4
rhomboédrique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 	calcite CaCO_3

Tableau 11.1 suite. Les 7 systèmes cristallins.

quadratique	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 	rutile TiO_2
hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$ 	graphite
cubique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 	NaCl

Notons que chaque maille présente la symétrie correspondante du système, sauf la maille hexagonale : il est impossible de trouver un parallélépipède avec un axe d'ordre 6, qui est la caractéristique de tous les réseaux hexagonaux. L'axe d'ordre 6 apparaît seulement lorsqu'on a empilé plusieurs parallélépipèdes identiques du système hexagonal

Répetons qu'un cristal est dit appartenir à un système si on peut trouver une maille ayant les caractéristiques métriques de ce système. Un cristal appartient au système rhomboédrique par exemple, s'il est possible de trouver une maille rhomboédrique. On peut objecter qu'il se peut qu'on trouve, parmi les mailles possibles dans un cristal, une maille cubique et (au moins) une maille rhomboédrique : on attribue alors au cristal le système le plus symétrique, c'est-à-dire le système cubique. Le cubique est d'ailleurs un rhomboédrique particulier.

11.3. * Le réseau réciproque du cristal

1 Construction

Puisqu'en général, le réseau du cristal n'est pas orthonormé (sauf le réseau cubique), on n'a pas les relations géométriques de perpendicularité qui sont si commodes pour les calculs.

Il est alors très utile d'introduire un autre réseau qui sera un « double » du réseau ordinaire, mais qui sera, d'une façon généralisée, à la fois son inverse et, en même temps, son « perpendiculaire ». Ce réseau que nous allons définir s'appelle le *réseau réciproque* du cristal, ou *réseau polaire* (on peut le construire géométriquement par la transformation dite « par polaires réciproques »). Pour bien distinguer les deux réseaux du cristal, le réseau ordinaire est appelé « réseau direct ». On verra que le réseau réciproque du réseau réciproque est le réseau direct lui-même, de même que l'inverse de l'inverse d'un nombre est ce nombre lui-même.

On construit le réseau réciproque d'un réseau en commençant par construire sa maille : la *maille réciproque* de la maille $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$ est composée des trois vecteurs (de base réciproque) $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ définis par les 9 produits scalaires :

$$\begin{array}{lll} \vec{a} \cdot \vec{a}^* = 1, & \vec{b} \cdot \vec{a}^* = 0, & \vec{c} \cdot \vec{a}^* = 0, \\ \vec{a} \cdot \vec{b}^* = 0, & \vec{b} \cdot \vec{b}^* = 1, & \vec{c} \cdot \vec{b}^* = 0, \\ \vec{a} \cdot \vec{c}^* = 0, & \vec{b} \cdot \vec{c}^* = 0, & \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1. \end{array}$$

Ne pas confondre le signe * utilisé ici avec le signe de conjugaison complexe ! Une bien meilleure notation est possible, mais n'est malheureusement pas utilisée en cristallographie. Si on note les vecteurs de base (maille directe) \vec{a}_1, \vec{a}_2 et \vec{a}_3 , il est alors judicieux de noter les vecteurs de la base réciproque avec des indices en exposant : \vec{a}^1, \vec{a}^2 et \vec{a}^3 . On peut alors rassembler leurs six équations de définition en une seule formule :

$$\vec{a}_i \vec{a}^j = \delta_i^j, \quad i \text{ et } j = 1, 2, 3$$

(δ_i^j est, comme d'habitude, le symbole de Kronecker). Notons tout de suite que ces équations sont complètement symétriques pour les deux mailles et qu'on peut aussi bien les prendre pour définir la maille directe à partir de la maille réciproque. On voit donc que la base réciproque de la base réciproque est bien la base directe.

Ces équations montrent que chaque vecteur de base réciproque est perpendiculaire aux deux vecteurs de base de noms différents (et donc à leur plan) et réciproquement. Ainsi, \vec{a}^* est perpendiculaire à \vec{b} et \vec{c} (donc au plan (\vec{b}, \vec{c})) et, réciproquement, \vec{a} est perpendiculaire à \vec{b}^* et \vec{c}^* . Explicitons la longueur a^* :

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = aa^* \cos(\vec{a}, \vec{a}^*) = 1 \quad \Rightarrow \quad a^* = \frac{1}{a \cos(\vec{a}, \vec{a}^*)}$$

Les longueurs des vecteurs réciproques sont des inverses de longueur, et se mesurent donc en \AA^{-1} ou nm^{-1} .

Lorsque, dans certains systèmes cristallins, le vecteur \vec{b} , par exemple, est perpendiculaire à \vec{a} et \vec{c} (systèmes monoclinique, orthorhombique, quadratique et cubique), alors, puisque \vec{b}^* est aussi perpendiculaire à \vec{a} et \vec{c} , \vec{b} et \vec{b}^* sont colinéaires, et $b^* = \frac{1}{b}$. Dans les trois systèmes orthogonaux (orthorhombique, quadratique et cubique), on a cette dernière relation pour les trois vecteurs : $a^* = \frac{1}{a}$, $b^* = \frac{1}{b}$, $c^* = \frac{1}{c}$.

En empilant les mailles réciproques, on construit le réseau réciproque. On peut tracer le réseau réciproque sur papier avec une échelle quelconque, mais en n'oubliant pas que les longueurs sont en réalité des inverses de longueurs.

Un vecteur du réseau réciproque \vec{H}^* sera un vecteur joignant l'origine au nœud réciproque mnp^* :

$$\vec{H}^* = m\vec{a}^* + n\vec{b}^* + p\vec{c}^*$$

2 Relations entre les plans réticulaires et les nœuds réciproques

Reprenons les équations de définition de la maille réciproque. \vec{a}^* est toujours perpendiculaire à \vec{b} et \vec{c} . Il est donc colinéaire au produit vectoriel $\vec{b} \wedge \vec{c}$. Posons :

$$\vec{a}^* = K\vec{b} \wedge \vec{c}$$

où K est un nombre inconnu, que nous allons déterminer. On peut écrire :

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{a} \cdot (K\vec{b} \wedge \vec{c}) = 1$$

Donc :

$$\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = \frac{1}{K}$$

Or, ce produit mixte des trois vecteurs de base est le volume de la maille V . On en tire $K = \frac{1}{V}$. D'où :

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})}$$

et, de façon analogue pour les autres vecteurs, on a :

$$\vec{b}^* = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})} \quad \text{et} \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V} = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})}$$

Le volume V de la maille (directe) est aussi :

$$V = S \cdot h$$

où S est la surface de la base \vec{a} , \vec{b} et h la hauteur (fig. 11.12). Or, la hauteur est la distance d_{001} entre deux plans successifs de la famille (001). Quant à la surface S du parallélogramme de la base, elle s'écrit :

$$S = |\vec{a} \wedge \vec{b}|$$

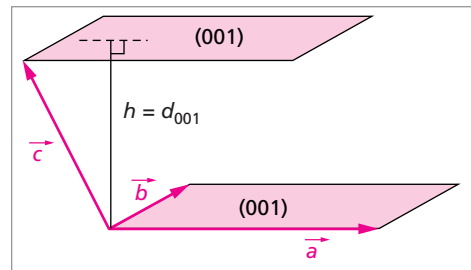


Fig. 11.12. La maille et la distance d_{001} entre deux plans (001).

On a donc :

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}$$

et :

$$V = |\vec{a} \wedge \vec{b}| \cdot d_{001}$$

On en déduit :

$$|\vec{c}^*| = \frac{1}{d_{001}}$$

On trouverait de même :

$$|\vec{a}^*| = \frac{1}{d_{100}} \quad \text{et} \quad |\vec{b}^*| = \frac{1}{d_{010}}$$

D'une façon générale, on peut montrer qu'on a :

$$\frac{1}{d_{hkl}} = |h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*| = |\vec{H}^*|$$

h , k et l étant les coordonnées du premier nœud réciproque rencontré en partant de l'origine sur la rangée réciproque $[hkl]^*$. Le nœud réciproque hkl^* est l'extrémité du vecteur réciproque $[hkl]^*$, qui est perpendiculaire à la famille de plans directs (hkl) . On retrouve bien ainsi le fait que les indices de Miller (hkl) d'un plan sont des nombres proportionnels aux composantes d'un vecteur normal au plan. Ainsi, chaque famille de plans réticulaires directs est associée à un nœud réciproque dont les coordonnées sont les indices de Miller de la famille de plans. De plus, la distance réciproque (mesurée en \AA^{-1}) entre l'origine réciproque 000^* et le nœud hkl^* est l'inverse de la distance (directe) d_{hkl} entre deux plans successifs de la famille (hkl) .

3 Distance d_{hkl} entre plans (hkl)

La formule générale de la distance entre plans (hkl) dans un système quelconque est donc :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)^2}}$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{(h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^* + 2hka^*b^* \cos \gamma^*)}}$$

Dans le système cubique, les trois angles α , β et γ sont égaux à 90° et les trois longueurs a , b , c égales. On en déduit que les trois angles α^* , β^* et γ^* sont également égaux à 90° . D'autre part, les vecteurs \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} sont respectivement colinéaires à leurs vecteurs réciproques, donc $a^* = 1/a$; $b^* = 1/b$ et $c^* = 1/c$ soit $a^* = b^* = c^*$. La formule se simplifie donc en :

$$d_{hkl} (\text{cubique}) = \frac{1}{\sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 a^{*2} + l^2 a^{*2}}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

On voit que d_{hkl} est d'autant plus grande que h , k , l sont petits. Les distances les plus grandes (c'est-à-dire les plans les plus écartés les uns des autres) sont d_{100} , d_{010} et d_{001} .

11.4. * La symétrie d'orientation des cristaux (groupes ponctuels)

La forme des cristaux et leurs propriétés physiques sont en général anisotropes : elles dépendent de l'orientation. Par exemple, la conduction de la chaleur, les propriétés optiques ou électriques, ne seront pas les mêmes dans toutes les directions d'un cristal (sauf s'il est cubique). Les formes polyédriques des cristaux sont connues depuis longtemps. Cette anisotropie des propriétés est due au groupe de symétrie ponctuel du cristal.

Nous utiliserons pour les symétries la notation Hermann-Mauguin, qui a été expliquée au § 9.2.2.

1 Les opérateurs de symétrie

Nous avons déjà vu les opérateurs de symétrie des groupes ponctuels (chap. 9). Ce sont les mêmes pour les cristaux que pour les molécules, comme d'ailleurs pour toute figure géométrique. Voyons-en quelques-uns en action. Sur la figure 11.13 sont représentés perpendiculairement au plan du dessin un axe 2 et un axe 4. Prenons un point quelconque (figuré par une croix) et faisons agir l'opérateur de rotation.

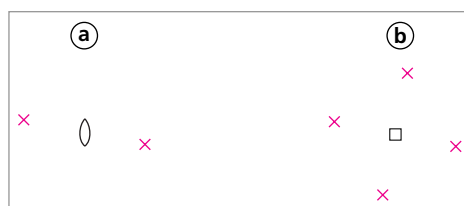


Fig. 11.13. a. Action d'un axe 2. b. Action d'un axe 4.

On voit que la rotation binaire n'engendre qu'un seul autre point, alors que la rotation quaternaire en engendre trois autres. Le nombre de points distincts engendrés par un opérateur est l'ordre de l'opérateur : un axe de rotation 2 est d'ordre 2 ; un axe 4 est d'ordre 4. Tout opérateur d'ordre 2 est dit binaire ; appliqué deux fois, il donne l'identité : $2^2 = 1$. Un axe 2, un miroir m , un centre $\bar{1}$ sont des opérateurs binaires. Un axe 4 est quaternaire : $4^4 = 1$. Notons aussi que sur la figure, on voit immédiatement que $4^2 \equiv 2$.

En faisant agir les rotations successives de chaque axe, on a, par la même occasion, construit deux groupes : le groupe 2, à deux opérateurs : $\{1, 2\}$, et le groupe 4, à quatre opérateurs : $\{1, 4^1, 4^2 \equiv 2, 4^3\}$. Un groupe engendré par un seul opérateur est un groupe dit *monogène*. On en déduit immédiatement que, dans un groupe G qui contient plusieurs sortes d'opérateurs, chaque opérateur engendrera son propre groupe, qui sera *ipso facto* un sous-groupe (monogène) de G .

Compliquons l'exercice avec l'axe 2, en ajoutant un autre axe 2 perpendiculaire (fig. 11.14a) ou un miroir qui le contient (fig. 11.14b).

Les lignes en pointillés sont tracées pour la commodité du dessin et ne représentent aucun opérateur. L'axe 2 ajouté, en violet dans le plan de la figure, est indiqué par les

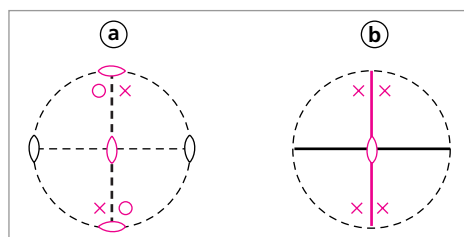


Fig. 11.14. Deux groupes comportant des opérateurs binaires.

deux « lentilles » qui montrent ses extrémités sur le cercle en pointillés : ce cercle représente le « bord du monde », qui peut être repoussé jusqu'à l'infini (en fait, ces dessins sont des projections dites stéréographiques). On constate que l'addition d'un 2 fait apparaître encore un autre 2 perpendiculaire aux deux premiers (en noir), et que l'addition d'un m (en violet, fig. b) fait apparaître un autre m à 90° du premier (en noir). Voyons la figure a : les deux points constitués par le point initial et son image par le premier 2 sont transformés par le deuxième 2, chacun en un autre point sous le plan de la figure (ces points sont figurés par des petits cercles). Une deuxième action de ce 2 redonne les points initiaux (identité) : on a parcouru tout le groupe, qui a 4 opérateurs. L'action du troisième binaire ne rajoute absolument rien, mais il est là : il agit en échangeant les points comme les autres opérateurs. On a ainsi construit le groupe 222, à 4 opérateurs. Sur la figure de droite, on a engendré le groupe mm2, aussi à quatre opérateurs, et qui n'est autre que le groupe de H_2O (en notation de Schönflies : C_{2v}).

Ces groupes et ces opérateurs de symétrie sont, on l'a dit, les mêmes que ceux des molécules. Mais, du fait qu'un cristal est aussi un réseau, il s'introduit des limitations purement géométriques dans les symétries possibles des cristaux, limitations qui n'existent pas pour les molécules. Il n'y a ainsi que 32 groupes ponctuels de symétrie possibles pour les cristaux. Le groupe ponctuel d'un cristal est sa symétrie d'orientation, qui est macroscopique. Nous verrons bientôt aussi sa symétrie à l'échelle des atomes (groupe spatial).

2 Les 32 groupes ponctuels de symétrie cristalline (classes de symétrie)

Seules les rotations d'ordre 2, 3, 4 et 6 sont compatibles avec la symétrie d'un réseau. Une rotation d'ordre 5, par exemple, implique que dans tout plan perpendiculaire à cet axe, on ait un environnement pentagonal régulier. Mais il est impossible de réaliser un plan avec un dallage de pentagones réguliers. Si on joint, arête contre arête, des pentagones réguliers, la figure obtenue, bien loin de former un plan, se referme en dodécaèdre (un des 5 polyèdres réguliers). On ne peut daller un plan qu'avec des parallélogrammes (axe de rotation binaire), des triangles équilatéraux (axe de rotation ternaire), des carrés (axe de rotation quaternaire), ou des hexagones réguliers (axe de rotation sénaire).

À partir de là, on arrive à construire 32 groupes ponctuels, appelés aussi *classes de symétrie* en cristallographie (tableau 11.2). Rappelons que le symbole Hermann-Mauguin des groupes ne note que les générateurs (avec parfois un opérateur de plus). Ainsi, le groupe $m\bar{3}m$ (O_h en notation Schönflies) indique pour générateurs : un miroir m parallèle à un plan de base (100), un axe $\bar{3}$ dans la direction [111], un miroir diagonal parallèle à (110). Ces générateurs engendrent par leurs produits les 48 opérateurs du groupe (y compris les trois axes 4, non notés parmi les générateurs). Remarquons en passant que le choix des générateurs n'est pas unique et qu'on aurait pu en prendre d'autres pour désigner le groupe.

Tableau 11.2. Les classes de symétrie des 7 systèmes.

Système	cubique				quadratique			
Symbole H.M.	$m\bar{3}m$	$\bar{4}3m$	432	$m\bar{3}$	23	4/mmm	$\bar{4}2m$	4mm 422 4/m
Symbole Schönflies	O_h	T_d	O	T_h	T	D_{4h}	$D_{2d} (= V_d)$	C_{4v} D_4 C_{4h}
Ordre du groupe	48	24			12	16	8	
								4

Système	hexagonal										rhomboédrique		
Symbole H.M.	$6/mmm$	$\bar{6}2m$	6mm	622	6/m	$\bar{3}m$	$\bar{6}$	6	3m	32	$\bar{3}$	3m	32 $\bar{3}$
Symbole Schönflies	D_{6h}	D_{3h}	C_{6v}	D_6	C_{6h}	D_{3d}	C_{3h}	C_6	C_{3v}	D_3	$C_{3i} (= S_6)$	C_{3v}	D_3 $C_{3i} (= S_6)$ C_3
Ordre du groupe	24	12			6				3	12	6		

Système	orthorhombique			monoclinique			triclinique	
Symbole H.M.	mmm	mm2	222	2/m	m	2	$\bar{1}$	1
Symbole Schönflies	$D_{2h} (= V_h)$	C_{2v}	$D_2 (= V)$	C_{2h}	$C_s (= C_{1h})$	C_2	$C_i (= S_2)$	C_1
Ordre du groupe	8	4			4	2	2	1

Les classes de symétrie peuvent être réparties en sept catégories :

- classes cubiques (4 axes ternaires) ; 5 groupes ponctuels : $m\bar{3}m$ (ou $m\bar{3}m$), $\bar{4}3m$, 432, $m\bar{3}$, 23 ;
- classes quadratiques (1 axe quaternaire principal) ; 7 groupes ponctuels : $4/mmm$, $\bar{4}2m$, 4mm, 422, $4/m$, $\bar{4}$, 4 ;
- classes sénaires (1 axe sénaire principal) ; 7 groupes ponctuels : $6/mmm$, $\bar{6}2m$, 6mm, 622, $6/m$, $\bar{6}$, 6 ;
- classes ternaires (1 axe ternaire principal) ; 5 groupes ponctuels : $\bar{3}m$, 3m, 32, $\bar{3}$, 3 ;
- classes orthorhombiques (3 axes binaires) ; 3 groupes ponctuels : mmm , $mm2$, 222 ;
- classes monocliniques (1 axe binaire) ; 3 groupes ponctuels : $2/m$, m , 2 ;
- classes tricliniques ; 2 groupes ponctuels : $\bar{1}$, 1.

Au total : 32 classes de symétrie.

Mais si on répartit les symétries possibles parmi les divers réseaux classés suivant les 7 systèmes, on s'aperçoit qu'il y a 37 possibilités distinctes (tableau 11.2).

Les 5 possibilités supplémentaires viennent de ce que certains groupes de symétrie ($\bar{3}m$, 3m, 32, $\bar{3}$, 3) sont compatibles aussi bien avec un réseau hexagonal qu'avec un réseau rhomboédrique.

Le maximum de symétrie dans chaque système cristallin, appelée *holoédrie* du système, est celle exhibée par le réseau. Aucun cristal ne peut être plus symétrique que son réseau. Ainsi, alors qu'un cristal de système cubique peut avoir une symétrie inférieure à l'holoédrie (par exemple, la pyrite FeS_2 a le groupe $m\bar{3}$, la blende ZnS le groupe $\bar{4}3m$), le réseau cubique a le groupe holoèdre $m\bar{3}m$.

11.5. * Les mailles élémentaires de symétrie maximum (mailles de Bravais)

Considérons, par exemple, un réseau rhomboédrique. On peut y choisir une maille primitive, elle-même rhomboédrique, avec un axe 3, quoiqu'il y ait d'autres mailles qui soient moins symétriques. Mais il peut se faire que, pour certaines valeurs des paramètres a ou α , on puisse choisir une maille *multiple* qui ait une symétrie *encore plus grande*. Ce fait se produit souvent parmi les cristaux. Par exemple, un réseau rhomboédrique avec $\alpha = 60^\circ$ aura une symétrie globale qui sera cubique : les rhomboèdres de 60° empilés font apparaître une symétrie cubique avec quatre axes 3 et trois axes 4. Aucune maille primitive de ce réseau n'est cubique, mais plusieurs mailles multiples sont cubiques. La plus petite maille cubique dans ce réseau est la maille cubique faces centrées (fig. 11.15).

On dit que la maille cubique faces centrées (cfc), qui est la plus petite maille de ce réseau ayant la symétrie totale du réseau, est une *maille de Bravais*. Ce réseau rhomboédrique particulier, qui a une symétrie cubique, est un *réseau de Bravais*, le réseau cubique faces centrées.

Il est avantageux de choisir une maille qui reflète la symétrie totale du réseau et c'est ainsi qu'on est souvent amené à choisir des mailles multiples. L'ensemble de toutes ces mailles possibles, simples ou multiples, ayant la symétrie du réseau, sont les mailles de Bravais et les réseaux correspondants les réseaux de Bravais.

On construit les mailles de Bravais de façon que :

1. leur symétrie corresponde à celle du réseau total ;
2. le nombre d'angles droits et de faces égales soit maximal ;
3. le volume de la maille soit minimal.

En procédant ainsi, on arrive à 14 réseaux de Bravais (fig. 11.16). Ici encore, le réseau hexagonal fait exception : aucune maille parallélépipédique ne peut montrer la symétrie complète du réseau, qui comporte un axe 6.

Toute structure cristalline est représentée au moyen d'un des 14 réseaux de Bravais se répartissant entre les modes suivants : P (« primitif »), I (« intérieur centré » ; un nœud au centre), F (« faces centrées » ; un nœud au centre de chaque face), A, B, C (base A ou B ou C centrée), R (rhomboédrique). Les faces A, B, C, sont respectivement les faces (\vec{b}, \vec{c}) , (\vec{a}, \vec{c}) , (\vec{a}, \vec{b}) . Le réseau base centrée se présente dans les systèmes orthorhombique et monoclinique : il s'agit du réseau C représenté sur la figure 11.16.

Ainsi, par exemple, le réseau quadratique centré est un réseau monoclinique particulier ; le cubique centré est un rhomboédrique particulier, etc.

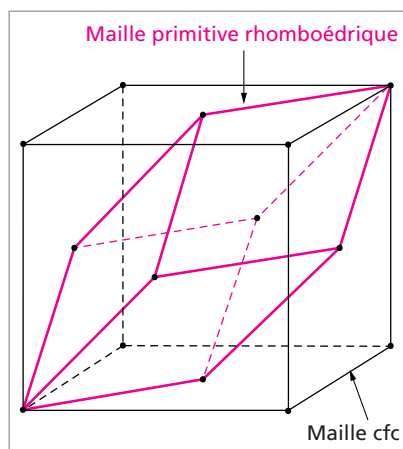


Fig. 11.15. Réseau de Bravais cubique faces centrées (on a représenté aussi la maille primitive rhomboédrique).

Un peu d'histoire

Auguste Bravais

Auguste Bravais (1811-1863) a étudié les mathématiques à Paris. D'abord officier de marine, il participa à l'exploration de l'Algérie. Professeur de physique à l'École Polytechnique en 1845, il développa la théorie des réseaux et introduisit la notion de motif. Il trouva les 14 modes possibles de réseau spatial (et aussi les 5 modes de réseau

plan) en 1848 et publia ses résultats en 1850. Frankenheim avait auparavant trouvé 15 réseaux spatiaux, mais deux d'entre eux étaient identiques. Bravais définit et étudia aussi le « réseau polaire » (qui n'est autre que le réseau réciproque). Il poursuivit ses recherches jusqu'à ce que sa santé décline considérablement à partir de 1857.

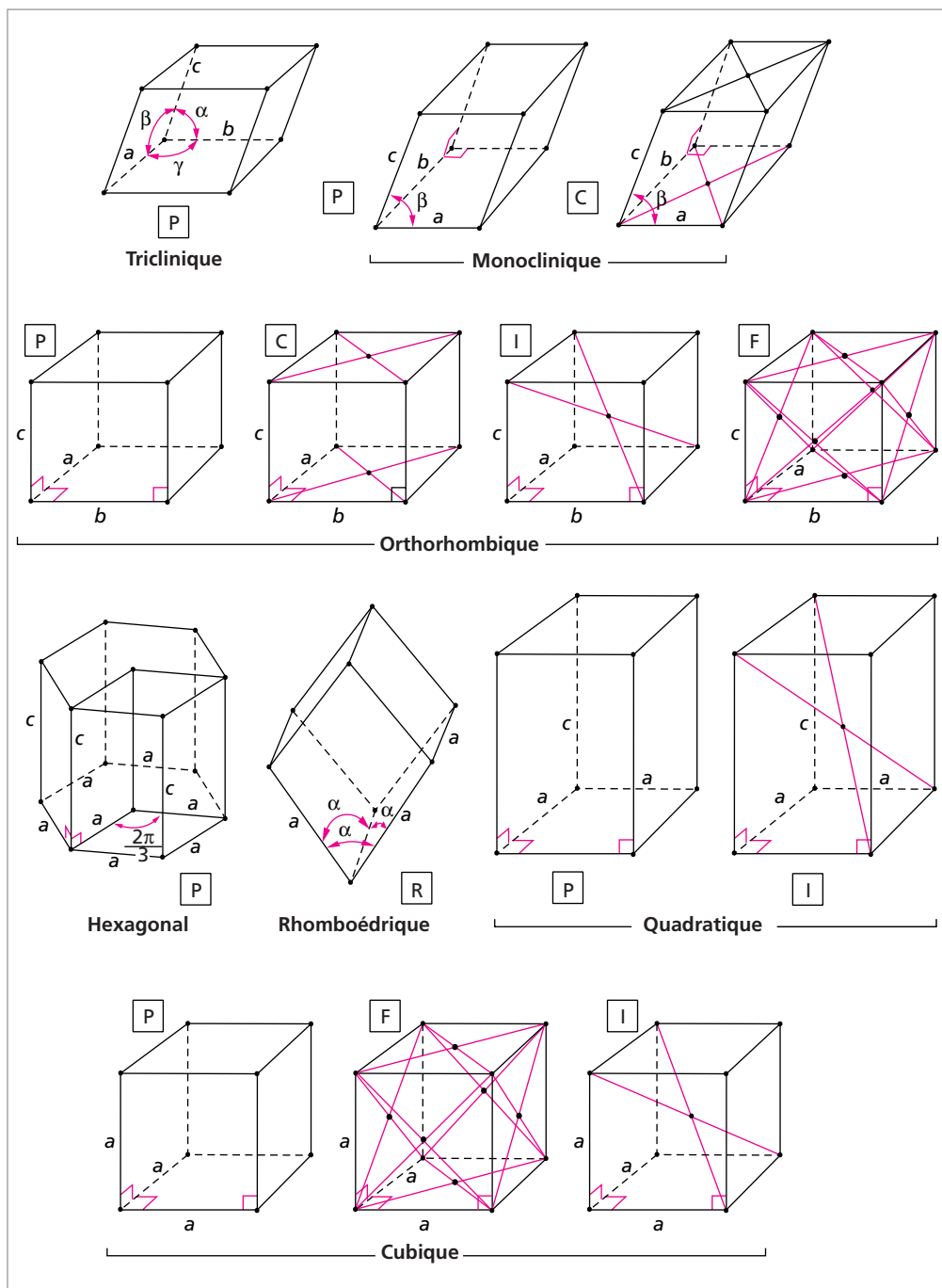


Fig. 11.16. Les 14 réseaux de Bravais.

11.6. * Les groupes spatiaux

Les 32 groupes ponctuels de symétrie ne sont que la symétrie macroscopique des cristaux. Ils ignorent la symétrie microscopique de l'arrangement atomique, en particulier les translations et le réseau, qui sont cependant les causes de nombreuses propriétés. Parce qu'elle fait abstraction des translations, la symétrie du groupe ponctuel d'un cristal est appelée sa *symétrie d'orientation*.

Le groupe spatial de symétrie est le groupe de tous les opérateurs de symétrie qui existent dans un arrangement régulier (c'est-à-dire tripériodique) d'un nombre quelconque d'atomes, d'ions ou de molécules. Dans l'espace à 3 dimensions, il y a en tout 230 groupes spatiaux. N'importe quelle structure tripériodique, réelle ou imaginaire, appartient à un, et un seul, de ces 230 groupes. Ils ont été découverts indépendamment par le mathématicien allemand A. Schönflies et le cristallographe russe E. Fédorov, vers 1890. On les appelle parfois « groupes de Schönflies-Fédorov ».

Les opérateurs des groupes spatiaux ne sont plus concourants en un point, comme les groupes ponctuels dont c'était la propriété caractéristique. Il en résulte l'apparition d'opérateurs mixtes, rotation ou symétrie avec une partie translatrice qui sera un sous-multiple d'une translation $\vec{\tau}$ du réseau. Ce sont les *miroirs translatrices* et les *axes de rotation hélicoïdale*.

Tout groupe spatial a pour sous-groupe le groupe des opérateurs de translation du cristal, qui est le groupe des translations (vecteurs) du réseau. En toute rigueur, il n'y a de groupe de translations que pour un cristal infini. En pratique, étant donné la petitesse des translations (de l'ordre de quelques Å), même un cristal d'un dixième de mm de diamètre est quasi infini : il y a environ 10^6 translations le long d'un tel diamètre.

Les groupes spatiaux sont des groupes à une infinité d'opérateurs, mais il suffit d'étudier les opérateurs dans une maille ; tous les autres sont obtenus par la répétition de la maille par les translations du réseau.

1 Le sous-groupe des translations

Le sous-groupe des translations est l'ensemble des opérateurs de translation qui transforment un nœud du réseau en un autre nœud. Ces opérateurs T ne sont autres que les vecteurs du réseau.

On a :

$$T(m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}) = m'\vec{a} + n'\vec{b} + p'\vec{c}$$

On peut décomposer en :

$$m'\vec{a} + n'\vec{b} + p'\vec{c} = (m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}) + [(m' - m)\vec{a} + (n' - n)\vec{b} + (p' - p)\vec{c}]$$

Posons $\vec{\tau} = [(m' - m)\vec{a} + (n' - n)\vec{b} + (p' - p)\vec{c}]$. C'est un vecteur du réseau. On a donc :

$$m'\vec{a} + n'\vec{b} + p'\vec{c} = (m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}) + \vec{\tau}$$

On peut donc écrire :

$$T(m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}) = (m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}) + \vec{\tau}$$

Ainsi, l'action de l'opérateur T consiste à ajouter un vecteur du réseau au nœud de départ.

Il y a d'autres opérateurs, qui ne sont pas des translations et qui transforment un nœud du réseau en un autre nœud du réseau : tous les opérateurs du groupe de symétrie ponctuel du réseau. En général, ils ne constituent pas un sous-groupe du groupe spatial du cristal qui a ce réseau, sauf dans certains cas particuliers. Le groupe des translations du réseau est par contre, répétons-le, *toujours* un sous-groupe du groupe spatial.

2 Les opérateurs translatatoires

Il y a deux types d'opérateurs translatatoires : les miroirs translatatoires (dits aussi « miroirs à glissement ») et les axes hélicoïdaux.

Les miroirs translatatoires

Considérons un cristal particulier, le sel NaCl. Sa structure est cubique faces centrées, avec 8 atomes (ou plutôt ions) par maille : 4 Na^+ et 4 Cl^- . Le motif est constitué d'un couple Na^+ et Cl^- . Sur la figure 11.17 est dessiné un plan (001) d'atomes : les deux plans adjacents au-dessus et en dessous sont décalés de sorte que les ions Na^+ et Cl^- alternent verticalement comme ils alternent horizontalement.

Sur cette figure sont dessinées les traces de miroirs m et de miroirs translatatoires, notés « a » et « b ». Un miroir « a » effectue une symétrie par rapport à son plan suivie d'une translation $\vec{a}/2$. Sur la figure, on voit ainsi qu'un miroir a transforme un Cl , par exemple, en un Cl décalé de $\vec{a}/2$ parallèlement au vecteur de base \vec{a} . On voit que deux actions successives d'un miroir a donnent des atomes dans le plan initial, mais tous décalés de \vec{a} , qui est une translation du réseau et, donc, le résultat de l'opération redonne un cristal indiscernable du cristal initial. Les opérateurs translatatoires ne redonnent, après leur action, un cristal indiscernable du cristal initial que grâce à l'existence du réseau de translation.

Un miroir « b » effectue une symétrie par rapport à son plan suivie d'une translation $\vec{b}/2$.

Si la translation du miroir est $\vec{c}/2$, c'est un miroir « c ».

Si la translation du miroir est $\frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}$, $\frac{\vec{b} + \vec{c}}{2}$, ou $\frac{\vec{a} + \vec{c}}{2}$, le miroir est noté « n ».

Enfin, si la translation du miroir est $\frac{\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}}{4}$, le miroir est noté « d », « d » étant l'initial de « diamant ». Il y a en effet de tels miroirs translatatoires dans la structure diamant.

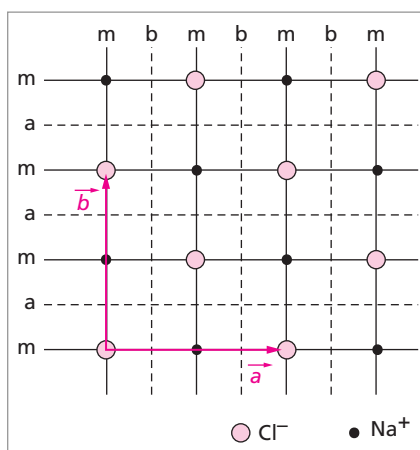


Fig. 11.17. Miroirs m , a , b dans NaCl.

Les axes hélicoïdaux

Les axes hélicoïdaux sont tous accompagnés d'une translation dans la direction de l'axe qui a lieu en même temps que la rotation (déplacement hélicoïdal). Ces axes sont notés 2, 3, 4, et 6 comme les axes de rotation normaux, mais on met en indice un nombre entier p tel que la translation accompagnant la rotation est une fraction p/n d'une translation du réseau $\vec{\tau}$, où n est l'ordre de l'axe de rotation. Par exemple, 2_1 indique que la rotation de 180° est accompagnée d'une translation de $1/2$ le long de l'axe (par exemple, si l'axe est parallèle à \vec{a} , c'est une translation de $\frac{1}{2}\vec{a}$). Une deuxième rotation

donne l'identité à une translation du réseau près : $2 \times 180^\circ = 360^\circ$, accompagné de la translation $2 \times \frac{1}{2} = 1$ (translation du réseau : si l'axe est parallèle à \vec{a} , c'est une translation de \vec{a}). Autre exemple : 3_2 effectue une translation de $2/3$ le long de l'axe accompagnant une rotation de 120° ; une deuxième action de 3_2 effectue une deuxième rotation, qui tourne le point considéré à 240° et le translate de $4/3$; enfin une troisième rotation tourne ce point de 360° en le translatant de $6/3 = 2$ (translation de réseau). 3_1 agira de façon comparable, mais arrivera après trois actions à une translation de 1. Il peut y avoir 3 axes quaternaires hélicoïdaux : $4_1, 4_2, 4_3$. Sur la figure 11.18 sont représentées les rotations successives d'un axe 4_1 . Il peut y avoir jusqu'à 5 axes sénaires hélicoïdaux : $6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$.

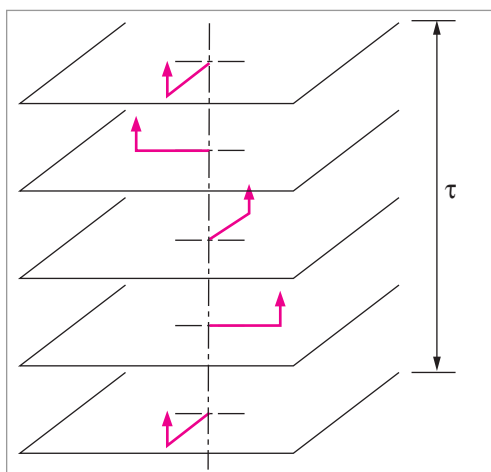


Fig. 11.18. Rotations-translations d'un axe hélicoïdal 4_1 .

Un peu d'histoire

Les groupes spatiaux

La construction des 230 groupes spatiaux a été effectuée indépendamment par le mathématicien allemand Schönflies et le cristallographe russe Fédorov.

Arthur Schönflies (1853-1928) étudia les mathématiques à Berlin, puis, après un passage à Göttingen et à Königsberg (aujourd'hui Kaliningrad), il devint recteur de l'Université de Francfort. Il étendit le travail de Sohncke (1879) sur les groupes périodiques discrets : Sohncke avait trouvé 65 groupes spatiaux (sur 230), en partant de raisonnements de Bravais et de la théorie

des substitutions du mathématicien français C. Jordan. Schönflies introduisit les axes de rotation-réflexions et trouva 165 groupes spatiaux supplémentaires. Il publia son travail en 1891 dans son livre *Kristallsysteme und Kristallstruktur*.

Evgraph von Fédorov (1853-1919) a d'abord été officier avant d'être cristallographe. À partir de 1879, en se basant sur les résultats de Sohncke, il parvint progressivement à l'élaboration complète des 230 groupes spatiaux, travail qu'il finit par publier plus tard, en 1891, la même année que Schönflies.

Très probablement indépendamment de Schönflies et de Fédorov, l'Anglais William Barlow (1845-1934) arriva aussi, en partant

des méthodes de Bravais et de Sohncke, aux 230 groupes d'espace (ses résultats furent publiés en 1894).

3 Symboles Hermann-Mauguin des groupes spatiaux

Le symbole Hermann-Mauguin d'un groupe spatial comporte deux parties :

1. d'abord une lettre majuscule (que nous avons déjà vue), indiquant le mode du réseau : primitif (P), centré (I), etc. ;
2. ensuite, un symbole correspondant exactement au groupe ponctuel associé, mais où peuvent figurer des opérateurs translatifs à la place des opérateurs du groupe ponctuel.

Comme pour les groupes ponctuels, on ne note que les générateurs (et parfois un opérateur de plus). On ne fait figurer des opérateurs translatifs que s'ils ne peuvent être engendrés par le produit d'opérateurs non translatifs. Ainsi, par exemple, le groupe spatial de NaCl est $Fm\bar{3}m$. Pourtant, il y a dans le groupe des opérateurs translatifs (nous y avons vu des miroirs a et b), mais on peut tous les engendrer par les produits des générateurs indiqués dans le symbole. Par exemple, le réseau F indique que $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ est une translation dans NaCl (figure 11.17). Si

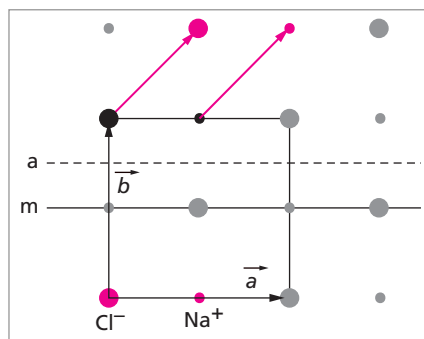


Fig. 11.19. $T_{1/2 1/2 0} \cdot m = a$.

on considère un miroir m parallèle à l'axe \vec{a} (m sur la figure 11.19), l'action de ce miroir suivie de la translation en question (flèche en violet sur la figure 11.19) donne au total le même effet que le miroir translatif a : on a donc $T_{1/2 1/2 0} \cdot m = a$. Sur la figure 11.19, on montre cette action sur un seul motif NaCl (en violet) : ce motif est transformé en le motif noir par le miroir m , puis, par la translation $T_{1/2 1/2 0}$, il est transformé en un nouveau motif violet. On voit alors que ce motif se déduit directement du motif initial par l'action du miroir translatif a indiqué sur la figure.

Il y a 73 tels groupes, appelés *groupes symmorphes*. Pour ces groupes, le groupe ponctuel correspondant peut être factorisé et est un sous-groupe au même titre que le sous-groupe des translations. En chaque nœud du réseau se trouve l'ensemble des opérateurs du groupe ponctuel : par exemple, en chaque nœud d'un cristal de Cu (groupe spatial $Fm\bar{3}m$) se trouvent les 48 opérateurs du groupe ponctuel $m\bar{3}m$ concourant en ce nœud.

Les 157 autres groupes, non symmorphes, comportent obligatoirement des opérateurs translatifs parmi les générateurs. Pour ces groupes, le groupe ponctuel correspondant n'est pas un sous-groupe. Par exemple, le groupe spatial du diamant, $Fd\bar{3}m$, est associé au groupe ponctuel $m\bar{3}m$, mais ce dernier n'est pas un sous-groupe de $Fd\bar{3}m$.

La notation Hermann-Mauguin et les *Tables internationales de Cristallographie*

Faute d'un symbolisme commode, les groupes spatiaux sont restés peu utilisés pendant des années après leur déduction. Au début des années trente, Carl Hermann (1898-1961), mathématicien et cristallographe allemand, et Charles Mauguin (1878-1958), chimiste et cristallographe français, élaborèrent, au départ indépendamment, puis conjointement, la notation souple et simple qui porte leurs noms, rendant ainsi la théorie beaucoup plus accessible. Hermann participa aussi à la composition des *Strukturberichte* de 1925 à 1937, série de livres qui publiait au fur

et à mesure toutes les structures cristallines découvertes par la radiocristallographie. Outre ses études de radiocristallographie, Mauguin entreprit en 1933, avec un petit groupe international de cristallographes, la publication des *Tables Internationales de Cristallographie*, ouvrage monumental dans lequel on trouve, entre autres, la description complète (avec dessins) des 230 groupes spatiaux. Ces *Tables*, qui ont connu deux rééditions après la deuxième guerre mondiale (la dernière réédition a commencé en 1991), sont des outils indispensables aux cristallographes.

Résumé du cours

Réseau cristallin

- ♦ Tous les cristaux sont des arrangements réguliers d'atomes où la matière est distribuée selon un réseau géométrique, dans lequel on peut choisir une maille avec trois périodes minimales \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} non coplanaires. La maille peut être simple ou multiple.
- ♦ Les droites qui joignent les nœuds du réseau sont appelées des rangées. Une famille de rangées parallèles est indiquée par sa direction $[uvw]$. Les nombres u , v , w sont les coordonnées du premier nœud rencontré sur la rangée qui passe par l'origine.
- ♦ Les plans de nœuds sont appelés plans réticulaires. Une famille de plans réticulaires est indiquée par des indices de Miller (hkl), où h , k et l sont les plus petits entiers proportionnels aux composantes du vecteur normal à ces plans.

* Symétrie macroscopique

- ♦ En plus de ce réseau de translation, les cristaux ont aussi une symétrie d'orientation (macroscopique) donnée par un des 32 groupes ponctuels compatibles avec l'existence du réseau, c'est-à-dire avec seulement des axes de rotation 2, 3, 4 et 6.
- ♦ La symétrie des mailles permet de définir 7 systèmes cristallins, auxquels sont associés les 14 réseaux de Bravais. Ces réseaux peuvent tous être décrits avec des mailles primitives ou multiples centrées, ou faces centrées, ou encore base centrée.
- ♦ Les 7 systèmes sont : le triclinique, le monoclinique, l'orthorhombique, l'hexagonal, le rhomboédrique, le quadratique et le cubique.

* Groupes spatiaux

Les groupes spatiaux, au nombre de 230, décrivent la symétrie à l'échelle atomique et comportent comme sous-groupe le groupe des translations du réseau. En plus des opérateurs de symétrie habituels, il s'introduit des opérateurs mixtes de symétrie-translation : les miroirs translatatoires et les axes de rotation hélicoïdale.

* Réseau réciproque

Le réseau réciproque d'un cristal est construit sur les 3 vecteurs de base $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*$ définis à partir des vecteurs de base du réseau direct $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ par les 9 relations : $\vec{a}_i \vec{a}_j^* = \delta_{ij}$.

Exercices

1 L'équation d'un plan réticulaire de la famille (hkl) est : $hx + ky + lz = 0$. Quelle est l'équation du plan le plus proche de celui passant par l'origine à l'intérieur de la maille ? L'équation de l'autre plan plus proche, de l'autre côté de l'origine ?

2 Dessiner une maille cubique et tracer les plans (110) , $(\bar{1}10)$, (111) , $(\bar{1}11)$ et (112) .

3 On considère un réseau à deux dimensions, dont une maille \vec{a}, \vec{b} est donnée par $a = 3$, $b = 2$ (unités de longueur arbitraire) et $\gamma = (\vec{a}, \vec{b}) \approx 105^\circ$. Donner les coordonnées de quelques nœuds de ce réseau (coordonnées : hk) et tracer les rangées $[12]$ et $[2\bar{1}]$.

4 Dans le réseau de l'exercice 3, tracer quelques plans des familles (11) et (12) .

5 Toujours dans le réseau de l'exercice 3, dessiner une autre maille primitive et une maille multiple avec un nœud supplémentaire.

6 * Construire la maille réciproque a^*, b^* du réseau de l'exercice 3 et donner les coordonnées de quelques nœuds réciproques (on pourra prendre pour le dessin des longueurs réciproques $a^* = 1,5$ cm, par exemple). Constater que $[12]^*$ et $[11]^*$ sont perpendiculaires à (12) et (11) .

7 * Quel est le groupe ponctuel engendré par les opérateurs 2_z et m_{xy} ? Montrer qu'il contient l'inversion $\bar{1}$ au point d'intersection du plan du m et de l'axe du 2 .

8 * On considère un axe de rotation 2 et un plan de symétrie passant par cet axe. Quel est le groupe engendré par ces deux opérateurs et quel est son ordre ? On ajoute un autre miroir passant par l'axe 2 et tourné de 45° par rapport au premier miroir. Quel est le groupe engendré et quel est son ordre ? Utiliser des schémas analogues à ceux du cours (projections stéréographiques).

9 * On part du même groupe que dans l'exercice 8, qui est engendré par un axe 2 et un miroir passant par cet axe, mais on ajoute non pas un miroir mais un axe 2 perpendiculaire au 2 initial et tourné de 45° par rapport au premier miroir. Quel est le nouveau groupe engendré et quel est son ordre ?

10 On considère une maille à la fois centrée et faces centrées. Montrer que cette maille n'engendre pas un réseau.

11 * Quel est le groupe ponctuel d'un cristal qui a pour groupe spatial $I4_1/amd$?

12 * Quel est le groupe de symétrie d'une balle de tennis ?

Cristallochimie

Après avoir étudié les notions indispensables de cristallographie, nous allons examiner maintenant les différents types de solides, selon la nature des liaisons mises en jeu, ainsi que les structures de quelques-uns d'entre eux.

Les cristaux sont des molécules géantes, avec un très grand nombre d'atomes. Comme pour les molécules plus petites, les orbitales moléculaires d'un cristal s'étendent sur toute son extension spatiale. On appelle orbitales cristallines (OC) ces OM, qui présentent certaines caractéristiques particulières dues à la symétrie de translation du cristal. La distribution énergétique de ces OC permet d'interpréter le caractère isolant, conducteur, ou semi-conducteur d'un solide cristallin.

12.1 Les solides classés en quatre types suivant les liaisons

- 1 Cristaux moléculaires
- 2 Cristaux covalents
- 3 Cristaux ioniques
- 4 Cristaux métalliques
- 5 Les structures compactes

12.2 * Les orbitales cristallines (OC)

- 1 Théorie des bandes
- 2 Forme générale des OC

Mots-clés

- Formes allotropiques
- Empilements compacts
- Orbitales cristallines
- Structure de bandes
- Bande de valence
- Bande de conduction
- Niveau de Fermi
- Fonctions de Bloch

12.1. Les solides classés en quatre types suivant les liaisons

Il existe cinq types de liaisons et on pourrait leur faire correspondre cinq types de solides. Cependant, en général, on range les solides où les molécules sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène dans la même catégorie que les solides où les molécules sont liées par des liaisons de van der Waals. Nous avons ainsi quatre types de solides :

- les cristaux moléculaires (liaisons hydrogène et de van der Waals) ;
- les cristaux covalents (liaison covalente) ;
- les cristaux ioniques (liaison ionique) ;
- les cristaux métalliques (liaison métallique).

Ces quatre catégories sont commodes et correspondent effectivement à des propriétés spécifiques. Cependant, il existe des solides mixtes comme le graphite (dont nous avons déjà parlé et dont nous verrons la structure en détail), qui est composé de feuillets de carbones liés par des liaisons covalentes, les feuillets étant reliés entre eux par des liaisons de van der Waals. Cette différence dans les liaisons se reflète dans la forte anisotropie de ses propriétés.

Souvent, un corps pur solide peut exister sous plusieurs structures cristallines différentes (*formes allotropiques*). Ainsi, le carbone peut être sous forme graphite ou sous forme diamant, qui n'appartiennent pas au même type. La silice SiO_2 peut se présenter sous un grand nombre de formes allotropiques : quartz α , quartz β , cristobalite α et β , tridymite α et β , et également une forme amorphe. Beaucoup de solides n'existent cependant que sous une seule forme, par exemple : Cu, Al, Zn, NaCl, Al_2O_3 , ... Mais on a vu parfois apparaître d'autres formes sous haute pression, comme 5 ou 6 formes de glace en plus de la glace usuelle.

1 Cristaux moléculaires

Dans les cristaux moléculaires, l'individualité de la molécule est conservée dans l'édifice cristallin. Les molécules (ce sont des atomes dans le cas des gaz inertes) sont liées entre elles par des liaisons de van der Waals ou des liaisons hydrogène. L'énergie de cohésion est l'énergie qu'il faut fournir pour disperser les molécules individuelles et s'identifie à l'énergie de sublimation. Ces cristaux donnent des vapeurs formées de molécules stables. H_2 , O_2 , N_2 , S_8 , P_4 , les molécules des halogènes, les molécules de la chimie organique, cristallisent à basse température en cristaux moléculaires. Les points de fusion et d'ébullition sont bas (N_2 : respectivement 63 K et 77 K ; O_2 : 54,4 K et 90 K).

À basse température, les molécules ont des vibrations de faible amplitude sur leur site dans le réseau. Puis, à une température plus élevée, elles se mettent progressivement à

tourner sur elles-mêmes. La température augmentant, l'amplitude des vibrations augmente jusqu'à ce que l'énergie d'agitation thermique soit suffisante pour que le cristal se disloque, les molécules étant plus indépendantes et irrégulièrement disposées, quoiqu'elles restent sensiblement à la même distance les unes des autres : c'est la fusion.

Les structures des cristaux sont de basse symétrie lorsque les molécules sont compliquées : tricliniques, monocliniques ou orthorhombiques.

Exemples

1. Le méthane CH_4 . Il semble avoir plusieurs formes allotropiques à basse température. Énergie de liaison entre molécules : $-10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Point de fusion : -184°C .

2. Le benzène C_6H_6 . Le benzène solide est orthorhombique (groupe spatial Pbca ; fig. 12.1). Les molécules de benzène sont situées aux sommets et aux centres des faces de la maille. Le réseau est primitif. Le motif est constitué de 4 molécules de benzène qui ne se déduisent pas les unes des autres par des translations du réseau : elles sont situées aux positions 000 , $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ et $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, mais n'ont pas la même orientation. À partir de 110 K, les molécules se mettent peu à peu à tourner autour de l'axe sénnaire de la molécule (point de fusion normal : $5,5^\circ \text{C}$).

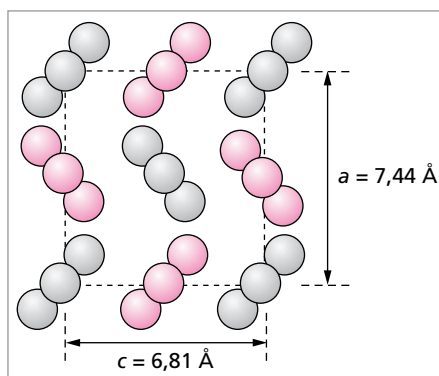


Fig. 12.1. Projection le long de l'axe \vec{b} de la maille de benzène (on n'a dessiné que les C). Les atomes violets sont à la cote $\vec{b}/2$.

3. Le dihydrogène H_2 . Point de fusion : 11 K. H_2 solide est hexagonal, mais, en abaissant la température, il se transforme en cubique (groupe : $\text{Pa}3$) vers 1,3 K (fig. 12.2). Le motif est constitué de 4 molécules d'hydrogène, aux positions 000 , $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ et $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ avec diverses orientations.

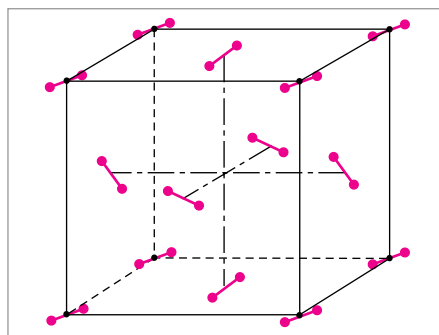


Fig. 12.2. H_2 solide à une température inférieure à 1,3 K.

4. La glace. La glace ordinaire, celle qui est stable sous la pression atmosphérique, est la glace I, qui est hexagonale (il y a 5 ou 6 autres formes stables sous pression). La cohésion entre molécules est assurée par des liaisons hydrogène. Énergie de liaison entre molécules : $-50,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5. Le soufre. Il y a deux formes allotropiques, α et β , formées par des arrangements différents (monoclinique et orthorhombique) de motifs cycliques S_8 .

6. Le phosphore. Les molécules sont des tétraèdres réguliers P_4 , avec un P à chaque sommet. La structure (assemblage de ces tétraèdres) est rhomboédrique $R\bar{3}m$.
7. Le diiode. Il est formé de molécules I_2 . La structure est orthorhombique, de groupe spatial $Cmca$.
8. Les éléments inertes, comme He, Ne, Ar, etc., forment à basses températures (et en plus sous une pression supérieure à 25 atm pour He) des cristaux d'atomes. Les cristaux du néon et de l'argon sont cubiques faces centrées $Fm\bar{3}m$, avec un motif constitué d'un seul atome. Point de fusion du néon : 25 K ; de l'argon : 84 K.

2 Cristaux covalents

Les cristaux covalents sont formés par la liaison de métalloïdes (éléments non métalliques : B, C, N...), ou de métalloïdes avec quelques métaux peu électropositifs (BN, AlN, SiC, SiO₂, etc.). Les liaisons sont des liaisons covalentes très fortes, construites sur des orbitales s et p , en général hybridées sp_3 ou sp_2 . Ces cristaux ont une conductibilité électrique et ionique faible et une grande dureté. Sauf le graphite, qui est friable et conducteur électrique !

Exemples

1. Le diamant. Les atomes C sont sp_3 . Groupe : $Fd\bar{3}m$. Énergie de liaison : $-711 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La structure est représentée sur la figure 12.3.

Dans la structure diamant, il y a des C placés aux nœuds du réseau cfc, avec en plus quatre C en $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, et $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$. Ainsi, chaque C est environné de quatre autres C. Cherchons le motif : on compte 8 atomes C par maille. Comme le réseau F a 4 nœuds par maille, on en déduit qu'à un nœud est associé un motif de 2 C (il faut bien sûr prendre 2 atomes C non reliés par une translation du réseau F).

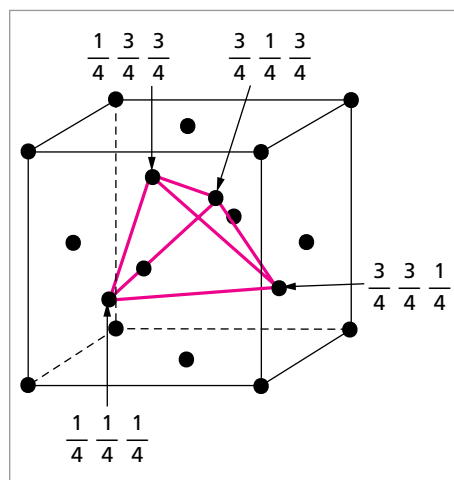


Fig. 12.3. Structure diamant.

2. Le silicium, le germanium et la forme α de l'étain (étain gris, stable à basse température). Ils ont la structure du diamant.
3. Le carborundum SiC, qui existe sous plusieurs formes, hexagonales ou rhomboédriques.
4. Le borazon BN. Il cristallise dans le système hexagonal.
5. La silice SiO₂ se présente sous un grand nombre de formes allotropiques : le quartz α ($P3_121$), le quartz β ($P6_222$), la tridymite α (orthorhombique) et β (hexagonale), la

cristobalite α (quadratique) et β (cubique). Il existe aussi une silice amorphe. Le Si est tétracoordiné, environné de 4 O.

6. Le graphite est un cas intermédiaire. On a des plans d'hexagones réguliers (feuillets) de C sp_2 à liaisons covalentes fortes, comme dans un cristal covalent. Ces plans sont liés entre eux par des liaisons de van der Waals, comme dans un cristal moléculaire. Le cristal est hexagonal ($P6_3/mmc$).

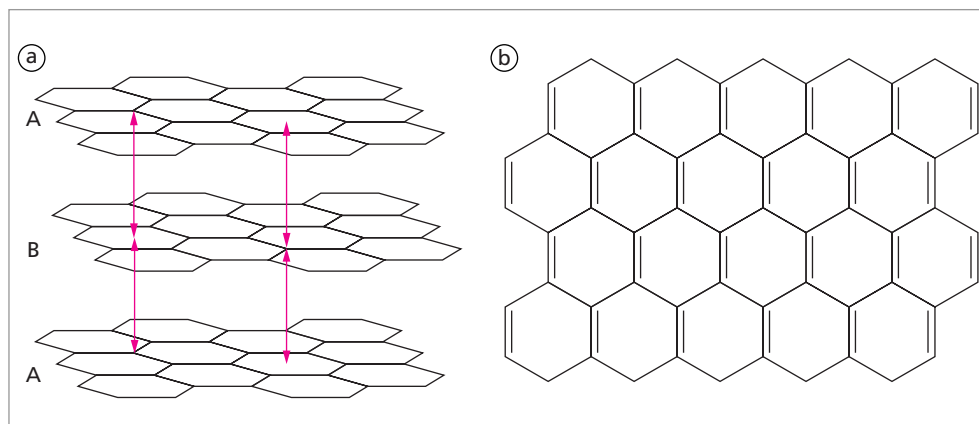


Fig. 12.4. a. Structure du graphite. b. Structure d'un feuillet du graphite.

Deux feuillets adjacents sont décalés dans leur plan l'un par rapport à l'autre de sorte qu'un sommet sur deux des hexagones d'un plan (A) vienne à l'aplomb des centres des hexagones de l'autre plan (B). Le feuillet suivant est de nouveau dans la position du premier (A) (fig. 12.4). On a donc, perpendiculairement aux plans d'hexagones, la succession de plans ABABABA... Un feuillet d'hexagones de C est représenté sur la figure. Les distances C—C dans les feuillets plans sont de 1,415 Å (à la température usuelle), un peu plus grandes que dans le benzène, ce qui vient de ce que la conjugaison des doubles liaisons est étendue au plan entier. On a parlé de métal cyclique à 6 atomes pour le benzène au chapitre 7. Ici, on a un comportement beaucoup plus proche du métal dans tout le plan. Le graphite est conducteur électrique dans ces plans, et isolant dans la direction perpendiculaire, d'un plan à l'autre.

7. Le sélénium Se et le tellure Te sont aussi des cas intermédiaires : des chaînes longues de longueurs diverses Se_n ou Te_n sont liées entre elles par des liaisons de van der Waals. On pourrait les classer dans les cristaux moléculaires.

8. Des solides comme l'étain β (étain blanc, qui est la forme habituelle, de groupe : $I4_1/amd$), la blende ZnS , le rutil TiO_2 , la ténorite CuO , le chlorure de cuivre II $CuCl_2$, sont de véritables complexes de coordination et sont en partie covalents, en partie ioniques. Les espèces atomiques différentes ont des coordinations caractéristiques : ainsi, le Cu est coordonné en plan-carré dans CuO et $CuCl_2$.

La blende (groupe : $F\bar{4}3m$) a la structure du diamant dans laquelle les quatre atomes intérieurs sont remplacés par quatre atomes d'une autre espèce (fig. 12.5a), faisant ainsi

disparaître des symétries (par exemple, tous les centres de symétrie ont disparu) : le groupe ponctuel de la blende n'a plus que 24 opérateurs, au lieu de 48 dans le groupe ponctuel du diamant. Cherchons le motif : on compte 4 Zn et 4 S par maille cubique faces centrées. Comme il y a 4 nœuds par maille dans le réseau F, on en déduit que le motif est constitué d'un Zn et d'un S. Sur la figure, on a indiqué le tétraèdre des S entourant un Zn. La réciproque est vraie : un S est également entouré d'un tétraèdre de Zn.

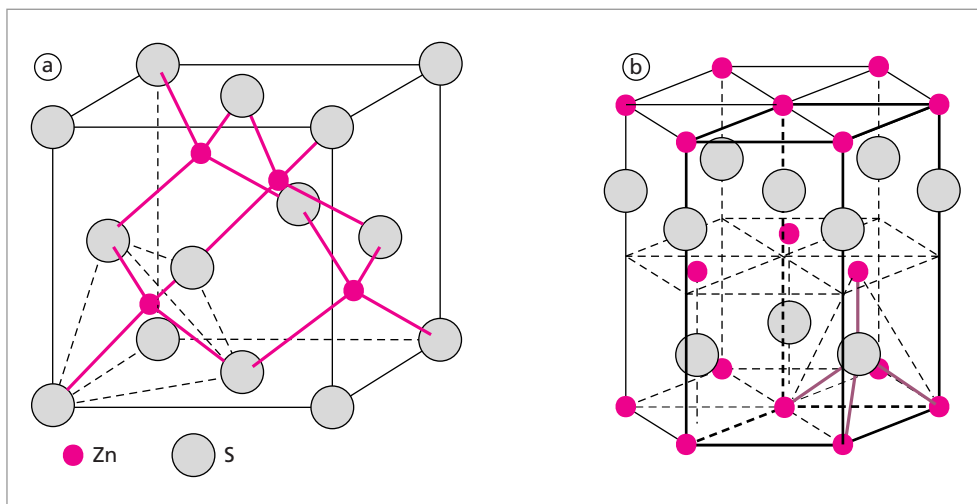


Fig. 12.5. a. Structure de la blende ZnS (appelée aussi sphalérite). b. La wurtzite ZnS (la maille hexagonale est en traits forts).

Le sulfure de zinc présente un dimorphisme. Il existe en effet aussi sous forme hexagonale : la wurtzite (groupe $P6_3mc$) (fig. 12.5b), dont le motif est constitué de 2 Zn et 2 S. Dans la maille dessinée, les Zn sont aux positions 000 et $1/3 \ 2/3 \ 1/2$. Dans les deux structures blende et wurtzite, chaque atome d'une espèce est entouré d'un tétraèdre régulier de 4 atomes de l'autre espèce.

La structure blende se rencontre dans de nombreux composés où la liaison covalente peut avoir un certain caractère métallique ou ionique. Ainsi : AlP, AlSb, BeS, BeSe, BeTe, CdS, CdSe, CdTe, HgSe, HgTe, ZnSe, ZnTe, AsGa, GaP, CuF, CuCl, CuBr, CuI. La structure wurtzite est moins répandue : BeO, ZnO, MgTe, AlN.

Le rutile est une des trois formes allotropiques de TiO_2 (les autres sont l'anatase et la brookite). C'est une structure quadratique (groupe : $P4_2/mnm$) (fig. 12.6). Sur la figure représentant une maille, on a indiqué l'octaèdre (irrégulier) des O entourant un Ti. Dans

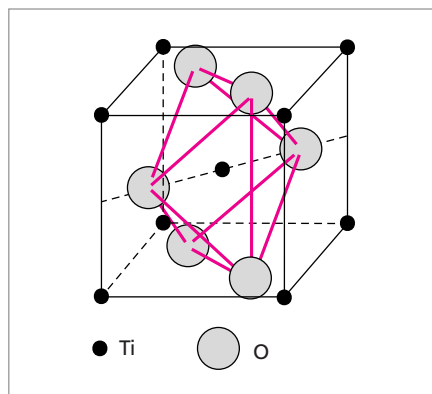


Fig. 12.6. Le rutile TiO_2 (la ligne pointillée qui joint les trois atomes Ti et 2 O indique qu'ils sont à la cote $c/2$.)

cette structure, le motif est constitué de deux formules TiO_2 non reliées par des translation du réseau : on peut prendre un groupe TiO_2 en un sommet et le groupe TiO_2 au centre de la maille ; les 2 Ti sont aux positions 000 et $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Les 4 O sont aux positions $(x, 1-x, 0)$, $(1-x, x, 0)$, $(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2})$, où $x = 0,305$.
Présentent la structure rutile (avec un x différent pour chaque composé) : SnO_2 (minéral de l'étain utilisé depuis l'âge du bronze), PbO_2 , MgF_2 , VO_2 , CrO_2 , MnF_2 , NiF_2 , GeO_2 .

3 Cristaux ioniques

Comme on l'a déjà vu à plusieurs reprises, les cristaux ioniques sont formés par la réunion d'éléments d'électronégativités très différentes. Ils ont une bonne conductivité ionique à haute température, un clivage facile (rupture donnant des faces planes) et un spectre d'absorption IR caractéristique.

Les structures des composés ioniques sont cubiques. Il en existe trois types différents.

1. Le type NaCl (groupe : $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). Il comprend la plupart des halogénures alcalins KCl, LiF, NaF, KBr, KI et des oxydes ou sulfures alcalino-terreux MgO, CaO, BaO, MgS, etc. Le motif est constitué d'un ion Cl^- , aux nœuds du réseau F, et d'un ion Na^+ aux positions obtenues en ajoutant $\frac{1}{2}00$ aux nœuds du réseau. Chaque ion est entouré d'un octaèdre régulier de 6 ions de signe contraire (fig. 12.7).

2. Le type CsCl (groupe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$). C'est le CsCl α qui a cette structure. Il existe une autre forme β ayant la structure NaCl. La structure CsCl est celle de CsBr, CsI, TlBr, avec de gros anions et de gros cations. Le motif est constitué d'un ion Cl^- , aux nœuds du réseau P, et d'un ion Cs^+ aux positions obtenues en ajoutant $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ aux nœuds du réseau. Chaque ion est entouré d'un cube de 8 ions de signe contraire (fig. 12.8).

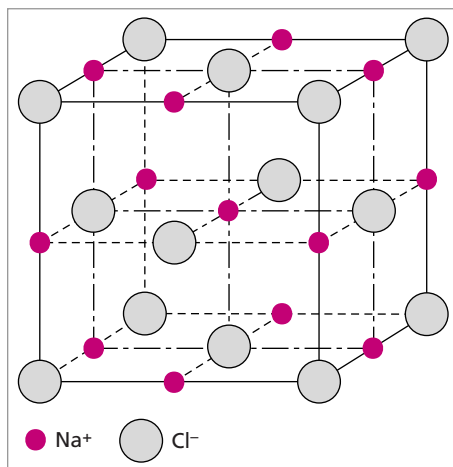


Fig. 12.7. La structure NaCl.

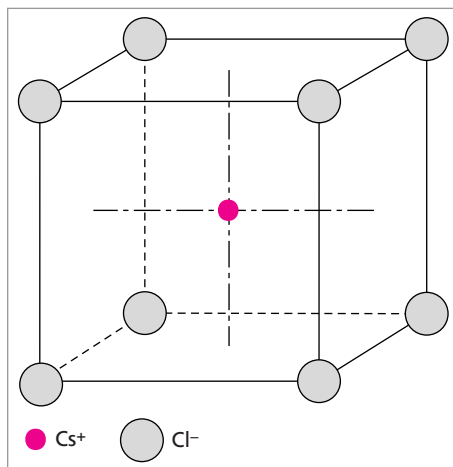


Fig. 12.8. La structure CsCl α .

3. Le type fluorine CaF_2 (Fm3m). On peut décrire cette structure comme un cube avec des Ca^{2+} sur les sommets et aux centres des faces. On divise ensuite ce cube en 8 cubes de côté moitié et on place un F^- au centre de chaque petit cube. Un ion fluor est ainsi environné d'un tétraèdre d'ions calcium (fig. 12.9). SrCl_2 , SrF_2 , BaF_2 , UO_2 présentent cette structure. Li_2O a la structure dite anti-fluorine, car les sites habituels des cations et des anions sont échangés.

Calcul de l'énergie réticulaire

Nous allons étendre au cristal les considérations que nous avons développées au chapitre 7 sur l'énergie des liaisons ioniques. Considérons d'abord un cristal ionique AB à 1 dimension. Le cristal linéaire est une ligne infinie dans les deux sens de $2N$ ions alternés équidistants de d (fig. 12.10) :

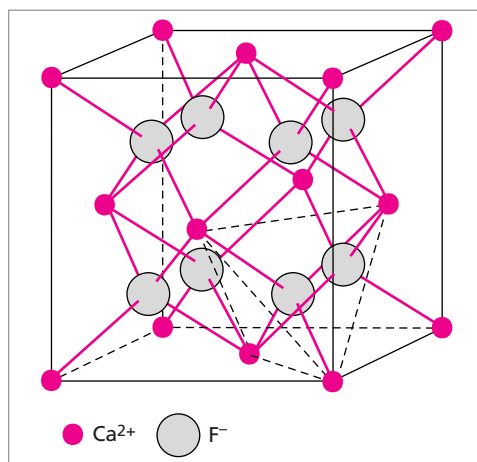


Fig. 12.9. La structure de la fluorine CaF_2 .

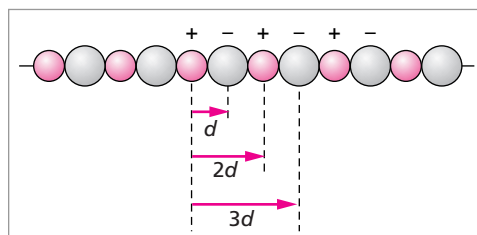


Fig. 12.10. Cristal ionique AB linéaire.

Raisonnons de manière progressive. N est très grand, de l'ordre du nombre d'Avogadro par exemple. Un groupe de deux charges $\text{A}^+ \text{B}^-$ a pour énergie potentielle :

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

Un groupe de trois charges $\text{A}^+ \text{B}^- \text{A}^+$ (ou $\text{B}^- \text{A}^+ \text{B}^-$) équidistantes de d a pour énergie potentielle :

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2d} = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 d} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2d}$$

Il y a en effet trois distances : d , d , et $2d$, entre les trois ions. Pour quatre ions alternés en ligne équidistants de d , il y a 6 distances : 3 distances d (entre ions premiers voisins), 2 distances $2d$ (entre ions deuxième voisins) et 1 distance $3d$ (entre les deux ions extrêmes) ; l'énergie potentielle est :

$$-\frac{3e^2}{4\pi\epsilon_0 d} + \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 2d} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 3d}$$

Pour une ligne de $2N$ ions A^+ et B^- alternés et équidistants de d , l'énergie potentielle est :

$$-\frac{(2N-1)e^2}{4\pi\epsilon_0 d} + \frac{(2N-2)e^2}{4\pi\epsilon_0 2d} - \frac{(2N-3)e^2}{4\pi\epsilon_0 3d} + \frac{(2N-4)e^2}{4\pi\epsilon_0 4d} + \dots$$

En négligeant 1, 2, 3, 4, ... devant $2N$, ainsi que les effets de terminaison des deux extrémités de la chaîne, on écrit pour l'énergie potentielle du cristal ionique linéaire :

$$E_{\text{lin}} \approx 2N \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2d} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 3d} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 4d} - \dots \right]$$

$$= -\frac{2Ne^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right)$$

On a là une série alternée, dont on peut grouper les termes deux à deux de façon à ce que chaque groupe de deux termes soit positif :

$$E_{\text{lin}} \approx -\frac{2Ne^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right) = -\frac{2Ne^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left[\left(1 - \frac{1}{2} \right) + \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{4} \right) + \dots \right]$$

On voit ainsi que la somme entre crochets est positive. Posons :

$$M \equiv 2 \left[\left(1 - \frac{1}{2} \right) + \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{4} \right) + \dots \right].$$

$M > 1$, car la somme entre crochets est supérieure à $1/2$. Il se trouve qu'il est facile de calculer la somme de cette série alternée. En effet, écrivons le développement en série de $\ln(1+x)$:

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

On voit que :

$$\ln 2 = 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots$$

Donc $M = 2\ln 2 = 1,386$.

$$E_{\text{lin}} \approx -N \frac{1,386e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

Cette énergie est celle d'un cristal linéaire ionique qui a N ions A^+ et N ions B^- alternés. Pour la rapporter à l'unité AB, il faut diviser par N , et on trouve $-\frac{1,386e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$. Si

on compare cette énergie à celle qu'on a pour un seul dipôle AB, $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$, on voit que l'énergie, par dipôle AB, du cristal unidimensionnel est plus basse que celle d'un dipôle AB, parce que le facteur M est supérieur à 1. Le cristal linéaire est donc plus stable que le dipôle. On peut écrire :

$$E_{\text{cristal 1 dim}} = 1,386 E_{\text{dip}}$$

Passons à un cristal ionique tridimensionnel. On a plusieurs structures possibles : NaCl, CsCl, ... On peut montrer que l'énergie du cristal tridimensionnel est encore plus basse que celle de la chaîne linéaire des mêmes ions à la même distance. On a :

$$E_{\text{cristal 3 dim}} = -\frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

où M s'appelle la *constante de Madelung*. Elle est supérieure à 1, mais différente de la valeur pour 1 dimension, et dépend d'ailleurs de la géométrie de l'arrangement régulier

des ions. On a calculé des constantes de Madelung pour plusieurs structures, même pour des arrangements cristallins qui ne se rencontrent pas dans les cristaux ioniques, dans le but d'appliquer la description électrostatique aussi à ces cristaux.

Tableau 12.1. Constantes de Madelung de diverses structures.

Constantes de Madelung	
type NaCl	1,748
type CsCl	1,763
type CaF ₂	5,039
type Cu ₂ O	4,116
type ZnS blende	1,638
type ZnS wurtzite	1,641

On peut schématiser les diverses énergies potentielles sur un diagramme énergétique (fig. 12.11). Il y a en fait plusieurs valeurs différentes de l'énergie potentielle pour le cristal tridimensionnel selon la valeur de la constante M .

Définition : On appelle **énergie réticulaire coulombienne $E_{\text{rét}}$** d'un cristal ionique l'énergie de liaison de l'édifice ionique, provenant de l'attraction de Coulomb, rapportée à 1 mole AB au lieu d'une molécule AB réelle. On l'obtient simplement en multipliant par le nombre d'Avogadro \mathcal{N} l'énergie potentiel du cristal ramenée à une unité AB :

$$E_{\text{rét}} = -\mathcal{N} \frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

L'énergie réticulaire coulombienne $E_{\text{rét}}$ n'est pas tout à fait la même que l'énergie réticulaire U_r dont il est question au chapitre 7, déterminée expérimentalement (par l'équilibre cristal/vapeur, ou par le cycle de Born-Haber). Dans le calcul électrostatique, on a supposé les ions ponctuels et négligé toute polarisabilité (déformation). Un ion est d'autant plus polarisable qu'il est gros. On a négligé aussi l'attraction de van der Waals, toujours présente (et d'ailleurs liée à la polarisabilité). Pour des valeurs expérimentales de U_r , on se reportera au chapitre 7.

Exemple : Calculons l'énergie réticulaire coulombienne du cristal NaCl. La constante de Madelung est $M = 1,748$ et $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \cdot 10^9$ S.I. Les rayons ioniques de Na^+ et de Cl^- sont donnés dans la table 12.2 ci-après ; ils permettent de calculer la distance d (qui, en fait, est directement donnée par la radiocristallographie X).

$$\begin{aligned} E_{\text{rét}}(\text{NaCl}) &= -\frac{1,748 \times (1,6 \cdot 10^{-19})^2 \times 9 \cdot 10^9 \times 6 \cdot 10^{23}}{(0,1 + 0,181) \times 10^{-9}} \\ &= -860 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -205 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Cette valeur est inférieure à la valeur expérimentale donnée au chapitre 7 : $-770 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

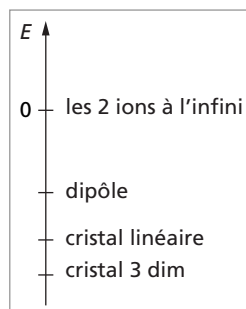


Fig. 12.11. Énergies potentielles électrostatique des arrangements ioniques.

Tableau 12.2. Rayons ioniques.

Rayons ioniques (Å)										
Li ⁺ 0,59 (4) 0,74 (6)	Be ²⁺ 0,27 (4)								O ²⁻ 1,35 (2) 1,38 (4)	F ⁻ 1,28 (2) 1,31 (4)
Na ⁺ 1,00 (6) 1,16 (8)	Mg ²⁺ 0,58 (4) 0,72 (6)								S ²⁻ 1,85	Cl ⁻ 1,81
K ⁺ 1,38 (6) 1,51 (8)	Ca ²⁺ 1,00 (6) 1,12 (8)	Ti ³⁺ 0,69	Cr ³⁺ 0,64	Mn ²⁺ 0,91	Fe ²⁺ 0,63 (4) 0,78 (6)	Co ²⁺ 0,82	Cu ⁺ 0,96		Al ³⁺ 0,39 (4) 0,53 (6)	Br ⁻ 1,95
Rb ⁺ 1,49 (6) 1,60 (8)	Sr ²⁺ 1,16 (6) 1,25 (8)	Ti ⁴⁺ 0,64	Co ⁶⁺ 0,35	Mn ³⁺ 0,70	Fe ³⁺ 0,49 (4) 0,65 (6)	Co ³⁺ 0,64	Cu ²⁺ 0,70		Zn ²⁺ 0,74 (6)	I ⁻ 2,16
Cs ⁺ 1,70 (6) 1,82 (8)	Ba ²⁺ 1,36 (6) 1,42 (8)			Mn ⁴⁺ 0,52		Ni ²⁺ 0,78	Ag ⁺ 1,15 (6) 1,30 (8)		Pb ²⁺ 1,20 (6)	

Les rayons ioniques

Les rayons des ions sont déterminés à partir de distances d mesurées par diffraction X des cristaux ioniques et donc dépendent de la coordinence. À partir des distances, il faut départager les sphères des ions. La méthode de Wasastjerna (1923), perfectionnée par Goldschmidt, consiste à diviser la distance d entre ions selon la racine cubique du rapport des réfractivités qui s'obtiennent par mesure des indices de réfraction des solutions ioniques. Elle donne des résultats voisins de ceux obtenus par la méthode de Pauling, qui consiste à diviser la distance d selon le rapport inverse des charges effectives (de Slater) des ions. Les valeurs données dans le tableau 12.2 sont des valeurs moyennes. Lorsque c'était possible, on a indiqué entre parenthèses les coordinences. Ces rayons ioniques sont différents des rayons covalents ou des rayons métalliques. Ces derniers sont également obtenus à partir des résultats de la diffraction X effectuée sur les structures métalliques.

4 Cristaux métalliques

Les cristaux métalliques sont les structures normales des éléments appelés métaux (atomes électropositifs) dans la classification périodique. Les alliages métalliques ont tous le même type de liaison, quoique certains d'entre eux aient tendance à avoir des liaisons en partie covalentes et dirigées. Ils ont une bonne conductibilité électrique et thermique. Les énergies de cohésion sont de l'ordre de -125 à $-850 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Dans les métaux solides (et aussi liquides), les électrons de valence assurent les liaisons entre les atomes, au lieu d'être confinés spatialement dans des régions étroites entre atomes adjacents et sont complètement délocalisés : on parle d'électrons libres (ils sont tout de même confinés dans le cristal et n'en sortent pas dans les conditions habituelles).

Presque tous les métaux solides ont une (ou plusieurs lorsqu'il y a plusieurs formes allotropiques) des trois structures cubique centré (groupe $\text{Im}\bar{3}\text{m}$), cubique faces centrées (groupe : $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) ou hexagonal compact (groupe : $\text{P6}_3/\text{mmc}$). Il y a des exceptions (Mn). On connaît déjà les réseaux cubique centré, cubique faces centrées et le réseau hexagonal. Sur ces réseaux sont basées les trois structures des métaux. La structure cubique centrée est obtenue à partir du réseau cubique centré en plaçant un atome en chaque nœud du réseau. Exemples : les alcalins, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe α (ferrite).

La structure cubique faces centrées (cfc) est obtenue à partir du réseau cubique faces centrées en plaçant un atome en chaque nœud. Exemples : Ca, Sr, Al, Fe γ (austénite), Ni, Cu, Ag, Au, Pd, Pt.

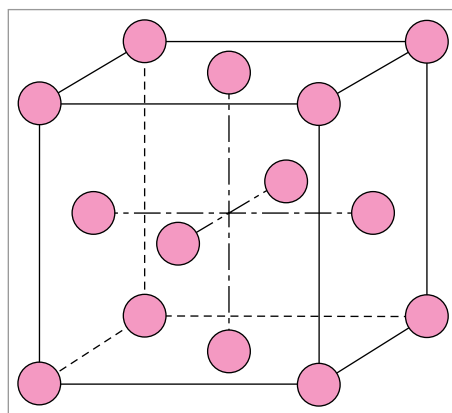


Fig. 12.12. Structure cfc. Par exemple : le cuivre Cu.

La structure hexagonale compacte (hc) n'est pas un réseau (voir exercice 1). Elle est obtenue à partir du réseau hexagonal en plaçant un atome en chaque nœud du réseau hexagonal et en ajoutant dans la maille un atome en $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$. Il y a donc un motif de deux atomes de même espèce par maille. Exemples : Be, Mg, Sc, Ti α , Zr, Hf, Zn, Cd sont hexagonaux compacts. En réalité, l'hexagonal compact idéal, c'est-à-dire avec $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$ (voir exercice 2), n'existe guère. Le magnésium est bien compact, mais le zinc en est loin : $c/a = 1,857$.

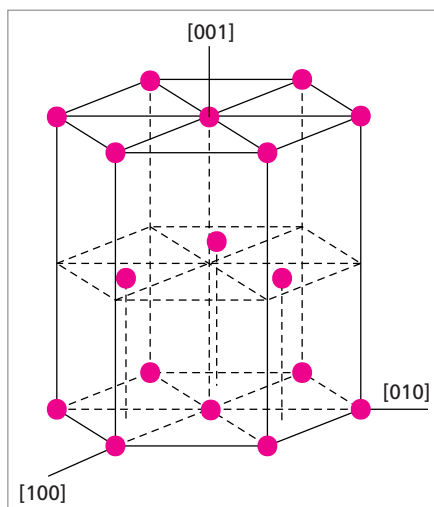


Fig. 12.13. La structure hexagonale compacte.

Le titane a deux formes allotropiques : hexagonal compact (Ti α) et, à plus haute température, cubique centré (Ti β). Le fer est cubique centré à la température ambiante et cfc à plus haute température. Il peut être hexagonal compact sous pression (Fe ϵ). Le cobalt a deux formes : hexagonal compact (Co α) et, à plus haute température, cfc (Co β).

Alliages ordonnés et désordonnés

Les alliages métalliques présentent une plus grande variété de structures que les métaux simples. On peut aussi avoir des alliages désordonnés. Par exemple, l'alliage binaire Au—Cu, dans des proportions variables, est cfc désordonné à haute température. Cela signifie que Au et Cu se répartissent au hasard sur les nœuds d'un réseau cubique faces centrées (fig. 12.14, à gauche). À plus basse température et selon les proportions, cet alliage s'ordonne en plusieurs structures. Par exemple, on rencontre pour la composition AuCu la structure quadratique représentée sur la figure 12.14 (à droite).

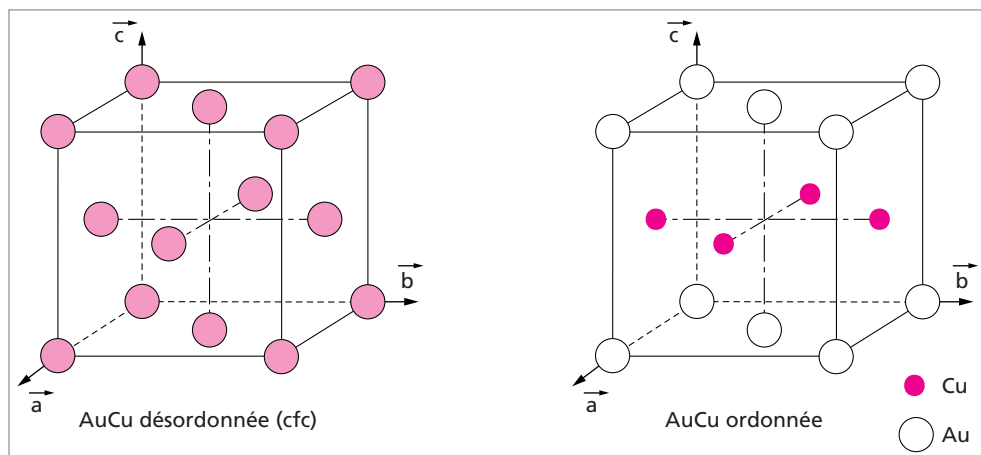


Fig. 12.14. Structures désordonnée (Fm3m) et ordonnée (P4/mmm) de AuCu.

5 Les structures compactes

Les structures cfc ou hexagonale compacte sont les deux empilements dits *compacts* possibles pour les solides monoatomiques. Ces deux structures sont très répandues parmi les métaux, mais d'autres corps peuvent les présenter. Au lieu de « cfc », on dit parfois « cubique compact » pour un élément. En effet, si on empile des plans successifs de billes dures jointives de façon à obtenir l'empilement le plus compact possible, on obtient l'une ou l'autre structure. La direction d'empilement est l'axe \vec{z} de l'hexagonal ou la direction $[111]$ du cubique. Ces plans de sphères jointives sont arrangés en hexagones réguliers de sphères, dont les arêtes sont égales au diamètre des sphères (fig. 12.15a). Appelons A un premier plan compact. Dessinons-le en représentant seulement les centres des sphères (jointés par des droites). On obtient le réseau plan de la figure 12.15b.

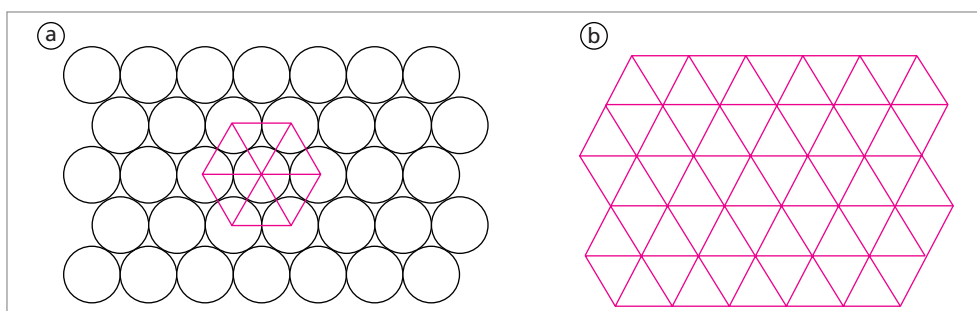


Fig. 12.15. a. Plan de sphères rigides jointives. b. Réseau des centres des sphères.

Sur ce premier plan va venir se poser un deuxième plan identique de sphères jointives, mais pour que l'empilement soit compact, il faut que les centres des sphères de ce deuxième plan viennent à la verticale des centres de triangles de sphères du premier plan. La superposition des deux plans donne la figure 12.16a.

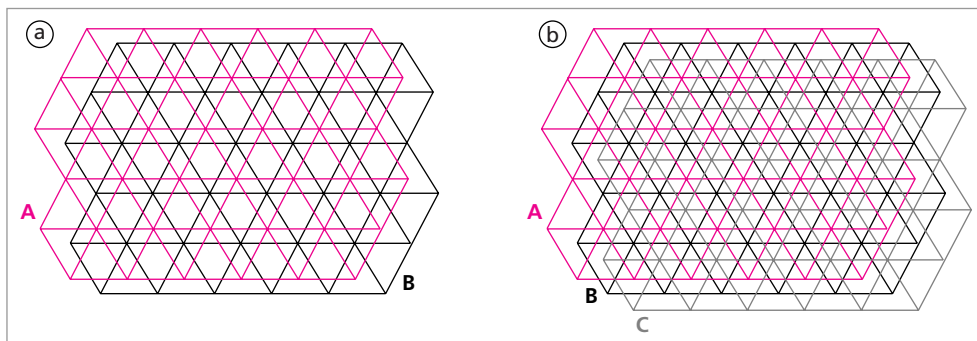


Fig. 12.16. a. Empilement compact de deux plans AB. b. Empilement compact ABC.

On s'aperçoit que seul un triangle sur deux du plan A voit une sphère du plan B venir à la verticale de son centre. L'empilement est néanmoins compact.

Pour placer le troisième plan, il y a alors deux possibilités :

- ou bien on replace un plan A, avec les centres des sphères exactement à la verticale des centres du premier plan A. On a un empilement ABA ;
- ou bien on place un troisième plan identique aux deux premiers, mais avec les centres de ses sphères à la verticale des centres des triangles du premier plan qui n'ont pas encore été occupés. Si on appelle C ce troisième plan, on a un empilement ABC.

Ensuite, on continue les empilements. On peut ainsi avoir les deux structures compactes :

ABABABAB...

ou :

ABCABCABCABC...

La première structure est l'hexagonal compact, avec, dans le plan A, $a = b =$ diamètre d'une sphère, et c perpendiculaire, égal à la distance entre deux centres de sphères de deux plans A (séparés par un plan B). Le deuxième empilement est le cubique faces centrées, mais empilé dans la direction [111]. Dans cette direction, la longueur de la maille est la diagonale en volume de la maille cubique, c'est-à-dire $a'\sqrt{3}$, si a' est l'arête de la maille (a' est différent, bien sûr, du paramètre a de la structure hexagonale compacte).

Il vient tout de suite à l'esprit que ces structures peuvent présenter des défauts d'empilement. Par exemple, on peut avoir des structures compactes comme :

ABABCABCABABABCABCABABC...

On a un mélange plus ou moins désordonné de cfc et d'hexagonal compact. Dans ce cas, la périodicité dans le sens perpendiculaire aux plans est perdue. On a cependant une période « moyenne » et on peut étudier l'ordre ou le désordre de l'empilement par la diffraction des rayons X.

Les interstices octaédriques et tétraédriques

Dans toutes les structures, il reste entre les atomes des vides plus ou moins grands qui sont les interstices. Nous allons voir en détail les interstices des structures compactes, qui sont ceux qui subsistent entre les « billes » empilées de façon compacte. Ces interstices sont de deux sortes :

- les interstices octaédriques (\square) où une petite sphère peut être tangente aux 6 billes jointives ;
- les interstices tétraédriques (T) où une sphère encore plus petite peut être tangente à 4 billes jointives.

Dans une structure cubique faces centrées monoatomique, les interstices \square sont au centre de la maille et au milieu des arêtes (fig. 12.17) : il y en a 4 par maille, autant que d'atomes. Les interstices T sont aux centres des 8 petits cube en lesquels on peut diviser la maille : il y en a 8 par mailles.

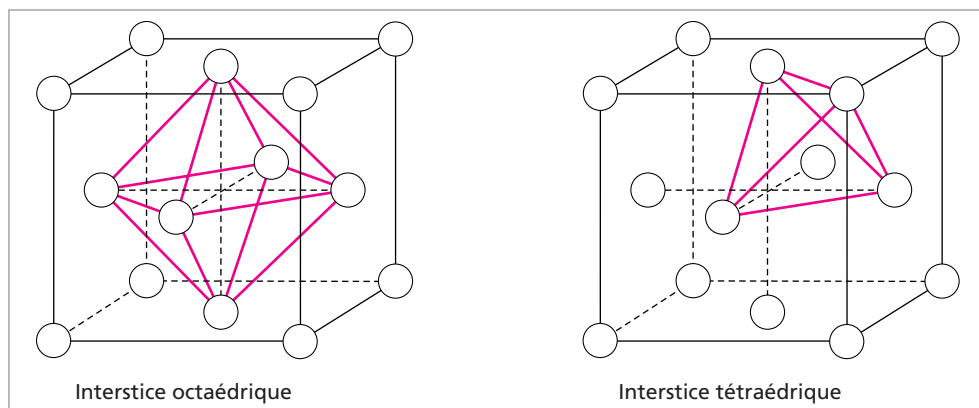


Fig. 12.17. Interstices dans le cfc.

Dans une structure hexagonale compacte (monoatomique), les interstices \square sont à mi-hauteur entre deux plans A et B d'atomes. Leurs positions sont $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}$ et $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}$. Il y en a 2 par maille, autant que d'atomes. Les interstices \square correspondent aux positions comprises entre trois billes tangentes d'un plan (A par exemple) et une bille d'un plan immédiatement au-dessus ou en dessous. Il y a 4 interstices \square par maille hexagonale. La figure 12.18 indique les cotes auxquelles se trouvent les divers interstices dans les empilements compacts hexagonaux.

Ces interstices (surtout les \square qui sont les plus grands) peuvent être tous ou en partie occupés par de petits atomes et constituer ainsi ce qu'on appelle des *structures interstitielles*. Il va sans dire que des structures interstitielles sont également possibles dans des structures autres que les structures compactes (par exemple les structures cubiques centrées), qui peuvent avoir de nombreuses sortes d'interstices de plusieurs formes et en général plus grands que ceux des empilements compacts.

Il est parfois intéressant de décrire certaines structures composées comme si elles étaient formées d'une structure compacte d'une sorte d'atome et de tout ou partie de ses interstices occupés par une autre sorte d'atome. Ainsi, on peut décrire NaCl par un assemblage cfc de Cl^- avec tous ses interstices \square occupés par Na^+ , ou l'inverse. On peut décrire la blende comme étant un assemblage cfc de S dans lequel la moitié (il faut préciser laquelle) des interstices \square est occupée par des Zn, ou l'inverse. Etc. Mais il ne faut pas

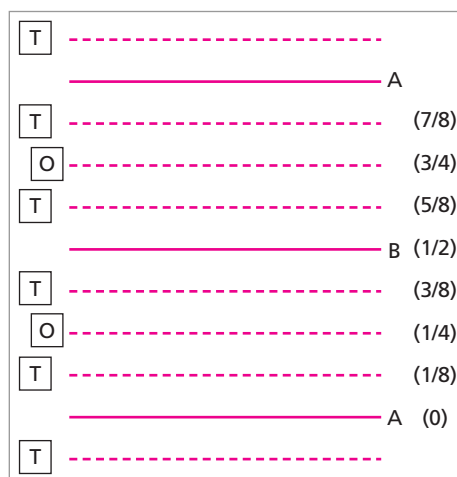


Fig. 12.18. Empilement ABABAB... de l'hexagonal compact. On a indiqué les cotes (en unité de c) des interstices octaédriques et tétraédriques.

perdre de vue que ce n'est qu'une description : en général les diverses espèces d'atomes composant la structure sont trop gros pour s'insérer dans une structure compacte. Il serait faux de dire que NaCl ou ZnS sont des structures interstitielles.

12.2. * Les orbitales cristallines (OC)

1 Théorie des bandes

Étendons la théorie des OM aux cristaux. On sait que les OM s'étendent sur toute la molécule. Si on considère le cristal comme une très grande molécule, on aura un très grand nombre d'OM, égal à celui de toutes les OA qui se combinent. En effet, on se rappelle que dans la construction des OM par CLOA, le nombre des OM est le nombre des combinaisons linéaires indépendantes des OA. Ces OM, appelées maintenant *orbitales cristallines* (OC), seront toutes réparties sur l'ensemble des atomes et leurs niveaux d'énergie seront très nombreux et plus ou moins rapprochés. Les niveaux très « serrés » vont constituer des groupes de niveaux (fig. 12.19). Les niveaux les plus antiliants, plus élevés en énergie, seront vers le haut de chaque groupe et les niveaux les plus liants vers le bas.

Prenons un cas simple : un alcalin avec des OA s . Dans ce cas, le solide aura autant d'OC que d'atomes, soit N orbitales cristallines. La plus liante n'aura aucun plan nodal entre les ions et s'écrira (au facteur de normalisation près) :

$$\varphi_1 = s_1 + s_2 + s_3 + s_4 + \cdots + s_{N-1} + s_N$$

Elle est totalement symétrique. L'OC la plus antiliante aura un maximum de plans nodaux perpendiculaires, à savoir un entre deux ions adjacents, et s'écrira :

$$\varphi_N = s_1 - s_2 + s_3 - s_4 + \cdots + s_{N-1} - s_N$$

avec des signes alternés. La première sera la plus basse en énergie, la deuxième sera la plus haute du groupe et elle sera vide s'il y a N électrons, car ils viendront occuper les $N/2$ premières OC dans le bas du groupe. Les niveaux seront d'autant plus denses à l'intérieur d'un groupe que les atomes sont nombreux, et formeront une distribution quasi continue, caractérisée par la densité de niveaux $g(E)$. On appelle *bande* un tel groupe. On peut estimer facilement la quasi-continuité des niveaux dans une bande : si la bande a une largeur de 6 eV et si le cristal a une mole d'atomes, l'intervalle entre deux niveaux

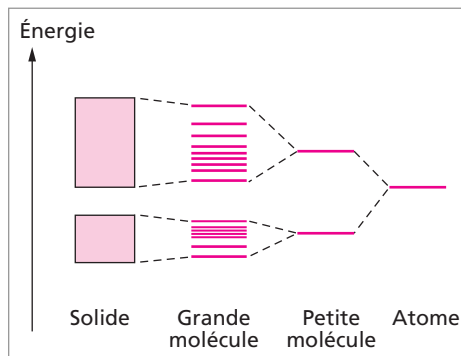


Fig. 12.19. La structure de bandes dans les cristaux.

successifs est en moyenne de l'ordre de $\frac{6}{6 \cdot 10^{23}} \text{ eV} = 10^{-23} \text{ eV}$. La distribution des niveaux est bien quasi continue.

La figure 12.20 montre sur le cas simple du lithium l'apparition des bandes lorsqu'on construit un cristal avec des atomes Li tous rapprochés simultanément de plus en plus (d est la distance entre Li plus proches voisins; a_0 est le rayon de Bohr). Elle présente d'une façon plus précise et sur un cas particulier simple (un alcalin) ce qui était schématisé sur la figure 12.19. Tant que les atomes Li sont loin les uns des autres, on a seulement un gaz d'atomes sans interactions, avec des niveaux des OA de valence $2s$, $2p$ bien définis. Ces OA sont en grand nombre (il y a autant de OA $2s$ que d'atomes), mais elles sont toutes dégénérées sur deux niveaux, qui sont les deux énergies des OA $2s$ et $2p$ du Li. Puis, lorsque la distance d devient inférieure à $10a_0$, les recouvrements des OA $2s$ et $2p$ de tous les atomes commencent à se produire et les bandes de niveaux se forment, chaque niveau correspondant à une OC (ou plus s'il y a dégénérescence). Il y a toujours le même grand nombre d'états (les OC ont remplacé les OA, mais sont en nombre égal), mais ils sont plus étalés en énergie, au lieu d'être tous dégénérés sur deux niveaux. À cette distance, les recouvrements sont encore peu importants et les deux bandes, $2s$ et $2p$, sont encore séparées en énergie. Puis, lorsque les distances d diminuent encore, les deux bandes s'élargissent et finissent par se recouvrir largement (comme cela se produit d'ailleurs pour tous les métaux alcalins).

Ainsi les cristaux auront une structure de bandes (presque) continues d'énergie, à l'intérieur desquelles la distribution des niveaux est déterminée par une densité de niveaux $g(E)$. Cette structure dépend des OA de valence des atomes et de leurs recouvrements. Il y aura parfois des bandes qui se recouvrent partiellement et d'autres fois des intervalles d'énergie sans aucun niveau entre les bandes : ces domaines d'énergie interdite sont souvent appelés *gap* (mot anglais signifiant « lacune » ou « brèche »).

Bandes de valence et de conduction

Les cristaux qui ont une lacune énergétique de ce type entre la dernière bande remplie (la plus élevée en énergie) et la bande suivante qui est vide d'électrons (fig. 12.21) sont dits isolants (appelés aussi *diélectriques*), car tous les électrons sont liés aux atomes. Ils remplissent toutes les orbitales internes aux atomes, puis les orbitales cristallines jusqu'en haut de la dernière bande remplie, qu'on appelle la *bande de valence*. La bande immédiatement supérieure est vide d'électrons : elle est appelée *bande de conduction* pour des raisons que nous allons voir tout de suite.

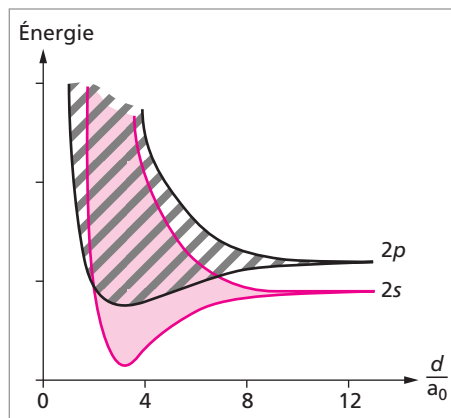


Fig. 12.20. Apparition des bandes lorsque le recouvrement des OA augmente. Exemple du cristal de Li.

Dans le diamant, la lacune énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction vaut environ 6 eV. Dans le silicium et le germanium (qui ont même structure que le diamant), elle vaut respectivement 1,11 eV et 0,72 eV. Dans ces deux derniers solides, à la température ordinaire, l'agitation thermique est suffisante pour que quelques électrons soient excités et passent donc dans les niveaux inférieurs de la bande de conduction, vide jusqu'ici : ils sont devenus des électrons quasi libres (fig. 12.21). Alors que ces solides sont isolants à basse température, ils deviennent conducteurs de l'électricité ; ce sont des *semi-conducteurs*. Le diamant, par contre, reste un isolant, car sa lacune énergétique est trop élevée. Les cristaux moléculaires ou covalents sont en général isolants car ils ont une grande lacune énergétique et il faut une grande énergie pour exciter des électrons jusque dans leur bande de conduction. Mais si on arrive à y faire passer des électrons, la conductibilité électrique apparaît. Par exemple, le diamant devient conducteur sous l'action d'un rayonnement γ qui fournit des photons $h\nu$ de grande énergie.

Enfin, dans certains autres cristaux, la bande de valence n'est pas complètement remplie. Le dernier niveau rempli s'appelle le *niveau de Fermi*. Lorsque ce niveau n'est pas le dernier de la bande de valence, on a affaire à un conducteur, c'est-à-dire à un métal (solide). En effet, des électrons peuvent passer sur les niveaux vides voisins du niveau de Fermi presque sans énergie, et, étant libres, conduire l'électricité. Il y a toujours de tels électrons, dès que la température n'est pas le zéro absolu ($-273,15^\circ\text{C}$).

Sur la figure 12.21, la structure de bandes représentée pour le conducteur de droite est celle des alcalins solides. En effet, si le cristal contient N atomes, chaque atome ayant un électron s externe, il y aura N électrons s de valence dans le cristal. Or, les N orbitales s forment par combinaison une bande de valence, dite « bande s ». Les N électrons vont venir occuper par paires (2 spins opposés) les $N/2$ plus bas niveaux de cette bande. La bande s est donc à moitié remplie. Les alcalins sont des conducteurs typiques.

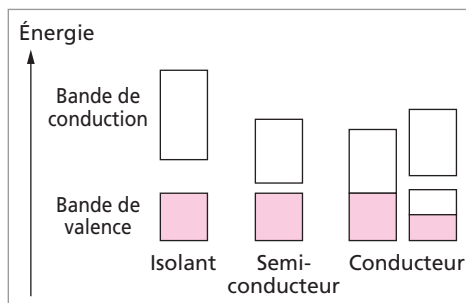


Fig. 12.21. Diverses structures de bandes.

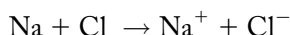
La structure de bandes représentée pour le conducteur de gauche (fig. 12.21) est celle des alcalino-terreux solides. En effet, les alcalino-terreux ont 2 électrons s de valence par atome, ce qui fait $2N$ électrons pour un cristal de N atomes. Leur bande de valence, la bande s , a N niveaux : elle est donc complètement remplie. Normalement, ces solides seraient des isolants, mais il se trouve que la bande supérieure vide, la bande p , vient empiéter sur la première. Ce sont donc des conducteurs métalliques.

La largeur de la bande de valence dépend des atomes impliqués, de leurs recouvrements, et pour un même solide, varie aussi suivant les directions par rapport au réseau du cristal. Dans Si, la bande de valence provient des OA $3s$ et $3p$ (hybridées en sp_3 comme

dans le diamant) et a une largeur moyenne d'environ 15 eV. Les bandes de valence des halogénures alcalins sont beaucoup plus petites, jusqu'à 1 à 2 eV dans KCl.

Un exemple : NaCl

Examinons maintenant de plus près le cas d'un cristal ionique : NaCl (voir fig. 12.22). Pour passer des atomes libres aux ions libres, il faut effectuer la réaction :



En utilisant l'énergie de première ionisation I_1 de Na et l'affinité électronique \mathcal{A} de Cl, l'énergie de cette réaction en phase gazeuse est :

$$E = I_1 - \mathcal{A} = 5,14 - 3,61 = 1,53 \text{ eV}.$$

Cette valeur positive indique que, pour les espèces libres, la configuration ionique est moins stable que la neutre. Dans les ions, le niveau le plus haut rempli est celui de l'orbitale $3p$ du Cl^- , où vient se placer l'électron qui en fait un ion. L'orbitale la plus basse est la $3s$ du Na^+ , qui est vide, ayant perdu son électron. Le Cl^- a toutes ses sous-couches complètes, en particulier la $3p$. Le Na^+ a sa sous-couche de valence $3s$ vide.

L'action du potentiel électrique du réseau (potentiel de Madelung) dû aux autres ions du cristal, ainsi que la déformation des ions par polarisabilité, modifie considérablement ces niveaux en les intervertissant. De plus, le grand nombre d'ions voisins augmente énormément le nombre des niveaux, qui deviennent les bandes $3p_{\text{Cl}}$ (bande de valence, pleine), assez étroite, et $3s_{\text{Na}}$ (bande de conduction, vide), très large. Expérimentalement la lacune énergétique dans NaCl est 8,5 eV. Des valeurs pour d'autres cristaux sont données dans le tableau 12.3.

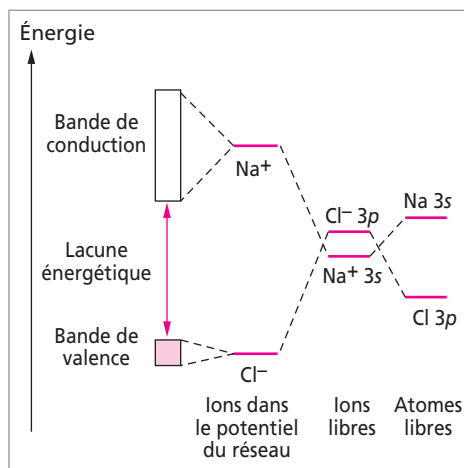


Fig. 12.22. Bandes de valence et de conduction dans le cristal NaCl.

Tableau 12.3. Lacune énergétique (eV) de quelques solides.

Solide	Si	Ge	Sn α	B	InSb	GaAs	ZnS	SnO ₂	diamant	NaCl
Lacune énergétique	1,12	0,72	0,1	1,5	0,16	1,4	3,7	4,3	5,5	8,5

2 Forme générale des OC

En utilisant une méthode d'optimisation autocohérente du type Hartree-Fock, par exemple, approximations les interactions électrons-électrons et électrons-ions du cristal par une énergie potentielle moyenne $E_p(\vec{r})$, où \vec{r} est la position d'un électron de valence dans

le cristal. On arrive alors à une équation de Schrödinger pour chaque orbitale cristalline (OC) φ :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + E_p(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r})$$

Les opérateurs, $E_p(\vec{r})$ et le hamiltonien \mathcal{H} , doivent être invariants dans toute translation $\vec{\tau}$ du réseau cristallin, et même par l'action de tous les opérateurs du groupe spatial du cristal, c'est-à-dire commuter avec eux.

Nous allons raisonner directement à 3 dimensions en utilisant la théorie des groupes. Décrivons le cristal avec une maille $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$ primitive. On peut toujours le faire. Ce n'est pas essentiel au raisonnement, mais c'est plus simple, car alors les translations $\vec{\tau}$ du réseau :

$$\vec{\tau} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$$

sont définies par toutes les valeurs entières positives et négatives de m, n et p . L'opérateur $T_{\vec{\tau}}$ de translation de $\vec{\tau}$ agit sur une fonction quelconque $f(\vec{r})$ d'un point \vec{r} en effectuant :

$$T_{\vec{\tau}}f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{\tau})$$

Le hamiltonien \mathcal{H} , ayant la symétrie du cristal, est invariant par l'action des opérateurs de symétrie du groupe de symétrie du cristal, et, en particulier, par tous les opérateurs de translation $T_{\vec{\tau}}$. Il commute donc avec eux :

$$\mathcal{H}T_{\vec{\tau}} = T_{\vec{\tau}}\mathcal{H}$$

Cela implique que les fonctions propres de ces opérateurs sont communes : les fonctions propres de tous les opérateurs de translation du réseau sont donc des états stationnaires, c'est-à-dire des orbitales cristallines. D'autre part, le groupe des translations (ensemble de tous les opérateurs $T_{\vec{\tau}}$) est commutatif. Ses représentations irréductibles sont donc toutes de dimension 1 (§ 9.3.3). Autrement dit, les matrices de ces représentations s'identifient à leurs caractères $\chi(\vec{\tau})$. Si on prend comme base les états stationnaires du cristal, les opérateurs des translations et le hamiltonien sont représentés par des matrices diagonales. Chaque élément diagonal est un caractère $\chi(\vec{\tau})$ d'une représentation irréductible du groupe des translations. On a :

$$\mathcal{H}\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r})$$

$$T_{\vec{\tau}}\varphi(\vec{r}) = \chi(\vec{\tau})\varphi(\vec{r})$$

Le caractère doit être un nombre de module 1. Ce peut être 1 ou -1 ou, plus généralement, un nombre complexe qui dépende de $\vec{\tau}$. Posons : $\chi(\vec{\tau}) \equiv e^{i2\pi f(\vec{\tau})}$

Les translations $\vec{\tau}$ étant additives, $f(\vec{\tau})$ doit être une fonction linéaire (par exemple, $f(\vec{\tau} + \vec{\tau}) = 2f(\vec{\tau})$), et il faut que l'exposant soit sans dimension. Or $\vec{\tau}$ est un vecteur ayant la dimension d'une longueur. La seule possibilité pour que $f(\vec{\tau})$ soit sans dimension est donc :

$$f(\vec{\tau}) = \vec{q} \cdot \vec{\tau}$$

où \vec{q} est un vecteur de dimension inverse d'une longueur : c'est donc un vecteur quelconque de l'espace réciproque. Sur la base réciproque $\{\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*\}$, \vec{q} a des coordonnées ξ, η, ζ ,

qui sont des nombres réels quelconques :

$$\vec{q} = \xi \vec{a}^* + \eta \vec{b}^* + \zeta \vec{c}^*$$

Par conséquent, les caractères sont :

$$\chi(\vec{\tau}) \equiv e^{i2\pi \vec{q} \cdot \vec{\tau}}$$

Ces représentations irréductibles sont identifiées par le vecteur \vec{q} : chaque représentation « \vec{q} » a pour caractères $\chi_{\vec{q}}(\vec{\tau})$ l'ensemble des nombres $e^{i2\pi \vec{q} \cdot \vec{\tau}}$ qu'on obtient lorsque $\vec{\tau}$ décrit successivement toutes les translations possibles du cristal, chaque caractère représentant un opérateur $T_{\vec{\tau}}$. Pour identifier toutes les représentations irréductibles, montrons qu'il suffit de considérer les vecteurs \vec{q} dont l'extrémité est intérieure à la maille réciproque, c'est-à-dire tels que :

$$0 \leq \xi < 1; \quad 0 \leq \eta < 1; \quad 0 \leq \zeta < 1$$

En effet, supposons que l'extrémité de \vec{q} , dont l'origine est O, origine de la maille $\{\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*\}$, sorte de cette maille. Cette extrémité va donc se trouver dans une autre maille identique, mais décalée, d'une translation \vec{H} du réseau réciproque. On peut alors écrire :

$$\vec{q} = \vec{q}' + \vec{H}$$

où \vec{q}' a son extrémité dans la maille $\{\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*\}$. Alors, on constate que :

$$e^{i2\pi \vec{q} \cdot \vec{\tau}} = e^{i2\pi (\vec{q}' + \vec{H}) \cdot \vec{\tau}} = e^{i2\pi \vec{q}' \cdot \vec{\tau}} \cdot e^{i2\pi \vec{H} \cdot \vec{\tau}}$$

Mais :

$$\vec{H} \cdot \vec{\tau} = (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}) = hm + kn + lp = \text{entier}$$

et :

$$e^{i2\pi \vec{H} \cdot \vec{\tau}} = e^{i2\pi \cdot \text{entier}} = 1$$

Par conséquent :

$$e^{i2\pi \vec{q} \cdot \vec{\tau}} = e^{i2\pi \vec{q}' \cdot \vec{\tau}}$$

Ainsi, \vec{q} et \vec{q}' décrivent la même représentation irréductible. Il suffit donc de considérer les vecteurs \vec{q} dont l'extrémité est intérieure à une seule maille réciproque. On peut donc écrire :

$$T_{\vec{\tau}} \varphi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r} + \vec{\tau}) = e^{i2\pi \vec{q} \cdot \vec{\tau}} \varphi(\vec{r})$$

avec \vec{q} intérieur à la maille réciproque. Réécrivons cette relation :

$$e^{-i2\pi \vec{q} \cdot \vec{\tau}} \varphi(\vec{r} + \vec{\tau}) = \varphi(\vec{r})$$

et multiplions les deux membres par $e^{-i2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}}$:

$$e^{-i2\pi \vec{q} \cdot (\vec{r} + \vec{\tau})} \varphi(\vec{r} + \vec{\tau}) = e^{-i2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}} \varphi(\vec{r})$$

On déduit de cette relation que la fonction

$$u_{\vec{q}}(\vec{r}) \equiv e^{-i2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}} \varphi(\vec{r})$$

est périodique avec les périodes $\vec{\tau}$ du cristal. Nous pouvons maintenant écrire (en ajoutant un indice \vec{q} aux fonctions propres φ) :

$$\varphi_{\vec{q}}(\vec{r}) = e^{i2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}} \cdot u_{\vec{q}}(\vec{r})$$

où $u_{\vec{q}}(\vec{r})$ est une fonction périodique quelconque ayant la périodicité du réseau. Ces OC s'appellent des *fonctions de Bloch*. Chaque représentation irréductible, qui est l'ensemble (infini) des caractères $\{e^{i2\pi\vec{q}\cdot\vec{r}}\}$ qu'on obtient en faisant prendre à \vec{r} toutes les valeurs des translations du cristal, est déterminée par un vecteur \vec{q} particulier, c'est-à-dire par un point de la maille réciproque et cette représentation a pour fonction de base une fonction de Bloch :

$$\varphi_{\vec{q}}(\vec{r}) = e^{i2\pi\vec{q}\cdot\vec{r}} \cdot u_{\vec{q}}(\vec{r})$$

Cette forme de $\varphi(\vec{r})$ n'est qu'un cadre général, puisque $u_{\vec{q}}(\vec{r})$ n'est pas déterminée (on sait seulement qu'elle est périodique). C'est une forme que doivent respecter toutes les OC et qui est compatible avec de multiples solutions. Pour une valeur particulière de \vec{q} , il peut y avoir plusieurs fonctions périodiques $u_{j,\vec{q}}(\vec{r})$. L'indice j identifie la bande des niveaux d'énergies correspondants, bande dont nous avons parlé plus haut. Dans le cas particulier où $u_{\vec{q}}(\vec{r}) = 1$, l'électron est libre (en fait seulement quasi libre si le cristal n'est pas infini, parce qu'il doit être confiné dans le cristal) et sa fonction d'onde est simplement une onde plane de vecteur d'onde \vec{q} :

$$\varphi_{\vec{q}}(\vec{r}) = e^{i2\pi\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

Il y a autant de telles ondes planes possibles qu'il y a de valeurs de \vec{q} . Ces ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger qu'on obtient pour un électron libre, c'est-à-dire lorsqu'on néglige l'énergie potentielle périodique du cristal, et qu'on la remplace par une énergie potentielle constante ou nulle. Si l'on rétablit cette énergie potentielle périodique, toutes les OC sont des ondes planes, modulées par diverses fonctions périodiques $u_{j,\vec{q}}(\vec{r})$.

Ainsi, du seul fait que les fonctions propres de \mathcal{H} doivent être communes avec celles des opérateurs des translations du cristal, on a pu déduire, uniquement à partir de considérations de symétrie, la forme générale de ces fonctions propres.

Recherche & Développement

Les quasi-cristaux

Les quasi-cristaux sont des solides qui sont arrangés de façon ordonnée, mais dans lesquels il n'y a pas de réseau. Le premier quasi-cristal a été découvert en 1984 dans un alliage $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$. Depuis, on en a observé dans d'autres alliages. Leurs figures de diffraction par les rayons X et les électrons donnent des taches fines arrangées de façon *presque* périodique. On découvre les apériodicités en les observant avec attention. En

fait, ce sont des molécules géantes, beaucoup plus grandes que la molécule de C_{60} dont nous avons déjà parlé, qui pourrait d'ailleurs être considérée comme un très petit quasi-cristal. Le trait le plus spectaculaire de ces solides est que, n'ayant pas de réseau, il n'y a plus d'interdiction sur les symétries ponctuelles. Ainsi, on a observé souvent des axes de symétrie d'ordre 5 (groupe ponctuel $m\bar{5}m$), comme dans la molécule de fullerène.

Résumé du cours

Les types de cristaux

- ♦ L'ensemble des solides cristallins peut être classé en quatre types :
 - les cristaux moléculaires, à bas points de fusion ;
 - les cristaux covalents, aux liaisons dirigées ;
 - les cristaux ioniques, en général cubiques ;
 - les cristaux métalliques, qui ont souvent une structure cubique centrée ou compacte (cubique faces centrées ou hexagonale compacte).
- ♦ Il existe évidemment des cas intermédiaires comme le graphite, à la fois covalent et moléculaire, ou des cristaux covalents, avec un certain pourcentage ionique.
- ♦ Dans un cristal ionique AB, l'énergie réticulaire coulombienne $E_{\text{rét}}$ est l'énergie de liaison de l'édifice ionique rapportée à une mole de AB.

$$E_{\text{rét}} = -\mathcal{N} \frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

où M est la constante de Madelung, qui dépend du cristal, d la distance entre les centres de deux ions de charges opposées et \mathcal{N} le nombre d'Avogadro.

* Orbitales cristallines

- ♦ Dans un cristal, les OM, qui s'étendent sur tout le cristal, sont appelées orbitales cristallines (OC). Le grand nombre d'OA qui se recouvrent entraîne la formation de groupes de niveaux très serrés appelés bandes d'énergie. La bande occupée la plus haute en énergie est la bande de valence. La bande vide la plus basse est la bande de conduction.
- ♦ Lorsque la bande de valence n'est pas entièrement remplie, on a affaire à un métal conducteur.
- ♦ Si elle est remplie et que la bande de conduction est énergétiquement trop loin, on a affaire à un isolant. Si la bande de conduction est très proche, on a affaire à un semi-conducteur.
- ♦ On montre qu'à cause de la symétrie de translation, les OC d'un cristal sont de la forme (fonctions de Bloch) :

$$\varphi_{\vec{q}}(\vec{r}) = e^{i2\pi\vec{q} \cdot \vec{r}} \cdot u_{\vec{q}}(\vec{r})$$

où $u_{\vec{q}}(\vec{r})$ est une fonction quelconque, mais de mêmes périodes que celles du cristal et \vec{q} un vecteur de l'espace réciproque dont l'extrémité est dans la maille réciproque du cristal.

Exercices

1 En attribuant un nœud à chaque site atomique, montrer que la structure hexagonale compacte n'est pas un réseau.

2 Démontrer que le rapport c/a dans l'hexagonal compact (empilement de sphères rigides) est : $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$.

3 En attribuant un nœud à chaque site occupé, montrer que le cubique diamant n'est pas un réseau. Quel est le réseau du diamant et quel est son motif ?

4 La maille de la structure ordonnée de AuCu est presque cubique (fig. 12.14). En la considérant comme exactement cubique, montrer néanmoins que la mise en ordre des atomes a supprimé deux axes 4 sur trois et tous les axes 3.

5 On donne la masse volumique de l'aluminium solide : $2,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Sachant que la structure du cristal est cubique faces centrées et que la masse atomique de Al est $27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculer le paramètre cristallin a .

6 * On considère un cristal cubique de 100 atomes de Na dont la distance entre plus proches voisins est d . Combien se forme-t-il de bandes ?

On suppose que d est assez petite pour que les bandes se recouvrent comme dans Li. Combien y a-t-il d'OC (donc de niveaux) dans l'ensemble des deux bandes ? Quels sont les niveaux occupés ? Le cristal est-il isolant ou conducteur ? Aurait-il la même propriété si les bandes ne se recouvraient pas et étaient séparées par un gap ?

7 * Soit un cristal cubique faces centrées de 100 atomes d'aluminium, d étant la distance entre atomes premiers voisins. Quelles sont les bandes qui se forment ? Le cristal est-il conducteur ou isolant ?

8 * Considérons un cristal cubique simple de paramètre a . Parmi les fonctions suivantes, lesquelles sont des fonctions de Bloch (OC) possibles et lesquelles n'en sont pas ?

α. $\sin \frac{2\pi x}{a} e^{i2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}} ;$

β. $\sin \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{2\pi y}{a} e^{i2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}} ;$

γ. $\sin \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{2\pi y}{a} e^{i2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}} ;$

δ. $\left(\sin \frac{2\pi x}{a} + \sin \frac{2\pi y}{a} \right) e^{i2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}} ;$

ε. $\sin \frac{2\pi y}{3a} e^{i2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}} .$

* Diffraction des rayons X par les cristaux (radiocristallographie)

Les renseignements les plus précieux sur la structure des cristaux sont fournis par la radiocristallographie. Les cristaux diffractent en effet les rayons X ayant des longueurs d'onde autour de 1 \AA , qui sont de l'ordre des distances entre atomes dans les solides. Grâce à la régularité de l'arrangement des atomes dans les cristaux, des interférences constructives se produisent dans les rayons X diffusés par la matière et des pics de diffraction apparaissent dans certaines directions déterminées.

13.1 Production et détection des rayons X

13.2 Interaction des rayons X avec la matière

- 1 Diffusion des rayons X par une particule chargée (électron, proton)
- 2 Diffusion des rayons X par un atome
- 3 Diffusion des rayons X par la matière

13.3 Diffraction par un cristal

- 1 Les conditions de Laüé et la relation de Bragg
- 2 Amplitude et intensité diffractées par un cristal

13.4 Méthodes expérimentales de diffraction X

Mots-clés

- Diffusion élastique
- Facteur de diffusion atomique
- Relation de Bragg
- Facteur de structure

13.1. Production et détection des rayons X

Les rayons X sont produits dans les diffractomètres et les appareils de radiologie par bombardement sous vide d'une cible de métal (souvent du cuivre, mais aussi du molybdène, du cobalt, du fer ou du chrome, plus rarement d'autres métaux) par des électrons animés d'une grande énergie cinétique. Ces électrons sont préalablement émis par un filament chauffé par un courant et accélérés par une grande différence de potentiel (de l'ordre de 30 à 40 kV). Le trajet des électrons se fait dans un tube vide d'air (tube de Coolidge). Le métal bombardé (appelé anticathode ou anode) absorbe les électrons et émet dans tout l'espace des rayons X polychromatiques (longueurs d'onde de quelques dixièmes à quelques Å). Sans arrêt bombardé par les électrons, le métal de l'anode chauffe aussi considérablement et fondrait rapidement s'il n'était pas continuellement refroidi par un courant d'eau.

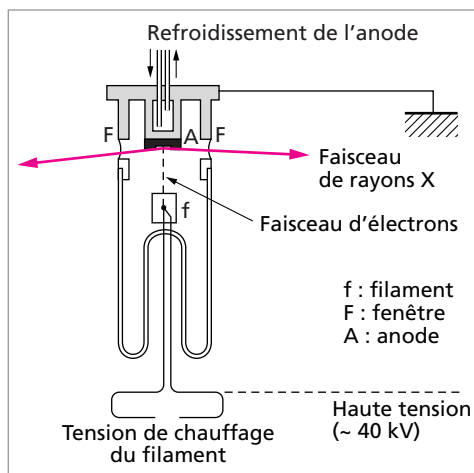


Fig. 13.1. Tube à rayons X.

Quatre fenêtres (en Be, à peu près transparent aux rayons X) ouvertes dans quatre directions différentes, sont aménagées dans la paroi du tube, et les pinceaux de rayons émergeant dans l'air sont utilisés pour les expériences.

Les rayons X ainsi produits sont polychromatiques. Ils sont constitués, d'une part, d'un fond continu (appelé *rayonnement de freinage* car il est dû au freinage rapide des électrons par le métal de l'anticathode; le mot allemand, *Bremsstrahlung*, est très employé) et, d'autre part, des raies d'émission caractéristiques des atomes du métal : raies $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta$, $L\alpha_1$, etc. Ces symboles traditionnels correspondent à des transitions entre niveaux internes des atomes de l'anode. Par exemple, la raie $K\alpha_1$ est la raie d'émission due à la transition $(n = 2) {}^2P_{3/2} \rightarrow (n = 1) {}^2S_{1/2}$; la raie $K\alpha_2$ est due à la transition $(n = 2) {}^2P_{1/2} \rightarrow (n = 1) {}^2S_{1/2}$; la raie $K\beta_1$, à la transition $(n = 3) {}^2P_{3/2} \rightarrow (n = 1) {}^2S_{1/2}$, etc. L'aspect du spectre d'émission d'une anticathode est schématisé sur la figure 13.2.

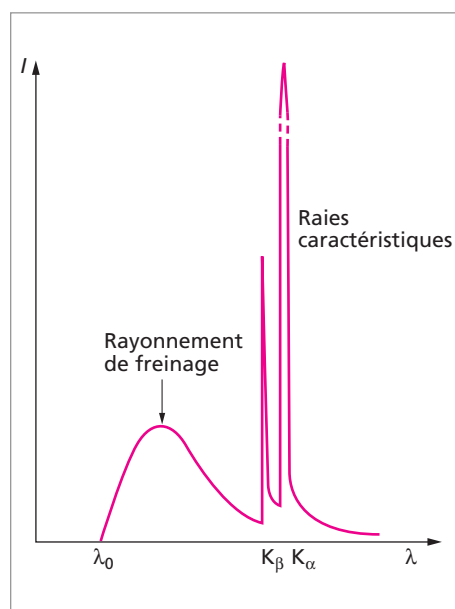


Fig. 13.2. Émission d'un tube à rayons X.

La plupart des expériences nécessitent un rayonnement monochromatique. La raie double $K\alpha$ ($K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, cette dernière étant moitié moins intense que $K\alpha_1$) convient pour beaucoup d'usages : on se contente alors d'interposer une plaque mince d'un élément servant de filtre, qui laisse passer la raie double $K\alpha$ et absorbe les autres. La raie $K\alpha$ émise par une anode en Cu est la plus utilisée ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) ; le filtre est alors en Ni. Pour une plus grande précision, on utilise un montage avec un cristal monochromateur qui permet de n'obtenir par diffraction que la raie $K\alpha_1$.

Une autre façon de produire des rayons X actuellement est d'obtenir le rayonnement X dû à des électrons e^- ou des positons e^+ accélérés dans un accélérateur de particules appelé *synchrotron*. C'est un grand instrument coûteux et peu de centres de recherches en possèdent (il y en a deux en France : Orsay et Grenoble). Les rayons X émis sont intenses et continus. Pour avoir un rayonnement monochromatique, on ne peut se contenter de filtrer, il est également nécessaire de monochromatiser le spectre.

Recherche & Développement

Le rayonnement synchrotron

Lorsqu'une particule chargée est soumise à un champ magnétique, elle suit une trajectoire circulaire ou spiralee. Elle subit une accélération et émet donc un rayonnement électromagnétique. Pour de très grandes accélérations, ce rayonnement a son spectre dans l'UV lointain ou dans les rayons X. Il est appelé *rayonnement synchrotron*, même s'il n'est pas créé dans un synchrotron (il y a un rayonnement synchrotron cosmique, par exemple celui issu de la nébuleuse du Crabe). Lorsque les particules chargées ont des vitesses voisines de celle de la lumière, l'émission s'effectue dans la direction de déplacement de la particule. Le spectre de l'émission synchrotron est polychromatique et continu.

Dans l'anneau du synchrotron d'Orsay (Super ACO), au Laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique (LURE), les particules chargées sont des positons e^+ , qui, avant injection dans l'anneau, sont préalablement accélérés jusqu'à une énergie de 1 GeV dans un accélérateur linéaire. Les ions les plus courants, qui existent même dans un vide poussé, sont

généralement positifs : en utilisant des positons plutôt que des électrons, on diminue la probabilité de collision (car les interactions avec ces ions résiduels sont répulsives) et on augmente ainsi la durée de vie du faisceau de particules. Grâce à des aimants de courbure, des paquets de positons sont maintenus sur une orbite fermée, leur énergie cinétique restant constante. C'est au niveau de chaque aimant que l'accélération a lieu et que s'effectue l'émission du rayonnement. Pour compenser la perte d'énergie due à l'émission, des cavités radiofréquences sont installées et permettent de maintenir l'énergie des particules sensiblement constante.

L'intensité du rayonnement synchrotron est beaucoup plus forte, à longueur d'onde (ou énergie) égale, que celle des raies caractéristiques émises par une anode bombardée dans un tube de Coolidge : suivant les installations, elle est multipliée par un facteur de l'ordre de 10^4 à 10^6 , selon les longueurs d'onde. L'utilisation de cette forte intensité permet l'observation de phénomènes qui seraient imperceptibles avec le rayonnement des tubes.

Les détecteurs qui permettent une mesure quantitative de l'intensité des rayons X sont soit des films photographiques, soit des compteurs proportionnels de rayonnement. Les émulsions photographiques sont impressionnées par les rayons X. Au contraire de la lumière visible, la densité du noircissement est pratiquement proportionnelle au temps d'exposition. Les compteurs de photons X sont des compteurs proportionnels soit à gaz (dérivés du compteur Geiger), soit à scintillations (détecteurs solides).

13.2. Interaction des rayons X avec la matière

1 Diffusion des rayons X par une particule chargée (électron, proton)

Une charge électrique est sensible aux champs électrique et magnétique. Si sa masse est suffisamment faible, elle pourra suivre les oscillations de très grandes fréquences du champ électromagnétique d'un rayonnement optique ou X. C'est le cas des électrons dont la masse est extrêmement faible. Une charge accélérée émet à son tour un rayonnement électromagnétique. Les électrons, que le champ électromagnétique X très rapidement variable fait osciller, émettent donc un rayonnement X. On dit que le rayonnement émis est le rayonnement *diffusé* par la particule à partir du rayonnement incident. Les protons sont beaucoup plus massifs que les électrons et donnent un rayonnement négligeable. Les neutrons, n'étant pas chargés, sont insensibles au rayonnement électromagnétique.

Par analogie avec les chocs élastiques de particules matérielles, on dit que le rayonnement X est diffusé de façon *élastique*, lorsqu'il est diffusé sans perte d'énergie : aucune énergie n'est absorbée par la particule et donc, puisque $E = h\nu$, les photons X diffusés de façon élastique ont la même fréquence qu'avant diffusion. La diffusion Compton (effet Compton), en revanche, est une diffusion *inélastique* : une partie de l'énergie des photons X incidents est prélevée par les électrons, qui acquièrent ainsi une énergie cinétique, et les photons diffusés ont une fréquence plus faible.

2 Diffusion des rayons X par un atome

Dans un atome, il y a un nuage d'électrons qui, recevant des rayons X, sont accélérés, mais pas tous en même temps, car l'oscillation du rayonnement n'est pas la même à un instant donné en différentes parties du nuage électronique. Il y a donc production de rayons X en les diverses parties du nuage et tous ces rayonnement interfèrent entre eux d'une façon compliquée. L'émission résultante d'un atome dans tout l'espace est variable suivant la direction autour de l'atome. Elle est caractérisée par une amplitude $f(\theta)$ qui varie suivant l'angle 2θ que fait la direction du faisceau émergeant de l'atome avec la direction du pinceau incident de rayons X. Cette amplitude f diffusée par un atome est appelée *facteur de diffusion atomique*. Elle est maximum lorsque $\theta = 0$, c'est-à-dire que la direction observée est la même que la direction du pinceau incident, et décroît continûment lorsque θ augmente, jusqu'à une valeur très faible en retour, pour $2\theta = 180^\circ$ (fig. 13.3).

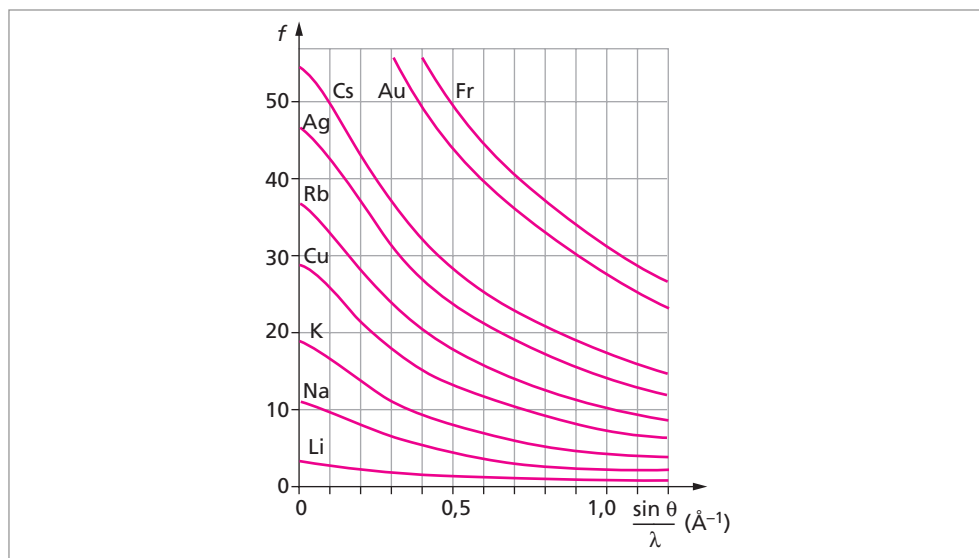


Fig. 13.3. Facteurs de diffusion f de divers éléments en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (en \AA^{-1}).

3 Diffusion des rayons X par la matière

Si un faisceau parallèle de rayons X est envoyé sur un matériau, il va être diffusé par tous les atomes dans toutes les directions avec une amplitude f . Tous ces faisceaux diffusés vont interférer entre eux. Dans une interférence entre ondes, les amplitudes s'ajoutent vectoriellement, car l'interférence dépend de la direction dans l'espace. Si les maxima s'ajoutent aux maxima, l'amplitude résultante est plus élevée (fig. 13.4a). Mais si les maxima d'une onde s'ajoutent exactement aux minima d'une autre, le résultat est une annulation de l'amplitude (fig. 13.4b). On dit qu'il y a destruction des ondes par interférence. L'intensité du rayonnement résultant est calculée en prenant le carré de l'amplitude. On voit sur cette figure que les maxima d'amplitude sont obtenus lorsque les deux ondes ajoutées sont « en phase », c'est-à-dire que le décalage d'une onde par rapport à l'autre est nul ou égal à un nombre entier de longueurs d'onde λ (puisque les ondes sont périodiques de période λ dans l'espace). Ce décalage s'appelle la « différence de marche ».

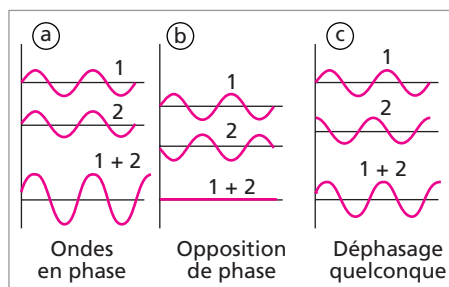


Fig. 13.4. Interférences constructives et destructives entre deux ondes.

La possibilité d'interférences est une caractéristique des ondes. C'est en faisant interférer des électrons qu'on a prouvé que ces particules pouvaient se comporter comme des ondes (voir § 2.1).

En général, les interférences des rayons X diffusés par les atomes se compensent plus ou moins les uns les autres et ne donnent guère qu'un fond continu peu intense plus ou moins modulé. Cependant, lorsque les atomes sont disposés avec une certaine régularité (et que les distances entre atomes sont voisines de la longueur d'onde λ du rayonnement), il se produit des interférences constructives et destructives : l'amplitude diffusée est renforcée dans certaines directions de l'espace et annulée dans d'autres. Plus il y a de régularité dans l'arrangement des atomes et plus les interférences vont avoir d'effet spectaculaire. Pour le rayonnement X, l'effet d'interférence le plus important est obtenu avec les cristaux où les atomes sont disposés de façon régulière triperiodique et distants entre eux de quelques Å.

13.3. Diffraction par un cristal

Un faisceau de rayons X monochromatique arrive sur un cristal. On constate que dans la plupart des directions, il n'y a aucune intensité. Mais, pour certaines orientations du cristal par rapport au faisceau incident, il y a quelques directions où la résultante des interférences n'est pas nulle et est relativement intense (elle est cependant beaucoup moins intense que le rayonnement incident). On dit qu'il y a *diffraction* des rayons X par le cristal dans ces directions, terme traditionnellement en usage alors qu'il s'agit d'interférences et non de diffraction. Ces directions dépendent de l'orientation du réseau du cristal par rapport à la direction du faisceau incident.

1 Les conditions de Laüe et la relation de Bragg

On envoie un faisceau incident de direction donnée, qui est repérée par un vecteur unité \vec{s}_0 . Les ondes du faisceau sont diffusées par les atomes du cristal. Le calcul de l'intensité I des rayons X diffractés procède comme suit : on additionne les amplitudes de toutes les ondes diffusées, puis on élève au carré pour obtenir l'intensité diffractée I . Cette intensité dépend de la direction, qu'on repère par un vecteur unité \vec{s} : on peut la noter $I(\vec{s})$. Dans la plupart des directions, elle sera nulle, mais elle aura des maxima dans certaines d'entre elles.

Le calcul est beaucoup plus commode si on utilise les amplitudes complexes, sous forme d'exponentielles imaginaires. Puisque l'amplitude n'est qu'un intermédiaire de calcul, cela ne présente aucun inconvénient. Pour obtenir l'intensité $I(\vec{s})$, il suffit ensuite de prendre le carré complexe de l'amplitude résultante calculée.

L'expression générale de la fonction $I(\vec{s})$ est :

$$I(\vec{s}) = A_e^2 \cdot FF^* \cdot \mathcal{J}(\vec{s})$$

où A_e est l'amplitude diffusée par un électron ; $\mathcal{J}(\vec{s})$ est une fonction appelée *fonction d'interférence*, qui dépend de la taille et de la forme du cristal et F (quantité complexe

dont le complexe conjugué est F^*) est l'amplitude diffractée par une maille du cristal, appelée *facteur de structure*. La fonction $I(\vec{s})$ donne la distribution de l'intensité diffractée dans tout l'espace, et pas seulement les maxima.

Conditions de Laüe

Les maxima de $I(\vec{s})$ sont donnés par les trois *conditions de Laüe*, qui peuvent être rassemblées en une seule condition vectorielle, grâce à l'interprétation d'Ewald.

Conditions de Laüe : Les maxima d'intensité diffractée sont dans les directions \vec{s} telles que :

$$\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} = \vec{H}^*$$

où \vec{H}^* est un vecteur quelconque du réseau réciproque du cristal et λ la longueur d'onde.

Géométriquement, on représente ces conditions de façon très claire par la *construction d'Ewald*. Considérons la figure 13.5. On trace une sphère de rayon $1/\lambda$ (*sphère d'Ewald* ou de *réflexion*). À partir du centre, où est censé figurer le cristal, les divers rayons de cette sphère sont les vecteurs diffusés \vec{s} mesurés en unité $1/\lambda$. Comme λ est une longueur, ces vecteurs \vec{s}/λ sont des vecteurs qui sont des inverses de longueur, autrement dit, des vecteurs de l'*espace réciproque*. L'angle entre \vec{s} et \vec{s}_0 (direction incidente) est 2θ , l'angle de diffusion. Il est facile de montrer que :

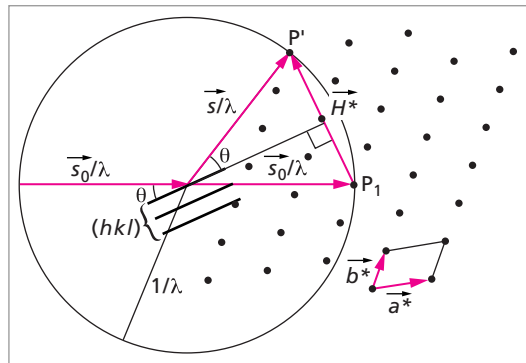


Fig. 13.5. Sphère d'Ewald.

$$\left| \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} \right| = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

D'après les condition de Laüe, il y aura un maximum d'amplitude (donc d'intensité) diffractée dans la direction \vec{s} si $\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}$ est égal à un vecteur du *réseau réciproque* du cristal :

$$\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} = \vec{H}^*$$

Sur la figure 13.5, le réseau réciproque est dessiné avec son origine sur un point de la sphère (P_1 sur la figure). Les équations de Laüe signifient que \vec{H}^* doit avoir son extrémité sur un nœud réciproque (P' sur la figure). Il y a donc une amplitude diffractée maximum lorsqu'un nœud du réseau réciproque est sur la sphère d'Ewald et le rayon diffracté \vec{s} a alors la direction du rayon de la sphère aboutissant en ce point commun.

Pour une orientation donnée du cristal et du faisceau incident, le nombre de nœuds réciproques en coïncidence avec la sphère est très petit, voire nul. Un cristal immobile dans le faisceau monochromatique qui l'irradie ne diffracte pas, ou alors dans un nombre

très restreint de directions. Aussi, la plupart des dispositifs expérimentaux font tourner le cristal dans le faisceau. Au cours de cette rotation, de nombreux nœuds réciproques traversent successivement la sphère, provoquant à chaque passage la diffraction dans la direction du vecteur liant le centre de la sphère au point traversé. En tournant le cristal, on peut ainsi amener sur la sphère tout nœud réciproque dont la distance à l'origine du réseau réciproque P_1 est inférieure au diamètre $2/\lambda$ de la sphère.

La relation de Bragg

Pour qu'il y ait diffraction, il faut donc que :

$$\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} = \vec{H}^*$$

Or, on a vu que :

$$|\vec{H}^*| = |h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

où d_{hkl} est la distance entre plans (hkl) , à condition que h , k et l soient les coordonnées du premier nœud réciproque rencontré sur la rangée $[hkl]^*$. Par exemple, si les nœuds 112, 224, 336 existent, hkl peut être 112, mais pas 224, 336, etc. Or, dans la condition :

$$\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} = \vec{H}^*$$

\vec{H}^* est un vecteur *quelconque* du réseau réciproque ; on peut avoir n'importe quel multiple n des hkl les plus petits possibles. Alors :

$$|\vec{H}^*| = n|h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*| = \frac{n}{d_{hkl}}$$

n étant le facteur entier commun aux coordonnées réciproques hkl .

On déduit donc :

$$\left| \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} \right| = \frac{n}{d_{hkl}}$$

$$\frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{n}{d_{hkl}}$$

Relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Il est d'usage d'écrire plutôt :

$$2d_{nh,nk,nl} \sin \theta = \lambda$$

où $d_{nh,nk,nl} = \frac{d_{hkl}}{n}$. On parlera alors de « plans » (200), (220), (222), (333), etc., pour que la correspondance avec les nœuds réciproques hkl^* soit complète. Géométriquement, la relation de Bragg signifie que les atomes du cristal donnent des maxima d'interférence lorsque θ , la moitié de l'angle de diffusion, paraît être l'angle de réflexion sur des plans réticulaires (hkl) constitués par ces atomes. Ainsi, on constate que lorsque le faisceau incident fait un angle θ avec un plan réticulaire d'indices (hkl) , il y aura une amplitude diffractée non nulle dans la direction qui se trouve dans le plan qui contient la direction incidente et la direction perpendiculaire aux plans réticulaires de la famille (hkl) (plan de

la figure 13.5) et qui fait un angle égal θ avec le plan réticulaire. C'est exactement une condition de réflexion sur un miroir : le plan réticulaire (hkl) (ou plutôt, la famille de ces plans) agit comme un miroir sur le faisceau incident (fig 13.6a), avec cette différence que le pinceau diffracté est bien moins intense que le faisceau incident et, surtout, que ce faisceau diffracté disparaît dès que l'angle d'incidence n'est plus l'angle θ . Avec un miroir en optique, n'importe quel angle d'incidence donne une réflexion, qui est d'intensité comparable à l'intensité incidente.

Démonstration directe de la relation de Bragg

Les interférences sont constructives lorsque les maxima d'amplitude s'additionnent, c'est-à-dire que les maxima d'ondes différentes arrivent en même temps aux mêmes points de l'espace. Autrement dit, la différence de marche entre deux ondes doit être égale à un nombre entier de longueurs d'onde, $n\lambda$.

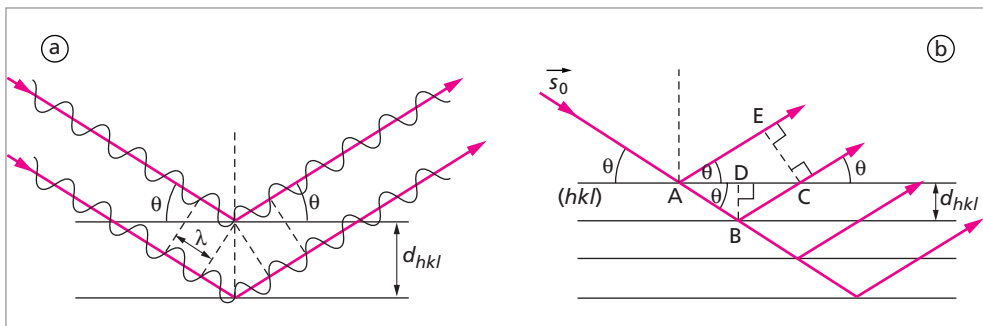


Fig. 13.6. a. Réflexion sur les plans réticulaires (hkl). b. Démonstration de la loi de Bragg.

On note d la distance entre les plans réticulaires de la famille (hkl) et λ la longueur d'onde des rayons X. Sur la figure 13.6b, la différence de marche entre les deux ondes est :

$$\Delta = AB + BC - AE = 2AB - AE = \frac{2d}{\sin \theta} - 2AD \cos \theta$$

Or : $AD = d / \tan \theta$, donc :

$$\Delta = 2 \frac{d}{\sin \theta} (1 - \cos^2 \theta) = 2d \sin \theta$$

Les maxima d'interférence seront tels que la différence de marche Δ soit égale à $n\lambda$.
Donc :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

n est un nombre entier positif, appelé l'ordre de diffraction. L'angle θ est appelé angle de Bragg. On voit qu'il ne peut être quelconque et qu'il dépend du réseau du cristal par l'intermédiaire de la distance d entre les plans réticulaires (hkl). Cette relation est analogue à la relation de diffraction de la lumière par les réseaux optiques ; n est alors l'ordre du spectre diffracté.

Von Laüe et Bragg

Max von Laüe (1879-1960), physicien allemand, interpréta la première expérience de diffraction des rayons X par les cristaux (1912), montrant simultanément la nature ondulatoire des rayons X et la tripériorité des cristaux. Plus tard (1931), il élabora une théorie dynamique de la diffraction des rayons X dans les cristaux parfaits. Il a obtenu le prix Nobel de physique en 1914.

W. Lawrence Bragg (1890-1971), physicien anglais, a obtenu, indépendamment de Laüe, la relation qui porte son nom. Il a mis au point le montage du cristal tournant et celui du goniomètre $\theta/2\theta$ permettant l'étude diffractométrique de nombreux cristaux. Il a obtenu le prix Nobel de physique en 1915, conjointement avec son père, W. H. Bragg.

2 Amplitude et intensité diffractées par un cristal

Les caractères géométriques de la diffraction, c'est-à-dire les directions \vec{s} d'intensité maximale (pics de diffraction) données par la condition de Laüe et la relation de Bragg, ne dépendent que du réseau \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} du cristal, et pas des atomes ni de leur disposition. En revanche, les valeurs des intensités diffractées dans ces directions déterminées par le réseau dépendent des positions relatives et de la nature des atomes dans la maille.

Aux sommets des pics principaux de diffraction, où $\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}$ est un vecteur $h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ du réseau réciproque (conditions de Laüe remplies), la fonction d'interférence vaut $\mathcal{I}(\vec{s}) = \mathcal{I}(h, k, l) = N^2$, si N est le nombre de mailles. L'intensité est alors :

$$I(h, k, l) = N^2 A_e^2 \cdot F(h, k, l) F^*(h, k, l)$$

Chaque faisceau diffracté par un cristal est donc associé à une famille (hkl) de plans réticulaires, c'est-à-dire à un nœud hkl^* du réseau réciproque du cristal. L'amplitude du faisceau hkl^* due aux interférences des divers atomes j de la maille est le facteur de structure $F(\vec{H}) \equiv F(hkl)$. Les atomes de la maille sont caractérisés par leur facteur de diffusion f_j et leur position dans la maille \vec{r}_j .

Si tous les atomes étaient au même point, il suffirait de faire la somme de tous les f_j . Mais ils sont décalés dans l'espace. Il faut alors, avant de les ajouter, multiplier les divers f_j par un facteur de déphasage $\exp(i2\pi\vec{H}^* \cdot \vec{r}_j)$. On somme les amplitudes de tous les atomes de la maille :

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{i2\pi\vec{H}^* \cdot \vec{r}_j}$$

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$$

Les coordonnées x_j, y_j, z_j de l'atome j dans la maille sont mesurées en prenant pour unité les vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} . Ce sont des nombres sans dimension, compris entre 0

et 1, appelés en cristallographie les *coordonnées fractionnaires* de l'atome j . Substituons :

$$\vec{H}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

On obtient :

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Exemple : Facteur de structure de CsCl. Structure cubique simple, avec deux atomes par maille : un Cs^+ en $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ et un Cl^- en 000.

$$F = f_{\text{Cs}} \exp\left(i2\pi\frac{h+k+l}{2}\right) + f_{\text{Cl}}$$

Remarque : Dans une telle structure, si on suppose que les deux atomes sont de même espèce A, alors on peut mettre f_A en facteur et on a alors un réseau cubique centré.

Cas des mailles multiples

De nombreux réseaux sont décrits avec des mailles de Bravais multiples. Par exemple, NaCl, Cu, Al ont des réseaux cubiques faces centrées ; W, Mo, V ont des réseaux cubiques centrés ; l'étain habituel (étain blanc) est quadratique centré. Pour une maille, les atomes du motif (associé à un nœud) sont multipliés par le nombre de nœuds qui sont intérieurs à la maille. Les atomes associés à ces nœuds sont séparés des atomes associés aux autres nœuds intérieurs par des translations fractionnaires, mais qui appartiennent au réseau. On peut alors, dans $F(hkl)$, mettre en facteur un « facteur de réseau » qui donnera des « extinctions de réseau », c'est-à-dire des valeurs hkl pour lesquelles $F = 0$.

Prenons un exemple. Le Cu est cubique faces centrées. Il y a 4 Cu par maille : en 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ et $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Le facteur de structure s'écrit :

$$F = f_{\text{Cu}} \left[1 + \exp\left(i2\pi\frac{h+k}{2}\right) + \exp\left(i2\pi\frac{h+l}{2}\right) + \exp\left(i2\pi\frac{k+l}{2}\right) \right]$$

Le terme entre crochets est le facteur de réseau. Il n'apparaîtrait pas si le cuivre était cubique primitif. On aurait dans ce cas un seul atome par maille en 000 : $F = f_{\text{Cu}}$. On peut vérifier qu'il s'annule quand h , k et l ne sont pas tous pairs ou pas tous impairs (le zéro est considéré comme pair). En effet, si, par exemple, h et k sont pairs et l impair, alors $h+k$ est pair et $\exp\left(i2\pi\frac{h+k}{2}\right) = \exp(i2\pi n) = 1$, et $h+l$ et $k+l$ sont impairs et leurs facteurs \exp valent -1 . Ainsi par exemple, 111 sera « allumée » et 100, 010, 001 seront éteintes. Seules seront allumées les taches (ou pics) de diffraction avec hkl tous de même parité. Ces extinctions de réseau sont celles qu'on obtient dans tout réseau de Bravais faces centrées (F), cubique ou non.

Exemple de structure conduisant à des extinctions de structure : le diamant

Il y a d'autres causes d'extinctions que les extinctions de réseau : ce sont les extinctions de structure, qui sont dues, en définitive, à des symétries avec une partie translatrice. Calculons le facteur de structure du diamant. La structure du diamant est : réseau cubique faces centrées ; 8 atomes C par maille. On a :

4 C en : $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \text{ et } 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.

4 C obtenus à partir du C en $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ par les translations du cfc : $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.

$$F = f_C \left[1 + \exp\left(i2\pi\frac{h+k}{2}\right) + \exp\left(i2\pi\frac{h+l}{2}\right) + \exp\left(i2\pi\frac{k+l}{2}\right) \right] \\ + f_C \exp\left(i2\pi\frac{h+k+l}{4}\right) \left[1 + \exp\left(i2\pi\frac{h+k}{2}\right) + \exp\left(i2\pi\frac{h+l}{2}\right) + \exp\left(i2\pi\frac{k+l}{2}\right) \right]$$

Factorisons le plus possible :

$$F = f_C \left[1 + \exp\left(i2\pi\frac{h+k+l}{4}\right) \right] \\ \left[1 + \exp\left(i2\pi\frac{h+k}{2}\right) + \exp\left(i2\pi\frac{h+l}{2}\right) + \exp\left(i2\pi\frac{k+l}{2}\right) \right]$$

On reconnaît le facteur de réseau :

$$\left[1 + \exp\left(i2\pi\frac{h+k}{2}\right) + \exp\left(i2\pi\frac{h+l}{2}\right) + \exp\left(i2\pi\frac{k+l}{2}\right) \right]$$

Et il y a en plus un facteur $\left[1 + \exp\left(i2\pi\frac{h+k+l}{4}\right) \right]$ qui va donner ses propres extinctions : il sera nul chaque fois que $h+k+l$ sera égal à $4n+2$. En effet, dans ce cas, le facteur exp est :

$$\exp\left(i2\pi\frac{h+k+l}{4}\right) = \exp(i2\pi n + i\pi) = \exp(i2\pi n) \cdot \exp(i\pi) = -1$$

Ces extinctions de structure apparaissent chaque fois qu'il y a dans le symbole du groupe spatial un axe hélicoïdal ou un miroir translatrice. Dans le cas du diamant, le groupe spatial est Fd3m. On voit que le réseau est F, d'où les extinctions de réseau ; les extinctions de structure sont dues à la présence parmi les générateurs du miroir translatrice d.

Le diamant ayant une structure centrée (bien que le centre n'apparaisse pas parmi les opérateurs générateurs du groupe), on peut rendre réel le facteur de structure en plaçant l'origine au centre : Il y a alors un C en $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ et un autre en $-\frac{1}{8}, -\frac{1}{8}, -\frac{1}{8}$, plus les quatre translations du cfc : $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. On peut alors tout exprimer avec des cosinus. Cet exercice n'a guère d'intérêt.

Effet de l'agitation thermique

En réalité, dans un cristal, les atomes vibrent continuellement avec des amplitudes moyennes de vibration d'autant plus grandes que la température est élevée. Ces amplitudes moyennes sont de l'ordre de 0,1 Å à la température ordinaire. Or, les fréquences de vibration des atomes, bien qu'élévées (au maximum 10^{13} Hz), sont beaucoup plus faibles que les fréquences des rayons X (de l'ordre de 10^{18} Hz) : les rayons X « verront » donc la configuration instantanée des atomes. Mais tous les détecteurs (plaque photo, compteurs proportionnels à gaz ou à scintillations ...) ont un temps de réponse si grand qu'on ne pourra observer qu'une moyenne sur le temps de toutes ces configurations.

Le résultat des mesures donnera donc une intensité $I(\vec{s})$ moyenne, dans laquelle FF^* doit être remplacé par une moyenne prise sur le temps et sur les différentes mailles. Il en résulte que les pics d'intensité sont affaiblis et l'intensité un peu plus forte entre les pics.

Théorie cinématique et théorie dynamique

Dans cette analyse rapide de la diffraction des rayons X par les cristaux, on n'a pas tenu compte de l'absorption des rayons X par les atomes, ni des diffractions successives que peut subir un pinceau déjà diffracté une première fois. Si on suppose que les rayons X ne sont diffractés qu'une seule fois, la théorie est grandement simplifiée et a été appelée « théorie cinématique » par Ewald. C'est la théorie que nous avons utilisée. Cette approximation est très bonne car les rayons X diffractés une première fois sont déjà très peu intenses et, en général, une deuxième diffraction est complètement négligeable. Toutefois, dans des cristaux avec un haut degré de perfection (très peu de dislocations), les interférences multiples peuvent renforcer des faisceaux diffractés deux fois : il faut alors faire appel à une théorie plus générale, qu'Ewald a appelée « théorie dynamique ». Cette dernière théorie est beaucoup plus compliquée et nécessite des approximations.

Un peu d'histoire

P.P. Ewald

Peter Paul Ewald (1890-1985), physicien allemand, systématisa l'emploi de l'espace réciproque dans la radiocristallographie et introduisit la sphère de réflexion (1913). Dans sa thèse de doctorat sous la direction de A. Sommerfeld (soutenue en 1912 à l'Université de Munich), il chercha à expliquer à l'échelle atomique des lois de l'optique dans un milieu anisotrope, en assimi-

lant les atomes à des oscillateurs. De 1917 à 1925, il en déduisit une théorie dynamique de la diffraction des rayons X dans les cristaux parfaits. Plus tard (1940), il introduisit en cristallographie la fonction de forme et utilisa systématiquement la fonction δ de Dirac. Il montra la souplesse incomparable de ces outils pour la description des réseaux et l'usage de la transformation de Fourier.

13.4. Méthodes expérimentales de diffraction X

Les données collectées dans une expérience de diffraction des rayons X sont : l'angle de diffraction 2θ (θ est l'angle de Bragg), qui permet la détermination des indices hkl et des distances d , et l'intensité des faisceaux diffractés, qui permet, sous certaines conditions que nous ne détaillerons pas, de remonter aux facteurs de structures $F(hkl)$.

On a vu qu'en général, un cristal étant dans une orientation quelconque par rapport à la direction fixe du faisceau parallèle de rayons X sortant du générateur et monochromatisé, il n'y a pas de diffraction. Il faut donc soit amener le cristal dans une orientation telle que la diffraction se produise, soit faire varier la longueur d'onde pour obtenir la diffraction, soit encore prendre un échantillon constitué de nombreux microcristaux dans toutes les orientations. La première méthode, changer l'orientation du cristal, est utilisée dans les techniques du cristal tournant, des diffractomètres à trois ou quatre cercles, de Weissenberg, de précession, etc. La deuxième méthode est utilisée dans la technique de Laüé où le cristal est fixe, mais le rayonnement est laissé polychromatique. Enfin, la troisième méthode est celle de la diffraction par les poudres (technique de Debye et Scherrer).

La méthode du cristal tournant

Dans la méthode du cristal tournant, on utilise un cristal d'un diamètre inférieur à 1 mm, monté sur un porte-échantillon tournant à axe de rotation vertical. Un film photographique est placé sur la paroi intérieure de la chambre cylindrique d'axe l'axe de rotation. Chaque fois que le cristal atteint une orientation où il y a diffraction, un faisceau diffracté apparaît et vient impressionner le film photographique sur lequel, après développement, apparaîtra une tache plus ou moins intense. On détermine ainsi les angles, les directions des faisceaux diffractés et leur intensité. Il suffit souvent de faire osciller le cristal d'un angle de 10° pour obtenir suffisamment de taches.

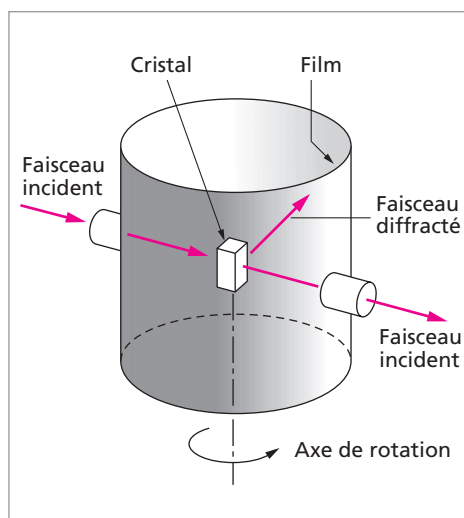


Fig. 13.7. La méthode du cristal tournant.

La méthode de Laüé

Dans la méthode de Laüé, un faisceau X parallèle et *polychromatique* (non filtré à la sortie du générateur) est envoyé sur un cristal fixe. On place des films photographiques plans derrière et devant le cristal pour recueillir les faisceaux diffractés sous forme de taches. Toutes les longueurs d'onde étant présentes, il y en a toujours une qui peut être diffractée par une famille de plans réticulaires (hkl) donnée. Une autre famille de plans donnera simultanément une autre tache avec une longueur d'onde différente, etc. Seuls les plans

d'indices relativement petits donneront des taches nettes. On ne connaît pas la longueur d'onde correspondant aux diverses taches et on ne peut donc en déduire les distances d . Mais les taches sont arrangées en figures qui ont une symétrie qui peut être corrélée à celle du cristal. La méthode est donc surtout utilisée pour la détermination de la symétrie d'orientation (groupe ponctuel) d'un cristal. En fait, toutes les figures observées étant centrées, on ne peut déterminer qu'une des 11 classes dites « de Laüë » en lesquelles se répartissent les 32 classes de symétrie. Pour obtenir les 11 classes de Laüë, il suffit de supprimer tous les groupes non centrés des 32 classes de symétrie.

Dans la technique de Laüë « en retour », c'est la figure par réflexion qui est examinée ($2\theta > 90^\circ$). Le cristal n'a pas à être traversé par le faisceau et peut donc être un gros cristal (échantillon minéral, plaque ou lingot d'alliage métallique, etc.).

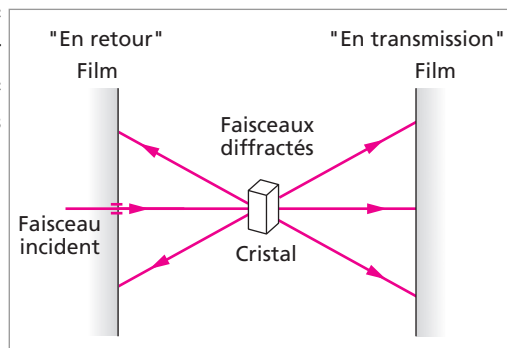


Fig. 13.8. La méthode de Laüë.

La technique Debye-Scherrer

Dans la technique Debye-Scherrer, l'échantillon est une poudre cristalline fine contenue dans un tube de verre de quelques dixièmes de mm, ou un fil d'alliage métallique. On se rappelle que les métaux et leurs alliages sont souvent composés de microcristaux diversement orientés. Un faisceau X parallèle vient baigner le cylindre (qu'on fait parfois tourner sur son axe pour assurer plus de diversité aux orientations), et les faisceaux diffractés dans les diverses directions sont des cônes de demi-angle au sommet 2θ . Une bande de film photo cylindrique est placée à l'intérieur de la chambre et les traces des cônes diffractés viennent impressionner la pellicule selon des anneaux symétriques par rapport à $2\theta = 0$ (et aussi « en retour », autour de $2\theta = 180^\circ$). On en tire les angles de Bragg et donc les distances si on arrive à indexer les anneaux, ce qui est d'autant plus difficile que la symétrie du système est faible. Les structures cubiques s'indexent toujours sans problème.

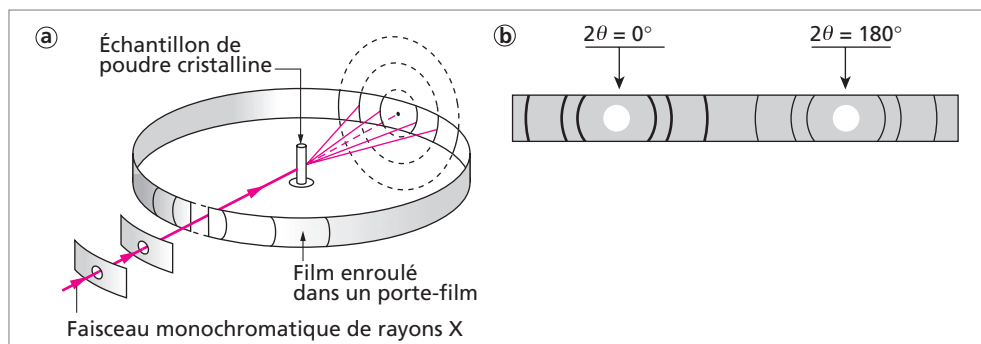


Fig. 13.9. a. Montage Debye-Scherrer. b. Film Debye-Scherrer d'un cristal cubique faces centrées.

Sur la figure 13.9, on voit les anneaux de diffraction d'une poudre cfc. Étant donné les extinctions du réseau F (voir le calcul du facteur de structure), on n'observera que les anneaux 111, 200, 220, 311, 222, etc. ; les anneaux 100, 110, 210, etc. sont éteints.

Les diffractomètres

Beaucoup d'études s'effectuent avec des diffractomètres, appareils comportant un goniomètre au centre duquel est placé le cristal et un détecteur au lieu d'un film photo. Les conditions de réflexion sont amenées successivement par le mouvement concerté de cercles du goniomètre et du bras tenant le détecteur. On « balaye » ainsi une partie de l'espace réciproque, en recueillant les intensités dans un maximum de directions.

Résumé du cours

Diffusion des rayons X par la matière

La matière diffuse les rayons X grâce aux électrons qui sont de masse suffisamment faible pour être mis en mouvement, et qui, étant des particules chargées, réémettent des rayons X. C'est la diffusion, dite élastique s'il n'y a pas changement de la longueur d'onde incidente. Il s'ensuit qu'un atome diffuse les rayons X grâce à ses électrons. L'amplitude diffusée s'appelle le facteur de diffusion atomique.

Diffraction des rayons X par les cristaux

◆ Les rayons X, ayant une longueur d'onde λ de l'ordre de 1 Å, peuvent être diffractés par les structures tripériodiques que constituent les cristaux. En effet, des maxima d'interférences (pics de diffraction) apparaissent dans certaines directions des rayons X diffusés par le cristal. Ces directions sont données par les conditions de Laüe, dont on peut déduire la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

où θ est le demi-angle de diffusion, d_{hkl} la distance entre plans (hkl) et n un entier positif.

◆ Les intensités du maximum des pics sont proportionnelles au facteur de structure, qui est l'amplitude diffusée par les atomes de la maille du cristal.

Techniques de diffraction

Les nombreuses techniques d'obtention des spectres de diffraction X sont issues de trois méthodes : la méthode du cristal tournant, la méthode de Laüe, utilisant toutes deux un monocristal, et la méthode Debye-Scherrer de diffraction sur poudre cristalline.

Exercices

1 Démontrer que $\left| \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} \right| = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$.

2 Calculer le facteur de structure du tungstène W, sachant qu'il est cubique centré, avec un atome W en chaque nœud. Pour quelles valeurs de hkl y a-t-il extinction ?

3 Calculer le facteur de structure de la blende ZnS (voir la structure au chapitre 12). Que se passerait-il si le facteur de diffusion du Zn devenait égal à celui du S ?

4 Calculer le facteur de structure d'une structure cfc de type NaCl. Quels sont les pics hkl qui ont une intensité nulle ? Dans le KCl, qui a

la structure NaCl, les facteurs de diffusion sont quasi égaux. Qu'en résulte-t-il pour les extinctions ?

5 Quelles sont les extinctions de réseau dues à un réseau C (base C centrée) ?

6 Calculer le facteur de structure de la fluorine CaF_2 (voir la structure au chapitre 12).

7 Montrer, en utilisant la représentation géométrique indiquée pour les groupes ponctuels, que le groupe mmm est centré. Il fait partie des 11 classes de Laüe, qui comprennent tous les groupes ponctuels munis d'un centre de symétrie.

Réponses aux exercices

Chapitre 1

1 On utilise la formule de Balmer : $\nu = 3,3 \cdot 10^{15} \cdot \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$ et $\lambda = c/\nu$. On trouve $\lambda(n = 3) = 656,8 \text{ nm}$ (raie H_α : rouge) et $\lambda(n = \infty) = 364,9 \text{ nm}$ (ultra-violet).

2 La fréquence minimale est la fréquence seuil $\nu_0 = W_e/h$; toutes les fréquences supérieures donnent des photoélectrons. Pour le potassium : $\nu_0 = 4,83 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$; pour le platine : $\nu_0 = 15,2 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Le premier rayonnement est dans l'orange ($\lambda = 0,621 \mu\text{m}$), le deuxième dans l'UV.

3 Une longueur d'onde de $5\,000 \text{ \AA}$ donne une fréquence :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = 6 \cdot 10^{14} \text{ Hz.}$$

L'énergie d'un photon est :

$$h\nu = 4 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

Pour trouver l'intensité en nombre de photons, on divise $0,1 \text{ watt} \cdot \text{m}^{-2}$ par $h\nu$, ce qui donne $2,5 \cdot 10^{17}$ photons par m^2 et par seconde.

4 On utilise la formule de Bohr : $E_n = -\frac{13,6}{n^2}$; $E_1 = -13,6 \text{ eV}$ (niveau fondamental); $E_2 = -3,4 \text{ eV}$; $E_3 = -1,51 \text{ eV}$; $E_4 = -0,85 \text{ eV}$; $E_5 = -0,54 \text{ eV}$.

5 L'ion Be^{3+} est un hydrogénoïde, avec $Z = 4$. On peut donc lui appliquer la formule de Bohr : $E_n = -\frac{\mathcal{R}Z^2}{n^2}$; on trouve $E_1(\text{Be}^{3+}) = -217,6 \text{ eV}$. Non, car Be n'est pas un hydrogénoïde : il a 4 électrons.

6 $8,22 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ et $1,096 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

7 L'énergie de l'ion He^+ à l'état fondamental est $-54,4 \text{ eV}$ (formule de Bohr); il faut donc fournir au moins $54,4 \text{ eV}$. Cette valeur est l'énergie de deuxième ionisation de l'atome He.

8 Excité au niveau 2, l'hydrogène a pour énergie $E_2 = -3,4 \text{ eV}$. Le rayonnement monochromatique est constitué de photons d'énergie $h\nu = 60,43 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 3,78 \text{ eV}$. Cette énergie est suffisante pour arracher l'électron et il reste un reliquat d'énergie $3,78 - 3,4 = 0,38 \text{ eV}$, qui doit être égal à l'énergie cinétique $(1/2)mv^2$ de l'électron éjecté. Connaissant la masse de l'électron, on en tire la vitesse : $v = 3,65 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Chapitre 2

1 $\lambda = h/p = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$;

a. $5,48 \text{ nm}$; **b.** $0,037 \text{ nm}$; **c.** $2,86 \cdot 10^{-5} \text{ nm}$.

2 $\Delta p \geq h/\Delta x = 6,62 \cdot 10^{-25} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$;
 $\Delta v = \Delta p/m \geq 7,3 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

3 a. ik ; e. 0.

4 Soient A et B deux opérateurs linéaires, et y et z deux fonctions :

$$\begin{aligned} AB(ay + bz) &= A(aBy + bBz) \\ &= (aABy + bABz) \end{aligned}$$

5 Soient A et B deux opérateurs hermitiens. Considérons le produit AB, on a :

$$\int \psi^* AB\phi \, dV = \int \psi^* A(B\phi) \, dV$$

Puisque A et B sont hermitiens (auto-adjoints) :

$$\begin{aligned} \int \psi^* A(B\phi) \, dV &= \int (A\psi)^* B\phi \, dV \\ &= \int (BA\psi)^* \phi \, dV \end{aligned}$$

On voit que l'opérateur adjoint de AB est $(AB)^A = B^A A^A = BA$. AB n'est donc hermitien que si $AB = BA$.

Chapitre 3

1 L'équation de Schrödinger peut s'écrire : $u_1'' = -\frac{2m}{\hbar^2}\{E - E_p(x)\}u_1$. On a la même équation pour l'autre état u_2 :

$$u_2'' = -\frac{2m}{\hbar^2}\{E - E_p(x)\}u_2.$$

Faisons le rapport membre à membre :

$$u_1''/u_2'' = u_1/u_2.$$

On a donc : $u_1''u_2 - u_2''u_1 = 0$. On peut écrire cette équation différentielle : $u_1''u_2 + u_1'u_2' - u_2''u_1 - u_2'u_1' = 0$. Or, cette équation est : $\frac{d}{dx}(u_1'u_2 - u_2'u_1) = 0$, donc son intégrale est : $u_1'u_2 - u_2'u_1 = \text{const.}$

On détermine cette constante d'intégration par une valeur particulière de u_1 et u_2 : pour $x = \infty$, $u_1 = u_2 = 0$, donc la constante est nulle. Il reste à intégrer l'équation $u_1'u_2 - u_2'u_1 = 0$, c'est-à-dire $u_1'/u_1 = u_2'/u_2$. On trouve $u_1 = \text{const} \cdot u_2$. Les deux fonctions sont proportionnelles. Comme elles doivent être normées, les deux sont en fait la même fonction : l'état est donc non dégénéré.

2 a. C'est l'énergie de l'état fondamental : $E_1 = \hbar^2/8m(2a)^2$

$$= 6 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 0,375 \text{ eV};$$

b. l'énergie d'excitation minimale est $E_2 - E_1 = 4E_1 - E_1 = 1,13 \text{ eV}$;

c. la probabilité est pratiquement $\Psi_1^2 \Delta x = \frac{1}{a} \cos^2\left(\frac{\pi x}{2a}\right) \Delta x$ sur un si petit intervalle ($\Delta x = 0,02 \text{ nm}$) (sur un intervalle plus grand, il aurait fallu intégrer) et le milieu est à $x = 0$, donc la probabilité est : $0,02/0,5 = 0,04$.

3 $v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$; $\mu = 2,67 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$;
 $E = (1/2)\hbar v_0 = 6,93 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$.

4 Masse réduite de la molécule HF :
 $\mu = 1 \times 19 / [(1 + 19) \times 6 \cdot 10^{23}]$
 $= 0,158 \cdot 10^{-23} \text{ g}$.
 $v_0 = c/\lambda = 3 \cdot 10^8 \times 3958 \cdot 10^{-2}$
 $= 1,187 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$.
 $K = 4\pi^2 v_0^2 \mu = 879 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.

5 On normalise d'abord Y :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} YY \, dx &= \epsilon^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-2ax^2) \, dx \\ &= \epsilon^2 \sqrt{\frac{\pi}{2a}} = 1. \end{aligned}$$

D'où : $c = (2a/\pi)^{1/4}$

$$\mathcal{H}Y = -\frac{\hbar^2}{2m}(4a^2x^2 - 2a)\exp(-ax^2) + \frac{cK}{2}x^2\exp(-ax^2)$$

On calcule alors :

$$\int_{-\infty}^{\infty} Y^* \mathcal{H}Y dx = \langle E \rangle = \frac{a\hbar^2}{2m} + \frac{K}{8a}$$

Le minimum de cette fonction est obtenu pour la valeur de a qui annule sa dérivée par rapport à a . On trouve :

$$a = \pi \frac{\sqrt{Km}}{h}$$

On en tire :

$$\langle E \rangle = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{K}{m}}$$

qui n'est autre que la plus basse valeur propre de l'oscillateur harmonique :

$$E_0 = (1/2)h\nu_0$$

La fonction propre correspondante :

$$Y = \left(\frac{2\sqrt{mK}}{h} \right)^{1/4} \exp \left(-\frac{\pi}{h} \sqrt{mK} x^2 \right) = \left(\frac{2m\nu_0}{h} \right)^{1/4} \exp \left[-\frac{m\nu_0}{h} x^2 \right]$$

est identique à la fonction propre ψ_0 de l'état fondamental de l'oscillateur harmonique (voir § 3.1.3). Ce sont donc exactement les bonnes valeurs : cela est dû au fait qu'on a choisi au départ une bonne forme fonctionnelle pour fonction d'essai. En partant d'une autre forme fonctionnelle, les résultats auraient été moins bons.

6 Pour une dégénérescence $g = 2$, on a les deux équations (voir éq. 3.32) :

$$c_1(\mathcal{H}'_{11} - E_n^{(1)}) + c_2\mathcal{H}'_{12} = 0 \quad (1)$$

$$c_1\mathcal{H}'_{21} + c_2(\mathcal{H}'_{22} - E_n^{(1)}) = 0 \quad (2)$$

Posons : $\Delta = (\mathcal{H}'_{11} - \mathcal{H}'_{22})^2 + 4|\mathcal{H}'_{12}|^2$. La résolution de l'équation séculaire (éq. 3.33)

donne les deux racines :

$$E_n^{(1)} = \frac{1}{2} [\mathcal{H}'_{11} + \mathcal{H}'_{22} - \sqrt{\Delta}]$$

$$E_n^{(1)} = \frac{1}{2} [\mathcal{H}'_{11} + \mathcal{H}'_{22} + \sqrt{\Delta}]$$

Soient $u_{n1}^{(0)}$ et $u_{n2}^{(0)}$ les deux fonctions propres non perturbées dont on part pour trouver la fonction propre convenable. Il s'agit de trouver les valeurs de c_1 et c_2 dans :

$$\Psi_n = c_1 u_{n1}^{(0)} + c_2 u_{n2}^{(0)}$$

c_1 et c_2 sont deux complexes qui sont liés par la condition de normalisation de Ψ_n :

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$$

Comme Ψ_n , ils sont définis à un facteur de phase arbitraire près. Seule la différence de phase $e^{i\theta}$ entre les deux est déterminée par les données du problème (c'est-à-dire par \mathcal{H}'). Les deux équations (1) et (2) ne sont pas indépendantes. C'est justement ce qu'on exprime en écrivant l'équation séculaire. Une des équations est donc multiple de l'autre. On a :

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\mathcal{H}'_{12}}{E_n^{(1)} - \mathcal{H}'_{11}} = \frac{E_n^{(1)} - \mathcal{H}'_{22}}{\mathcal{H}'_{21}}$$

Insérons les deux valeurs $E_n^{(1)}$ et $E_n^{(1)}$. Le produit croisé des deux derniers rapports redonne l'équation séculaire :

$$|\mathcal{H}'_{12}|^2 = \frac{1}{4} (\mathcal{H}'_{11} - \mathcal{H}'_{22} \pm \sqrt{\Delta})(\mathcal{H}'_{22} - \mathcal{H}'_{11} \pm \sqrt{\Delta})$$

Déterminons c_1 et c_2 en partant de la solution de (1) :

$$c_1 = k\mathcal{H}'_{12}; c_2 = k\frac{1}{2}(\mathcal{H}'_{22} - \mathcal{H}'_{11} \pm \sqrt{\Delta})$$

en déterminant d'abord k par la condition de normalisation :

$$|k|^2 = \frac{1}{2|\mathcal{H}'_{12}|^2} \frac{\mathcal{H}'_{11} - \mathcal{H}'_{22} \pm \sqrt{\Delta}}{(\pm\sqrt{\Delta})}$$

D'où, à un facteur de phase près, les deux couples de valeurs :

$$c_1 = \frac{\mathcal{H}'_{12}}{\sqrt{2}|\mathcal{H}'_{12}|} \left[1 \pm \frac{\mathcal{H}'_{11} - \mathcal{H}'_{22}}{\sqrt{\Delta}} \right]^{1/2}$$

$$c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[1 \pm \frac{\mathcal{H}'_{22} - \mathcal{H}'_{11}}{\sqrt{\Delta}} \right]^{1/2}$$

Le facteur $\mathcal{H}'_{12}/|\mathcal{H}'_{12}|$ est de module 1. C'est le facteur qui détermine la différence de phase $e^{i\theta}$ entre c_1 et c_2 .

Chapitre 4

1 Oui, la seule grandeur de l'expression ayant une unité est a_0 , qui est une longueur [L]. On voit que Ψ_{1s} a pour dimension $[L]^{-3/2}$.

2 États 4ℓ , m_ℓ : $4s$; $4p, -1$; $4p, 0$; $4p, +1$; $4d, -2$; $4d, -1$; $4d, 0$; $4d, +1$; $4d, +2$; $4f, -3$; $4f, -2$; $4f, -1$; $4f, 0$; $4f, +1$; $4f, +2$; $4f, +3$. Au total : $g = 16$ états.

3 Il faut utiliser la condition de normalisation et intégrer Ψ_{1s}^2 en coordonnées sphériques.

$$\mathcal{N}_{1s}^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 dr = 1$$

On intègre sans difficulté les deux premières intégrales :

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta = 4\pi$$

Pour la troisième intégrale, on utilise deux intégrations par partie :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 dr &= \left[-\frac{a_0}{2} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \right]_0^\infty \\ &+ 2\frac{a_0}{2} \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{a_0}} r dr = \dots = \frac{a_0^3}{4} \end{aligned}$$

$$\text{Au total, on trouve bien : } \mathcal{N}_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}$$

On aurait pu aussi utiliser la formule générale donnée pour l'intégrale $\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx$.

4 On calcule l'intégrale $\int_{\text{espace}} (\Psi_{2s})^2 dV$ et on doit trouver qu'elle vaut 1. Au lieu d'effectuer quatre intégrations par partie, on pourra appliquer la formule générale donnée.

5 Soit r_0 la position du centre de la sphère. La probabilité est :

$$\begin{aligned} P_{1s}(\text{volume}) &= \int_{\text{volume}} \Psi_{1s}(r)^2 dV \\ &\sim \Psi_{1s}(r_0)^2 \int_{\text{volume}} dV \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r_0}{a_0}} \cdot V \\ &= 2,15 \cdot 10^{-6} e^{-\frac{2r_0}{a_0}} \end{aligned}$$

a. À l'origine, $r_0 = 0$, l'exponentielle vaut 1; $P_{1s} = 2,15 \cdot 10^{-6}$.

b. À $0,50 \text{ \AA}$ de l'origine, $r_0 = 0,50 \text{ \AA}$; $P_{1s} = 0,325 \cdot 10^{-6}$.

6 Il faut réaliser deux intégrations par partie. On trouve :

$$P_{1s}(r_0) = 1 - \left[1 + 2\frac{r_0}{a_0} + 2\frac{r_0^2}{a_0^2} \right] e^{-\frac{2r_0}{a_0}}.$$

Une sphère de volume $(4/3)\pi r^3 = 1 \text{ pm}^3$ a pour rayon $r = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$. La probabilité de présence dans cette sphère est alors : $P_{1s} \sim 1,4 \cdot 10^{-5}$. La valeur est différente, mais on n'a pas une bonne précision sur des valeurs aussi faibles (à cause de l'exponentielle).

7 $P_{1s}(a_0) = 1 - 5e^{-2} = 0,323$;
 $P_{1s}(2a_0) = 1 - 13e^{-4} = 0,76$;
 $P_{1s}(3a_0) = 1 - 25e^{-6} = 0,938$. La limite de la probabilité lorsque $r_0 \rightarrow \infty$ est 1. Oui on pouvait le prévoir, car lorsque $r_0 \rightarrow \infty$, la probabilité de présence de l'électron quelque part dans l'espace est une certitude : elle vaut donc 1.

8 $P_{1s}(r_0) = 1 - \left[1 + 4\frac{r_0}{a_0} + 8\frac{r_0^2}{a_0^2} \right] e^{-\frac{4r_0}{a_0}}$.
 $P_{1s}(a_0) = 1 - 13e^{-4} = 0,76$. L'attraction électrostatique du noyau de He^+ , qui a une charge $+2e$ au lieu de $+e$, est plus forte.

9
$$R_{2s} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \left(2 - \frac{Z}{a_0} r \right) \cdot e^{-\frac{Z}{2a_0} r}$$

$$R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \frac{Z}{a_0} r \cdot e^{-\frac{Z}{2a_0} r}.$$

10
$$\int_{\text{espace}} \Psi_{1s} \Psi_{2s} dV = 4\pi \int_0^\infty \Psi_{1s} \Psi_{2s} r^2 dr$$

$$= \frac{1}{2a_0^3} \int_0^\infty \left(2r^2 - \frac{r^3}{a_0} \right) e^{-\frac{3r_0}{2a_0}} dr$$

On utilise la formule donnée :

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

et on trouve que le résultat est 0.

11 Les surfaces nodales angulaires de $nd_{xz} = f(r) \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \cos \varphi$ sont pour $\sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \cos \varphi = 0$, c'est-à-dire pour $\theta = 0$ (qui est l'équation de l'axe z) ou $\pi/2$ et $\varphi = \pi/2$ ou $3\pi/2$. Pour $\theta = \pi/2$, c'est le plan xy . Pour $\varphi = \pi/2$ ou $3\pi/2$, c'est le plan yz . Les surfaces nodales angulaires de nd_{yz} sont l'ensemble des points qui annulent $\sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \sin \varphi$, c'est-à-dire $\theta = 0$ (équation de l'axe z) ou $\pi/2$ (plan xy), et $\varphi = 0$ ou π (plan xz). Ce sont les plans xy et xz . Enfin,

les surfaces nodales angulaires de nd_{xy} sont l'ensemble des points qui annulent $\sin^2 \theta \cdot \sin 2\varphi$, c'est-à-dire $\theta = 0$ (équation de l'axe z) et $\varphi = 0, \pi/2, \pi$ ou $3\pi/2$. Ce sont les plans xz et yz .

12 Le niveau $1s_{1/2}$ n'est pas dédoublé. Notation de Dirac : il y a 2 états pour ce niveau, $\left| 1s, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$ et $\left| 1s, \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle$. Le niveau $2p$ est scindé en deux niveaux $2p_{1/2}$ (Dirac : $\left| 2p, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$ et $\left| 2p, \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle$) et $2p_{3/2}$ (Dirac : 4 états : $\left| 2p, \frac{3}{2}, +\frac{3}{2} \right\rangle, \left| 2p, \frac{3}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle, \left| 2p, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$ et $\left| 2p, \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle$). Les décalages sont :

$$1s_{1/2} : E_{1,1/2} = -2,9 \cdot 10^{-3} \text{ eV};$$

$$2p_{1/2} : E_{2,1/2} = -1,81 \cdot 10^{-4} \text{ eV};$$

$$2p_{3/2} : E_{2,3/2} = -3,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV}.$$

13 On obtient les extremums de ces fonctions en annulant les dérivées par rapport à r .

Pour d_{1s} , la dérivée s'annule pour $r = 0$ et $r = a_0/Z$. À l'origine, la densité radiale est toujours nulle, puisqu'elle a r^2 en facteur : $r = 0$ indique une tangente horizontale. Pour $r = \infty$, l'exponentielle tend vers zéro. Entre 0 et l'infini, il y a un maximum à $r = a_0/Z$.

Pour d_{2s} , la dérivée s'annule pour 4 valeurs de r différentes. Dans l'ordre croissant :

$$r = 0,$$

$$r = (3 - \sqrt{5})a_0/Z;$$

$$r = 2a_0/Z;$$

$$r = (3 + \sqrt{5})a_0/Z$$

La première et la troisième sont des minima où la densité radiale est nulle :

$$r = 2a_0/Z$$

est le rayon de la sphère nodale. La deuxième et la quatrième sont les maxima. Voir la figure 4.10.

Lorsque Z augmente, tous ces extremums se rapprochent de l'origine, ce qui est physiquement normal : un plus grand Z indique une plus grande charge positive dans le noyau et l'électron est donc plus fortement attiré.

14 La fonction d'onde $2p_z$ est indépendante de l'angle φ . Elle est à symétrie cylindrique d'axe z ; elle a donc exactement la même forme dans tous les plans contenant cet axe. En particulier, son diagramme polaire est le même.

Dans un plan $\varphi = 0$, par exemple, qui est le plan xz , le diagramme polaire de la $2p_z$ s'écrit :

$$r = A \cdot \cos \theta$$

où A est une constante. En coordonnées polaires (r, θ) , faisons varier θ de 0 à $\pi/2$: on obtient un demi-cercle de rayon $A/2$ passant par le point $\theta = 0$ (c'est-à-dire par le point : $z = A, x = 0$) et l'origine $\theta = \pi/2$ (point : $z = 0, x = 0$). Lorsqu'on fait varier θ de $\pi/2$ à π , on obtient un autre demi-cercle (identique, mais affecté du signe moins) qui passe par l'origine et le point $z = -A, x = 0$.

La surface complète qui constitue le diagramme polaire est engendrée à partir de cette coupe dans le plan xz en la faisant tourner de $\varphi = 0$ à $\varphi = 2\pi$ autour de l'axe z . On obtient bien les deux sphères d'axe z tangentes sur le plan xy représentées sur la figure 4.5.

Chapitre 5

1 L'équation de Schrödinger s'écrit, pour deux électrons indépendants :

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m}[\Delta_1\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \Delta_2\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] \\ & + \left[-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right] \cdot \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ & = E \cdot \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{aligned}$$

Δ_1 n'agit pas sur $\psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell_2}}(\vec{r}_2)$:

$$\begin{aligned} \Delta_1\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \Delta_1[\psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell_2}}(\vec{r}_2)] \\ &= \psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell_2}}(\vec{r}_2) \cdot \Delta_1\psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}}(\vec{r}_1) \end{aligned}$$

De même, Δ_2 n'agit pas sur $\psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell_1}}(\vec{r}_1)$. Remplaçons dans l'équation, en notant les orbitales ψ_1 et ψ_2 pour simplifier. On obtient :

$$\begin{aligned} \psi_2 \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1\psi_1 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \cdot \psi_1 \right] \\ + \psi_1 \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2\psi_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \cdot \psi_2 \right] \\ = E \cdot \psi_1\psi_2 \end{aligned}$$

$$\psi_2\mathcal{H}_1\psi_1 + \psi_1\mathcal{H}_2\psi_2 = E \cdot \psi_1\psi_2$$

Or, chaque orbitale hydrogénoïde est solution de son équation de Schrödinger :

$$\mathcal{H}_1\psi_1 = E_{n_1}\psi_1 \quad \text{et} \quad \mathcal{H}_2\psi_2 = E_{n_2}\psi_2$$

Remplaçons les hamiltoniens dans l'équation :

$$E_{n_1}\psi_1\psi_2 + E_{n_2}\psi_1\psi_2 = E \cdot \psi_1\psi_2$$

L'équation est satisfaite si $E_{n_1} + E_{n_2} = E$.

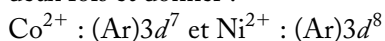
2 ${}_{23}\text{V} : (\text{Ar}) 3d^3 4s^2$;
 ${}_{33}\text{As} : (\text{Ar}) 3d^{10} 4s^2 4p^3$; ${}_{38}\text{Sr} : (\text{Kr}) 5s^2$;
 ${}_{73}\text{Ta} : (\text{Xe}) 4f^{14} 5d^3 6s^2$; ${}_{92}\text{U} : (\text{Rn}) 5f^4 7s^2$,
 mais l'uranium est une exception à la règle de Klechkowski, et sa configuration fondamentale est en réalité : $(\text{Rn}) 5f^3 6d^1 7s^2$.

3 Be^{3+} est un hydrogénoïde; on peut donc calculer son énergie d'ionisation (énergie de quatrième ionisation de Be), qui est l'opposée de l'énergie de son état fondamental : $I_4 = 13,6 \times 4^2 = 217,6 \text{ eV}$. L'opposée de la somme de toutes les énergies d'ionisation est égale à l'énergie de l'état fondamental de l'atome, donc :

$$-(I_1 + I_2 + I_3 + I_4) = -399,0 \text{ eV}$$

$$I_3 = 399,0 - 9,5 - 18,1 - 217,6 = 153,8 \text{ eV}.$$

4 Les deux atomes peuvent être ionisés deux fois et donner :



Mais il est plus vraisemblable qu'on ait, respectivement, $(\text{Ar})3d^5 4s^2$ et $(\text{Ar})3d^6 4s^2$ pour les atomes ionisés deux fois (cette dernière configuration est la même que celle de Fe à l'état fondamental); $(\text{Ar})3d^5 4s^2$, avec la sous-couche d à moitié complète, peut aussi correspondre à l'ion Ni^{3+} . L'expérience montre que ces ions existent bien. On connaît aussi l'ion Co^{3+} , qui présente la configuration $(\text{Ar})3d^5 4s^1$, où les deux sous-couches sont à moitié complètes.

5 On suppose la conservation de l'énergie pour chaque processus atomique. L'énergie électromagnétique absorbée $h\nu$ par les atomes K est transformée en énergie d'ionisation et en énergie cinétique des électrons éjectés. Pour un photon $h\nu$ arrivant sur un atome K et lui arrachant un électron, on peut écrire : $h\nu = I_1 + (1/2)mv^2$. On en tire :

$$I_1 = h\nu - (1/2)mv^2 = hc/\lambda - (1/2)mv^2$$

$$= 6,88 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 4,3 \text{ eV}.$$

Remarque : La vitesse v est très inférieure à celle de la lumière ($3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) : les électrons ne sont pas relativistes et on peut effectivement utiliser la formule classique

$(1/2)mv^2$ pour l'énergie cinétique, m étant une masse invariable.

6 a. Le zinc est plus électropositif que le cuivre : c'est le zinc qui est le pôle négatif (électrode négative) et le cuivre le pôle positif. Lorsqu'on ferme le circuit (pile en fonctionnement) les électrons vont du zinc vers le cuivre dans le circuit extérieur. **b.** Le lithium est plus électropositif que le cadmium : c'est le lithium qui est le pôle négatif. **c.** Le graphite (carbone) est l'élément le plus électronégatif : il constituera donc l'électrode positive.

Chapitre 6

1 La configuration du sodium à l'état fondamental est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Appliquons le modèle de Slater :

$$E(\text{Na}) = -2 \times 13,6 \times \frac{(11 - 0,31)^2}{1^2} - 8$$

$$\times 13,6 \times \frac{(11 - 2 \times 0,85 - 7 \times 0,35)^2}{2^2}$$

$$- 13,6 \times \frac{(11 - 2 \times 1 - 8 \times 0,85)^2}{3^2}$$

$$= -4391,92 \text{ eV}$$

$$E(\text{Na}^+) = -2 \times 13,6 \times \frac{(11 - 0,31)^2}{1^2} - 8$$

$$\times 13,6 \times \frac{(11 - 2 \times 0,85 - 7 \times 0,35)^2}{2^2}$$

$$= -4384,60 \text{ eV}$$

La différence entre les deux donne l'énergie de première ionisation :

$$E(\text{Na}^+) - E(\text{Na}) = 7,32 \text{ eV}.$$

Cette valeur est plus élevée que la valeur expérimentale. Le modèle surestime l'énergie de liaison de l'électron $3s$: l'effet d'écran réel est encore plus élevé.

2 Les électrons $1s^2$ sont appariés et ont donc un spin résultant nul, et comme ce sont des électrons s , ils ont $\ell = 0$ et ne contribuent pas au L de l'atome. Rassemblons dans un tableau les valeurs possibles de M_L et M_S comme on l'a fait dans le cours pour le carbone :

m_{ℓ_1}	m_{ℓ_2}	M_L	m_{s_1}	m_{s_2}	M_S
0	0	0	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	$1, -1$
0	0	0	$\pm 1/2$	$\mp 1/2$	$0, 0$
0	1	1	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	$1, -1$
0	1	1	$\pm 1/2$	$\mp 1/2$	$0, 0$
0	-1	-1	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	$1, -1$
0	-1	-1	$\pm 1/2$	$\mp 1/2$	$0, 0$

Puisque les valeurs les plus grandes de M_L sont 1, c'est qu'il y a des états P. En faisant le décompte, on voit qu'on a 2 ensembles $(1, 0, -1)$ pour M_L : il y aura donc 2 termes P. À un des termes P on peut associer un ensemble $(1, 0, -1)$ de valeurs de M_S pour chacune des valeurs de M_L : 1, 0, -1 ; cela fait 3 ensembles $(1, 0, -1)$ de valeurs de M_S pour le même terme P ; c'est 3P (triplet). Il reste trois valeurs $M_S = 0$ qu'il n'y a plus qu'à associer à l'autre terme P, qui est donc un singulet 1P . Il y a donc 2 termes : 1P et 3P . D'après la règle de Hund, c'est 3P le niveau le plus bas des deux. Sa dégénérescence est $(2L + 1)(2S + 1) = 3 \times 3 = 9$. La dégénérescence du singulet 1P est $(2L + 1)(2S + 1) = 3$.

3 Le terme 1P est 1P_1 ($g = 3$) et le terme 3P se scinde en 3P_0 ($g = 1$), 3P_1 ($g = 3$), et 3P_2 ($g = 5$).

4 2D

5 Le fluor a toutes ses sous-couches complètes sauf $2p^5$. Et il n'y a qu'un seul

électron p célibataire : donc $\ell = 1$ et $L = P$. Le spin total est $S = 1/2$. Il en résulte que l'état est 2P . Le même raisonnement vaut pour tous les halogènes.

6 4S , 2P , et 2D . 4S , car c'est le niveau de plus grand spin total.

7 L'atome O est $\dots 2p^4$, avec 2 électrons célibataires p . On utilise les règles de Hund. On commence par le spin maximum : la valeur maximale du spin total sera $M_S = 1$, donc $2S + 1 = 3$ (triplet). La valeur maximum de M_L est 1 ; le terme fondamental sera P. Le terme fondamental est donc 3P . Les valeurs possibles de J sont 2, 1, 0 (comme pour le carbone) : la sous-couche étant remplie plus qu'à moitié, le niveau le plus bas en énergie est celui avec $J = 2$.

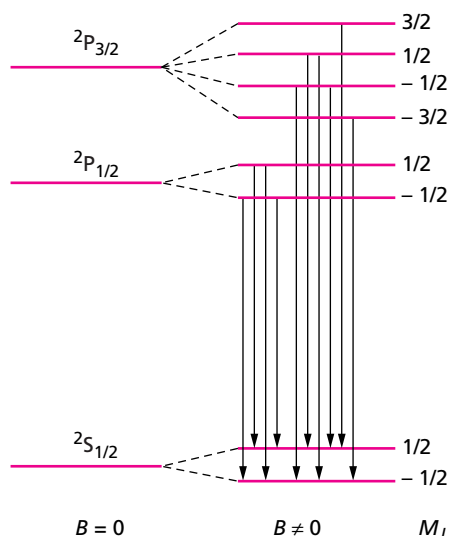
8 Li a la configuration $1s^2 2s^1$. Les déterminants de Slater possibles sont :

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3!}} |1s(1)\alpha(1) \ 1s(2)\beta(2) \ 2s(3)\alpha(3)|$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3!}} |1s(1)\alpha(1) \ 1s(2)\beta(2) \ 2s(3)\beta(3)|$$

9 On sait que $^2S_{1/2}$ est dégénéré 2 fois : il va donc se scinder en deux niveaux, qui sont des niveaux de spin pur (puisque $L = 0$) : $M_J = \pm 1/2$. Le terme 2P est dégénéré $(2L + 1)(2S + 1)$ fois, soit $3 \times 2 = 6$ au total. $^2P_{1/2}$ se scindera en 2 niveaux : puisque $J = 1/2$, $M_J = 1/2, -1/2$. Quant à $^2P_{3/2}$, sa dégénérescence est donc 4, et en effet il va se scinder en 4 niveaux : $M_J = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$.

Les transitions permises sont telles que $\Delta M_J = 0, \pm 1$. On aura donc les 10 transitions indiquées sur la figure. Rappelons que les transitions $3p \ ^2P_{3/2} \rightarrow 3p \ ^2P_{1/2}$ sont interdites par la règle qui impose $\Delta \ell = \pm 1$.



L'effet Zeeman (anormal) montrera 10 raies, au lieu du seul doublet jaune (2 raies) si $B = 0$.

10 Le rubidium Rb est un alcalin, dont toutes les sous-couches sont complètes sauf l'électron périphérique s . J est donc déterminé par ce seul électron : on nous donne $J = 1/2$. Le couplage hyperfin donne la composition :

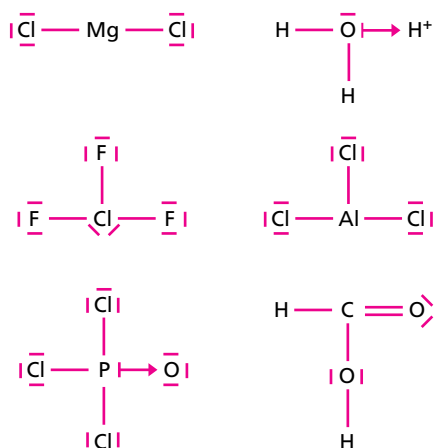
$$F = I + J, I + J - 1, \dots, |I - J| \\ = 3/2 + 1/2, 3/2 - 1/2 = 2, 1$$

Il y a deux niveaux hyperfins :

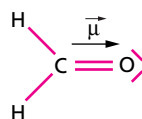
$$F = 2 \quad \text{et} \quad F = 1.$$

Chapitre 7

1 Dans AlCl_3 , la règle de l'octet n'est pas respectée comme dans BF_3 .

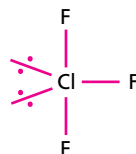


2 Oui, il y a un moment dipolaire, de C vers O qui est l'atome le plus électro-négatif.



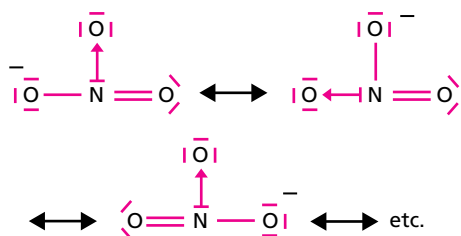
3 $\delta = \mu_e / (e \cdot R_0) = 0,70$: la liaison est ionique à 70 %.

4 Cl-Mg-Cl est linéaire. ClF_3 est du type AX_3E_2 : c'est une bipyramide à base triangulaire ; il est difficile de prédire quelles sont les orientations des paires non-liantes ; l'expérience indique pour l'angle entre deux Cl-F : $83^\circ 30'$, presque 90° ; la forme est donc voisine de :



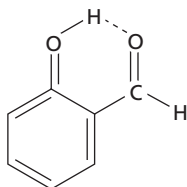
H_3O^+ est pyramidale, comme NH_3 . SiF_6^{2-} est octaédrique. POCl_3 est un tétraèdre de centre P. SOF_4 est une bipyramide à base triangulaire.

5 Il y a $3! = 2 \times 3 = 6$ formes mésomères :



6 Sur les 4 H entourant un O, il y en a deux qui sont liés à O par covalence et qui constituent la molécule H₂O. Les deux autres sont des liaisons H. Il y a donc 2 liaisons hydrogène par atome O. Or, sur 11,7 kcal fournies pour la sublimation d'une mole de glace, 3 kcal ont servi à détruire les liaisons de van der Waals. Il reste donc 11,7 – 3 = 8,7 kcal pour les liaisons hydrogène. Et comme il y a 2 telles liaisons par O, la rupture d'une seule liaison H par mole a coûté 8,7/2 = 4,35 kcal/mol. L'énergie d'une liaison H dans la glace est donc –4,35 kcal/mol.

7 L'ortho est un *chélate* : il y a une liaison H interne (chélation).



Le méta ne peut former un chélate, car les H et les O ne peuvent se rapprocher suffisamment lors des vibrations de la molécule. En revanche, à l'état liquide, il y a évidemment des liaisons H avec les autres molécules.

Il y a donc moins de liaisons H entre molécules dans l'ortho liquide que dans le méta. Il faut donc chauffer moins pour faire bouillir l'ortho, puisqu'il y a moins de liai-

sons à rompre : son point d'ébullition est donc à une température plus basse.

Chapitre 8

1 F₂ : 14 électrons de valence. La série des OM se détermine sans difficulté, exactement comme pour O₂. La configuration à l'état fondamental est : (He)(He)(1σ_g)²(1σ_u^{*})²(π_{ux} = π_{uy})⁴(2σ_g)²(π_{gx}^{*} = π_{gy}^{*})⁴; *i* = 1. La représentation de Lewis est bien en accord : F–F, mais, en revanche, il est difficile de faire correspondre la configuration avec les doublets non liants donnés par cette représentation.

2 (1σ_g)²(1σ_u^{*})¹. *i* = 1/2. ²Σ_u.

3 C'est Li₂. En effet, il a pour configuration (He)(He)(1σ_g)² avec *i* = 1, alors que l'ion n'a qu'une liaison assurée par un seul électron : (He)(He)(1σ_g)¹ avec *i* = 1/2. Donc Li₂ est plus stable et, par conséquent, il faudra une plus grande énergie pour le dissocier.

4 (He)(He)(1σ_g)²(1σ_u^{*})². Il s'ensuit que *i* = 0 puisqu'il y a autant d'électrons liants que d'antiliants. La molécule Be₂ n'existe pas. On peut utiliser tout le raisonnement suivi à propos de la molécule He₂.

5 Recouvrements nuls : *s* et *d*_{xy}, *p*_z et *d*_{xy}, *d*_{x²–y²} et *d*_{yz} ; non nuls : *s* et *d*_{3z²–r²}.

6 C₂ : (He)(He)(1σ_g)²(1σ_u^{*})²(π_{ux} = π_{uy})⁴. *i* = 2 : C=C. Cette molécule a été observée par spectroscopie dans l'espace interplanétaire.

7 On raisonne comme pour O₂. Ce sont, par ordre énergétique croissant (d'après les règles de Hund) : ³Σ_g, ¹Δ_g, ¹Σ_g.

8 On part de la configuration électronique de N_2 . Qualitativement, le remplacement d'un N par un O ne modifie pas l'ordre des OM de N_2 . Passer à NO revient à rajouter un électron et à supprimer les indice g et u. On trouve la configuration $(He)(He)(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(\pi_x = \pi_y)^4(2\sigma)^2(\pi_x^* = \pi_y^*)^1$. Pour déterminer le symbole des termes, on n'a à considérer que l'électron célibataire : son spin est $s = 1/2$, donc $2S + 1 = 2$. Et c'est un électron dans une OM π , donc son nombre quantique orbital sera $\Lambda = 1$, d'où un seul terme : $^2\Pi$.

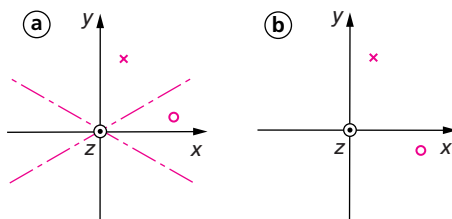
9 D'après le critère énergétique et étant donné les énergies des OA ($2s_{Li} = -5,4$ eV ; $2p_F = -17,4$ eV ; $2s_F = -37,9$ eV), la $2s_F$ sera pratiquement non liante : appelons-la 1σ . La seule combinaison est : $a.2p_{zF} \pm b.2s_{Li}$, qui va donner une 2σ (liante) et une $2\sigma^*$ (antiliante), qui sera d'énergie plus élevée que la $2s_{Li}$. La configuration électronique est donc : $(He)(He)(1\sigma)^2(2\sigma)^2(\pi_x = \pi_y)^4$. Les π sont les $2p_{xF}$ et $2p_{yF}$. $\delta = \mu_e/(e \cdot R_0) = 0,86$. La molécule est très ionique.

Chapitre 9

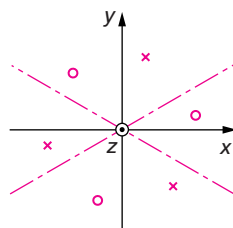
1 Le groupe C_{3v} ($3m$ en notation Hermann-Mauguin) contient l'identité, les deux opérations ternaires C_3^1 et C_3^2 et trois symétries planes : σ_v , σ'_v , σ''_v , $\{E, C_3^1, C_3^2\}$ est le sous-groupe d'ordre 3. Il y a trois sous-groupes d'ordre 2 : $\{E, \sigma_v\}$, $\{E, \sigma'_v\}$, $\{E, \sigma''_v\}$. Enfin, $\{E\}$ constitue le sous-groupe d'ordre 1 trivialement présent dans tous les groupes. Les sous-groupes d'un même groupe ne peuvent être

disjoints, car ils ont au moins l'identité en commun.

2 a. Action de l'opérateur $\bar{3}$; b. action de l'opérateur $\bar{4}$:



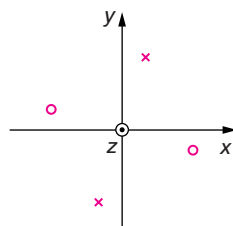
3 Le groupe $\bar{3}$ a pour opérateurs : $\bar{3}^1, \bar{3}^2, \bar{3}^3, \bar{3}^4, \bar{3}^5$ et $\bar{3}^6 = E$. Il est d'ordre 6, comme l'opérateur $\bar{3}$. Représentation géométrique du groupe :



On voit que l'ordre du groupe est donné par le nombre de points transformés plus le point de départ.

4 $S_6 = \{E, S_6^1, S_6^2, S_6^3, S_6^4, S_6^5\}$. Il est d'ordre 6. Sa représentation géométrique est identique à celle du groupe $\bar{3}$: c'est donc le même groupe. D'ailleurs, on peut constater que $S_6^1 = \bar{3}^{-1} = \bar{3}^5$, $S_6^2 = \bar{3}^{-2} = \bar{3}^4$, $S_6^3 = \bar{3}^3$, etc.

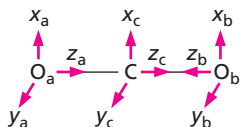
5 Le groupe $\bar{4}$ a pour représentation géométrique :



Il est d'ordre 4, car $\overline{4} = E$, et identique à $S_4 : \overline{4} = \{E, \overline{4}^1, \overline{4}^2, \overline{4}^3\} = \{E, S_4^3, S_4^2, S_4^1\}$.
Remarquons que $\overline{4}^2 = S_4^2 = 2$.

Chapitre 10

1 Les OA de valence à prendre sont les $2s_C, 2p_C$ du carbone et les $2s$ et $2p$ des deux oxygènes O_a et O_b (quoique les $2s$ soient très basses en énergie, et sont à négliger si on applique le critère énergétique). Au total : 16 électrons de valence. La molécule est triatomique linéaire et centrée. On prend le repère ci-dessous.



Les OA des deux oxygènes vont se présenter toujours combinées (orbitales de symétrie). Types de symétrie :

Symétrie	OA de C	OS de O_a et O_b
Σ_g	$2s_C$	$(2s_a + 2s_b),$ $(2p_{za} + 2p_{zb})$
Σ_u	$2p_{zC}$	$(2s_b - 2s_a),$ $(2p_{zb} - 2p_{za})$
Π_u	$2p_{xC}$	$(2p_{xa} + 2p_{xb})$
Π_u	$2p_{yC}$	$(2p_{ya} + 2p_{yb})$
Π_g		$(2p_{xb} - 2p_{xa}),$ $(2p_{yb} - 2p_{ya})$

Il y aura 12 OM. Les OM σ sont :

$$\sigma_g = c_1 \cdot 2s_C + c_2(2s_a + 2s_b) + c_3(2p_{za} + 2p_{zb})$$

$$\sigma_u = c_4 \cdot 2p_{zC} + c_5(2s_b - 2s_a) + c_6(2p_{zb} - 2p_{za})$$

Suivant les valeurs des 3 coefficients, on aura une liante, une moins liante et une antiliante. Appelons les plus basses en

énergie $1\sigma_g$ et $2\sigma_g$, et $1\sigma_u$ et $2\sigma_u$. Ensuite viennent les combinaisons π_u , plus hautes en énergie :

$$\pi_{ux} = c_7 \cdot 2p_{xC} + c_8(2p_{xa} + 2p_{xb});$$

$$\pi_{uy} = c_7 \cdot 2p_{yC} + c_8(2p_{ya} + 2p_{yb})$$

Elles sont dégénérées. Les deux suivantes sont sans participation du C ; aux facteurs de normalisation près :

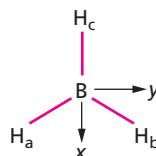
$$\pi_{gx} = (2p_{xb} - 2p_{xa}), \pi_{gy} = (2p_{yb} - 2p_{ya})$$

Elles sont dégénérées et pratiquement non liantes. Ensuite viennent des OM antiliantes, qui sont vides. La configuration électronique à l'état fondamental est :

$$(He)(He)(He)(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2$$

$$(\pi_{ux} = \pi_{uy})^4(\pi_{gx} = \pi_{gy})^4$$

2 Il y a 6 électrons de valence. Prenons l'axe z perpendiculaire au plan de la molécule (et passant par B), et les autres axes comme suit :



Dans la table des caractères (tableau 9.6), on voit sur la colonne de droite où se trouvent les bases x, y et z . On en déduit que les $2p_{xB}$ et $2p_{yB}$ du B constituent une base de la représentation irréductible E' et la $2p_{zB}$ une base pour la représentation irréductible A_2'' . Il faut maintenant trouver les orbitales de symétrie avec les trois $1s_a, 1s_b$ et $1s_c$ des trois hydrogènes H_a, H_b et H_c . Les opérateurs de rotation ternaire échangent les H, donc le caractère est nul. Il en de même des S_3 ; le plan σ_h de la molécule les laisse tous les 3 invariants et donc $\chi(\sigma_h) = 3$. Les C_2 sont tels que chacun d'eux a son axe qui contient le B et un H : ils laissent tous un H sur les trois invariant et donc $\chi(C_2) = 1$. Même chose pour les

σ_v : chacun d'eux contient B et un H et échange les deux autres H : $\chi(\sigma_v) = 1$. En résumé :

	E	C_3^1, C_3^2	$3 C_2$	σ_h	S_3^1, S_3^2	$3 \sigma_v$
χ	3	0	1	3	0	1

En appliquant la formule :

$$n_i = \frac{1}{g} \sum_O \chi_i(O) \chi_i(O),$$

on trouve que la représentation Γ ayant les trois $1s$ des H pour base se réduit en :

$$\Gamma = A'_1 \oplus E'$$

On pouvait s'y attendre, car il est évident que $1s_a + 1s_b + 1s_c$ est totalement symétrique (base de la représentation irréductible qui s'appelle ici A'_1). Ainsi, la $2p_{zB}$ restera non liante, puisqu'elle est seule de son type de symétrie.

L'application du projecteur sur E' pour trouver les deux autres combinaisons de symétrie adaptée ne pose pas de difficulté. On obtient comme base les deux fonctions (non normalisées) :

$$2(1s_a) - 1s_b - 1s_c \text{ et } 2(1s_b) - 1s_a - 1s_c$$

Une autre base comportant une fonction plus simple est obtenue en effectuant la somme et la différence des deux fonctions précédentes :

$$(1s_a + 1s_b) - 2(1s_c) \text{ et } 3(1s_a - 1s_b)$$

Prenons cette dernière base. L'orbitale la plus liante sera une a'_1 :

$$a'_1 = c_1(2s_B) + c_2(1s_a + 1s_b + 1s_c)$$

Et les e' liantes seront (toutes les deux dégénérées) :

$$c_3(2p_{xB}) + c_4[(1s_a + 1s_b) - 2(1s_c)]$$

$$\text{et } c_5(2p_{yB}) + c_6(1s_a - 1s_b)$$

La configuration à l'état fondamental sera :

$$(\text{He})(a'_1)^2(e')^4$$

Ensuite viendrait la non liante :

$$a''_2 = 2p_{zB}.$$

3 Le calcul est très rapide car les OA s , p_x , p_y et p_z d'un même atome sont orthonormées. Normalisons par exemple $s + p_z - p_x - p_y$:

$$\int N^2 (s + p_z - p_x - p_y)^2 dV = 1$$

Les 4 OA étant orthogonales, il reste :

$$N^2 \int (s^2 + p_z^2 + p_x^2 + p_y^2) dV = 1$$

Les OA étant normées, il vient :

$$N^2(1 + 1 + 1 + 1) = 1$$

D'où : $N = 1/2$. On trouve la même chose pour les trois autres facteurs de normalisation.

4 La molécule est plane. Son groupe est le même que celui de H_2O : C_{2v} .

5 Il y a 16 électrons. En ne comptant que les électrons de valence, c'est-à-dire en éliminant les 4 électrons $1s$ de C et de O, il en reste 12. La symétrie étant la même que pour H_2O , et le nombre de H placés de façon analogue étant identique, le travail de classement des orbitales de symétrie et des OA par types de symétrie est en partie déjà fait. On adapte le tableau 10.2, en y incluant les OA de C qui ont exactement les mêmes symétries que celles de O. Cependant, il faut aussi inclure la $2s_C$ qui n'est qu'à $-16,6$ eV (tableau 6.4) ; incluons aussi la $2s_O$ (très basse, à $-28,5$ eV, elle ne participera que peu). Ces deux OA sont évidemment de type de symétrie A_1 .

Symétrie	OA de C et O	OS de H _a et H _b
A ₁	2s _C , 2s _O , 2p _{zC} , 2p _{zO}	(1s _a + 1s _b)
B ₁	2p _{yC} , 2p _{yO}	(1s _a - 1s _b)
B ₂	2p _{xC} , 2p _{xO}	

Les 2p_{xC}, 2p_{xO}, qui ne peuvent se combiner qu'ensemble, vont évidemment, par recouvrement latéral, constituer la liaison « π » qui vient en double sur C—O. La combinaison donnera une liante b₂ et une antiliante b₂^{*}. La combinaison la plus basse en énergie sera la combinaison qui contient les s (qui sont les OA les plus basses en énergie) :

$$1a_1 = c_1(1s_a + 1s_b) + c_2 \cdot 2p_{zC} + c_3 \cdot 2p_{zO} + c_4 \cdot 2s_C + c_5 \cdot 2s_O$$

Elle doit être assez basse et contenir surtout la participation de 2s_O (tous les coefficients, sauf c₅, sont certainement faibles). Si on néglige l'interaction avec la 2s_O, cette OM va se réduire à la 2s_O non liante. Cette combinaison est la première de cinq OM. Les deux suivantes, que nous noterons 2a₁ et 3a₁, sont probablement :

$$c'_1(1s_a + 1s_b) + c'_2 \cdot 2p_{zC} + c'_3 \cdot 2p_{zO} + c'_4 \cdot 2s_C - c'_5 \cdot 2s_O$$

(avec c'₅ faible),

et : c₆(1s_a + 1s_b) + c₇ · 2p_{zC} + c₈ · 2p_{zO} + c₉ · 2s_C

Les deux autres OM a₁ seront plus hautes en énergie et probablement antiliantes.

Enfin, il y aura trois OM de type B₁, combinaisons à trois termes :

$$c_{10}(1s_a - 1s_b) + c_{11} \cdot 2p_{yC} + c_{12} \cdot 2p_{yO}$$

Appelons 1b₁ la plus basse des trois, qui est moins liante que plusieurs a₁ car elle

contient une combinaison 1s_a - 1s_b avec un signe moins, donc une surface nodale entre les deux H.

La configuration électronique est un peu incertaine : on est sûr que 1a₁ est en bas (en énergie) et que 1b₁ est peu liante (donc plutôt en haut), mais il est difficile de placer b₂. La configuration électronique confirmée expérimentalement est :

$$(He)(He)(1a_1)^2(2a_1)^2(b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2(b_2^*)^2$$

On peut aussi utiliser l'hybridation sp₂ du C, qui donne trois OL de type « σ » : deux avec les deux H et une avec O, soit un total de trois OL. Les 2p_{xC} et 2p_{xO} forment la liaison « π » entre C et O, exactement comme dans la description précédente : dans ce cas, l'OL s'identifie à l'OM pour des raisons de symétrie.

6 Il y a 3 électrons π. Avec les notations habituelles, l'équation séculaire est :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x^3 - 3x + 2 = 0$$

Les racines sont : -2, 1, 1. D'où 3 niveaux : E₁ = α + 2β, E₂ = E₃ = α - β.

7 Il y a 4 électrons π. Mais il n'y a que 3 atomes C. Avec les notations habituelles, l'équation séculaire est :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x^3 - 2x = 0$$

Les racines sont : -√2, 0, √2. Il y a 3 niveaux : E₁ = α + √2β, E₂ = α, E₃ = α - √2β. Les 4 électrons remplissent E₁ et E₂.

8

Nbre d'e ⁻ d	Ion	Configuration
5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	(e) ² (e) ² (t ₂) ¹
6	Fe ²⁺ , Co ³⁺	(e) ² (e) ² (t ₂) ¹ (t ₂) ¹
7	Co ²⁺	(e) ² (e) ² (t ₂) ¹ (t ₂) ¹ (t ₂) ¹
8	Ni ²⁺	(e) ² (e) ² (t ₂) ² (t ₂) ¹ (t ₂) ¹
9	Cu ²⁺	(e) ² (e) ² (t ₂) ² (t ₂) ² (t ₂) ¹

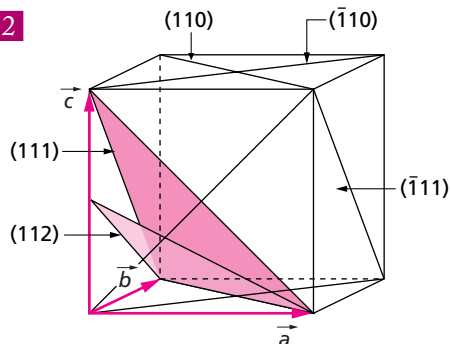
9 On a la configuration dans le tableau de l'exercice précédent ; les électrons célibataires donnent le spin S et la multiplicité $2S + 1$. On utilise la décomposition donnée dans le cours : F devient $A_2 \oplus T_1 \oplus T_2$ ainsi que le tableau 10.8 et la figure 10.22 (où il faut inverser les niveaux parce qu'on est en champ tétraédrique) : Co²⁺ est 4A_2 , et Ni²⁺ est 3T_1 .

10 a. Complexes octaédriques : champ faible : $d^1, d^2, d^4, d^6, d^7, d^9$; champ fort : $d^1, d^2, d^4, d^5, d^7, d^9$. b. Complexes tétraédriques : champ faible : $d^1, d^3, d^4, d^6, d^8, d^9$; champ fort : $d^1, d^3, d^5, d^6, d^8, d^9$.

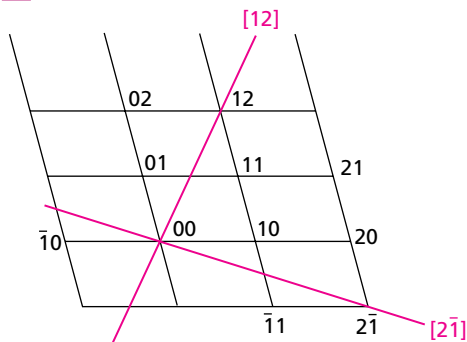
Chapitre 11

1 $hx + ky + lz = 1$ et $hx + ky + lz = -1$.

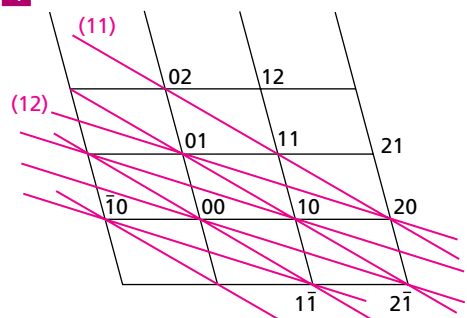
2



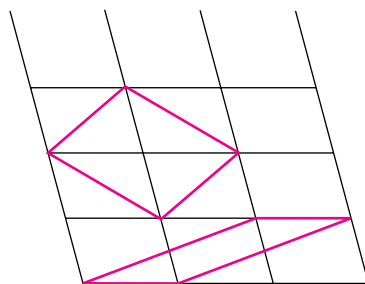
3



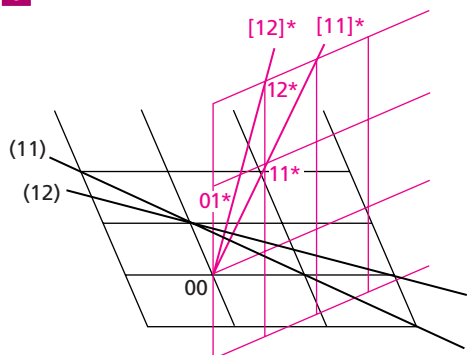
4



5

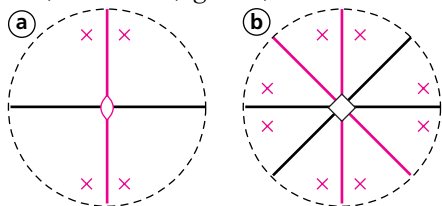


6

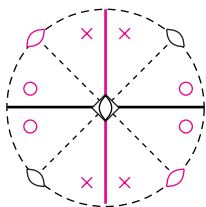


7 Le groupe est d'ordre 4 : $\{1, 2_z, m_{xy}, \bar{1}\}$. C'est le groupe holoèdre du monoclinique : $2/m$.

8 Le groupe engendré est d'ordre 4 (figure a). C'est le groupe $mm2$, celui de H_2O . En ajoutant un miroir à 45° , on double l'ordre du groupe et un axe 4 apparaît qui vient « doubler » le 2 (l'opérateur 2 subsiste comme 4^2). On a obtenu le groupe $4mm$, d'ordre 8 (figure b).



9 C'est le groupe $\bar{4}2m$, qui a un axe quaternaire inverse $\bar{4}$ mais pas de 4. Il a 8 opérateurs.



10 Il suffit d'observer que le vecteur qui joint le centre d'une des faces au centre intérieur n'est pas une translation de réseau, puisque ce vecteur appliqué à un nœud d'un sommet, par exemple, n'aboutit à rien.

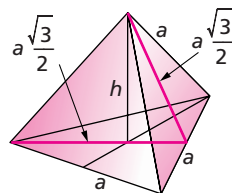
11 Il suffit d'enlever la lettre indiquant le mode de réseau et de remplacer les éléments translatrices par les non translatrices correspondants : on enlève le I (qui signifie : mode centré du réseau), on remplace 4_1 par 4, et a et d par m. Le groupe ponctuel est $4/mmm$, holoèdre quadratique.

12 C'est le groupe $\bar{4}2m$ étudié à l'exercice 9.

Chapitre 12

1 En plus des atomes en 000 plus toutes les translations entières du réseau hexagonal, qui sont aux sommets des mailles, on a un atome intérieur à la maille à la position $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$. Si cette position est un nœud du réseau, on doit retrouver, en la doublant par exemple, un autre nœud du réseau. C'est $\frac{2}{3}\frac{4}{3}\frac{1}{2}$. Or, en ramenant cette position dans la maille en lui retranchant le vecteur du réseau 011, on trouve $\frac{2}{3}\frac{1}{3}0$, qui n'existe pas : il n'y a pas d'atome en cette position. Donc l'hexagonal compact n'est pas un réseau mais une structure particulière, dont le réseau est hexagonal (primitif). Le motif, attaché à chaque nœud, est constitué des deux atomes 000 et $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$.

2 On a quatre sphères dures jointives qui forment un tétraèdre régulier. Reportons-nous à la figure 12.13. L'arête du tétraèdre est le paramètre a de la maille hexagonale compacte. Et le paramètre c de la maille hexagonale est le double de la hauteur h du tétraèdre. Il faut calculer la hauteur h du tétraèdre.



La hauteur h vient tomber au tiers de la médiane du triangle équilatéral de base, donc à $\frac{1}{3}a\frac{\sqrt{3}}{2}$. On a donc, en appliquant le théorème de Pythagore :

$$h^2 + \left(\frac{1}{3}a\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 = \left(a\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2$$

donc : $h = a\sqrt{\frac{2}{3}}; c = 2h = a\sqrt{\frac{8}{3}}$

3 On raisonne comme on a fait pour l'hexagonal compact (exercice 1). On prend l'atome qui se trouve en $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ en supposant que c'est un nœud et on double cette position (ce qui revient à lui ajouter le même vecteur $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$) : on obtient $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Or, il n'y a aucun atome en cette position. Le diamant n'est pas un réseau mais une structure particulière basée sur le réseau cubique faces centrées. Le motif qui est translaté par ce réseau est constitué des deux atomes en 000 et $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$.

4 Un coup d'œil à la figure 12.14 (à droite) montre que, pour qu'il subsiste un axe 4_x et un axe 4_y pointant perpendiculairement au milieu des faces latérales de la maille, il faudrait que les atomes soient de même espèce : aucune opération de symétrie ne peut transformer un Au en Cu ! Le seul axe 4 qui reste sur les trois du cubique est le 4_z vertical qui pointe au milieu de la face horizontale et qui transforme les Cu en Cu et les Au en Au. Les quatre axes 3 ont tous disparu pour les mêmes raisons. Ils pointaient (voir fig. 10.14) en les quatre sommets du haut du cube : ils ne peuvent subsister car ils transformeraient des Au en Cu.

5 La structure est identique à celle de Cu. Il y a quatre atomes par maille correspondant aux quatre nœuds du réseau F. La masse d'une maille est donc : $4 \times 27/6 \cdot 10^{23} = 18 \cdot 10^{-23}$ g. Le volume de la maille (cubique) est $V = a^3$;

$a^3 = 18 \cdot 10^{-23} / 2,7 = 6,667 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$.
D'où : $a = 4,05 \text{ Å}$

6 Les électrons de valence du Na sont $3s^1$. L'OA $3p$ est vide. De façon analogue au lithium, il va se former une bande $3s$ et une bande $3p$ (qui est a priori vide). Au départ, il y a 100 OA $3s$ et 300 OA $3p$ ($3p_x, 3p_y, 3p_z$). Lorsque les deux bandes se forment et se recouvrent, il y a 400 OC dans l'ensemble des deux bandes $3s$ et $3p$ qui se chevauchent. Or il n'y a que 100 électrons de valence. Ils vont occuper les 50 OC les plus basses en énergie, à raison de $2 e^-$ par OC (avec des spins opposés). Il y aura beaucoup de niveaux vides et aucun gap car les deux bandes se recouvrent. Le cristal est donc conducteur. Si les deux bandes $3s$ et $3p$ ne se recouvrent pas, le cristal est quand même conducteur, car la bande $3s$ n'a que la moitié inférieure (en énergie) de ses niveaux remplie.

7 La configuration électronique de Al est $\dots 3s^2 3p^1$. Comme dans l'exercice précédent, il va se former deux bandes : la bande $3s$ et la bande $3p$. Mais ici la bande $3s$ (100 OC) est complètement remplie, par 200 électrons de valence. Il reste la bande $3p$. Elle contient 300 niveaux correspondant à 300 OC et il n'y a que 100 électrons. Cette bande est incomplètement remplie (50 OC seulement, les plus basses en énergie). Ainsi, que les deux bandes se recouvrent ou non, le cristal d'aluminium est conducteur.

8 α . Oui, c'est une fonction de Bloch de ce cristal, car $e^{i2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}}$ est multipliée par une fonction périodique de période a (et donc de tous les multiples de a).

β. Cette fonction est égale à $\frac{1}{2} \sin \frac{4\pi x}{a} e^{i2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}}$: c'est bien une fonction de Bloch, car elle est périodique de période a (et donc de tous ses multiples).

γ. Oui, car $\sin \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{2\pi y}{a}$ est périodique de période a dans la direction x (le long de \vec{a}) et aussi dans la direction y (le long de \vec{b}).

δ. Non, car, bien que $\sin \frac{2\pi x}{a}$ soit périodique avec la période a , $\sin \frac{2\pi x}{2a}$ n'est pas périodique avec la période a : en effet,

$$\begin{aligned} \sin \left[\frac{2\pi(x+a)}{2a} \right] &= \sin \left[\frac{2\pi x}{2a} + \pi \right] \\ &= -\sin \frac{2\pi x}{2a} \neq \sin \frac{2\pi x}{2a}. \end{aligned}$$

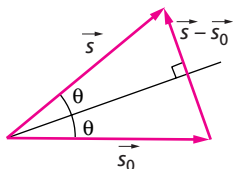
ε. Non, ce n'est pas une fonction de Bloch, car $\sin \frac{2\pi y}{3a}$ n'est pas périodique de période a :

$$\begin{aligned} \sin \left[\frac{2\pi(y+a)}{3a} \right] &= \sin \left[\frac{2\pi y}{3a} + 2\pi/3 \right] \\ &\neq \sin \frac{2\pi y}{3a}. \end{aligned}$$

Chapitre 13

1 \vec{s}_0 et \vec{s} étant des vecteurs unités, on a (voir figure) :

$$|\vec{s} - \vec{s}_0| = 2|\vec{s}_0| \sin \theta = 2 \sin \theta.$$



2 Il y a 2 W par maille : en 000 et $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$.

Le facteur de structure s'écrit :

$$F = f_W \left[1 + \exp \left(i2\pi \frac{h+k+l}{2} \right) \right]$$

Le terme entre crochets est le facteur de réseau. Il s'annule quand $\exp(i2\pi \frac{h+k+l}{2}) = -1$, c'est-à-dire quand $h+k+l$ est impair. Ce sont les extinctions du réseau I.

3 La structure de la blende est : réseau cubique faces centrées du S (en 000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ et $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), plus 4 atomes de Zn par maille en $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ plus les quatre translations du CFC : 000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. On va donc pouvoir tout de suite mettre en facteur la partie « réseau faces centrées » :

$$\begin{aligned} F &= f_S [1 + e^{i2\pi \frac{h+k}{2}} + e^{i2\pi \frac{h+l}{2}} + e^{i2\pi \frac{k+l}{2}}] \\ &+ f_{Zn} e^{i2\pi \frac{h+k+l}{4}} [1 + e^{i2\pi \frac{h+k}{2}} + e^{i2\pi \frac{h+l}{2}} + e^{i2\pi \frac{k+l}{2}}] \\ F &= [f_S + f_{Zn} e^{i2\pi \frac{h+k+l}{4}}] \\ &\cdot [1 + e^{i2\pi \frac{h+k}{2}} + e^{i2\pi \frac{h+l}{2}} + e^{i2\pi \frac{k+l}{2}}] \end{aligned}$$

On aura les extinctions du réseau F. Si $f_S = f_{Zn}$, on aura en plus les extinctions de structure du diamant.

4 La structure NaCl est cfc avec un motif Na—Cl. Si on place les Cl en les nœuds du réseau (en 000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ et $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), les Na sont décalés de $\frac{1}{2} 0 0$ et sont en même nombre : 4 par maille. On peut encore mettre en facteur le facteur du réseau faces centrées :

$$\begin{aligned} F(hkl) &= f_{Cl} [1 + e^{i2\pi \frac{h+k}{2}} + e^{i2\pi \frac{h+l}{2}} + e^{i2\pi \frac{k+l}{2}}] \\ &+ f_{Na} e^{i2\pi \frac{h}{2}} [1 + e^{i2\pi \frac{h+k}{2}} + e^{i2\pi \frac{h+l}{2}} + e^{i2\pi \frac{k+l}{2}}] \end{aligned}$$

$$F(hkl) = [f_{\text{Cl}} + f_{\text{Na}} e^{i\pi h}] \cdot [1 + e^{i2\pi \frac{h+k}{2}} + e^{i2\pi \frac{h+l}{2}} + e^{i2\pi \frac{k+l}{2}}]$$

Si, comme pour KCl, les deux facteurs de diffusion sont égaux à f , on obtient :

$$F(hkl) = f[1 + e^{i\pi h}] \cdot [1 + e^{i2\pi \frac{h+k}{2}} + e^{i2\pi \frac{h+l}{2}} + e^{i2\pi \frac{k+l}{2}}]$$

Donc $F(hkl) = 0$ si h est impair, car alors $\exp(i\pi h) = -1$. Or, le deuxième facteur (facteur de réseau F) n'est différent de zéro que si h , k , et l sont de même parité. Il faut donc, puisque h doit être pair, que h , k , l soient tous pairs. On peut alors définir un réseau réciproque tel que $h' = h/2$, $k' = k/2$, $l' = l/2$, où il n'y a pas d'extinctions. Et cela revient à prendre un réseau cubique primitif (donc sans extinctions de réseau) de paramètre $a' = a/2$, puisque les deux ions K et Cl sont indiscernables du point de vue des rayons X. Si on identifie les deux espèces atomiques sur la figure 12.7, on a effectivement une structure de maille cubique primitive de paramètre moitié.

5 Dans un réseau à base C centrée, il y a, en plus du nœud 000, le nœud du centre de la base : $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$. Le facteur de réseau C va donc s'écrire :

$$F_{\text{réseau}} = 1 + \exp\left(i2\pi \frac{h+k}{2}\right)$$

Ce facteur sera nul chaque fois que $h+k$ sera impair. Il n'y a aucune condition sur l .

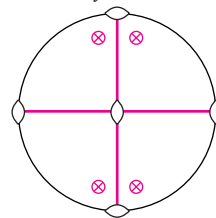
6 Dans la fluorine (Fm3m), on a un réseau cfc de Ca^{2+} , et des ions F^- aux positions : $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$,

$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ et $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$. Puisque la structure est cfc, on doit pouvoir mettre en facteur le facteur du réseau F. En effet, remarquons que les quatre premières positions du F sont obtenues en ajoutant $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ aux positions des nœuds du réseau cfc, et que les quatre suivantes sont obtenues en ajoutant $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$ à ces mêmes positions, car, par exemple, $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4} + 0\frac{1}{2}\frac{1}{2} = \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{5}{4}$, qui, ramené à la maille en lui retranchant 001, qui est un vecteur du réseau, donne $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$. On peut donc mettre en facteur général le facteur du réseau F (comme il est logique de le faire) :

$$F(hkl) = [f_{\text{Ca}} + f_{\text{F}} e^{i2\pi \frac{h+k+l}{4}} + f_{\text{F}} e^{i2\pi \frac{h+k+3l}{4}}] \cdot [1 + e^{i2\pi \frac{h+k}{2}} + e^{i2\pi \frac{h+l}{2}} + e^{i2\pi \frac{k+l}{2}}]$$

La fluorine présentera les extinctions du cfc.

7 Le groupe mmm est d'ordre 8. Outre le centre $\bar{1}$, les 3 miroirs générateurs font apparaître 3 axes binaires perpendiculaires : $\text{mmm} = \{1, m_x, m_y, m_z, \bar{1}, 2_x, 2_y, 2_z\}$.



D'une façon générale, un miroir perpendiculaire à un axe de rotation engendre un centre de symétrie à leur intersection. Les 11 groupes de Laüë sont : $\bar{1}$, $2/m$, mmm , $\bar{3}$, $\bar{3}m$, $6/m$, $6/\text{mmm}$, $4/m$, $4/\text{mmm}$, $m\bar{3}$, $m\bar{3}m$.

Appendice

Valeurs précises de plusieurs constantes physiques

Nombre d'Avogadro :	$\mathcal{N} = 6,022\,045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Vitesse de la lumière dans le vide :	$c = 299\,792\,458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (exactement)
Charge élémentaire :	$e = 1,602\,189\,2 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Masse au repos de l'électron :	$m_e = 9,109\,534 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Masse au repos du proton :	$m_p = 1,672\,648\,5 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Constante de Planck :	$h = 6,626\,176 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Permittivité du vide :	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 10^{-7} c^2$ (exactement) $= 8,987\,551\,787 \cdot 10^9 \text{ S.I.}$
Rayon de la première orbite de Bohr :	$a_0 = 0,529\,177\,06 \text{ Å}$
Constante énergétique de Rydberg :	$\mathcal{R} = 13,605\,804 \text{ eV}$
Magnéton de Bohr :	$\mu_B = 9,274\,078 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$

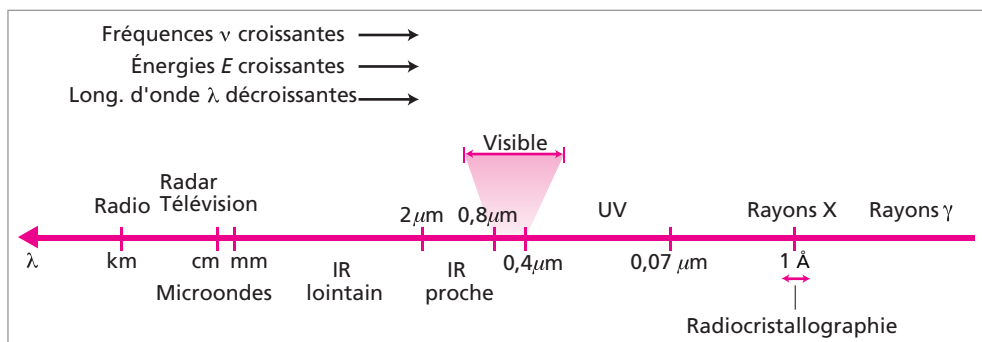
Pour les calculs des exercices, des valeurs avec deux ou trois chiffres après la virgule suffisent.

Conversion des énergies

	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	eV	cm^{-1}
$1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} =$	1	4,184	$4,336\,3 \cdot 10^{-2}$	349,76
$1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} =$	0,239 0	1	$1,036\,4 \cdot 10^{-2}$	83,598
$1 \text{ eV} =$	23,061	96,472	1	8 065,7
$1 \text{ cm}^{-1} =$	$2,859\,1 \cdot 10^{-3}$	$1,196\,2 \cdot 10^{-2}$	$1,239\,8 \cdot 10^{-4}$	1

Pour convertir $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ en eV/molécule, il faut diviser 10^3 (kilo) par $1,602 \cdot 10^{-19}$ (charge de l'électron) et diviser par le nombre d'Avogadro $6,022 \cdot 10^{23}$ pour se ramener à une molécule réelle. Résultat : 0,010 36 eV.

Les ondes électromagnétiques



groupe
IA

The diagram shows the element Magnesium (Mg) in the periodic table, enclosed in a pink box. Labels with lines pointing to specific data points are as follows:

- Numéro atomique** (Atomic Number): 12
- Masse atomique** (Atomic Mass): 24,31
- États d'oxydation** (Oxidation States): 2
- Rayon covalent (Å)** (Covalent Radius): 1,36
- Symbole** (Symbol): Mg
- Configuration** (Electron Configuration): (Ne)3s²
- Nom** (Name): Magnésium

Rayons covalents : rayons des atomes en contact dans les liaisons covalentes, estimés à partir des distances moyennes des liaisons entre atomes de même espèce dans diverses molécules. Par exemple, la distance de deux atomes C liés par une liaison σ simple est $1,54 \text{ \AA}$, aussi bien dans le diamant que dans l'éthane C_2H_6 : on attribue donc au rayon de covalence

du carbone la valeur : $\frac{1,54}{2} = 0,77 \text{ \AA}$.

										VIII A	
										2	4,0026
										0,93	He
										$1s^2$	
										Hélium	
IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA			
5	10,81	6	12,011	7	14,007	8	15,999	9	18,998	10	20,183
3		$\pm 4,2$		5,4, $\pm 3,2$		-2		-1			
0,82	B	0,77	C	0,75	N	0,73	O	0,72	F	0,71	Ne
$1s^2 2s^2 2p^1$		$1s^2 2s^2 2p^2$		$1s^2 2s^2 2p^3$		$1s^2 2s^2 2p^4$		$1s^2 2s^2 2p^5$		$1s^2 2s^2 2p^6$	
Bore		Carbone		Azote		Oxygène		Fluor		Néon	
13	26,98	14	28,09	15	30,97	16	32,06	17	35,45	18	39,95
3		4		5,4, ± 3		6,4, ± 2		7,5,3, ± 1			
1,18	Al	1,11	Si	1,06	P	1,02	S	0,99	Cl	0,98	Ar
$(Ne)3s^2 3p^1$		$(Ne)3s^2 3p^2$		$(Ne)3s^2 3p^3$		$(Ne)3s^2 3p^4$		$(Ne)3s^2 3p^5$		$(Ne)3s^2 3p^6$	
Aluminium		Silicium		Phosphore		Soufre		Chlore		Argon	
VIII B		IB		IIB							
28	58,71	29	63,54	30	65,37	31	69,72	32	72,59	33	74,92
3,2		2,1		2		3		4		5, ± 3	
1,15	Ni	1,17	Cu	1,25	Zn	1,26	Ga	1,22	Ge	1,20	As
$(Ar)3d^8 4s^2$		$(Ar)3d^{10} 4s^1$		$(Ar)3d^{10} 4s^2$		$(Ar)3d^{10} 4s^2 4p^1$		$(Ar)3d^{10} 4s^2 4p^2$		$(Ar)3d^{10} 4s^2 4p^3$	
Nickel		Cuivre		Zinc		Gallium		Germanium		Arsenic	
46	106,4	47	107,87	48	112,40	49	114,82	50	118,69	51	121,75
4,2		1		2		3		4		5, ± 3	
1,28	Pd	1,34	Ag	1,48	Cd	1,44	In	1,41	Sn	1,40	Sb
$(Kr)4d^{10} 5s^0$		$(Kr)4d^{10} 5s^1$		$(Kr)4d^{10} 5s^2$		$(Kr)4d^{10} 5s^2 5p^1$		$(Kr)4d^{10} 5s^2 5p^2$		$(Kr)4d^{10} 5s^2 5p^3$	
Palladium		Argent		Cadmium		Indium		Étain		Antimoine	
84	210	85	210	86	222	83	208,98	82	207,19	81	204,37
4,2		7,5,3, ± 1		2,1		3,1		4,2		3,1	
1,30	Pt	1,34	Au	1,49	Hg	1,48	Tl	1,47	Pb	1,46	Bi
$(Xe)4f^{14} 5d^9 6s^1$		$(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^1$		$(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^2$		$(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$		$(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$		$(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	
Platine		Or		Mercure		Thallium		Plomb		Bismuth	
84	210	85	210	86	222	83	208,98	82	207,19	81	204,37
4,2		7,5,3, ± 1		2,1		3,1		4,2		3,1	
1,46	Po	1,45	At	1,49	Hg	1,48	Tl	1,47	Pb	1,46	Bi
$(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$		$(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$		$(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$		$(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$		$(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$		$(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	
Polonium		Astate		Radon		Thallium		Plomb		Bismuth	
63	151,96	64	157,25	65	158,92	66	162,50	67	164,93	68	167,26
3,2		3		4,3		3		3		3,2	
1,85	Eu	1,61	Gd	1,59	Tb	1,59	Dy	1,58	Ho	1,57	Er
$(Xe)4f^7 5d^0 6s^2$		$(Xe)4f^7 5d^1 6s^2$		$(Xe)4f^9 5d^0 6s^2$		$(Xe)4f^{10} 5d^0 6s^2$		$(Xe)4f^{11} 5d^0 6s^2$		$(Xe)4f^{12} 5d^0 6s^2$	
Europium		Gadolinium		Terbium		Dysprosium		Holmium		Erbium	
95	243	96	247	97	247	98	249	99	254	100	253
6,5,4,3		3		4,3		3		254		253	
1,30	Am	1,34	Cm	1,49	Bk	1,48	Cf	1,47	Es	1,46	Fm
$(Rn)5f^7 6d^0 7s^2$		$(Rn)5f^7 6d^1 7s^2$		$(Rn)5f^9 6d^0 7s^2$		$(Rn)5f^{10} 6d^0 7s^2$		$(Rn)5f^{11} 6d^0 7s^2$		$(Rn)5f^{12} 6d^0 7s^2$	
Américium		Curium		Berkélium		Californium		Einsteinium		Fermium	
101	256	102	254	103	257	100	253	99	254	98	249
256		254		257		253		254		249	
1,56	Tm	1,56	Yb	1,56	Lu	1,57	Ho	1,58	Er	1,59	Dy
$(Xe)4f^{13} 5d^0 6s^2$		$(Xe)4f^{14} 5d^0 6s^2$		$(Xe)4f^{14} 5d^1 6s^2$		$(Xe)4f^{14} 5d^0 6s^2$		$(Xe)4f^{11} 5d^0 6s^2$		$(Xe)4f^{12} 5d^0 6s^2$	
Thulium		Ytterbium		Lutécium		Dysprosium		Holmium		Erbium	
101	256	102	254	103	257	100	253	99	254	98	249
256		254		257		253		254		249	
1,56	Tm	1,56	Yb	1,56	Lu	1,57	Ho	1,58	Er	1,59	Dy
$(Rn)5f^{13} 6d^0 7s^2$		$(Rn)5f^{14} 6d^0 7s^2$		$(Rn)5f^{14} 6d^1 7s^2$		$(Rn)5f^{14} 6d^0 7s^2$		$(Rn)5f^{11} 6d^0 7s^2$		$(Rn)5f^{12} 6d^0 7s^2$	
Mendélévium		Nobélium		Lawrencium		Dysprosium		Holmium		Erbium	

Bibliographie

Les livres sur la structure de la matière sont en très grand nombre. Outre plusieurs chapitres des divers traités de chimie physique, on peut consulter les ouvrages suivants (de niveaux très divers).

Sur les applications de la mécanique quantique aux atomes et aux molécules :

CHABANEL M., *Liaisons chimiques et spectroscopie*, Ellipses, Paris, 1991.

CONDAT M., KAHN O. ET LIVAGE J., *Chimie théorique : concepts et problèmes*, Hermann, Paris, 1972.

FAYARD M., *Structure électronique des atomes et des molécules simples*, Hermann, Paris, 1969.

GRAY H.B., *Electrons and chemical bonding*, Benjamin, New York, 1965.

HEITLER W., *Éléments de mécanique ondulatoire*, PUF, Paris, 1964.

JEAN Y. ET VOLATRON F., *Les Orbitales moléculaires en chimie*, McGraw-Hill, Paris, 1991.

LA PAGLIA S.R., *Introductory quantum chemistry*, Harper & Row, New York, 1971.

LISSILLOUR R., *Chimie théorique*, Dunod, Paris, 2001.

MEYER C., *Structure et liaisons chimiques*, Ellipses, Paris, 1986.

MINKINE V., SIMKINE B. ET MINAEV R., *Théorie de la structure moléculaire*, Mir, Moscou, 1982.

PAULING L. ET WILSON E.B., *Introduction to quantum mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1935.

RIVAIL J.L., *Éléments de chimie quantique*, EDP Sciences/CNRS éditions, 1999.

SLATER J.C., *Quantum Theory of Atomic Structure*, vol. I et II, McGraw-Hill, New York, 1960 ; *Quantum Theory of Molecules and Solids*, vol. I, McGraw-Hill, New York, 1963.

Handbuch der Physik (S. Flügge éd.), Bände XXXVII/1 et 2, *Moleküle*, Springer, Berlin, 1961.

Sur la mécanique quantique :

Les livres suivants (que j'ai, bien sûr, beaucoup consultés) sont des traités de mécanique quantique ; ils examinent beaucoup de sujets hors de notre propos et, en revanche, ne proposent que très peu d'applications sur les molécules et les liaisons chimiques.

LANDAU L. ET LIFCHITZ E., *Mécanique quantique*, Mir, Moscou, 1966.

SCHIFF L., *Quantum mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1955.

COHEN-TANNOUDJI C., DIU B. ET LALOË F., *Mécanique quantique*, Hermann, Paris, 1973.

MESSIAH A., *Mécanique quantique*, vol. I et II, Dunod, Paris, 1960.

Les deux derniers ouvrages utilisent la notation de Dirac.

Sur la cristallographie et les cristaux :

BUERGER M.J., *X-ray crystallography*, Wiley, New York, 1941.

BUERGER M.J., *An introduction to the fundamental geometric features of crystals*, Wiley, New York, 1963.

DE JONG F.W., *General crystallography*, Freeman, San Francisco, 1959.

VAN MEERSCHE M. FENEAU-DUPONT J., *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, Oyez, Louvain, 1976.

ROUSSEAU J.-J., *Cristallographie géométrique et Radiocristallographie*, Dunod, Paris, 2000.

SCHWARZENBACH D., *Cristallographie*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1996.

Index

- adjoint (opérateur) 50, 60
- ADN 218
- affinité électronique 149, 151
- alcalin 147, 152, 154, 397, 398
- alcalino-terreux 152–154, 186, 398
- alliage 392
- amplitude de probabilité 107, 124, 131, 233, 243
- amplitude de probabilité de présence de l'électron 96
- angulaire (partie) 100, 103, 107
- annulène 331, 334
- antisymétrie 257
- auto-adjoint (opérateur) 50
- axe hélicoïdal 375, 376, 416
- axiome d'un groupe 282

- Balmer 10
- bande 396, 403
- bande de conduction 397, 403
- bande de valence 397, 403
- barrière de potentiel 71
- base de fonctions 55, 58, 62, 287–290, 302
- base de vecteurs 357
- base de vecteurs réciproque 365
- Bethe 35, 233, 338, 344, 354, 355
- Binnig 76
- Bohr 7, 23, 233
- Born 39, 46, 55, 182, 233
- bosons 132
- bra (vecteur) 59
- Brackett 10
- Bragg 414
- Bravais 372, 376

- caractère 265, 287, 289, 302
- catastrophe ultraviolette 14
- Chadwick 233
- chalcogène 153
- champ central (approximation du) 166, 184
- champ cristallin 338, 354, 355
- champ des ligands 347, 355
- champ faible 344–347, 354
- champ fort 344, 345, 347, 354
- champ magnétique 115, 119, 120, 156, 187, 190, 193, 195, 200
- champ self-consistent (méthode du, modèle du) 160, 166, 179, 200
- charge formelle 206
- chélation 218
- classe de Laue 419
- classe de symétrie 369
- classification périodique 139, 145, 155

- CLOA (méthode) 248, 258, 278, 279
- coefficient de transmission 73
- commutateur 47, 49, 113
- composé de coordination 337, 354
- conditions de Laue 410, 420
- condition de normalisation 43
- conducteur 398, 403
- configuration électronique 126, 130, 140–142, 145, 155, 184, 241, 250
- conjugué (système) 210, 354
- constante d'écran 157
- constante de force 76
- constante de liaison 76
- constante de Madelung 388, 403
- constante de Planck 7, 12, 14, 16, 23, 26, 28, 30, 32
- constante de rappel 76
- constante de Rydberg 27–29
- constante de structure fine 121
- constante du mouvement 56, 111, 114, 183, 185, 187, 193, 256, 297
- constante énergétique de Rydberg 25, 28, 31
- Coolidge 240
- coordinateur 337
- coordination (indice de) 337
- coordination (liaisons de) 337
- coordinence 337
- coordonnée fractionnaire 415
- coordonnée sphérique 94, 95, 124
- corps noir 12, 13, 30
- couche 97
- couche de valence 154
- couplage *LS* 183, 184, 187, 192, 194, 346, 347
- couplage *jj* 183, 184, 190, 194, 200
- couplage spin-orbite 117, 120, 124, 139, 156, 180, 184, 187, 190, 193, 200, 297
- cristaux liquides 357
- critère énergétique 259, 279
- critère de combinaison 259
- critère de symétrie 259, 265, 279, 299, 302

- Davisson 34
- De Broglie 33, 37, 42, 61
- De Broglie (formule de) 33, 36, 41, 61
- De Broglie (onde de) 33, 35, 42, 44
- Debye 214, 220, 336
- décharge électrique 9

- dégénérescence (degré de) 40, 97, 104, 124, 186, 187, 191, 257, 297
- dégénérescence de spin 185
- dégénérescence spatiale 185
- densité électronique 43
- densité de charge électrique 43, 181
- densité de niveaux 396, 397
- densité de probabilité 43, 96, 103, 110, 244
- densité de probabilité de présence 61
- densité radiale 110
- dérivée partielle 38
- déterminant de Slater 137, 166, 168, 178–180, 190, 247, 278
- diagonalisation d'un opérateur 57
- diagramme énergétique 27
- diagramme de corrélation 319
- diagramme polaire 106
- diamagnétisme 270
- diélectrique 397
- diffraction d'électrons 34
- diffractomètre 406, 420
- diffusion élastique 408, 420
- diffusion inélastique 408
- dimension d'une représentation 290
- dipôle 115, 194, 220
- Dirac 59, 61
- Dirac (équation de) 117, 119, 121
- Dirac (fonction de) 417
- Dirac (notation de) 59, 119
- doublet (état) 185
- dualité onde-particule 34

- effet Compton 15, 17, 29
- effet Jahn-Teller 351, 355
- effet Paschen-Back 196
- effet photoélectrique 12, 15, 16, 18, 30, 198
- effet tunnel 71
- effet Zeeman 116, 119, 187, 196, 197, 200
- Einstein 7, 12, 15, 16, 18, 30
- électroluminescence 8
- électron célibataire 141, 270
- électronégativité 150, 152, 216, 386
- électropositivité 151–153
- élément de matrice 55, 298
- élément de symétrie 281, 284, 302
- émission de champ 75
- émission froide 75
- émission thermoionique 75

- empilement compact 393
- énergie d'échange 174
- énergie de dissociation 150, 203, 223–227
- énergie de liaison 197, 203, 223, 226, 227, 240
- énergie de résonance 210, 336
- énergie de sublimation 223–225, 228
- énergie des états stationnaires 25
- énergie des orbitales 96, 197
- énergie d'interaction moyenne 165
- énergie d'ionisation 28, 146, 154
- énergie du point zéro 81
- énergie potentielle 20, 61, 65, 94, 180–182, 211, 230, 253, 299, 329
- énergie réticulaire 223, 225, 226, 387, 403
- entraînement du noyau 29, 94, 127
- équation caractéristique 58, 84
- équation de Dirac 117, 119, 121
- équation de Hartree 160, 163
- équation de Hartree-Fock 174
- équation intégrodifférentielle 165, 175
- équation séculaire 58, 84
- équation transcendante 68
- équation de Roothaan 249
- espace de configuration 39
- état doublet 185
- état multiplet 40, 187, 193
- état ortho 134, 135
- état para 134, 135
- état quantique 97, 117, 124, 129
- état singulet 134, 135, 185, 194
- état stationnaire 25, 37, 40, 54, 59, 61, 96, 97, 112, 114, 400
- état triplet 41, 134, 185, 194
- Ewald 417
- extinction de réseau 415
- facteur de diffusion atomique 408, 414, 420
- facteur de Landé 195, 200
- facteur de réseau 415
- facteur de structure 411, 414, 418
- Fédorov 374, 376
- Fermi 181, 182, 233
- fermion 132, 182
- Fock 177
- fonction d'Hermite 233
- fonction d'onde 38, 42
- fonction de Bloch 402, 403
- fonction de Dirac 417
- fonction de spin 117, 124, 133, 135
- fonction propre 40, 51, 52, 54, 62
- fonctionnelle 162, 174
- forme allotropique 381
- forme de Kékulé 209
- fraction ionique 276
- Frankenheim 372
- fullerène 327
- gap 397
- gaz inerte 144, 147, 151, 154, 186, 202
- Geiger 19
- générateur 286
- Germer 34
- Gillespie 221
- Goudsmit 196
- grandeur incompatible 45, 49, 56, 62
- grandeur observable 49, 51, 131
- groupe des translations 374, 379
- groupe monogène 368
- groupe ponctuel 283, 302, 368, 378
- groupe spatial 374, 379
- groupe symmorphie 377
- halogène 152
- halogénure alcalin 152
- hamiltonien 39, 62, 230
- hamiltonien de cœur 169
- harmonique sphérique 103
- Hartree 160
- Heisenberg (principe d'incertitude de) 23, 39, 45, 46, 49, 55, 56, 62, 182
- Heisenberg (relation de) 49
- Heitler 221, 234
- Heitler et London (méthode de) 278
- Heitler et London (méthode) 234, 254
- Hermann 378
- Hermann-Mauguin (notation) 282, 285
- hermitienne (matrice) 59
- hermitienne (symétrie) 60
- Hertz 15, 16
- holoédrie 371
- Hückel 336
- hybridation 321, 322, 354
- hydrogénoïde 22, 31, 93
- hydrure 152
- incandescence 8
- indice de coordination 337
- indice de liaison 267
- indice de Miller 362, 378
- indiscernabilité 131, 138, 155, 166, 188
- intégrale coulombienne 162, 172, 174, 176, 177, 179, 188, 238, 249, 330
- intégrale d'échange 173–175, 177, 179, 239
- intégrale de cœur 162, 177, 330
- intégrale de résonance 330
- intégrale de recouvrement 84, 162, 235, 242, 249, 266, 298, 330, 337
- intégrale d'interaction 173, 249
- interaction de configurations (méthode de l') 180
- interaction hyperfine 197
- interstice octaédrique 394
- interstice tétraédrique 394
- inversion 257, 265
- isolant 397, 398, 403
- Jacquinet 134
- James 240
- Jordan 46, 55, 376
- Keesom 220
- Kékulé 209
- ket (vecteur) 59
- Kolos 240
- Koopmans (théorème de) 179, 198
- lacune énergétique 397, 398
- Lamb 123
- Landau 23
- laplacien 38, 48, 96, 127
- levée de dégénérescence 91, 120, 156, 184, 187, 190, 193, 196, 200, 297, 339, 342, 344–346, 352, 354, 355
- Lewis 204
- liaison π 203, 263, 277, 330
- liaison σ 203, 277
- liaison dative 204
- liaison de coordination 337
- liaison de van der Waals 228, 381
- liaison donneur-accepteur 204, 206, 208, 216, 337
- liaison hydrogène 228, 337, 381
- ligand 337
- London 220, 221, 234
- Lyman 10, 135
- méthode CLOA 258
- magnéton de Bohr 115, 119, 195
- maille 357, 378
- maille de Bravais 371
- maille multiples 359, 415
- maille primitive 359
- maille réciproque 365
- Marsden 19
- masse au repos 18, 19, 26, 34
- masse réduite 30, 94

- matrice d'un opérateur 55
- matrice hermitienne 59
- matrice unitaire 164
- Mauguin 378
- Mendeleïev 145, 155
- mésomérie 208, 227, 228, 322, 329
- métal de transition 146, 153, 217
- méthode de Hückel 329
- méthode de Hückel étendue 337
- méthode de Ritz 84
- microscope électronique 34, 35
- microscope à effet tunnel 76
- miroir translatore 375, 416
- modèle de Bohr 22, 30, 32, 36, 93, 96, 112, 124
- modèle de Hartree-Fock 160
- modèle de la répulsion en R^{-n} 213
- modèle des électrons indépendants 135, 137, 140, 155
- modèle des sphères dures 212
- modèle planétaire 7
- modèle vectoriel 183, 185, 191, 196, 256
- modèle VSEPR 221, 227
- moment cinétique 49
- moment cinétique orbital 23, 36, 111, 112, 195
- moment cinétique total 197, 256
- moment de spin 195
- moment dipolaire 208, 214, 216, 227, 228, 275
- moment magnétique 115, 119, 193, 195, 197, 345
- moment orbital total 185, 186, 200
- motif 358
- Mulliken 274, 319
- multiplet (règle du) 193, 200
- multiplicateur de Lagrange 162, 165, 174, 176
- multiplicité de spin 185
- Nagaoka 19
- neutrino 183
- neutron 19, 116, 118, 183
- niveau d'énergie 12, 25, 26, 124
- niveau de Fermi 398
- nœud 36, 37, 358, 360
- nœud réciproque 367
- nombre d'ondes 8, 27
- nombre de liaisons 267
- nombre quantique 93, 97, 114, 116, 120, 124, 141, 155, 183, 190, 256
- nombre quantique de couplage hyperfin 197
- nombre quantique de moment cinétique total J , 187 191, 200
- nombre quantique de spin total 183
- nombre quantique du moment cinétique total de rotation 256
- nombre quantique du moment orbital total 183
- nombre quantique interne 187
- nombre quantique magnétique 97, 115, 116, 124
- nombre quantique orbital 97, 115, 124, 188
- nombre quantique principal 97, 102, 124
- non-croisement (règle de) 212, 299
- notation de Dirac 59, 119
- notation de Mulliken 306
- notation de Schönflies 282, 285, 286
- notation Hermann-Mauguin 282, 285, 369
- onde stationnaire 36–38, 40
- opérateur 49
- opérateur adjoint 50
- opérateur auto-adjoint 50
- opérateur hermitien 62
- opérateur adjoint 60
- opérateur binaire 283
- opérateur de projection 293, 302
- opérateur de spin 118, 193
- opérateur de symétrie 265, 281, 284, 297, 356, 368
- opérateur hermitien 59
- opérateur linéaire 47, 48
- opérateur ternaire 283
- opérateur translatore 375
- Oppenheimer 233
- orbitale 160, 165
- orbitale atomique (OA) 96, 124
- orbitale cristalline (OC) 380, 396, 403
- orbitale de liaison 322, 323, 328, 354
- orbitale de Slater 159, 178, 248
- orbitale hybride 109, 304, 321, 354
- orbitale localisée (OL) 304, 322, 354
- orbitale moléculaire π 257, 277, 330
- orbitale moléculaire σ 257, 277
- orbitale moléculaire (méthode) 240, 247, 278
- orbitale moléculaire (OM) 109, 240, 247, 256, 278
- orbitale moléculaire (OM) antiliante 244, 245
- orbitale moléculaire (OM) liante 244, 245
- orbitale moléculaire (OM) non liante 259
- orbitale moléculaire g 257
- orbitale moléculaire u 257
- orbite stationnaire 23, 36, 37
- ordre de liaison 267
- orthogonalité 51, 259
- oscillateur harmonique 76
- paramagnétisme 270, 274
- Pariser-Parr-Pople (méthode de) 336
- partie angulaire 100, 103, 107
- partie radiale 100, 103
- Paschen 10
- Pauli 139
- Pauling 208, 322
- période 145
- Perrin 19
- Pfund 10
- photoélectron 15, 197
- photon 7, 15–18, 26, 28, 30, 33, 34, 42, 45
- pile 150
- plan nodal 100, 108, 109, 243, 245, 257, 264
- plan réticulaire 360, 378
- plan réticulaire (famille de) 361, 378, 412, 414
- Planck 7, 12, 13, 16, 30
- pluvinage 128
- polarisabilité 220, 227, 329
- polynôme d'Hermite 79
- positon 61
- potentiel d'ionisation 147
- pourcentage d'ionicté 214, 215, 216, 227
- pourcentage ionique 228, 276
- principe d'incertitude de Heisenberg 45, 49, 56, 62, 113, 329
- principe de combinaison 11
- principe de construction 241
- principe de Pauli 129, 138, 141, 155, 166, 174, 188, 192, 241
- principe de superposition 40
- principe de symétrisation 130, 132, 139, 155, 175
- probabilité d'une mesure 52
- probabilité de présence 43, 44, 49, 62, 128
- probabilité de présence radiale 110
- projecteur 293
- projection (opérateur de) 302
- projection stéréographique 369
- proton 7, 18, 116, 118, 197
- puits de potentiel 65

- pulsation propre 77
- quanta 7, 14, 23, 29, 30
- quantité de mouvement 17, 23, 33, 37, 48–50, 62, 111
- quasi-cristaux 402
- radiale (partie) 100, 103
- radicaux libres 274
- raie d'intercombinaison 134
- rangée 360
- rapport gyromagnétique 115, 119
- rapport gyromagnétique orbital 195
- rayon de la première orbite de Bohr 24
- rayon ionique 152, 389, 391
- rayonnement de freinage 406
- recouvrement latéral 263
- recouvrement longitudinal 261
- réduction d'une représentation 291
- règles $4n + 2$ de Hückel 334
- règles de construction 141
- règles de Klechkowski 141, 142, 144, 146, 149
- règles de l'intervalle de Landé : 194
- règles de l'octet 204, 207
- règles de non-croisement 212, 299
- règles du multiplet 193, 200
- règles de Gillespie 221, 227, 228
- règles de Hund 142, 143, 189, 200, 241, 258
- règles de sélection 12, 194, 196, 200
- règles de Walsh 320
- relation de Bragg 412, 420
- représentation énergétique 59
- représentation d'un groupe 287, 297, 302, 344
- représentation d'un groupe irréductible 289, 302, 306
- représentation d'un groupe réductible 290
- représentation de Lewis 204, 227
- répulsion en R^{-n} (modèle de la) 213
- réseau de Bravais 372, 378
- réseau polaire 365, 372
- réseau réciproque 357, 358, 365, 372, 379
- résolution 8
- résonance chimique 208, 227, 322
- Retherford 123
- Rohrer 76
- Roothaan (équation) 249
- Rutherford 7, 19
- Schönflies 374, 376
- Schönflies (notation) 282, 285, 286
- Schrödinger 39
- semi-conducteur 153, 398, 403
- série de Fourier 36
- série de Taylor 78
- série spectrale 10, 27, 28, 30, 123
- série spectrochimique 345
- Slater 157
- Sohncke 376
- solide amorphe 357
- Sommerfeld 29, 46, 417
- sous-couche 97
- sous-couche de valence 147
- sous-groupe 283
- spectre continu 8
- spectre d'absorption 9, 28, 30
- spectre d'arc 9
- spectre d'émission 8, 28, 30, 190
- spectre d'étincelle 9
- spectre de bandes 8, 9
- spectre de flamme 9
- spectre de raies 8
- spectre discret 8
- spectroscopie à prismes 11
- spectroscopie photoélectronique 197
- sphère d'Ewald 411
- sphère dure (modèle de) 212
- spin 61, 93, 116, 124, 129, 139, 141, 196
- spin (opérateurs de) 118
- spin nucléaire 197
- spin total 129, 133, 135, 142, 185, 186, 200, 258
- spin-orbitale 116–118, 120, 124, 129, 130, 137, 141, 142, 240, 247
- stationnaire (état) 37, 40, 59, 61, 96, 97, 114, 400
- stationnaire (onde) 36–38, 40
- stationnaire (orbite) 36, 37
- structure fine 120, 123, 184, 188, 190
- structure fine (constante de) 121
- structure hyperfine 123
- structure interstitielle 395
- surface caractéristique 107
- surface d'équiamplitude 107, 260
- surface nodale 99, 100, 109, 159, 245
- symbole de Kronecker 52
- symétrie cylindrique 109
- symétrie hermitienne 60
- symétrie octaédrique 342, 344–346
- symétrie sphérique 95, 98, 99, 297, 344
- symétrie tétraédrique 342, 345, 346
- synchrotron 407
- système conjugué 210, 329, 354
- système cristallin (syngonie) 362, 378
- table de multiplication 282, 302
- table des caractères 287
- terme 257, 258, 297
- terre rare 146
- théorème de Koopmans 179, 198
- théorie cinématique et théorie dynamique 417
- Thomas 181
- Thomson (G.P) 34
- Thomson (J.J.) 19
- trace d'une matrice 289
- transfert de charge 347
- travail d'extraction 16, 198
- trou de Fermi 176
- type de symétrie 265, 267, 279, 290, 298
- Uhlenbeck 196
- valence 145
- valeur moyenne 52, 54, 62, 83
- valeur propre 40, 49, 51, 62
- vecteur bra 59
- vecteur d'onde 34
- vecteur ket 59
- ventre 36
- vitesse de la lumière 11, 18
- Von Laue 414
- Von Neumann 299
- Walsh 319
- Walsh (règles de) 320
- Wien 14
- Wigner 299
- Wolniewicz 240
- Zener 157