

# Master I Chimie Théorique Oran atomistique, liaisons, chimie théorique

Peter Reinhardt

Laboratoire de Chimie Théorique, Université Paris VI, 75252 Paris CEDEX 05,  
`Peter.Reinhardt@upmc.fr`

# Introduction

# Cours Chimie Théorique / Mathématiques

Pour quoi faire :

- Introduction à la mécanique quantique
- Outils nécessaires
- Application à la matière
- Molécules simples
- Orbitales – d'où viennent-elles ?
- Comprendre des structures moléculaires
- Au delà des orbitales atomiques
- Outils de calcul

# Spectroscopie



Le plafond de l'amphi de Chimie de la Sorbonne à Paris, 1894

# Spectroscopie



Un timbre de la poste allemande, 1987

# Spectroscopie

Formule empirique de J.J. Balmer (1885)

$$\lambda = C \frac{m^2}{m^2 - 4}$$

ou bien

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

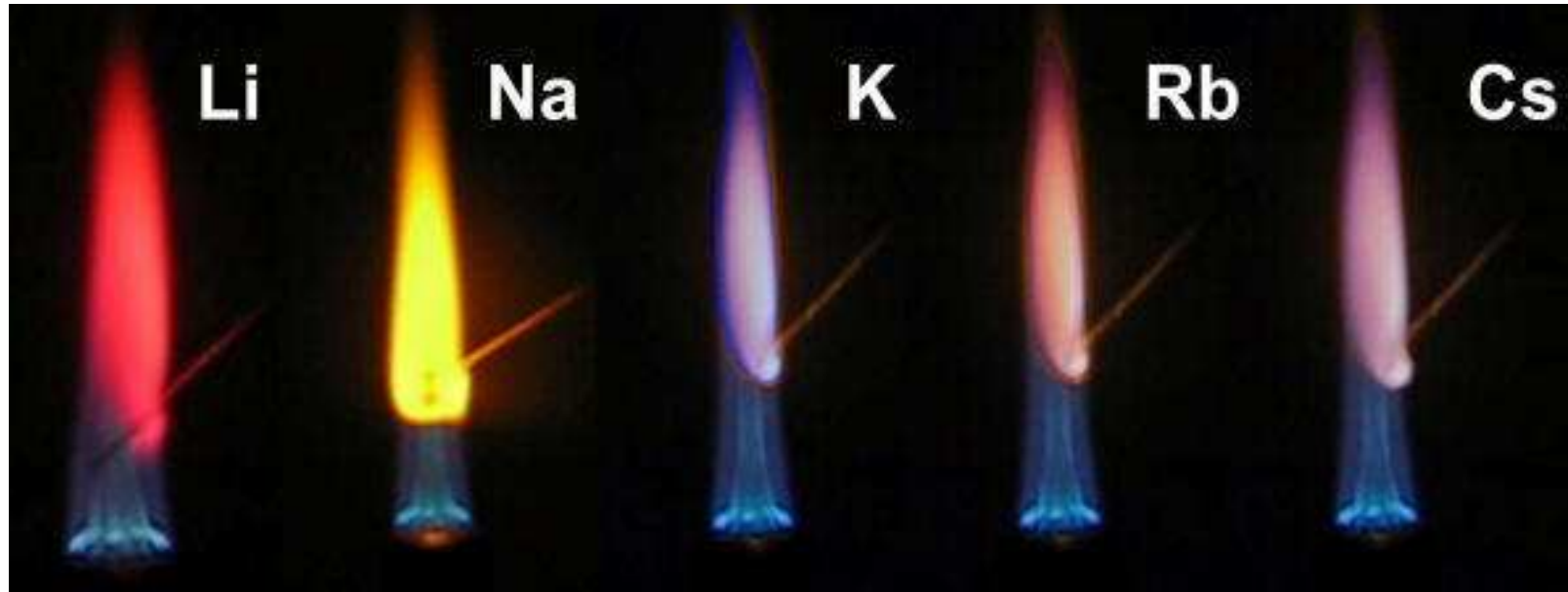
avec  $n = 2$  et  $m > 2$  et une constante  $R = (109677.759 \pm 0.005) \text{ cm}^{-1}$

Onde :  $A(x, t + \Delta t) = A(x - c \Delta t, t)$ , donc avec  $A(x, t_0) = A_0 \sin 2\pi x / \lambda$

$$A(x, t_0 + \Delta t) = A_0 \sin \left( \frac{2\pi}{\lambda} (x - c \Delta t) \right) = A_0 \sin 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \frac{c}{\lambda} \Delta t \right)$$

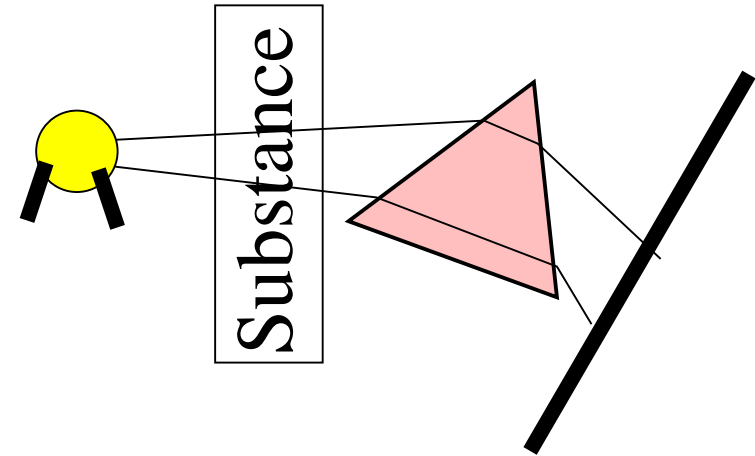
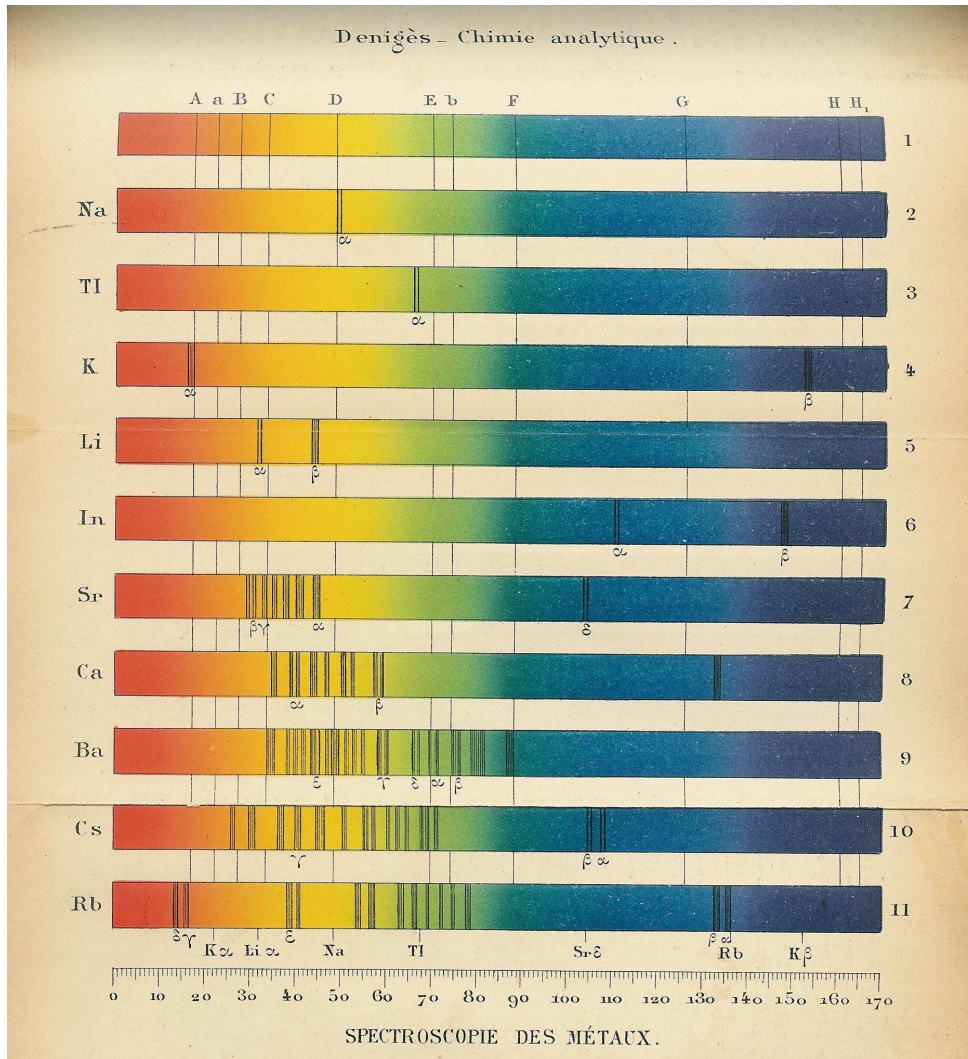
Appelons  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  fréquence, et  $\lambda$  la longueur d'onde

# Spectroscopie



Coloration de flammes par des spectres atomiques

# Spectroscopie

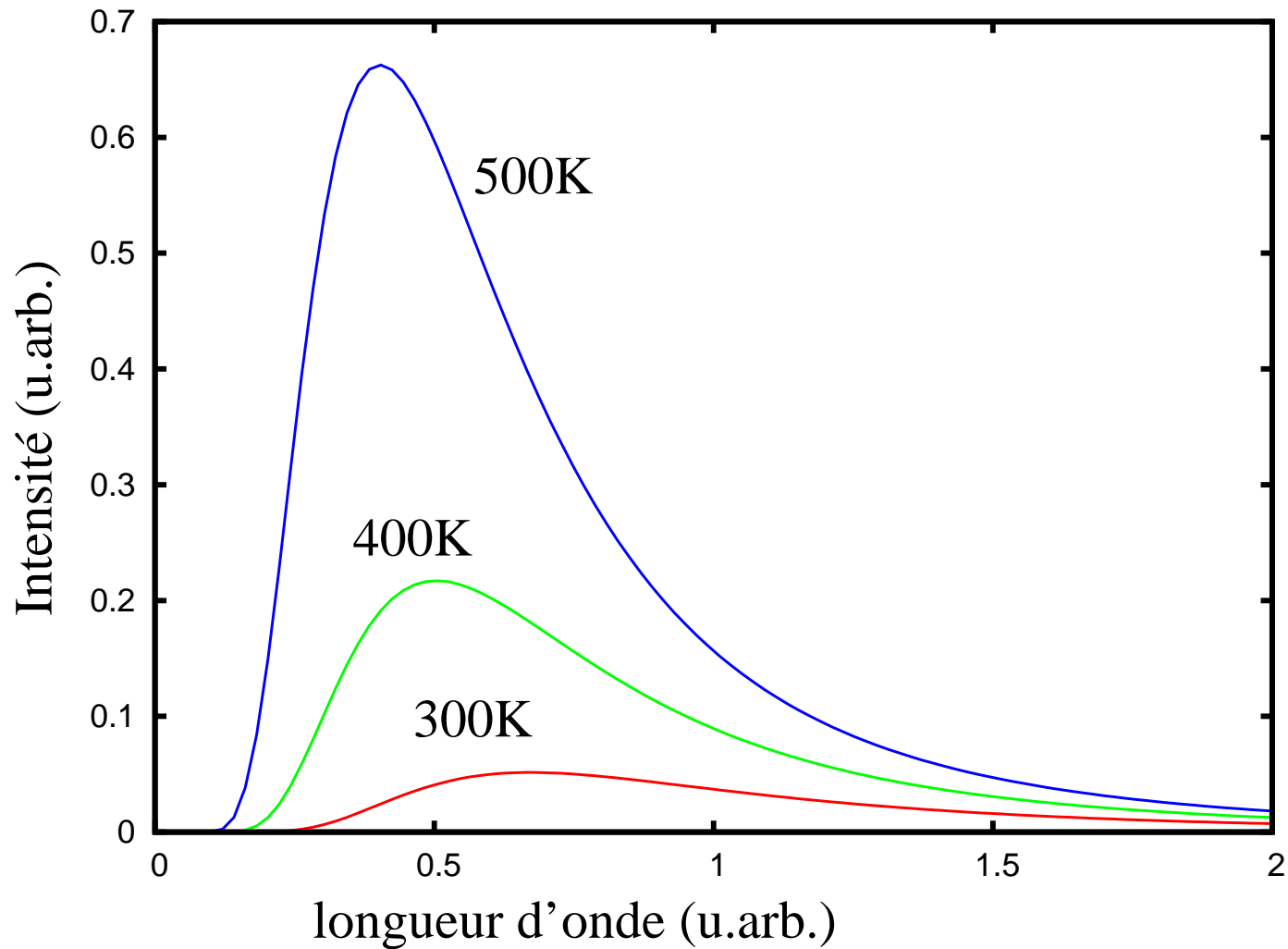


Denigès  
Chimie analytique  
Paris 1913



# Spectroscopie

Les lois de Wien, Stefan-Boltzmann et Planck :



# Spectroscopie

- Loi de Wien (1896) :  $\lambda_{max} T = \text{constante}$
- Loi de Stefan-Boltzmann

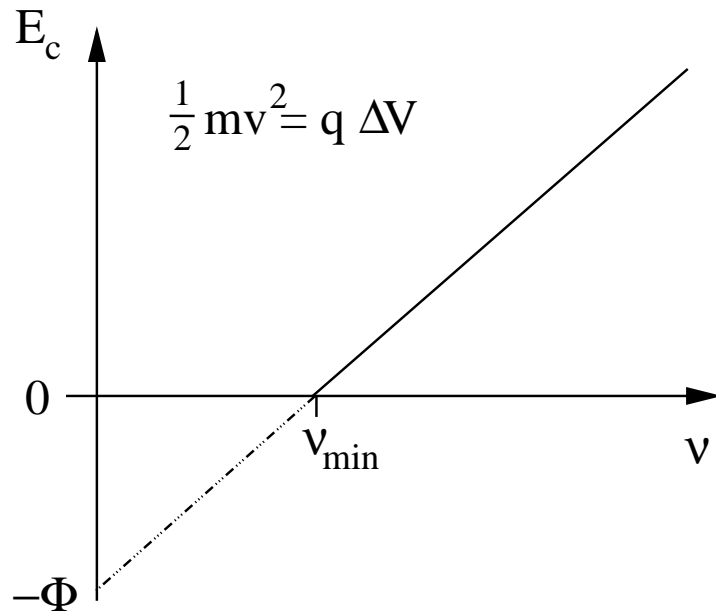
$$\int I(\lambda) d\lambda \sim T^4$$

- Loi de Planck (1900) :

$$I(\lambda) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k\lambda T}\right) - 1}$$

→ Lien entre température et longueur d'onde

# Effet photoélectrique et effet Compton



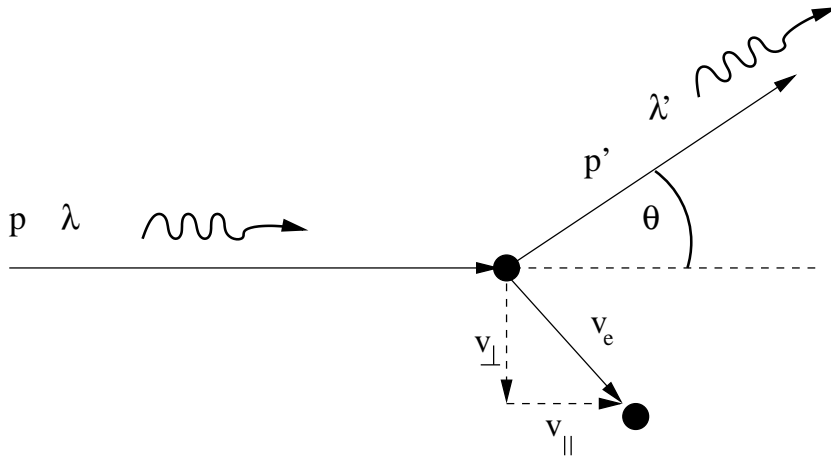
$E_c = h\nu - \phi$  avec constante  $h$ , ce qui permet d'écrire la relation de Balmer comme différence d'énergies

$$\Delta E \sim \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad \Delta E = h\nu = \hbar\omega = \frac{hc}{\lambda}$$

Un photon d'énergie  $h\nu$  donne toute son énergie à un électron (collision inélastique)

# Effet photoélectrique et effet Compton

Collision élastique : effet Compton,  $p = h/\lambda$  selon  $E = \sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4}$



$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{\lambda'} + \frac{1}{2}m_e v^2 = \frac{hc}{\lambda'} + \frac{1}{2}m_e (v_{\parallel}^2 + v_{\perp}^2)$$

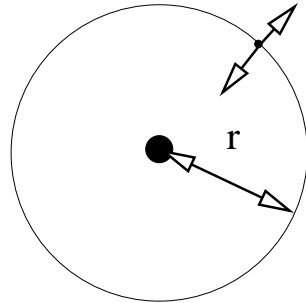
$$\frac{h}{\lambda} = \frac{h}{\lambda'} \cos \theta + m_e v_{\parallel} \quad \text{et} \quad 0 = \frac{h}{\lambda'} \sin \theta - m_e v_{\perp}$$

donne comme solution

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{2h}{m_e c} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

# Modèle de Bohr

Equilibre de forces pour un mouvement circulaire



$$\frac{m_e v^2}{r} = \left( \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \right) \frac{1}{r^2}$$

Postulat de Bohr (1913) : moment cinétique est quantifié  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m\vec{r} \times \vec{v}$  en unités de  $\hbar = h/(2\pi)$  :  $|\vec{L}| = m r v = n \hbar$

$$\longrightarrow r_n = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{e^2 m_e} n^2, \quad v_n = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \frac{1}{n}$$

$$T_n = \frac{1}{2} m_e v_n^2 = + \frac{m_e}{2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{\hbar^2 n^2}$$

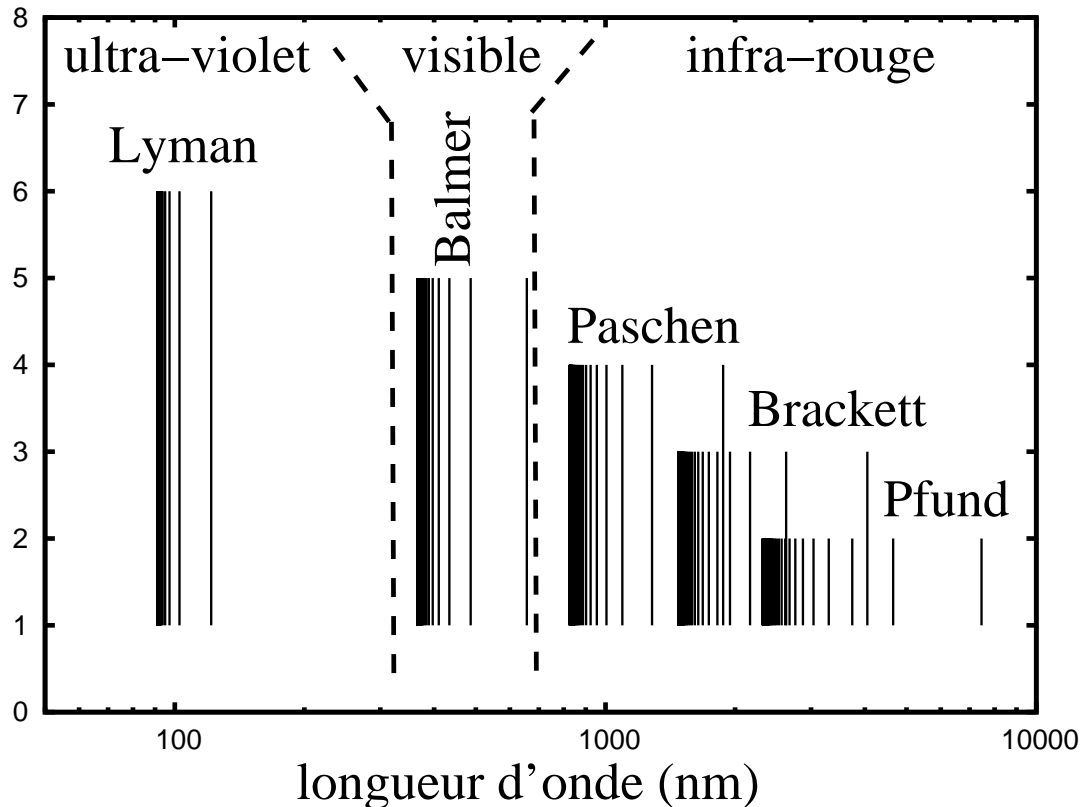
$$V_n = \int_{r_n}^{\infty} F(r) dr = - \left( \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \right) \frac{1}{r_n} = - \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

# Modèle de Bohr

Quantifications :

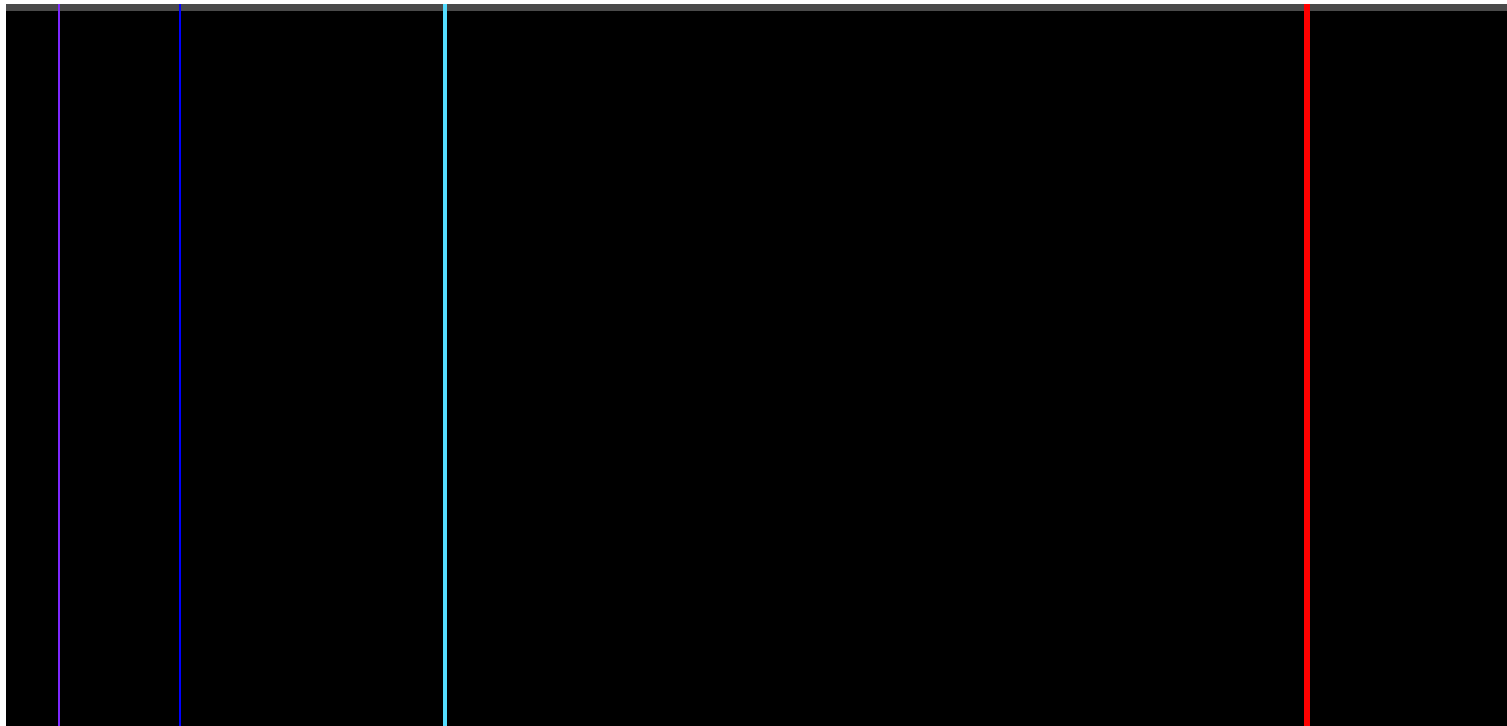
- Energie :  $E_n = T_n + V_n = -\frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$

- Différences d'énergie :  $\Delta E = E_n - E_m = -Rhc \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = \frac{hc}{\lambda}$



# Modèle de Bohr

434 nm  
410 nm      486 nm      656 nm



spectre d'hydrogene

# Modèle de Bohr

Une excursion pour parler d'unités :

- Constantes naturelles :
  - Constante de Planck  $h = 6.626 \times 10^{-34}$  Js
  - La célérité  $c = 2.998 \times 10^8$  m/s
  - La masse de l'électron  $m_e = 9.10938291 \times 10^{-31}$  kg
  - La charge électrique  $e = 1.609 \times 10^{-19}$  C
- Energie  $E = \frac{hc}{\lambda} \sim \frac{1}{\lambda}$
- On peut mesurer l'énergie en  $\text{cm}^{-1}$ , avec le facteur de conversion  $hc = 1.98630 \times 10^{-23}$  J/cm $^{-1}$
- Ou bien en Kelvin avec  $E = kT$  avec  $k = 1.38054 \times 10^{-23}$  J/K
- Système d'unités atomiques :  $\hbar = c = m_e = e^2/(4\pi\epsilon_0) = 1$ 
  - Energie : 1 Hartree = 27.21 eV =  $27.21 \times 1.609 \times 10^{-19}$  J =  $43.60 \times 10^{-19}$  J
  - Longueur : 1 bohr = 0.529 177 249 Å



# L'équation de Schrödinger

Schrödinger (1926) propose une équation différentielle avec “fonction d’onde”  $\Psi(x, t)$

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) + V(x) \Psi(x, t)$$

- Opérateur  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$
- Si  $\hat{H} \Psi(x, t) = E \Psi(x, t)$ , la dépendance de  $t$  devient trivial :

$$\Psi(x, t) = e^{-i(E/\hbar)(t-t_0)} \Psi(x, t_0)$$

- Equivalence  $\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$  pour donner une énergie cinétique

$$\frac{p^2}{2m} \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

- $\Psi(x)$  est une distribution de probabilité, avec  $\int |\Psi(x)|^2 dx = 1$
- Une mesure correspond à une moyenne sur un opérateur  
 $A_{mes} = \langle \hat{A} \rangle_{\Psi} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \hat{A} \Psi(x) dx$

# L'équation de Schrödinger

La vraie chimie :

Contributions à l'opérateur hamiltonien :

- Energie cinétique  $p^2/(2m)$  pour chaque particule, avec  $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$
- Energie potentielle : électrostatique
- Champs externes : ondes électromagnétiques, champs statiques

Resoudre l'équation de Schrödinger pour plusieurs particules

$$\left( -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$$

Systèmes simples, atomes, molécules, solides

→ **physique et chimie via mathématiques**

# Systemes simples – boîte rectangulaire

# Boîte unidimensionnelle, infinie

Supposons un potentiel unidimensionnel

$$V(x) = \begin{cases} \infty & x \leq 0 \\ 0 & 0 < x < L \\ \infty & x \geq L \end{cases}$$

- Equation de Schrödinger :  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} \Psi(x) = E \Psi(x)$
- $\Psi(x) = 0$  pour  $x \leq 0$  et  $x \geq L$
- Conditions de bord  $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$

# Boîte unidimensionnelle, infinie

Proposition de solution :

$$\Psi(x) = N \sin(kx)$$

avec deux inconnues  $k$  et  $x$ .

- $\Psi(L) = 0 \rightarrow kL = n\pi$  où bien  $k = \frac{n\pi}{L}$  avec  $n = 1, 2, \dots$
- Condition de normalisation

$$\int_0^L |\Psi(x)|^2 dx = 1$$

donc

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

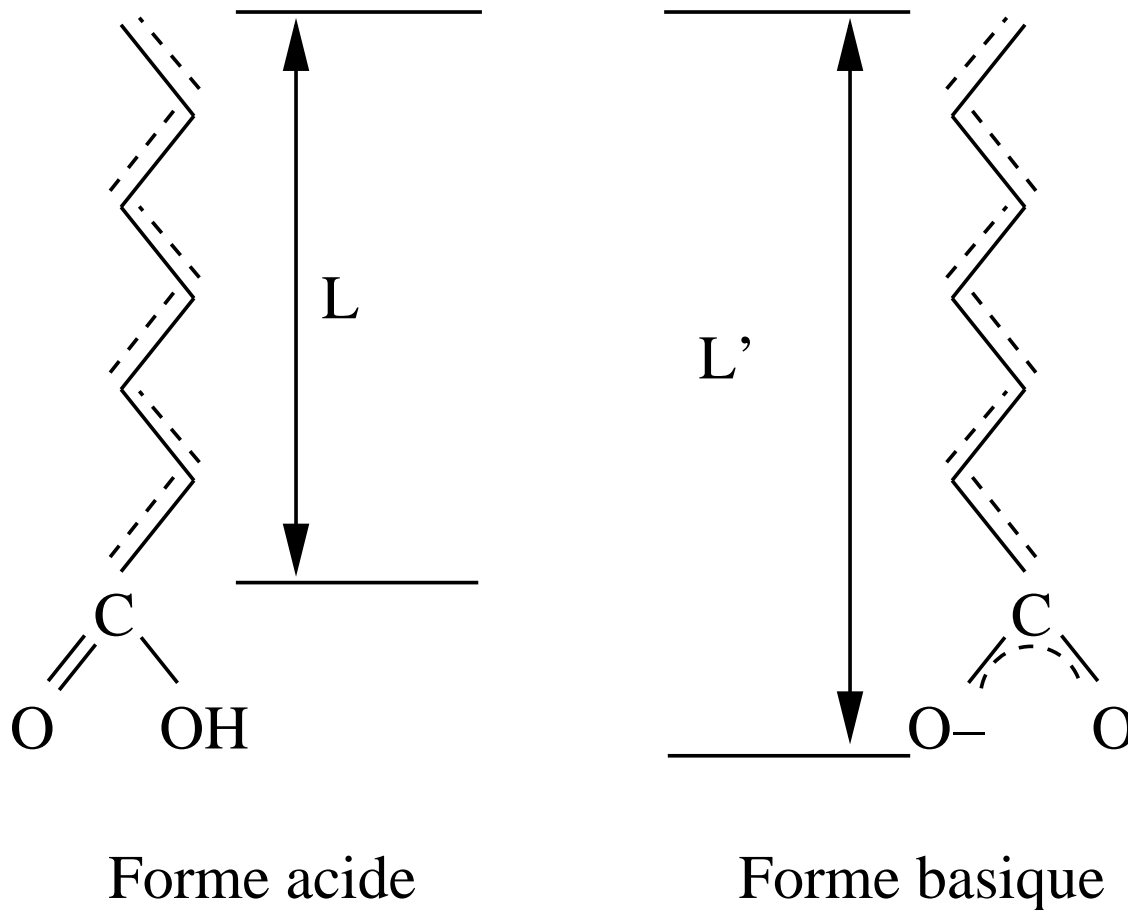
avec solution  $N = \sqrt{2/L}$

- Dérivées pour trouver  $E$  :

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \sim n^2$$

# Boîte unidimensionnelle, infinie

Indicateurs colorés :



Couleur = absorption de la couleur complémentaire

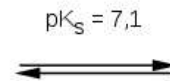
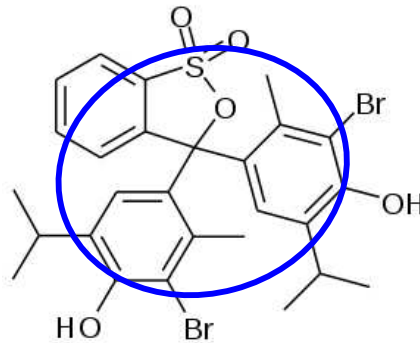
# Boîte unidimensionnelle, infinie

Molécules organiques linéaires ou aromatiques : COULEUR

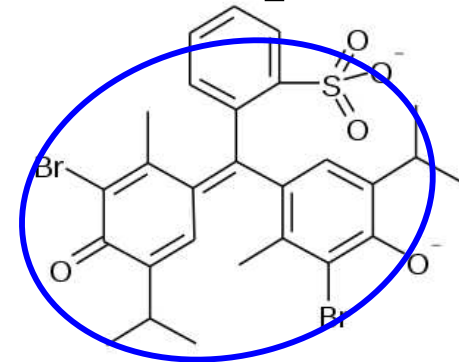
rouge (pH bas, acide, forme  $-OH$ )  $\longrightarrow$  jaune ou bleu (pH haut, basique,  $=O^-$ )



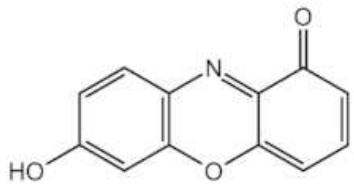
acide



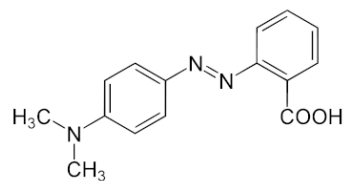
basique



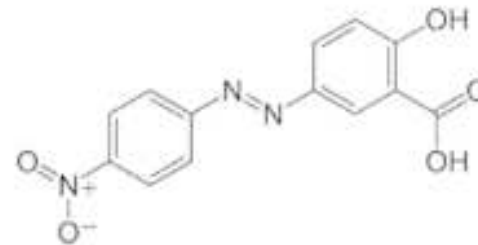
## Bleu de Bromothymole



papier tournesol



rouge methyle



jaune alizarine

# En 3 dimensions

Equation de Schrödinger

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

avec dimension de la boîte  $L_x, L_y, L_z$ . Essayons

$$\Psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$$

alors

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} X(x)Y(y)Z(z) = E_x X(x)Y(y)Z(z)$$

Par conséquent

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) X(x)Y(y)Z(z) = (E_x + E_y + E_z)X(x)Y(y)Z(z)$$

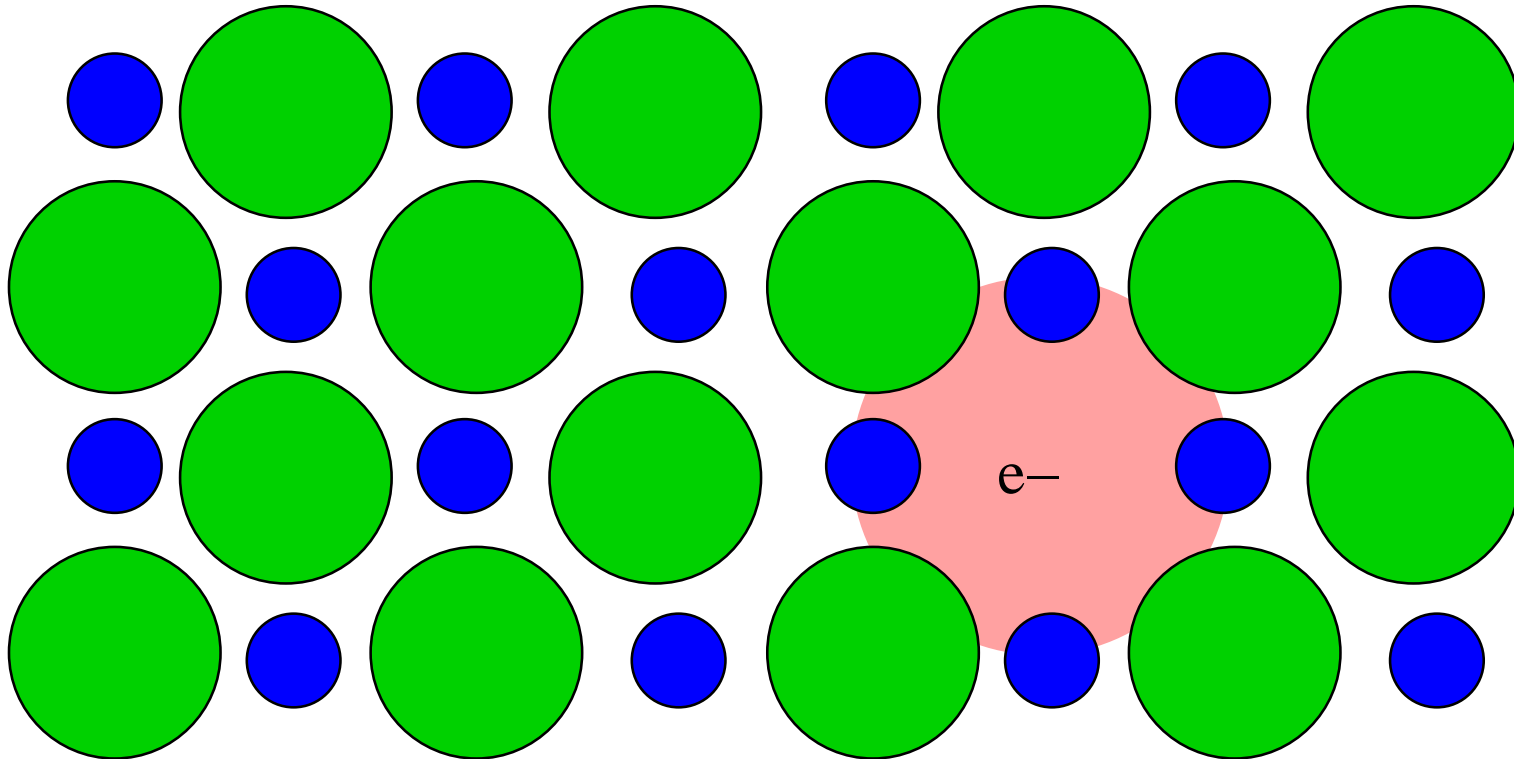
Nombre quantiques  $n_x, n_y, n_z$  et  $E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$



# Modèle de la boîte 1D

En coordonnées sphériques :  $V(r)$

Centres F ( = Farbzentrum )



# Modèle de la boîte 1D

En coordonnées sphériques :  $V(r)$

Centres F ( = Farbzentrum )



exposition rayons X

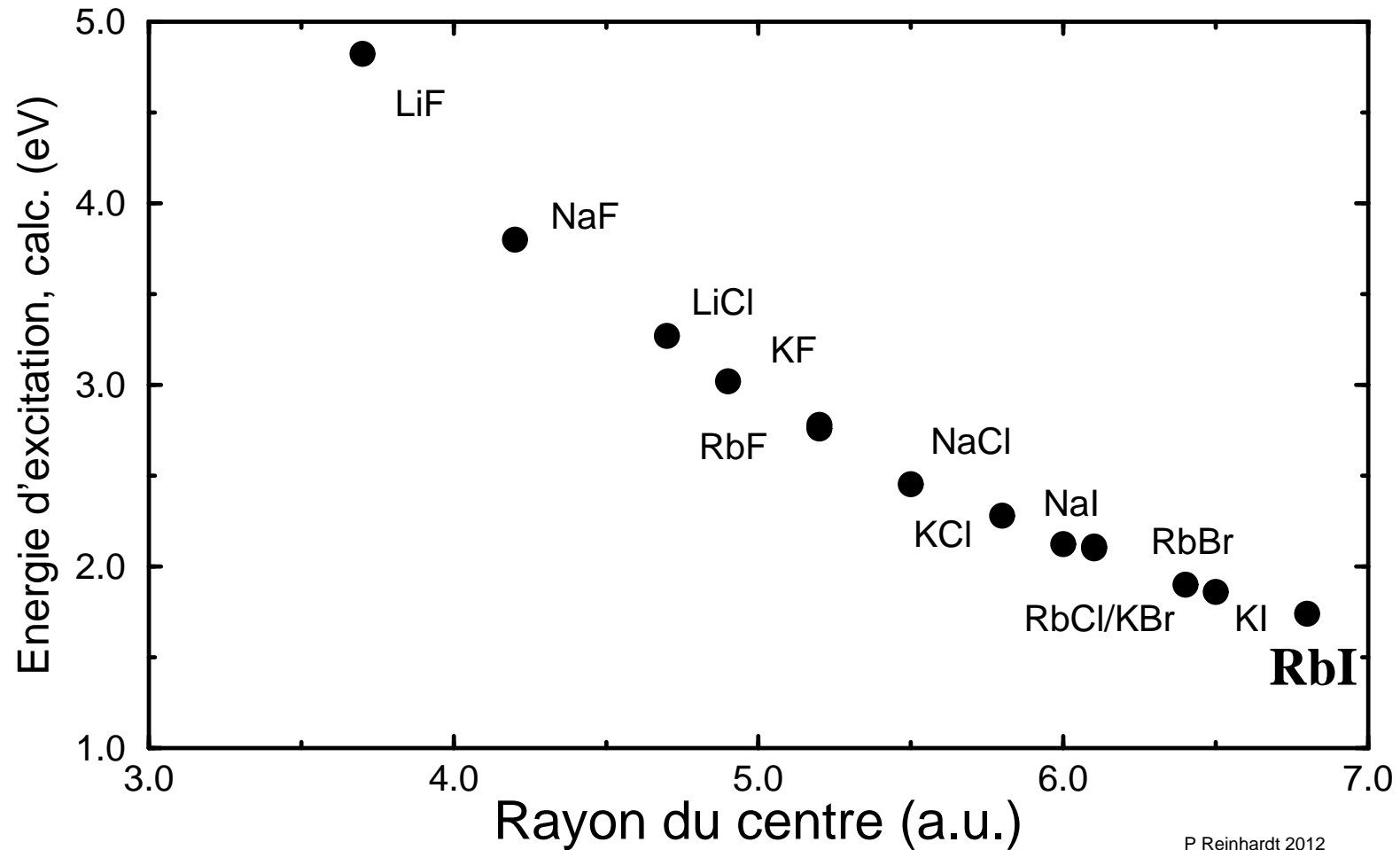
sans exposition

# Modèle de la boîte 1D

En coordonnées sphériques :  $V(r)$

Centres F

Centres F, d'après Marin et al, JCP 1982



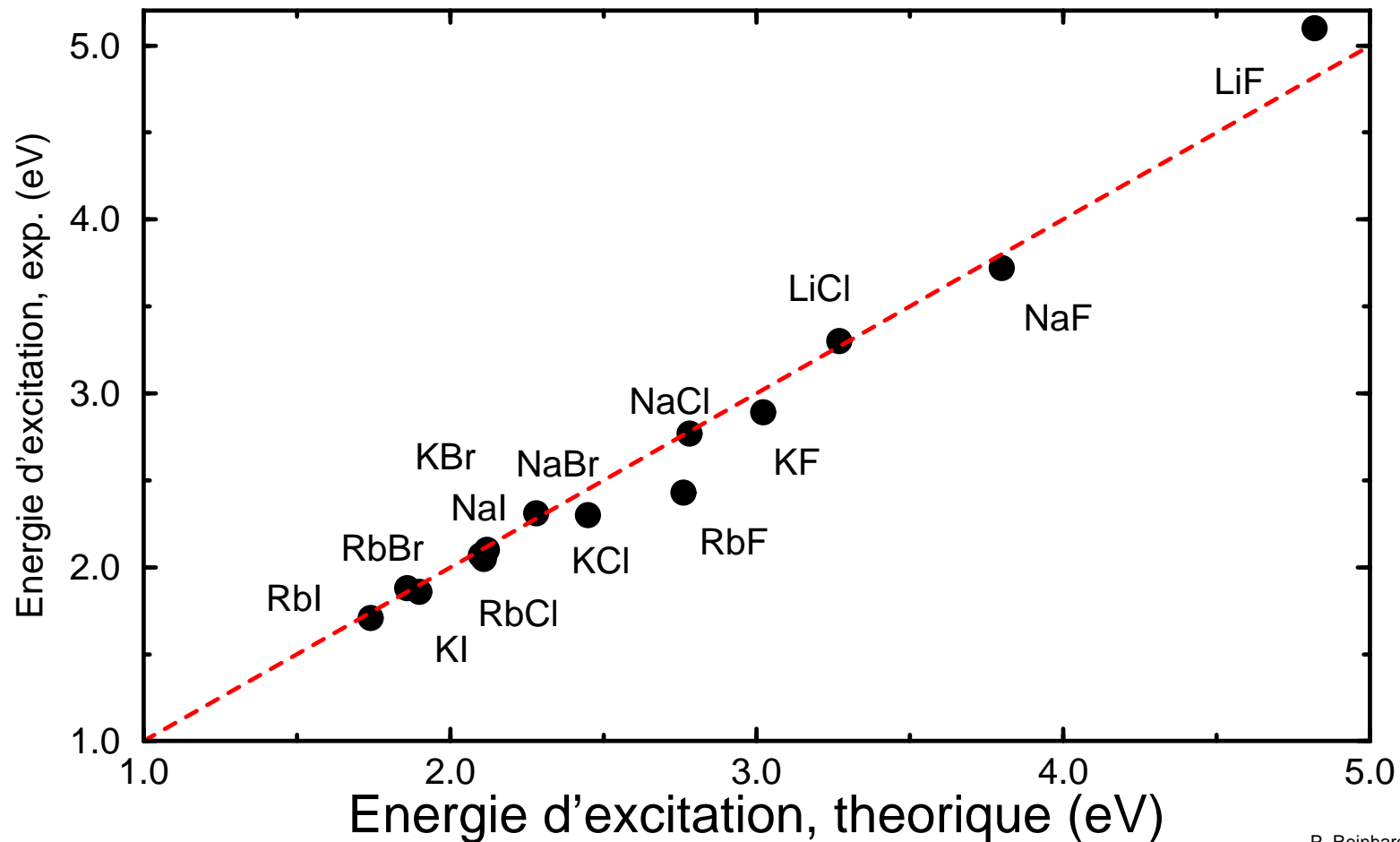
P Reinhardt 2012

# Modèle de la boîte 1D

En coordonnées sphériques :  $V(r)$

Centres F

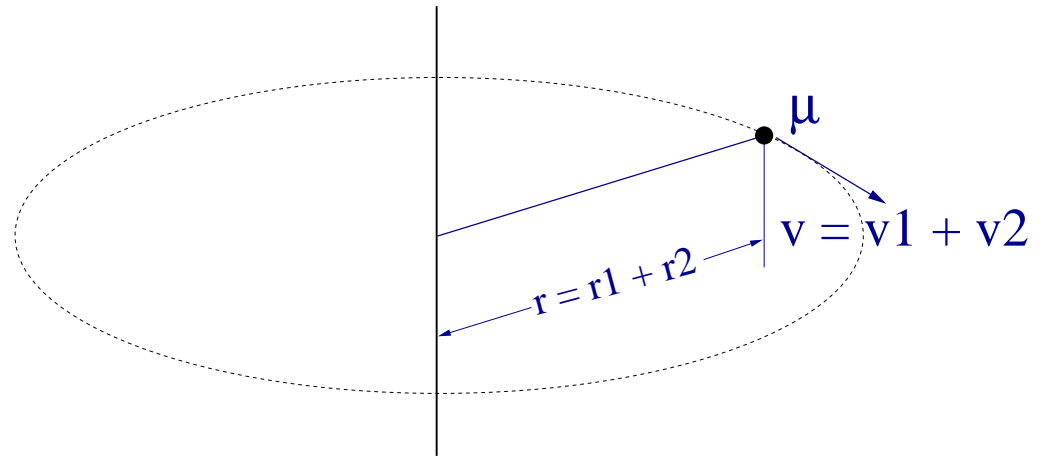
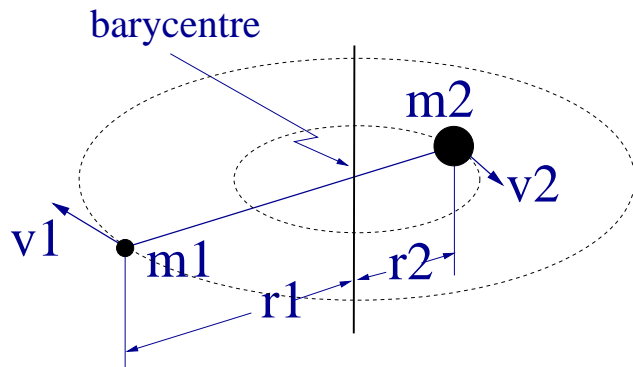
Centres F, d'après Marin et al, JCP 1982



P. Reinhardt 2012

# Systemes simples – rotateur rigide

# Rotateur rigide



Transformation du système à 2 particules à un système effectif à une particule  
avec  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ,  $R = r_1 + r_2$ ,  $v = v_1 + v_2$  :

$$E_{rot} = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{(\vec{R} \times \vec{v})^2}{2\mu R^2} = \frac{L^2}{2\mu R^2} = \frac{L^2}{2I}$$

$I =$  moment d'inertie ( $p \rightarrow L$ ,  $m \rightarrow I$ )

# Rotateur rigide

Condition supplémentaire :  $x^2 + y^2 + z^2 = R^2 = \text{constante}$

- Réduction à 2 dimensions, mouvement libre sur une sphère
- Coordonnées sphériques :

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \varphi \\y &= r \sin \theta \sin \varphi \\z &= r \cos \theta\end{aligned}$$

- Transformer  $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  en fonction de  $r, \theta, \varphi$  :

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

- Retenir les termes constants en  $r$  :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) = \frac{\hat{L}^2}{2I}$$

# Rotateur rigide

Solution de l'équation de Schrödinger

$$\frac{L^2}{2I} Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = E_{rot} Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

en deux temps :

- Equation en  $\varphi$  :

$$-\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} Y(\theta, \varphi) = \lambda Y(\theta, \varphi)$$

avec solution

$$Y(\theta, \varphi) = Y(\theta, 0) e^{i m \varphi}$$

avec  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  par la condition  $Y(\theta, \varphi) = Y(\theta, \varphi + 2\pi)$

- Puis en  $\theta$  :

$$-\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} m^2 \right) Y(\theta, \varphi) = \lambda' Y(\theta, \varphi) \quad .$$

ce qui donne une équation en  $x = \cos \theta$  et  $dx = -\sin \theta d\theta$



# Rotateur rigide

- Equation de Legendre

$$-\hbar^2 \left( \frac{d}{dx} (1 - x^2) \frac{d}{dx} - \frac{m^2}{1 - x^2} \right) f(x) = \lambda' f(x)$$

respectée par les polynômes de Legendre associés  $P_\ell^m(x)$

$$-\left( \frac{d}{dx} (1 - x^2) \frac{d}{dx} - \frac{m^2}{1 - x^2} \right) P_\ell^m(x) = \ell(\ell + 1) P_\ell^m(x)$$

- Assemblage et normalisation :

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \left[ \frac{(2\ell + 1)(\ell - |m|)!}{4\pi(\ell + |m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

avec  $E_{rot} = \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2I}$  et  $|m| \leq \ell$

# Rotateur rigide

- Observation de différences d'énergie entre  $\ell + 1$  et  $\ell$  :

$$\Delta E_{rot} = \hbar^2 \frac{(\ell + 1)(\ell + 2) - \ell(\ell + 1)}{2I} = \frac{\hbar^2(\ell + 1)}{I}$$

- $\hat{L}_z = xp_y - yp_x = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$

- En effet :

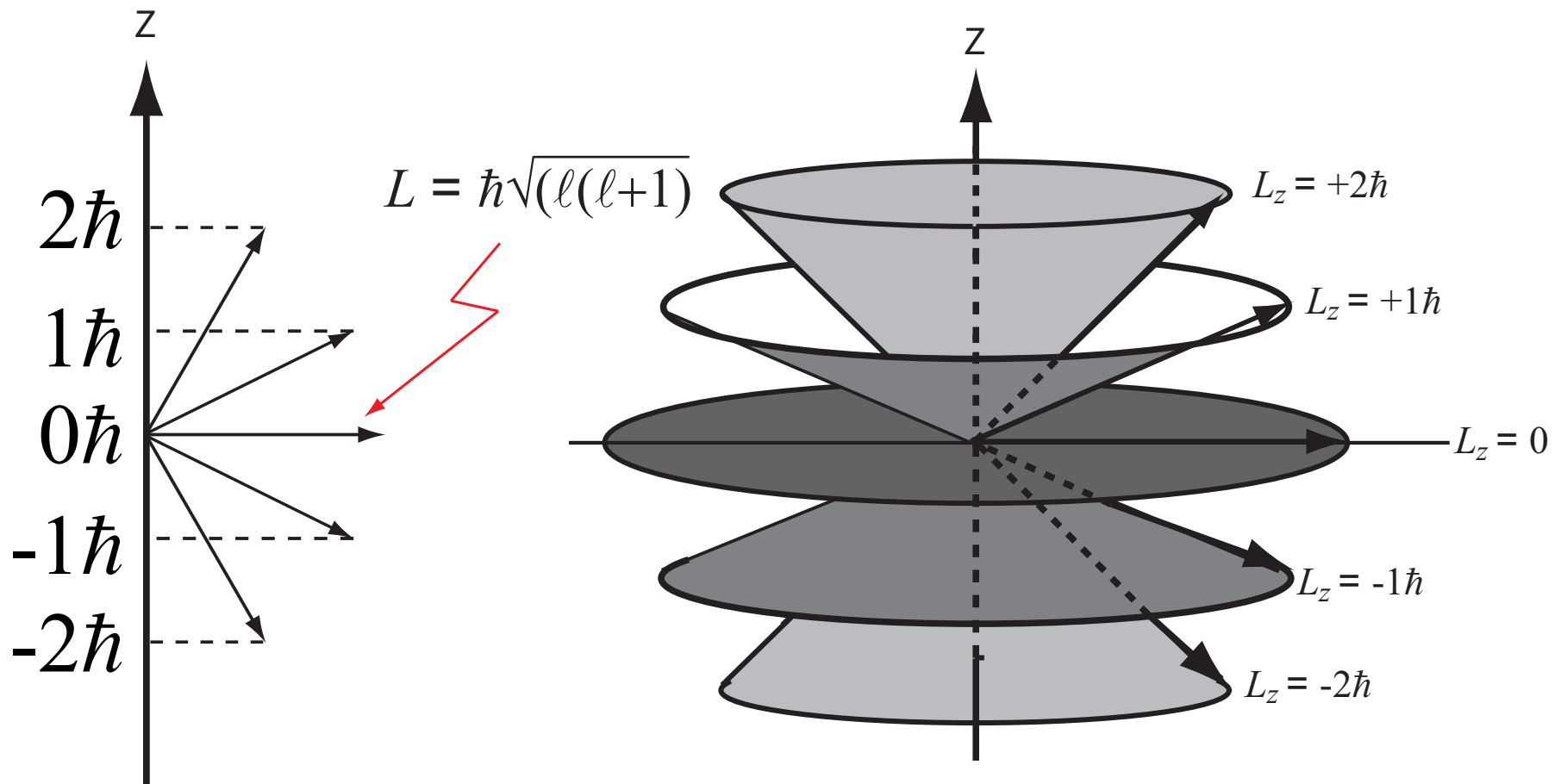
$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varphi} &= \frac{dx}{d\varphi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{dy}{d\varphi} \frac{\partial}{\partial y} = \underbrace{-r \sin \theta \sin \varphi}_y \frac{\partial}{\partial x} + \underbrace{r \sin \theta \cos \varphi}_x \frac{\partial}{\partial y} \\ &= x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned}$$

- Par conséquent,  $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$  est aussi fonction propre de  $\hat{L}_z$  :

$$\hat{L}_z Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = m \hbar Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

# Rotateur rigide — images

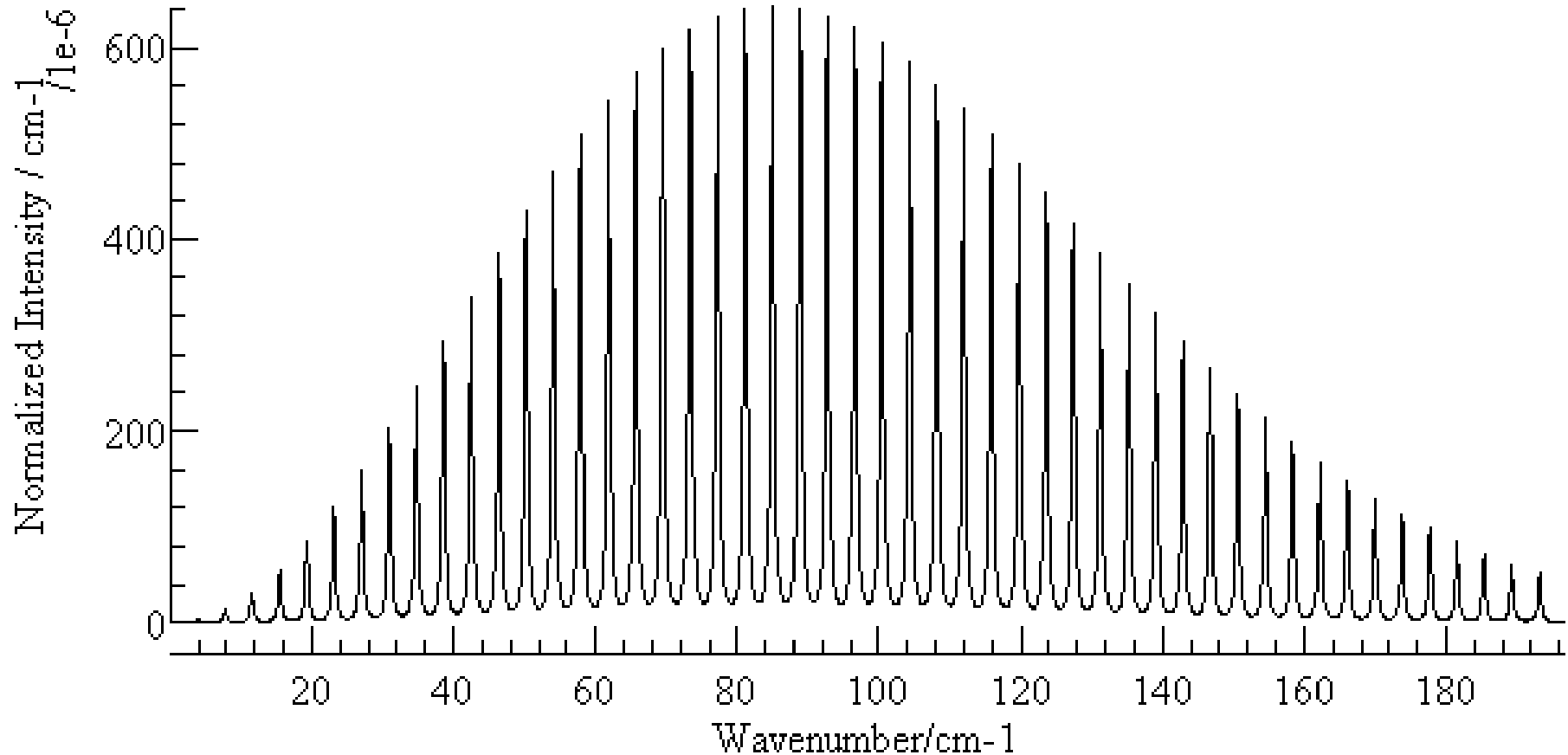
Rotateur rigide : valeurs propres de  $L^2$  et  $L_z$



# Rotateur rigide — images

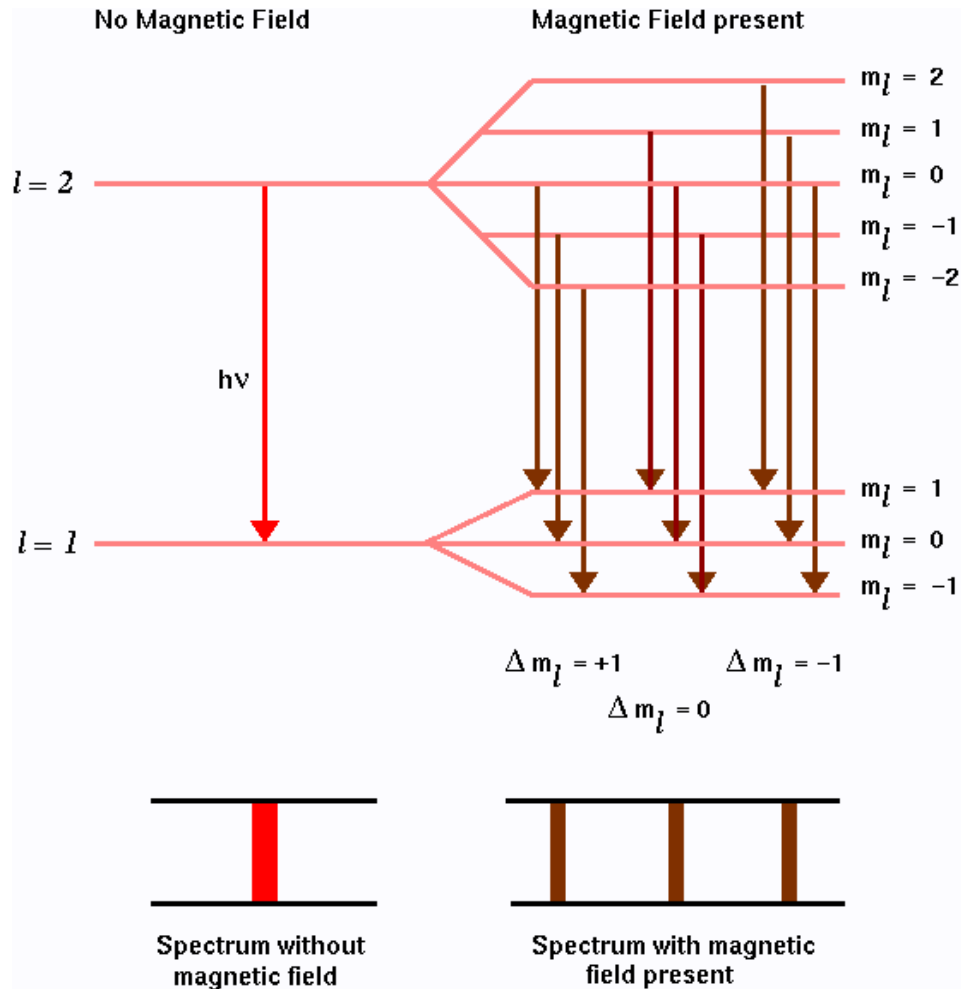
Exemple : spectre rotationnel de CO

Simulation pour  $T = 1350$  K, <http://www.galaxyzooforum.org>



# Rotateur rigide — images

Effet Zeeman : application d'un champ magnétique



# Vibrations – oscillateur harmonique

# Oscillateur harmonique

Exemple d'un potentiel  $V(x)$  : loi de Hooke  $F = -kx \rightarrow V(r) = \frac{1}{2}kx^2$

Equation de Schrödinger en une dimension

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 - E \right) \Psi(x) = 0$$

Solution en 3 étapes :

- Remplacer  $\omega = \sqrt{k/\mu}$ ,  $k = \mu\omega^2$ ,  $\xi = x\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}$ ,  $\epsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}$

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - \xi^2 + \epsilon \right] \Psi(\xi) = 0$$

- $x \rightarrow \infty$  : remplacer  $\epsilon$  par 1, ce qui donnera  $\Psi(\xi) \sim e^{-\xi^2/2}$
- Introduire un polynôme  $h(\xi)$  pour une fonction

$$\Psi(\xi) = h(\xi)e^{-\xi^2/2}$$

# Oscillateur harmonique

Solution complète :

$$\begin{aligned}\Psi_n(x) &= N_n H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \\ &= \left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \left(\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}\right) H_n\left(x \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}\right) e^{-\frac{\mu\omega x^2}{2\hbar}}\end{aligned}$$

avec les polynômes de Hermite

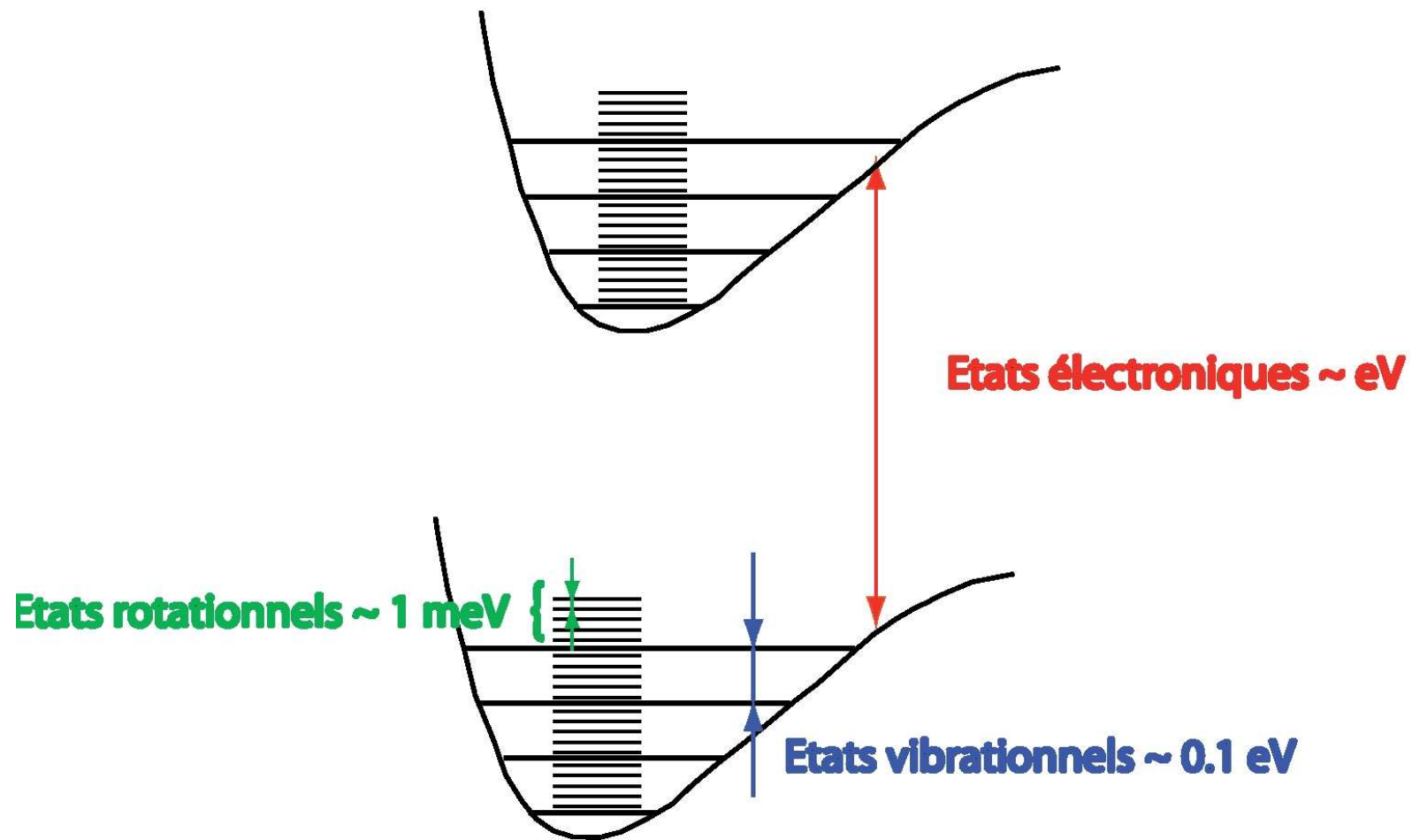
$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} = \left(2x - \frac{d}{dx}\right)^n \cdot 1$$

- Valeurs possibles pour  $E_n$  :  $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$
- Transitions entre  $n \rightarrow n \pm 1$  possibles, donc une seule ligne.



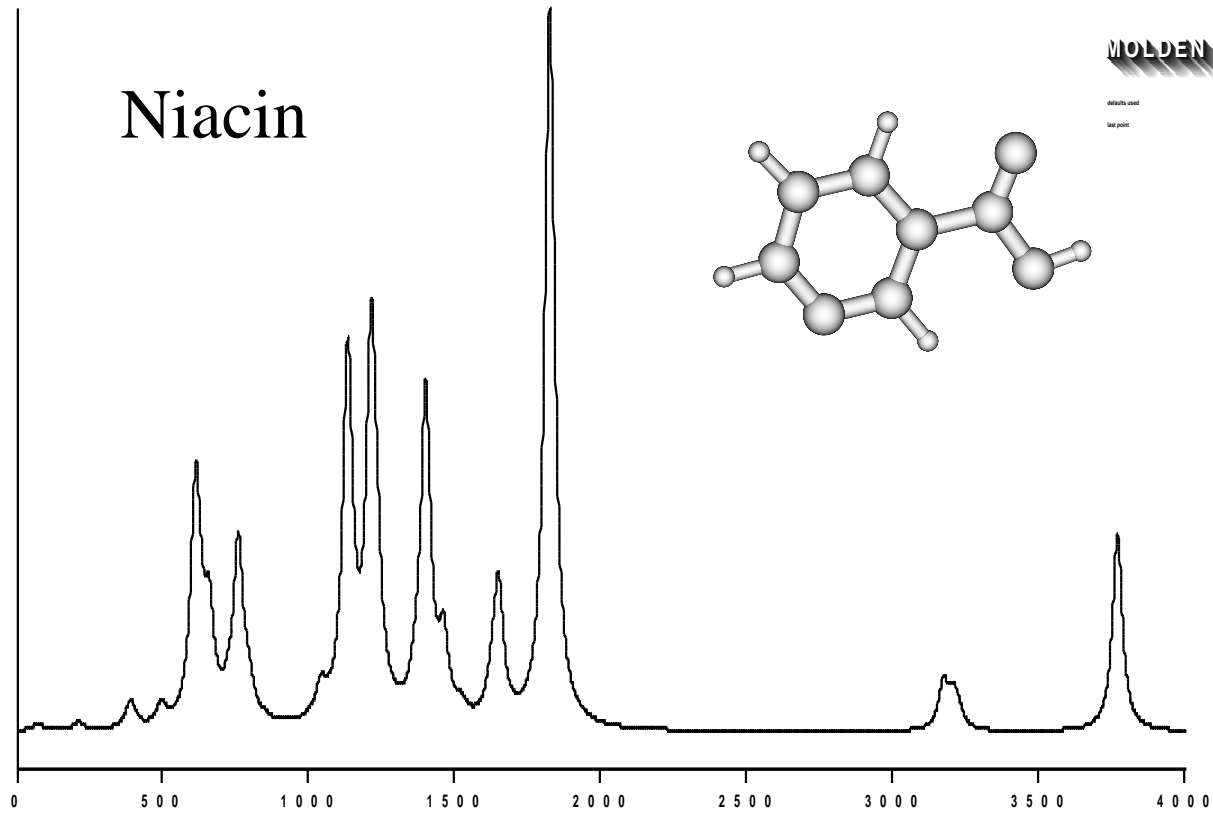
# Exemple

Combinaison des excitations moléculaires



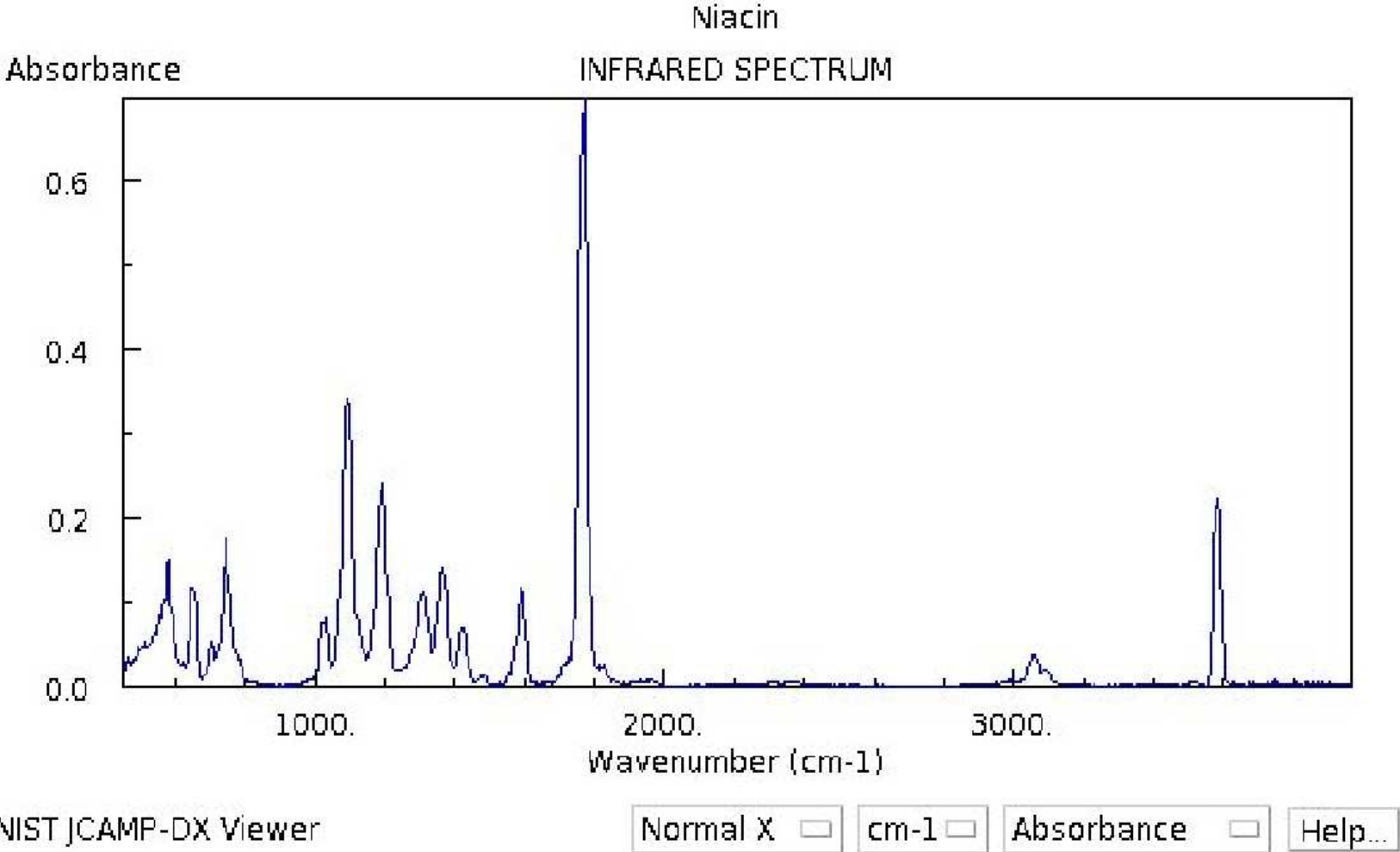
# Exemple

calculated IR spectrum



Calcul DFT

# Exemple



Spectre expérimental

# L'atome d'hydrogène

# L'atome d'hydrogène

Enfin un vrai atome !

- Potentiel attractif  $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$
- Hamiltonien complet  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$
- Transformation sur coordonnées sphériques, unités atomiques :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2r^2} \hat{L}^2 - \frac{1}{r}$$

- Problème angulaire déjà résolu :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = |\Psi\rangle = R(r) Y_\ell^m(\theta, \varphi)$$

- Reste une équation en  $r$  en fonction de  $\ell$  :

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{2}{r} + 2E \right] R_\ell(r) = 0$$

# L'atome d'hydrogène

Solution en 3 étapes de

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{2}{r} + 2E \right] R_\ell(r) = 0$$

- $r \rightarrow \infty, u_\ell(r) = rR_\ell(r)$  :

$$\frac{d^2}{dr^2} u_\ell(r) + 2 \left[ E + \frac{1}{r} - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \right] u_\ell(r) = 0$$

$$\rightarrow \left( \frac{d^2}{dr^2} + 2E \right) u_\ell(r) = 0$$

- Solution pour  $E < 0$  :

$$u_\ell(r) = e^{-\sqrt{2|E|} r}$$

# L'atome d'hydrogène

2e étape :

- $\rho = \sqrt{2|E|} r, u_\ell(\rho) = y(\rho) e^{-\rho}, A = \sqrt{2/|E|} :$

$$\frac{d^2}{d\rho^2} y_\ell(\rho) - 2y_\ell(\rho) + \left( \frac{A}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right) y_\ell(\rho) = 0$$

- $r \rightarrow 0 :$

$$\frac{d^2}{d\rho^2} y_\ell(\rho) - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} y_\ell(\rho) = 0$$

avec solution

$$y_\ell(\rho) \sim \rho^{\ell+1}$$

- Correction

$$y_\ell(\rho) = \rho^{\ell+1} \times \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k$$

et équation pour les coefficients  $a_k$ .

- Seulement solutions si  $A = \sqrt{2/|E|} = 2n$  avec  $n = 1, 2, \dots > \ell$

# L'atome d'hydrogène

- Solutions seulement pour  $n = 1, 2, \dots$ ,  $\ell = 0, 1, \dots, n - 1$ ,  
 $m = 0, \pm 1, \dots, \pm \ell$
- $E = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2}$  en unités atomiques.
- Fonction d'onde :

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N_{nl} r^\ell Y_{lm}(\theta, \varphi) e^{-\frac{r}{n}} \times \text{polynôme en } r$$

avec des polynômes de Laguerre de degré  $n - \ell - 1$ .



# L'atome d'hydrogène

$$\Psi_{1s} = N_{1s} e^{-r}$$

$$\Psi_{2s} = N_{2s} \left(1 - \frac{r}{2}\right) e^{-r/2}$$

$$\Psi_{2p} = N_{2p} \begin{pmatrix} y \\ z \\ x \end{pmatrix} e^{-r/2}$$

$$\Psi_{3s} = N_{3s} \left(1 - \frac{2r}{3} - \frac{2r^2}{27}\right) e^{-r/3}$$

$$\Psi_{3p} = N_{3p} \begin{pmatrix} y \\ z \\ x \end{pmatrix} \left(1 - \frac{r}{6}\right) e^{-r/3}$$

$$\Psi_{3d} = N_{3d} \begin{pmatrix} \sqrt{3}xy \\ \sqrt{3}yz \\ z^2 - (x^2 + y^2)/2 \\ \sqrt{3}xz \\ \sqrt{3}/2 \cdot (x^2 - y^2) \end{pmatrix} e^{-r/3}$$

# L'atome d'hydrogène

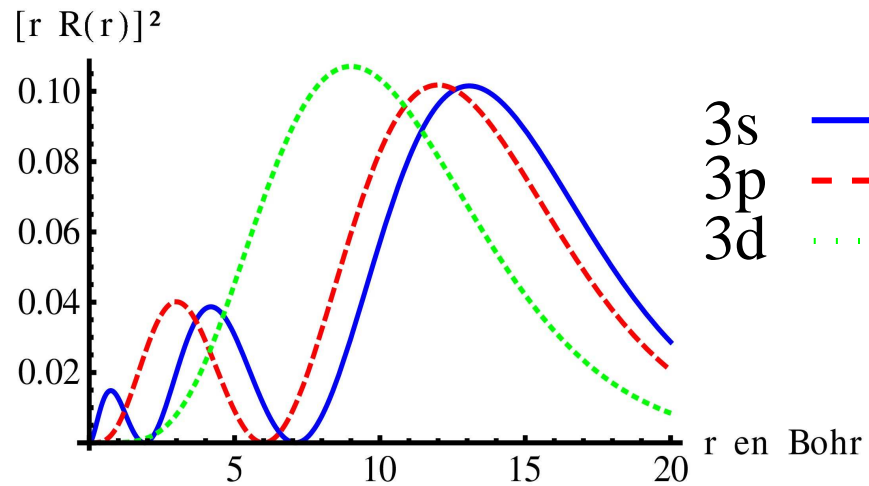
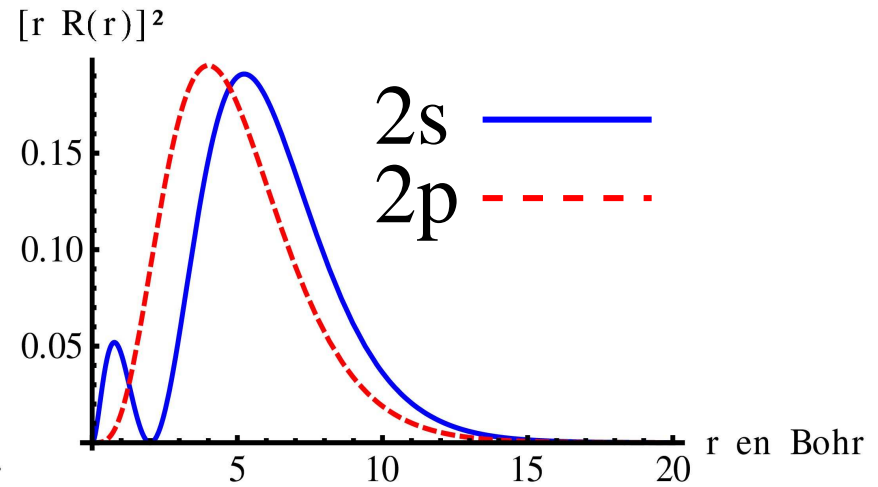
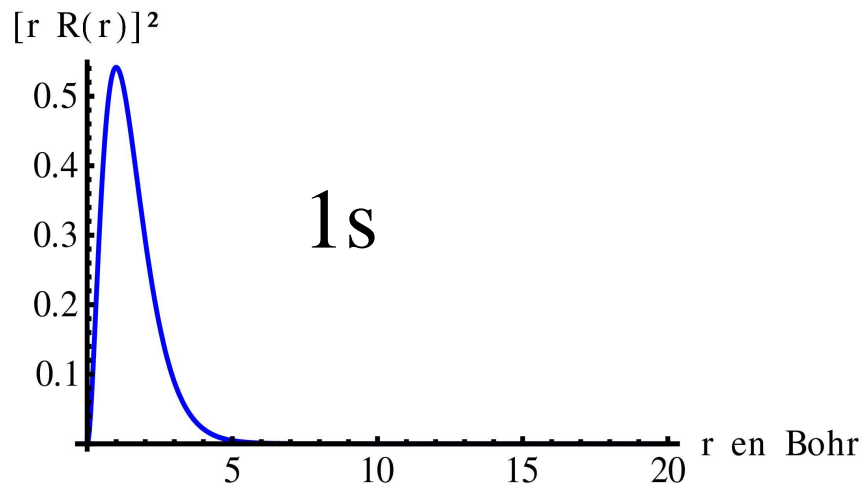
- Densité radiale  $D(r) = |rR_\ell(r)|^2$  par intégrale

$$\begin{aligned} 1 &= \int \int \int |\Psi_{nlm}(x, y, z)|^2 dx dy dz \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \int_0^\infty |r R_{nl}(r)|^2 dr \times \underbrace{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi}_{=1} \end{aligned}$$

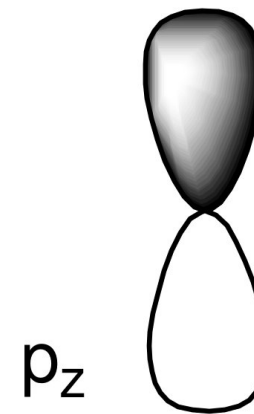
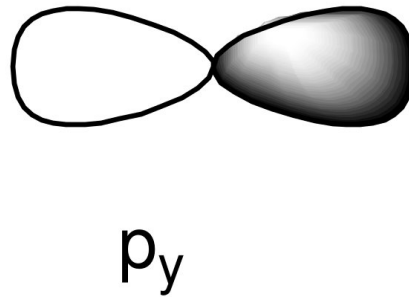
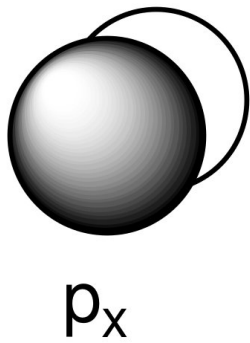
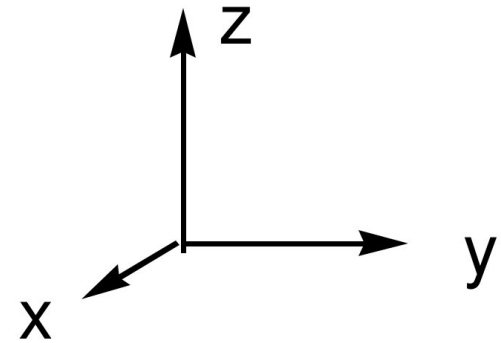
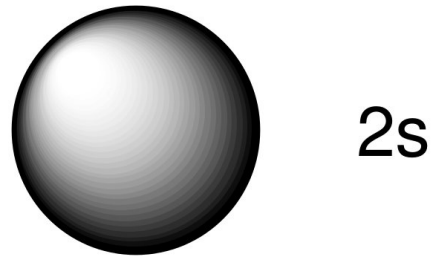
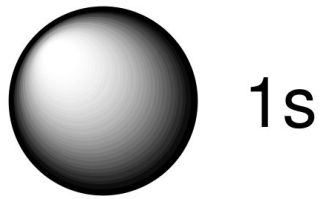
- Taille d'une orbitale

$$\begin{aligned} \langle \hat{r} \rangle &= \langle \Psi_{nlm} | \hat{r} | \Psi_{nlm} \rangle \\ &= \int_0^\infty r^3 R_{nl}^2(r) dr = n^2 a_0 \left( 1 + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right) \right) \end{aligned}$$

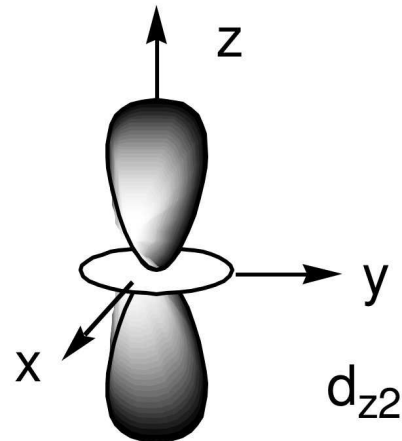
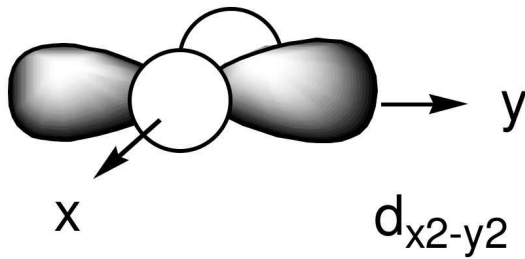
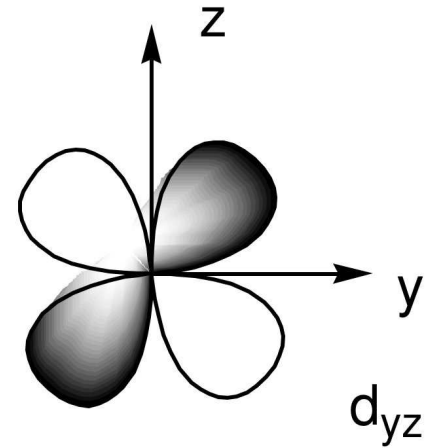
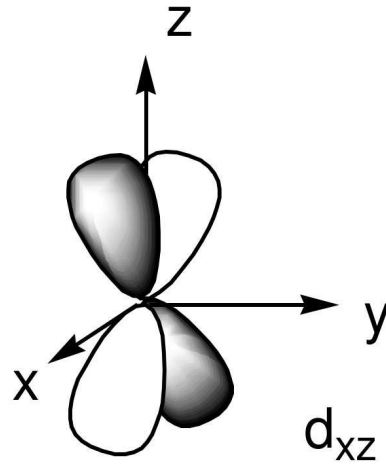
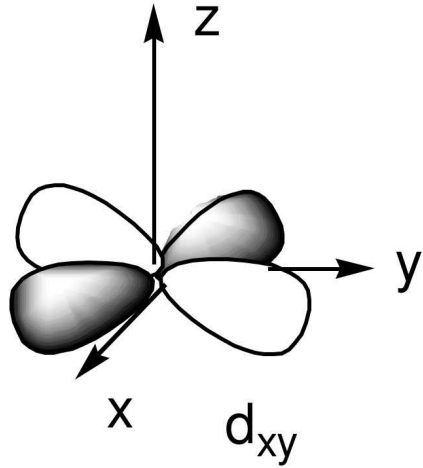
# L'atome d'hydrogène



# L'atome d'hydrogène



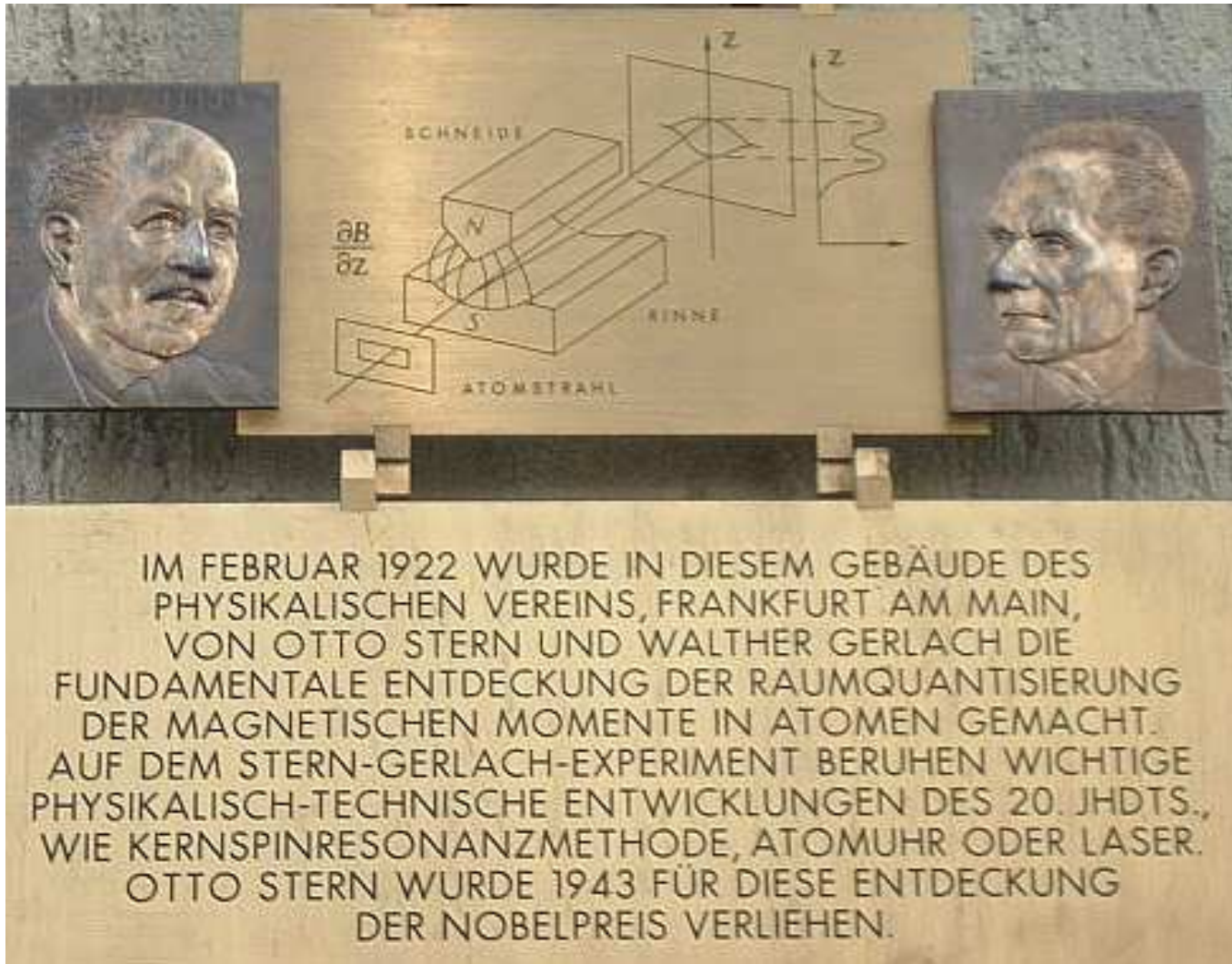
# L'atome d'hydrogène



# Atomes polyélectroniques

# Atomes polyélectroniques

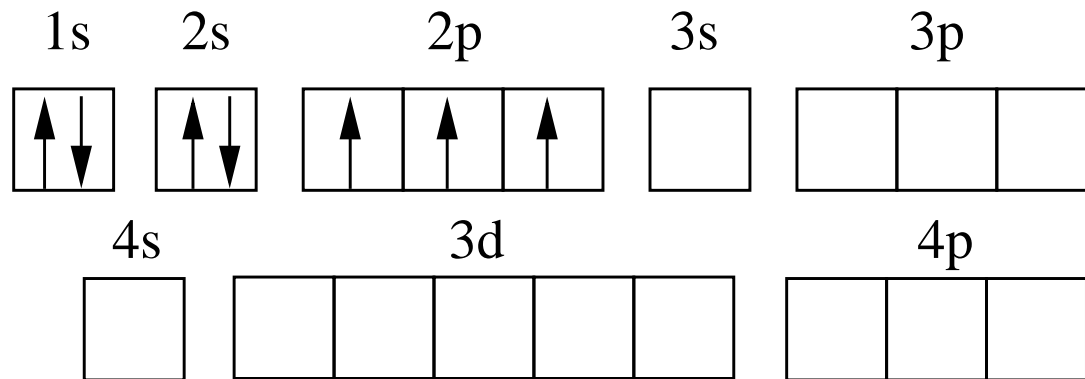
Expérience de Stern et Gerlach (Francfort, 1922)



# Atomes polyélectroniques

Conséquences :

- Deux orientations possibles pour un électron → une orbitale hydrogénoïde peut être occupée par 2 électrons (principe de Pauli)
- Dégénérescence connue : 2  $e^-$  dans une orbitale  $s$ , 6  $e^-$  dans une orbitale  $p$ , 10 pour  $d$ , 14 pour  $f$  etc.
- Séquence de couches 1, 2, 3 avec 2, 8, 18 électrons
- Occupation de sous-couches observée : règle de Klechkowski
- Modèle de cases quantiques



Principe de Pauli, règle de Klechkowski, règle de Hund



# Atomes polyélectroniques

**IUPAC Periodic Table of the Elements**

1 <b>H</b> hydrogen (1.007 94)																	18 <b>He</b> helium (4.002 602)															
3 <b>Li</b> lithium (6.941)	4 <b>Be</b> beryllium (9.012 2)											5 <b>B</b> boron (10.811)	6 <b>C</b> carbon (12.011)	7 <b>N</b> nitrogen (14.007)	8 <b>O</b> oxygen (15.999)	9 <b>F</b> fluorine (18.998)	10 <b>Ne</b> neon (20.180)															
11 <b>Na</b> sodium (22.990)	12 <b>Mg</b> magnesium (24.305)											13 <b>Al</b> aluminium (26.982)	14 <b>Si</b> silicon (28.086)	15 <b>P</b> phosphorus (30.974)	16 <b>S</b> sulfur (32.06)	17 <b>Cl</b> chlorine (35.45)	18 <b>Ar</b> argon (39.948)															
19 <b>K</b> potassium (39.098)	20 <b>Ca</b> calcium (40.078)	21 <b>Sc</b> scandium (44.956)	22 <b>Ti</b> titanium (47.867)	23 <b>V</b> vanadium (50.942)	24 <b>Cr</b> chromium (52.004)	25 <b>Mn</b> manganese (54.938)	26 <b>Fe</b> iron (55.845)	27 <b>Co</b> cobalt (58.933)	28 <b>Ni</b> nickel (58.693)	29 <b>Cu</b> copper (63.546)	30 <b>Zn</b> zinc (65.38)	31 <b>Ga</b> gallium (69.723)	32 <b>Ge</b> germanium (72.63)	33 <b>As</b> arsenic (74.922)	34 <b>Se</b> selenium (78.96)	35 <b>Br</b> bromine (79.904)	36 <b>Kr</b> krypton (83.80)															
37 <b>Rb</b> rubidium (85.468)	38 <b>Sr</b> strontium (87.62)	39 <b>Y</b> yttrium (88.906)	40 <b>Zr</b> zirconium (91.224)	41 <b>Nb</b> niobium (92.906)	42 <b>Mo</b> molybdenum (95.94)	43 <b>Tc</b> technetium (98)	44 <b>Ru</b> ruthenium (101.07)	45 <b>Rh</b> rhodium (102.905)	46 <b>Pd</b> palladium (106.42)	47 <b>Ag</b> silver (107.868)	48 <b>Cd</b> cadmium (112.411)	49 <b>In</b> indium (114.818)	50 <b>Sn</b> tin (118.710)	51 <b>Sb</b> antimony (121.757)	52 <b>Te</b> tellurium (127.6)	53 <b>I</b> iodine (126.905)	54 <b>Xe</b> xenon (131.29)															
55 <b>Cs</b> caesium (132.905)	56 <b>Ba</b> barium (137.327)	57-71 lanthanoids	72 <b>Hf</b> hafnium (178.49)	73 <b>Ta</b> tantalum (180.948)	74 <b>W</b> tungsten (183.84)	75 <b>Re</b> rhenium (186.207)	76 <b>Os</b> osmium (190.23)	77 <b>Ir</b> iridium (192.22)	78 <b>Pt</b> platinum (195.084)	79 <b>Au</b> gold (196.967)	80 <b>Hg</b> mercury (200.59)	81 <b>Tl</b> thallium (204.38)	82 <b>Pb</b> lead (207.2)	83 <b>Bi</b> bismuth (208.98)	84 <b>Po</b> polonium (209)	85 <b>At</b> astatine (210)	86 <b>Rn</b> radon (222)															
87 <b>Fr</b> francium (223)	88 <b>Ra</b> radium (226)	89-103 actinoids	104 <b>Rf</b> rutherfordium (261)	105 <b>Db</b> dubnium (262)	106 <b>Sg</b> seaborgium (263)	107 <b>Bh</b> bohrium (264)	108 <b>Hs</b> hassium (265)	109 <b>Mt</b> meitnerium (266)	110 <b>Ds</b> darmstadtium (267)	111 <b>Rg</b> roentgenium (268)	112 <b>Cn</b> copernicium (269)			114 <b>Fl</b> flerovium (289)			116 <b>Lv</b> livermorium (293)															
																		57 <b>La</b> lanthanum (138.905)	58 <b>Ce</b> cerium (140.12)	59 <b>Pr</b> praseodymium (140.908)	60 <b>Nd</b> neodymium (144.24)	61 <b>Pm</b> promethium (145)	62 <b>Sm</b> samarium (150.36)	63 <b>Eu</b> europium (151.964)	64 <b>Gd</b> gadolinium (157.25)	65 <b>Tb</b> terbium (158.925)	66 <b>Dy</b> dysprosium (162.50)	67 <b>Ho</b> holmium (164.930)	68 <b>Er</b> erbium (167.259)	69 <b>Tm</b> thulium (168.934)	70 <b>Yb</b> ytterbium (173.054)	71 <b>Lu</b> lutetium (174.967)
																		89 <b>Ac</b> actinium (227)	90 <b>Th</b> thorium (232)	91 <b>Pa</b> protactinium (231)	92 <b>U</b> uranium (238)	93 <b>Np</b> neptunium (237)	94 <b>Pu</b> plutonium (244)	95 <b>Am</b> americium (243)	96 <b>Cm</b> curium (247)	97 <b>Bk</b> berkelium (247)	98 <b>Cf</b> californium (251)	99 <b>Es</b> einsteinium (252)	100 <b>Fm</b> fermium (257)	101 <b>Md</b> mendelevium (258)	102 <b>No</b> nobelium (259)	103 <b>Lr</b> lawrencium (260)

## Notes

- IUPAC 2011 Standard atomic weights abridged to four significant digits (Table 4 published in *Pure Appl. Chem.* 93, 1047-1078 (2013); <http://dx.doi.org/10.1039/C3RP13039Q>). The uncertainty in the last digit of the standard atomic weight value is listed in parentheses following the value. In the absence of parentheses, the uncertainty is one in that last digit. An interval in square brackets provides the lower and upper bounds of the standard atomic weight for that element. No values are listed for elements which lack isotopes with a characteristic isotopic abundance in natural terrestrial samples. See IUPAC for more details.

\* "Aluminium" and "caesium" are commonly used alternative spellings for "aluminum" and "cesium."

- Claims for the discovery of all the remaining elements in the last row of the Table, namely elements with atomic numbers 113, 115, 117 and 118, and for which no assignments have yet been made, are being considered by a IUPAC and IUPAP joint Working Party.

















































































For updates to this table, see [iupac.org/reports/periodic\\_table/](http://iupac.org/reports/periodic_table/). This version is dated 1 May 2013.

Copyright © 2013 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.



INTERNATIONAL UNION OF  
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

# Atomes polyélectroniques

Classification périodique des éléphants																	
																	
																	
																	
																	
																	
																	
																	



Eléphants à calins



Eléphants calino-terreux



Eléphants rares



Eléphants ah! l'eau j'aime



Eléphants nobles

Patrick Chaquin, LCT/UPMC, 2011

# Molécules diatomiques

# Molécules diatomiques homonucléaires

Combinaison d'orbitales identiques  $s$ ,  $p$ ,  $d$  en orbitales liantes et anti-liantes

$$\begin{aligned}\sigma &= s + s, & p_z - p_z, & & d_{3z^2-r^2} + d_{3z^2-r^2} \\ \sigma^* &= s - s, & p_z + p_z, & & d_{3z^2-r^2} - d_{3z^2-r^2} \\ \pi &= p_x + p_x, & p_y + p_y, & & d_{xz} - d_{xz}, & & d_{yz} - d_{yz} \\ \pi^* &= p_x - p_x, & p_y - p_y, & & d_{xz} + d_{xz}, & & d_{yz} + d_{yz} \\ \delta &= d_{xy} + d_{xy}, & & & d_{x^2-y^2} + d_{x^2-y^2} \\ \delta^* &= d_{xy} - d_{xy}, & & & d_{x^2-y^2} - d_{x^2-y^2}\end{aligned}$$

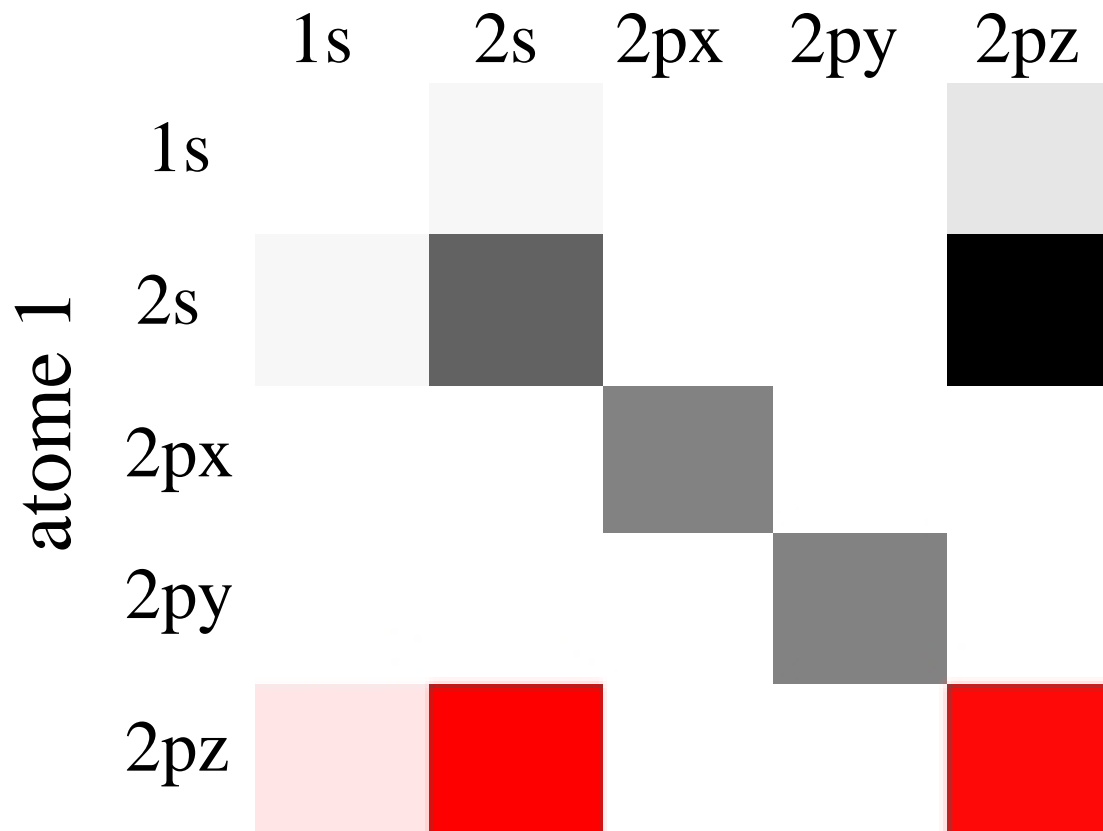
Différence énergétique proportionnel au recouvrement

$$S = \int \int \int f_1(x, y, z) f_2(x, y, z) dV$$

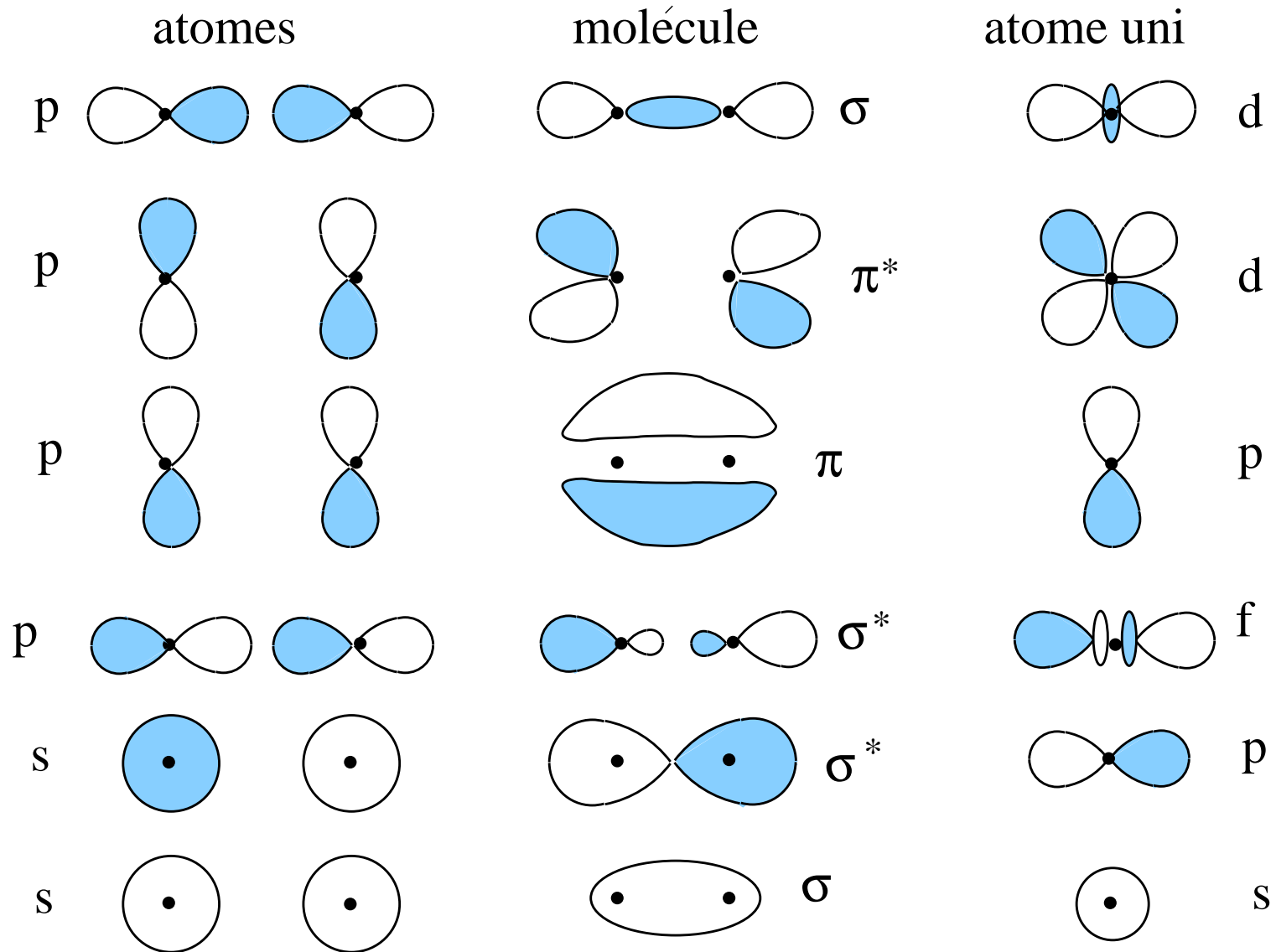
Remplissage selon énergie des orbitales moléculaires

# Molécules diatomiques homonucléaires

matrice de recouvrement N2  
atome 2

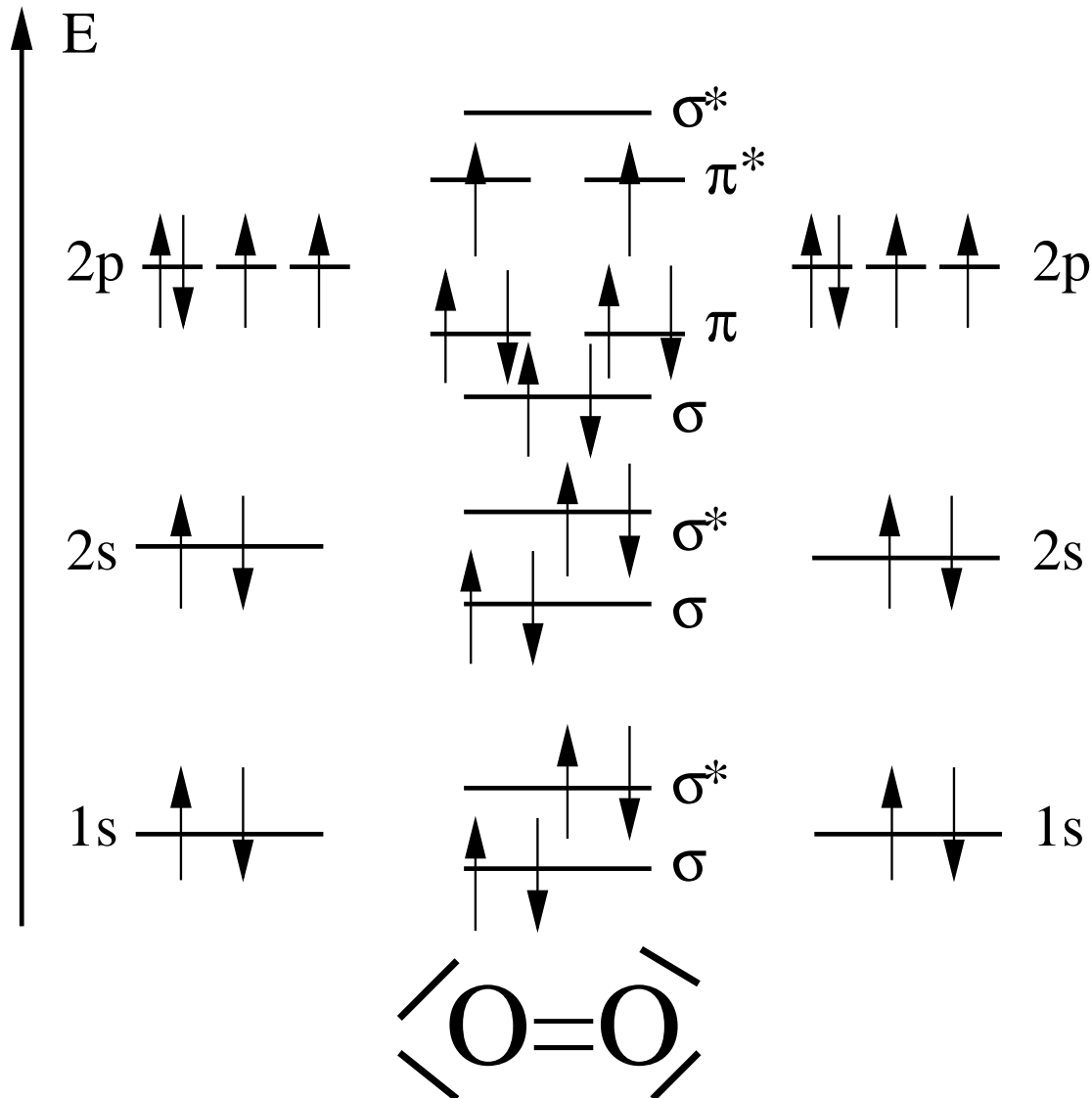


# Molécules diatomiques homonucléaires

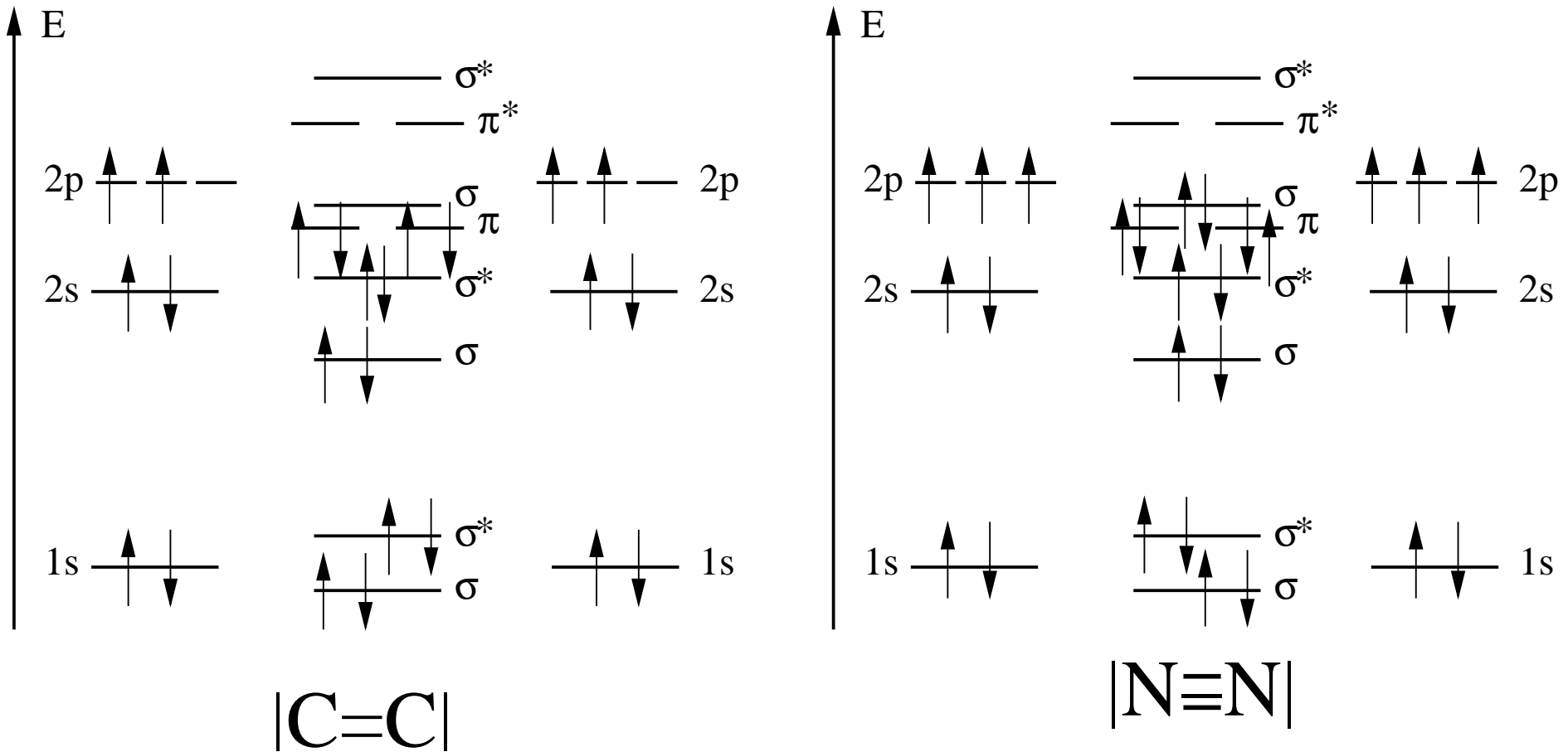


# Molécules diatomiques homonucléaires

Exemple  $O_2$  :



# Molécules diatomiques homonucléaires

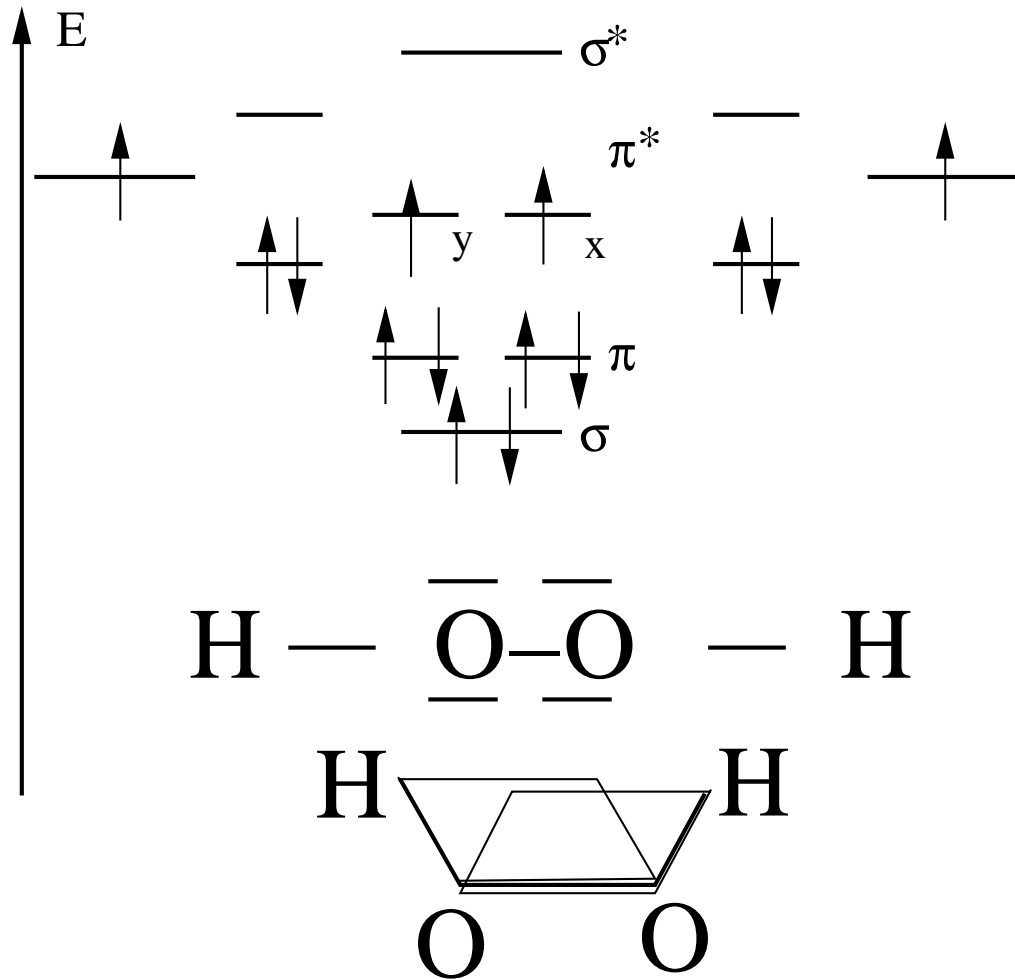


$\text{C}_2$  et  $\text{N}_2$  molécules diamagnétiques



# Molécules hétéronucléaires

Combinaison d'orbitales similaires  $s$ ,  $p$ ,  $d$  de même symétrie



# Molécules hétéronucléaires

Marche même pour solides,  $\text{TiO}_2$

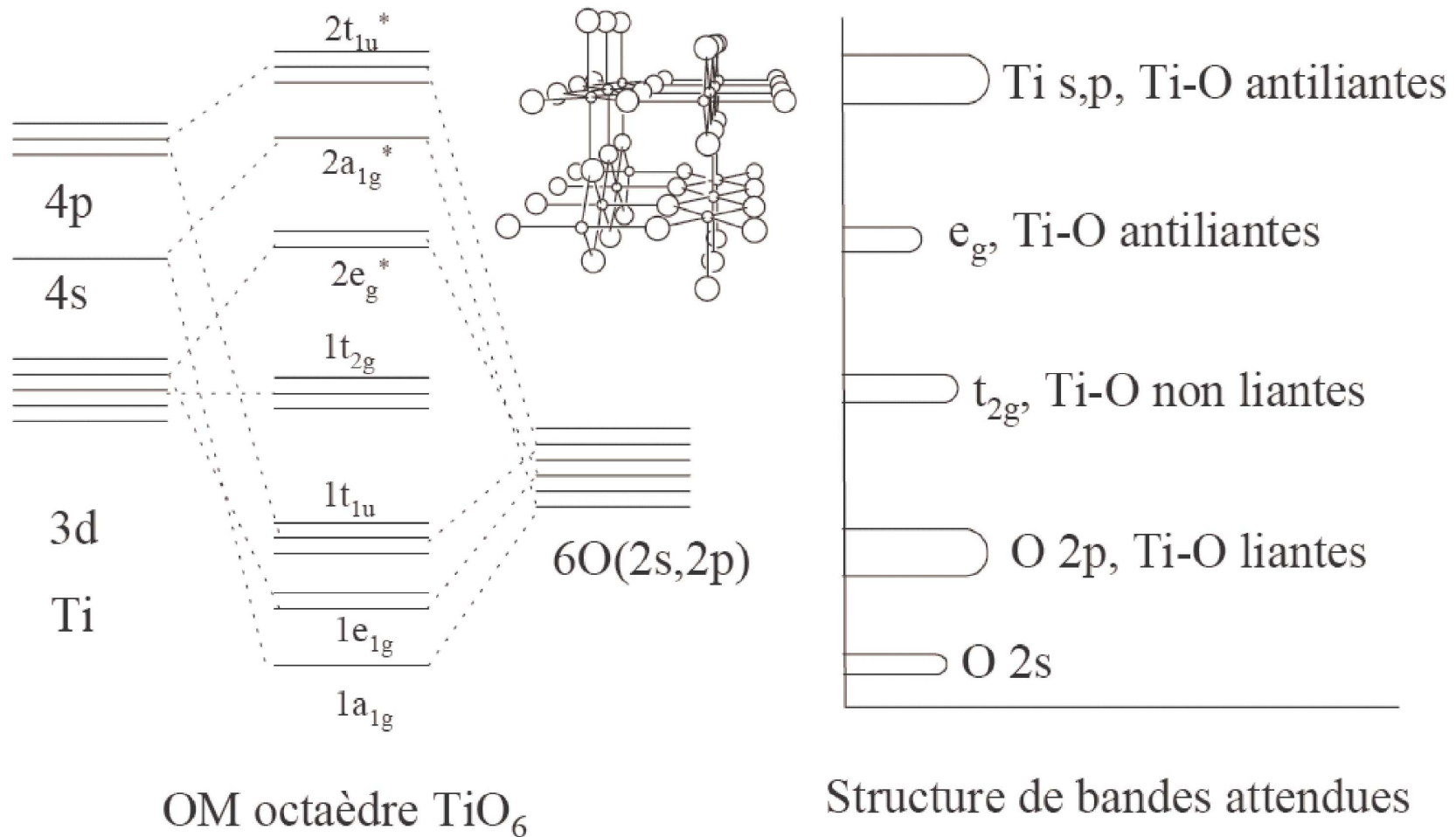
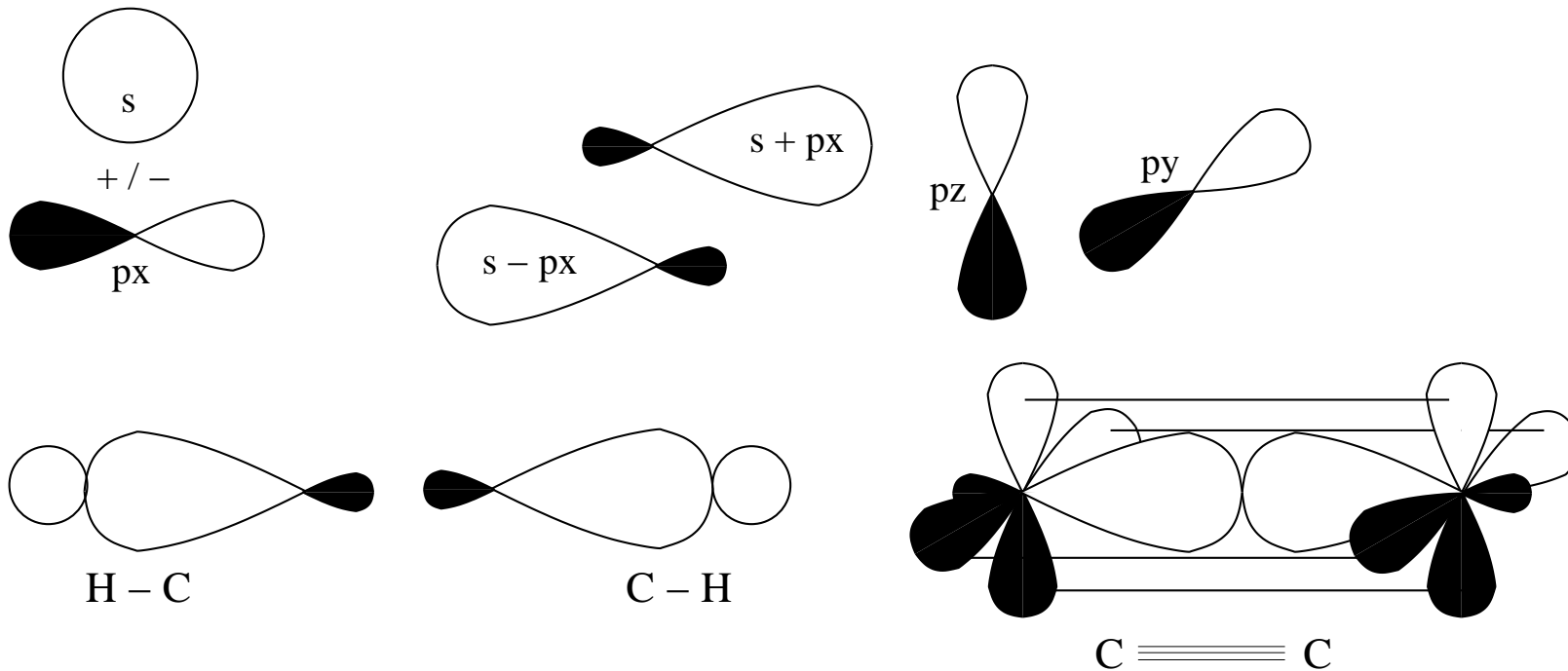


Diagramme : Monica Calatayud, LCT, d'après R. Hoffmann, Solids and surfaces, Wiley-VCH, 1989

# Hybridations

# Travailler avec orbitales atomiques

plus que 2 centres : hybridation d'orbitales atomiques



Série  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  pour décrire  $H-C \equiv C-H$ ,  $H_2C=CH_2$ ,  $H_3C-CH_3$

$$\phi_{1,2}^{sp} = s \pm p_z \quad \text{hybride } sp$$

$$\phi_3 = p_x$$

$$\phi_4 = p_y$$

# Travailler avec orbitales atomiques

Situation triangulaire : hybride  $sp^2$

$$\begin{aligned}\phi_1^{sp^2} &= \frac{1}{\sqrt{6}} s + \sqrt{\frac{2}{3}} p_x && \text{hybride } sp^2 \\ \phi_{2,3}^{sp^2} &= \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x \pm \frac{1}{\sqrt{2}} p_y && \text{hybride } sp^2 \\ \phi_4 &= p_z\end{aligned}$$

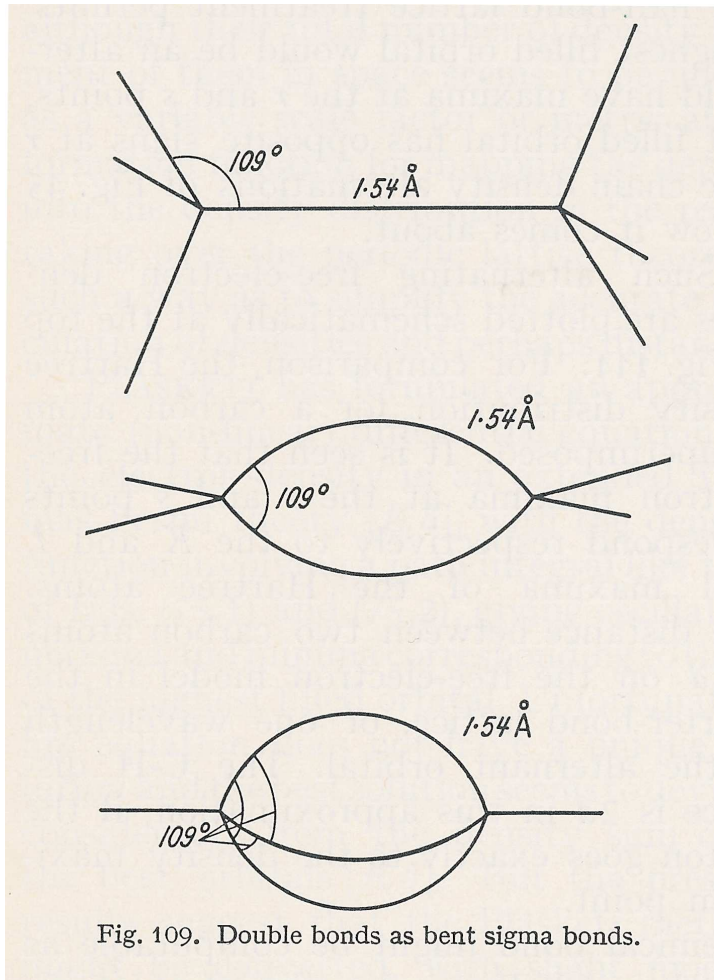
Situation tétraédrique (4 liaisons)

$$\begin{aligned}\phi_{1,2} &= \frac{1}{2} (s + p_x \pm p_y \pm p_z) \\ \phi_{3,4} &= \frac{1}{2} (s - p_x \pm p_y \mp p_z)\end{aligned}$$

Situations très idéalisées — qualitativement correct, chimie intuitive

# Travailler avec orbitales atomiques

Longueurs de liaisons peuvent être expliquées également par hybrides  $sp^3$



Single bond 154 pm

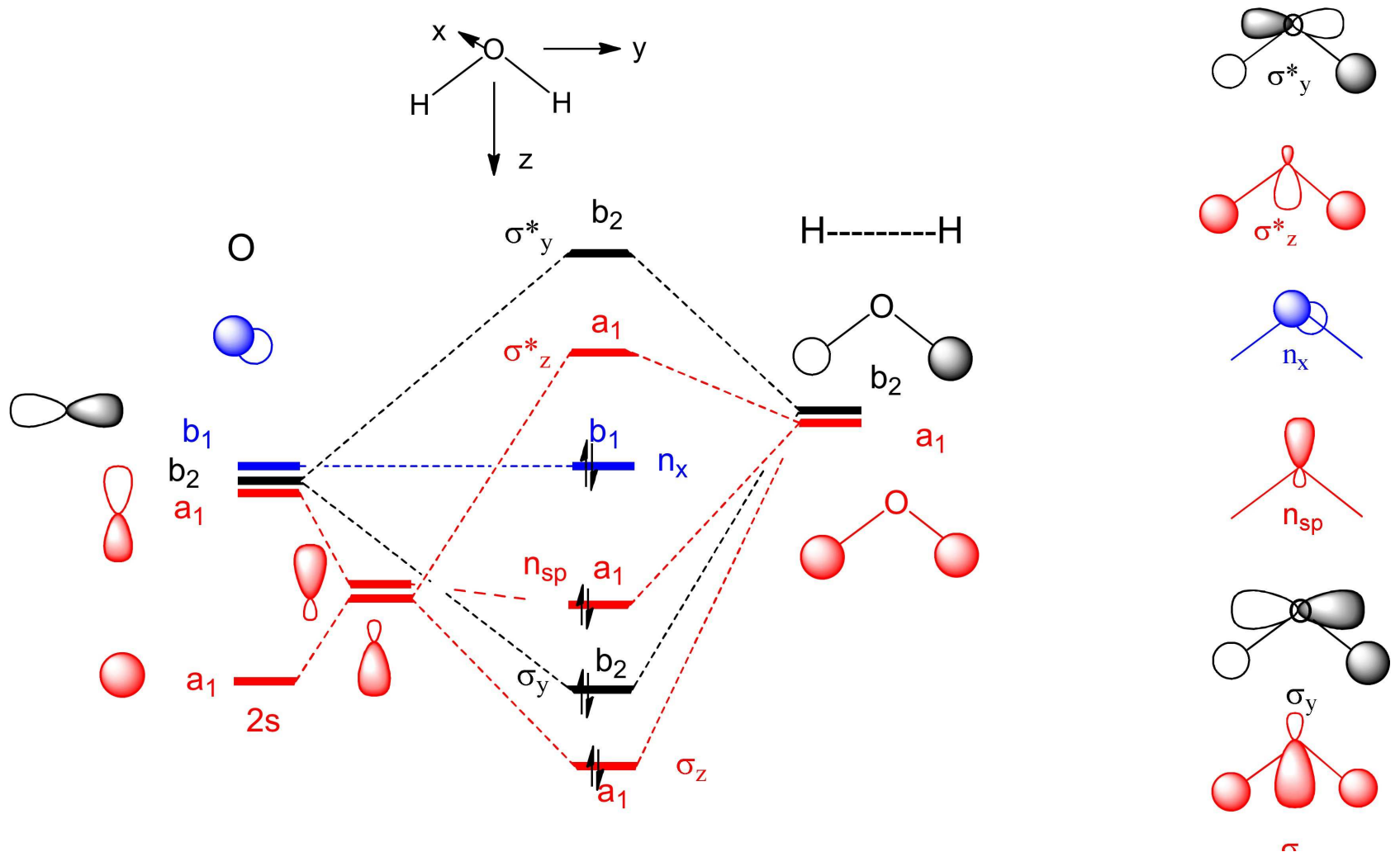
Double bond 133 pm

Triple bond 121 pm

H.J. Bernstein, J.Chem.Phys., **15** (1947) 284, 339, 688

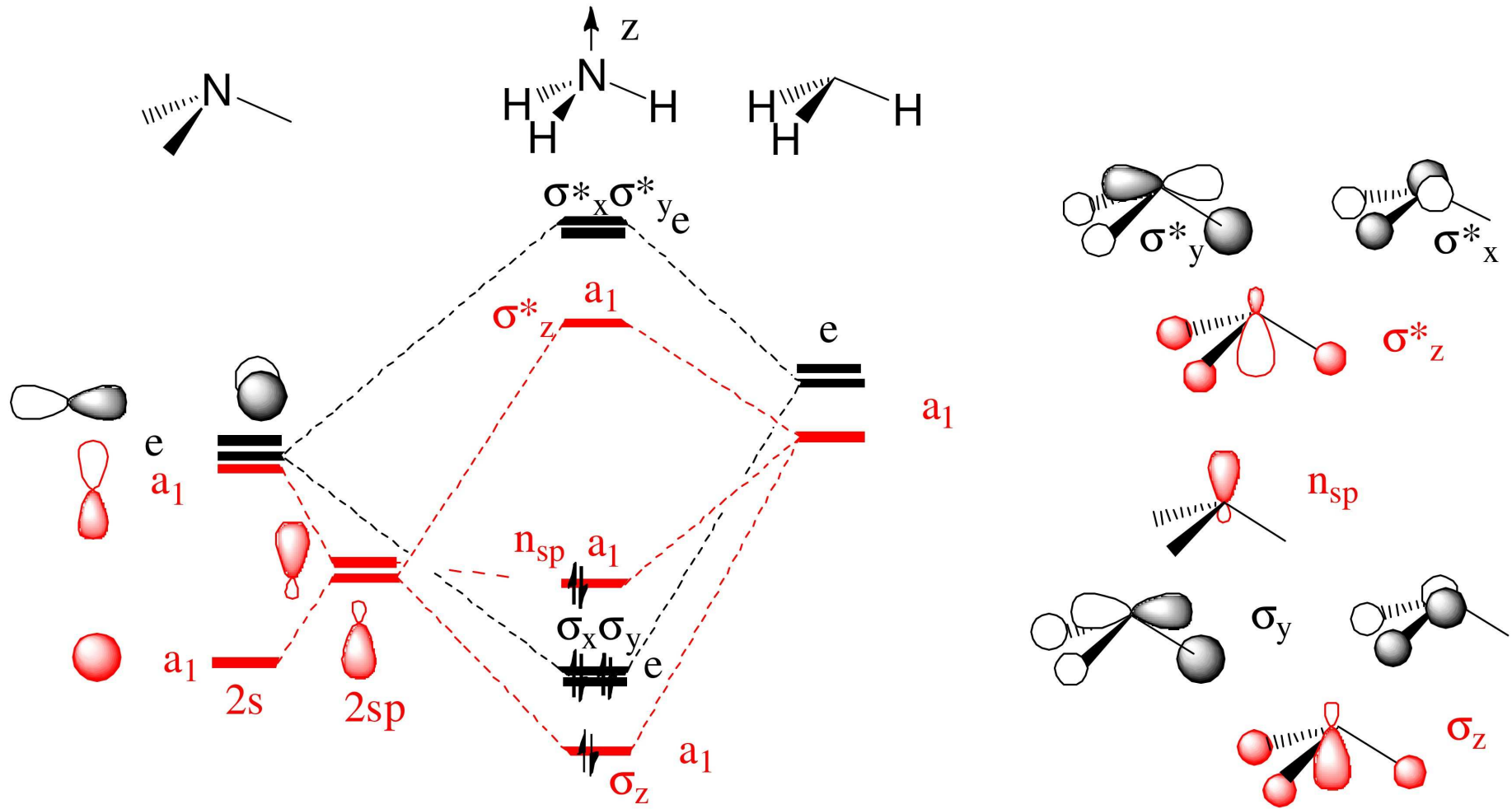
# Travailler avec orbitales atomiques

Combinaisons linéaires entre atomes, diagrammes  $AH_n$  de Walsh



# Travailler avec orbitales atomiques

Et la molécule NH<sub>3</sub> Walsh





# Théorie Hückel

# Principe variationnel

Theorème: toute fonction d'onde approchée pour l'état fondamental de l'hamiltonien  $\hat{H}$  a une énergie plus haute que la vraie fonction d'onde  $\Psi_0$  :

$$\langle \Psi_{approx} | \hat{H} | \Psi_{approx} \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0$$

avec  $\hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0 | \Psi_0 \rangle$

Preuve:  $\hat{H}$  est hermitien, donc

- les valeurs propres de  $\hat{H}$  sont réelles.
- les vecteurs propres de  $\hat{H}$  sont orthogonaux.
- toute fonction d'onde peut être développée dans la base des fonctions propres de  $\hat{H}$

$$\begin{aligned} E_{approx} &= \langle \Psi_{approx} | \hat{H} | \Psi_{approx} \rangle \\ &= \sum_i c_i^2 \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_i \rangle = \sum_i c_i^2 E_i \geq E_0 \sum_i c_i^2 = E_0 \end{aligned}$$

# Théorie de Hückel

Ernst Hückel, 1930 : admettons une simple

- fonction d'onde comme produit  $\Psi = \phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_n(n)$  et un
- Hamiltonien mono-électronique  $\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \dots \hat{h}_n$  qui agit sur les électrons  $1 \dots n$ .

Si

$$\hat{h} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

alors  $\hat{H} |\Psi\rangle = \left( \sum_i \hat{h}_i \right) |\Psi\rangle = \left( \sum_i \epsilon_i \right) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$  ce qui satisfait

l'équation de Schrödinger.

- Orbitales atomiques de valence  $\chi$  (ou simplement système  $\pi$ ) pour chaque atome
- Interactions sur site  $\langle \chi_\alpha | \hat{h} | \chi_\alpha \rangle = a < 0$
- Interaction entre proches voisins  $\langle \chi_\alpha | \hat{h} | \chi_\beta \rangle = b < 0$
- Orbitales atomiques supposées orthogonales
- Éléments de matrice paramétrisés

# Théorie de Hückel

Chercher les énergies  $\epsilon_i$  les plus basses pour satisfaire

$$\hat{h} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

En orbitales atomiques :

$$\hat{h} \sum_{\alpha} c_{\alpha i} \chi_{\alpha} = \epsilon_i \sum_{\alpha} c_{\alpha i} \chi_{\alpha}$$

Projection sur  $\chi_{\beta}$  :

$$\sum_{\alpha} c_{\alpha i} \langle \chi_{\beta} | \hat{h} | \chi_{\alpha} \rangle = \epsilon_i c_{\beta i}$$

Forme d'une équation matricielle à valeur propre

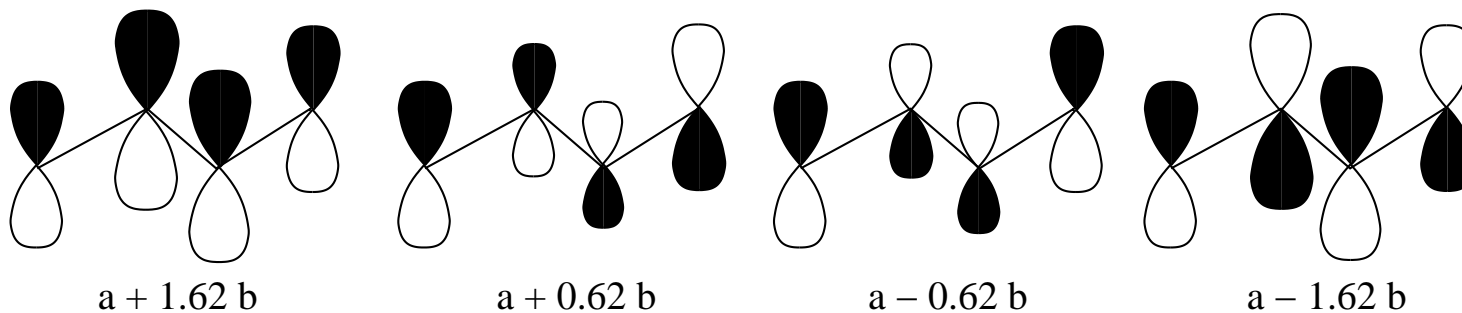
$$\begin{pmatrix} \langle \chi_1 | \hat{h} | \chi_1 \rangle & \langle \chi_1 | \hat{h} | \chi_2 \rangle & \cdots \\ \langle \chi_2 | \hat{h} | \chi_1 \rangle & \langle \chi_2 | \hat{h} | \chi_2 \rangle & \cdots \\ \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \end{pmatrix} = \epsilon_i \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \end{pmatrix}$$

# Théorie de Hückel

Exemple butadiène  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} a & b & 0 & 0 \\ b & a & b & 0 \\ 0 & b & a & b \\ 0 & 0 & b & a \end{pmatrix}$$

- 4 valeurs propres  $\frac{1}{2} (2a \pm b \pm \sqrt{5}b)$
- 4 vecteurs propres correspondants : + + + +, + + - -, + - - +, + - + -
- 4 électrons  $\pi$  à mettre dans les deux orbitales les plus basses

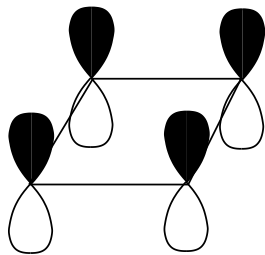


# Théorie de Hückel

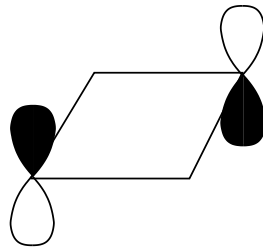
Exemple cyclo-butadiène  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$  :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} a & b & 0 & b \\ b & a & b & 0 \\ 0 & b & a & b \\ b & 0 & b & a \end{pmatrix}$$

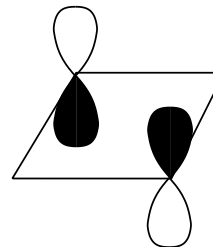
- 3 valeurs propres différentes  $a - 2b, a, a, a + 2b$



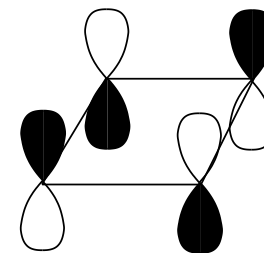
$a + 2b$



$a$



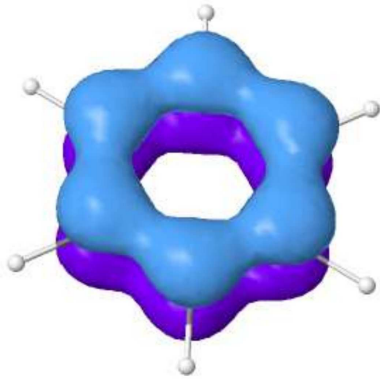
$a$



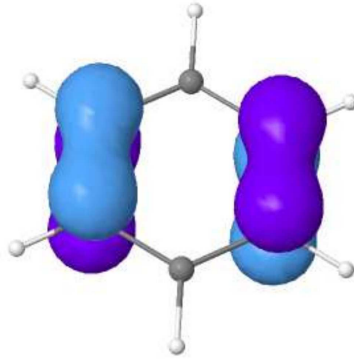
$a - 2b$

- Mais où mettre les 4 électrons ? Molécule instable
- Règle  $4n + 2$  pour hydrocarbures cycliques

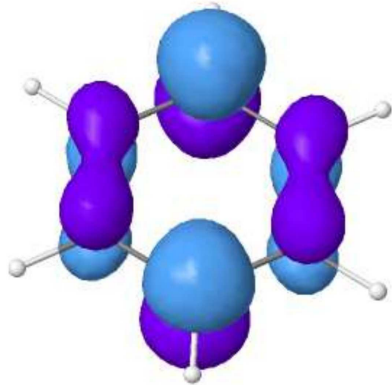
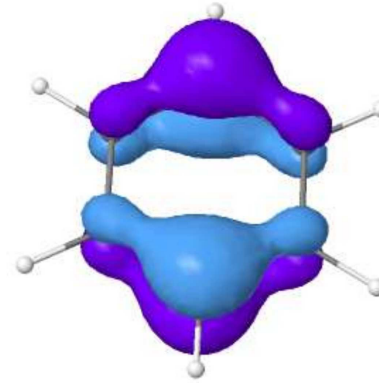
# Théorie de Hückel



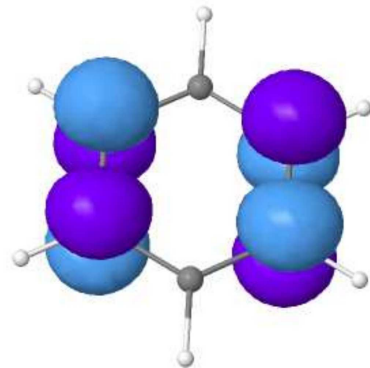
$\alpha + 2\beta$



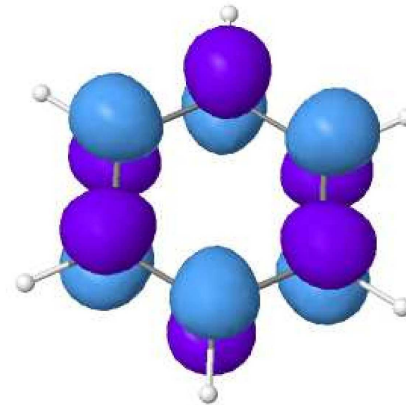
$\alpha + \beta$



$\alpha - \beta$



$\alpha - 2\beta$



# Vers une solution plus exacte — atomes



# Fonction d'onde à plusieurs électrons

Systeme à plusieurs électrons : Hamiltonien atomique

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \left( \sum_{i=1}^n \Delta_i \right) - Z \left( \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

La fonction d'onde contient le spin comme variable

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, s_1, s_2, \dots, s_n)$$

- Doit être antisymétrique

$$\Psi((\vec{r}_1, s_1), (\vec{r}_2, s_2), \dots) = -\Psi((\vec{r}_2, s_2), (\vec{r}_1, s_1), \dots)$$

- Densité électronique

$$\rho(\vec{r}) = n \underbrace{\int \dots \int}_{3n-3 \text{ integrals}} |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d^3 r_2 \dots d^3 r_n$$

# Fonction d'onde à plusieurs électrons

Cas de 2 électrons, même orbitale spatiale  $\phi$ , spins opposés :

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) &= \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(s_1)\beta(s_2) - \alpha(s_2)\beta(s_1)] \\ &= \Phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times \Theta_A(s_1, s_2)\end{aligned}$$

Energie ne dépend que de la partie spatiale

$$\langle \Phi_S \Theta_A | \hat{H} | \Phi_S \Theta_A \rangle = \langle \Phi_S | \hat{H} | \Phi_S \rangle \times \langle \Theta_A | \Theta_A \rangle = \langle \Phi_S | \hat{H} | \Phi_S \rangle$$

# Fonctions d'onde à plusieurs électrons

Deux orbitales différentes, deux spins opposés

$$\begin{aligned}\Psi^I(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) &= \Phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times \Theta_A(s_1, s_2) \\ &= [\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) + \phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1)] [\alpha(s_1)\beta(s_2) - \alpha(s_2)\beta(s_1)] / 2\end{aligned}$$

Autre possibilité

$$\begin{aligned}\Psi^{II}(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) &= [\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) - \phi_2(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2)] \alpha(s_1)\alpha(s_2) \\ &= \Phi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times \Theta_S(s_1, s_2)\end{aligned}$$

3 possibilités pour une partie spin symétrique

$$\alpha(s_1)\alpha(s_2) \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(s_1)\beta(s_2) + \beta(s_1)\alpha(s_2)) \quad \beta(s_1)\beta(s_2)$$

Conclusion : une fonction d'onde singulet, 3 fonctions d'onde triplet, différentes en energy, même avec orbitales identiques.

# Fonctions d'onde à plusieurs électrons

Cas général avec plus que deux électrons : déterminant de Slater (J.C. Slater 1929)

$$\Psi(\vec{r}_1 \dots, \vec{r}_n, s_1 \dots s_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1)\sigma_1(s_1) & \dots & \phi_1(\vec{r}_n)\sigma_1(s_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\vec{r}_1)\sigma_n(s_1) & \dots & \phi_n(\vec{r}_n)\sigma_n(s_n) \end{vmatrix}$$

Complètement antisymétrique sous échange de deux électrons

# Fonctions d'onde à plusieurs électrons

Cas général avec plus que deux électrons : déterminant de Slater (J.C. Slater 1929)

$$\Psi(\vec{r}_1 \dots, \vec{r}_n, s_1 \dots s_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1)\sigma_1(s_1) & \dots & \phi_1(\vec{r}_n)\sigma_1(s_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\vec{r}_1)\sigma_n(s_1) & \dots & \phi_n(\vec{r}_n)\sigma_n(s_n) \end{vmatrix}$$

Complètement antisymétrique sous échange de deux électrons  
La fonction d'onde triplet (non-normalisée)

$$\begin{aligned} \Psi_{\alpha\alpha}^{II} &= [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)] (\alpha(1)\alpha(2) + \alpha(1)\alpha(2)) \\ &= \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) \\ \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = |\phi_1\phi_2\rangle \\ \Psi_{\beta\beta}^{II} &= \begin{vmatrix} \phi_1(1)\beta(1) & \phi_1(2)\beta(2) \\ \phi_2(1)\beta(1) & \phi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} = |\bar{\phi}_1\bar{\phi}_2\rangle \end{aligned}$$

# Fonction d'onde à plusieurs électrons

Cependant :

$$\begin{aligned}\Psi_{\alpha\beta}^{II} &= \phi_1\bar{\phi}_2 + \bar{\phi}_1\phi_2 - \phi_2\bar{\phi}_1 - \bar{\phi}_2\phi_1 \\ &= \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \bar{\phi}_2(1) & \bar{\phi}_2(2) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \bar{\phi}_1(1) & \bar{\phi}_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix} = |\phi_1\bar{\phi}_2\rangle + |\bar{\phi}_1\phi_2\rangle \\ \Psi_{\alpha\beta}^I &= \phi_1\bar{\phi}_2 - \bar{\phi}_1\phi_2 + \phi_2\bar{\phi}_1 - \bar{\phi}_2\phi_1 \\ &= \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \bar{\phi}_2(1) & \bar{\phi}_2(2) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \bar{\phi}_1(1) & \bar{\phi}_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix} = |\phi_1\bar{\phi}_2\rangle - |\bar{\phi}_1\phi_2\rangle\end{aligned}$$

On a besoin de deux déterminants

Situations à un seul déterminant :

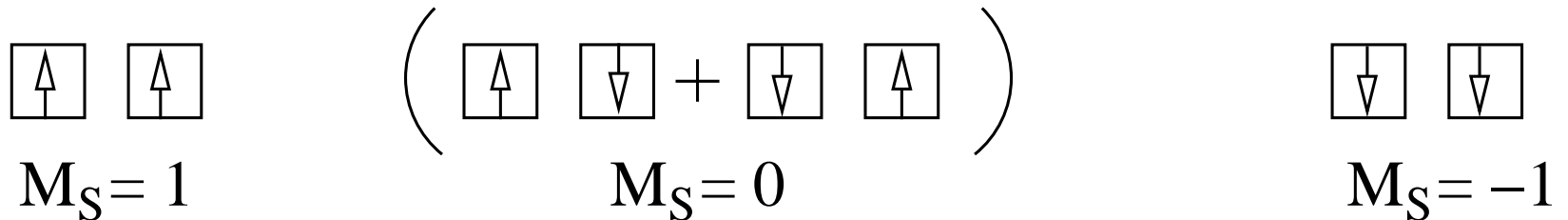
- Systèmes à couches fermées (pour chaque  $\phi$  occupée il y a un  $\bar{\phi}$  occupée)
- Systèmes à spin maximal (toutes les orbitales simplement occupées le sont avec électrons de même spin)
- Combinaisons des deux :  $|1\bar{1}2\bar{2}\dots 5\bar{5}6879\rangle$

# Etats spectroscopiques d'atomes

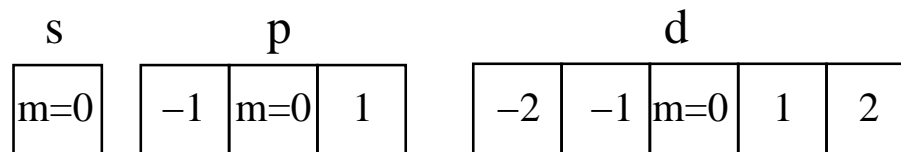
# Termes spectroscopiques

Couplage de plusieurs électrons :

- Couplage des spins en un spin global :  $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \dots$



- Couplage des moments angulaires en un moment global :  $\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \dots$



- Couplage de  $\vec{S}$  et  $\vec{L}$  en un moment global  $\vec{J}$
- Valeur propre  $J$  entre  $|L - S|$  et  $L + S$ ,  $M_J$  entre  $-J$  et  $J$

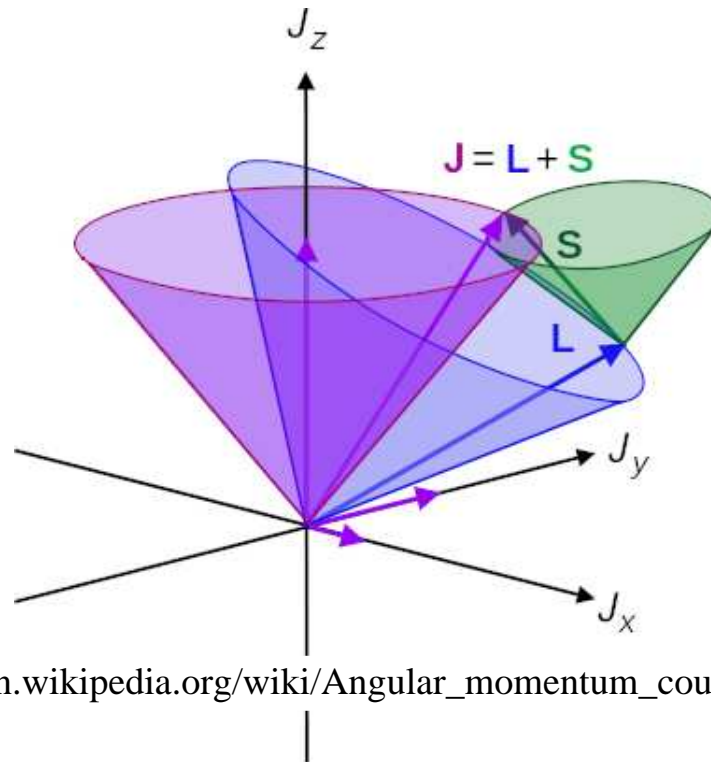


# Termes spectroscopiques

- Contributions à la fonction d'onde de toutes les combinaisons possibles de  $M_J = M_L + M_S$  :

$$|JM_JLS\rangle = \sum_{M_S+M_L=M_J} |LM_LSM_S\rangle \underbrace{\langle LM_LSM_S|JM_JLS\rangle}_{\text{Coefficients Clebsch-Gordan}}$$

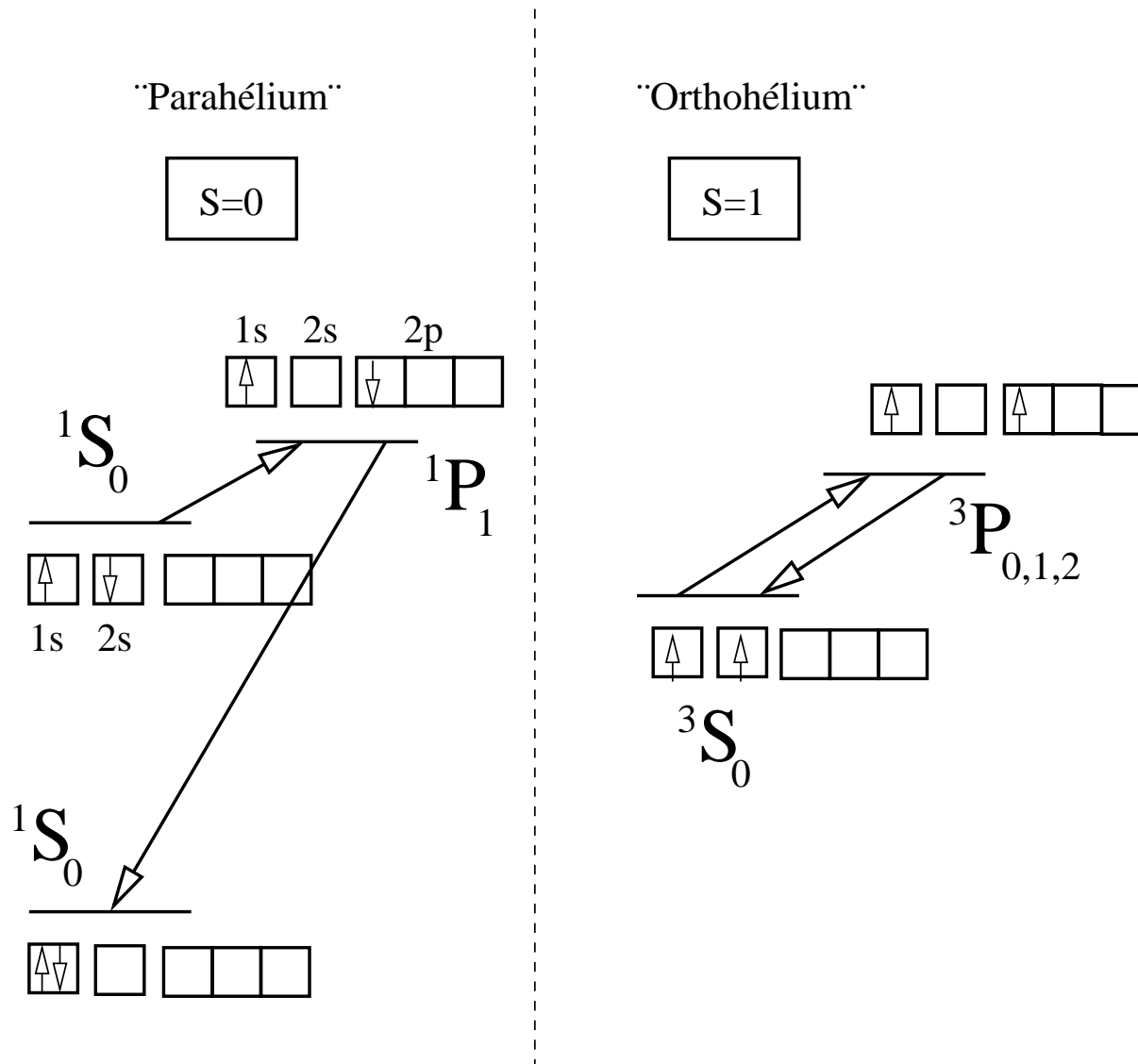
- Caractérisation de l'état par  $^{2S+1}L_J$



[http://en.wikipedia.org/wiki/Angular\\_momentum\\_coupling](http://en.wikipedia.org/wiki/Angular_momentum_coupling)

# Termes spectroscopiques

Photon ne change pas de spin, mais  $L$  d'une unité



# Termes spectroscopiques

28

Bruce, Menzel : "Principles of atomic spectra", 1968

29

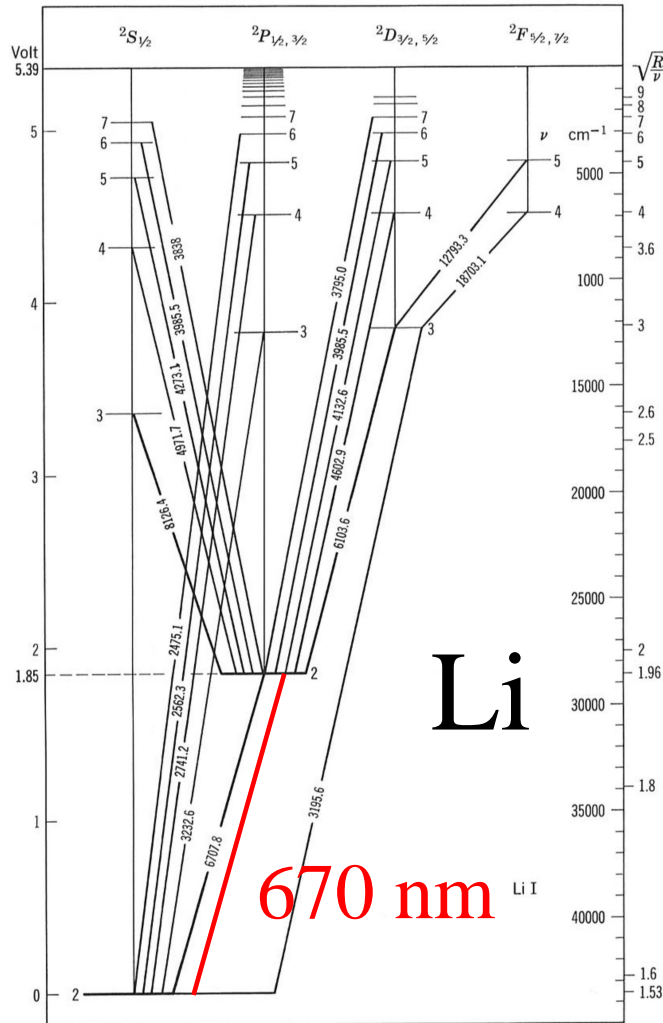


Fig. 1.8 Grotrian diagram for lithium, Li I (from Grotrian [1]).

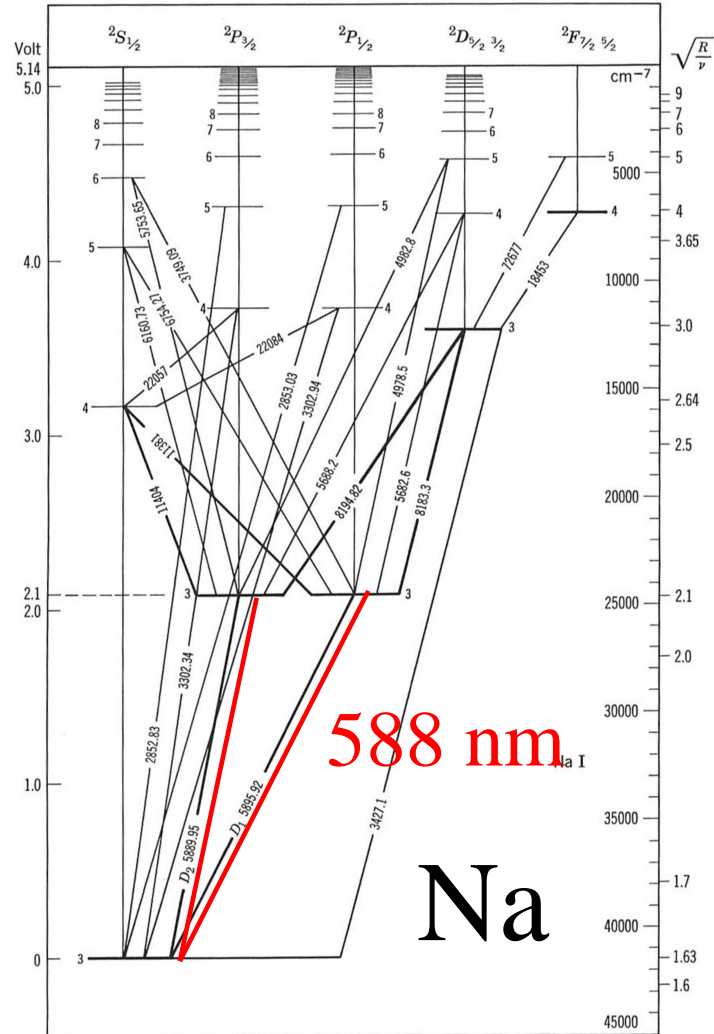
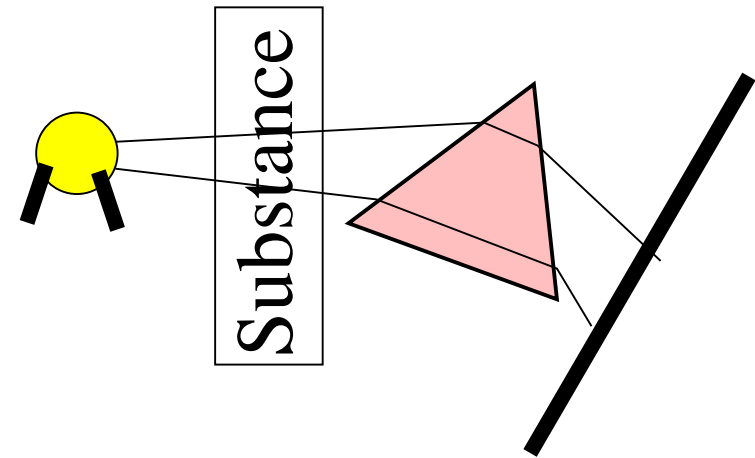
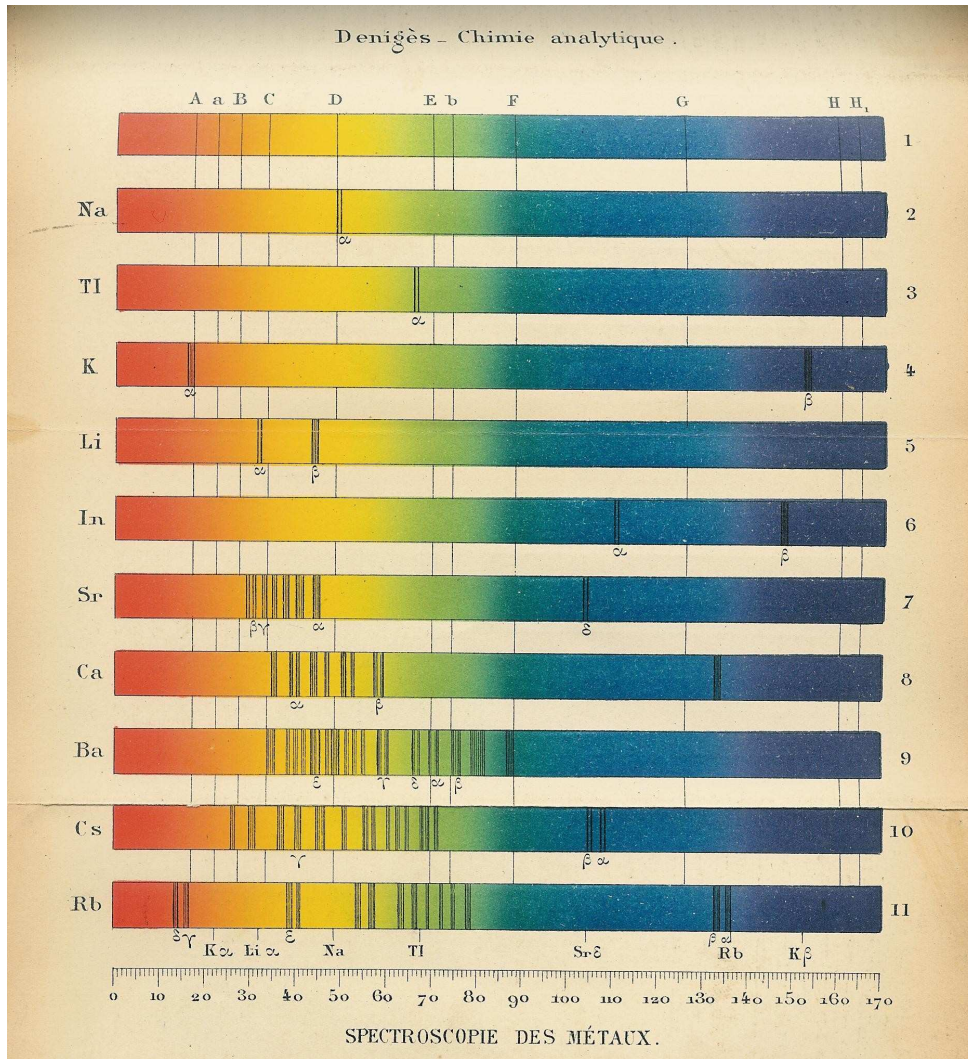


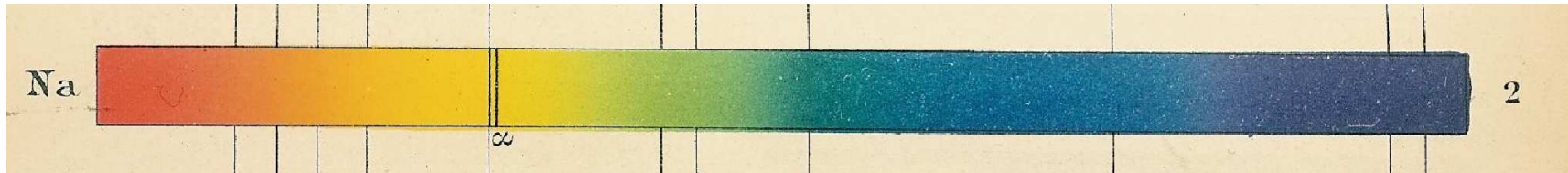
Fig. 1.9 Grotrian diagram for sodium, Na I (from Grotrian [1]).

# Termes spectroscopiques

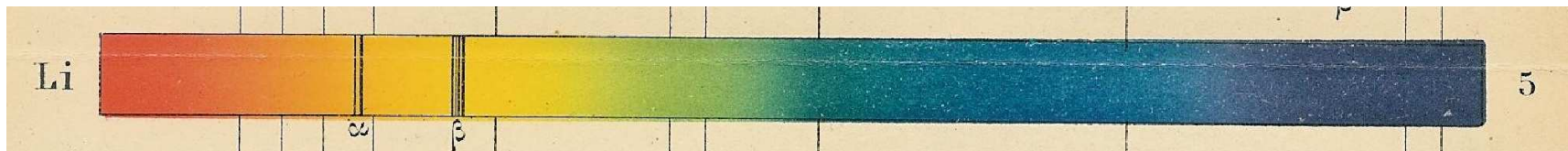


Denigès  
Chimie analytique  
Paris 1913

# Termes spectroscopiques

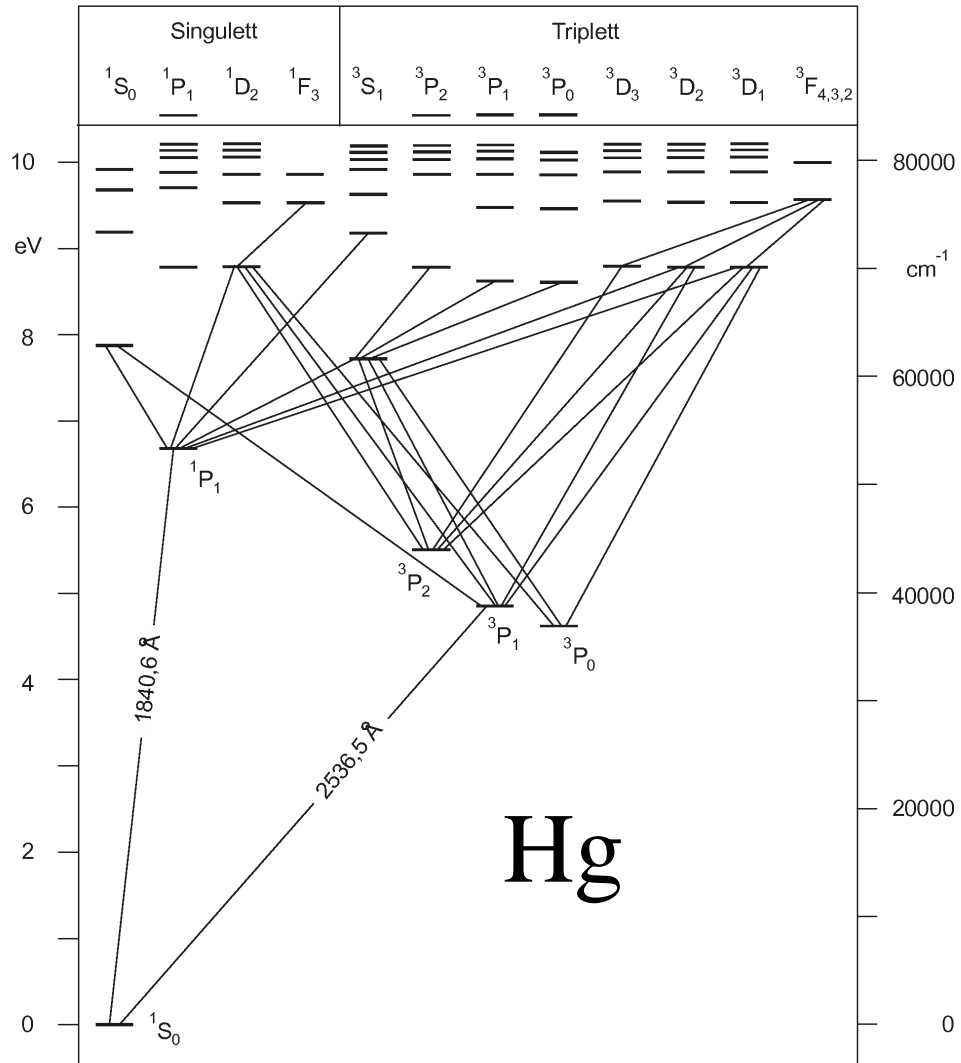


3s-3p  
5888 Å



2s-2p    2p-3d  
6707 Å    6103 Å

# Termes spectroscopiques



# Vers une solution plus exacte — molécules

# Approximation Born-Oppenheimer

- Hamiltonien moléculaire :

$$\hat{H} = - \sum_I \frac{1}{2M_i} \Delta_I + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_i \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{iI} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

- Décomposition en partie nucléaire et partie électronique :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \left( \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \right) = \hat{H}_N + \hat{H}_e$$

$$\left( \hat{H}_N + \hat{H}_e \right) \Psi_N(\{\vec{R}_I\}) \underbrace{\Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}_{\text{variables}}; \underbrace{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M}_{\text{paramtres}} = E_{tot} \Psi_N \Psi_e$$

- Solution en 2 étapes :

$$\hat{H}_e \Psi_e(\{r_i\}; \{\vec{R}_I\}) = E_e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \Psi_e$$

$$\left( \hat{H}_N + E_e(\{\vec{R}_I\}) \right) \Psi_N(\{\vec{R}_I\}) = E_{tot} \Psi_N$$



# Fonction d'onde moléculaire

- Orbitales atomiques centrées sur des atomes

$$\chi_{\alpha}(\vec{r}; \vec{R}) = f(\vec{r} - \vec{R})$$

- Orbitales moléculaires comme combinaisons linéaires d'orbitales atomiques

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{\alpha_I, I} c_{\alpha_I} \chi_{\alpha_I}(\vec{r} - \vec{R}_I)$$

- Autant d'orbitales moléculaires qu'orbitales atomiques

$$\begin{pmatrix} \phi_1(\vec{r}) \\ \vdots \\ \phi_N(\vec{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & \dots & c_{N1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{1N} & \dots & c_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1(\vec{r}) \\ \vdots \\ \chi_N(\vec{r}) \end{pmatrix}$$

# Fonction d'onde moléculaire

## Intégrales sur orbitales moléculaires

- Intégrale de recouvrement :

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha i} c_{\beta j} \langle \chi_{\alpha} | \chi_{\beta} \rangle$$

- Intégrales  $\langle \chi_{\alpha} | \chi_{\beta} \rangle$  peuvent être calculées une fois au début d'un calcul
- Multiplication avec coefficients à déterminer et sommation pour calculer l'intégrale sur orbitales moléculaires.
- Séquence d'un calcul :
  - Calcul des intégrales nécessaires en orbitales atomiques
  - mono-electroniques et bi-electroniques
  - Optimisation des coefficients
  - Calcul de l'énergie totale
  - Calcul de propriétés

# Fonction d'onde moléculaire

Exemple H<sub>2</sub> :

- 2 orbitales moléculaires à partir de deux orbitales atomiques

$$\begin{aligned}\phi_g &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} (\chi_a + \chi_b) && \text{orbitale } \sigma \\ \phi_u &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}} (\chi_a - \chi_b) && \text{orbitale } \sigma^*\end{aligned}$$

- Occupation de  $\phi_g$  par spins opposés :

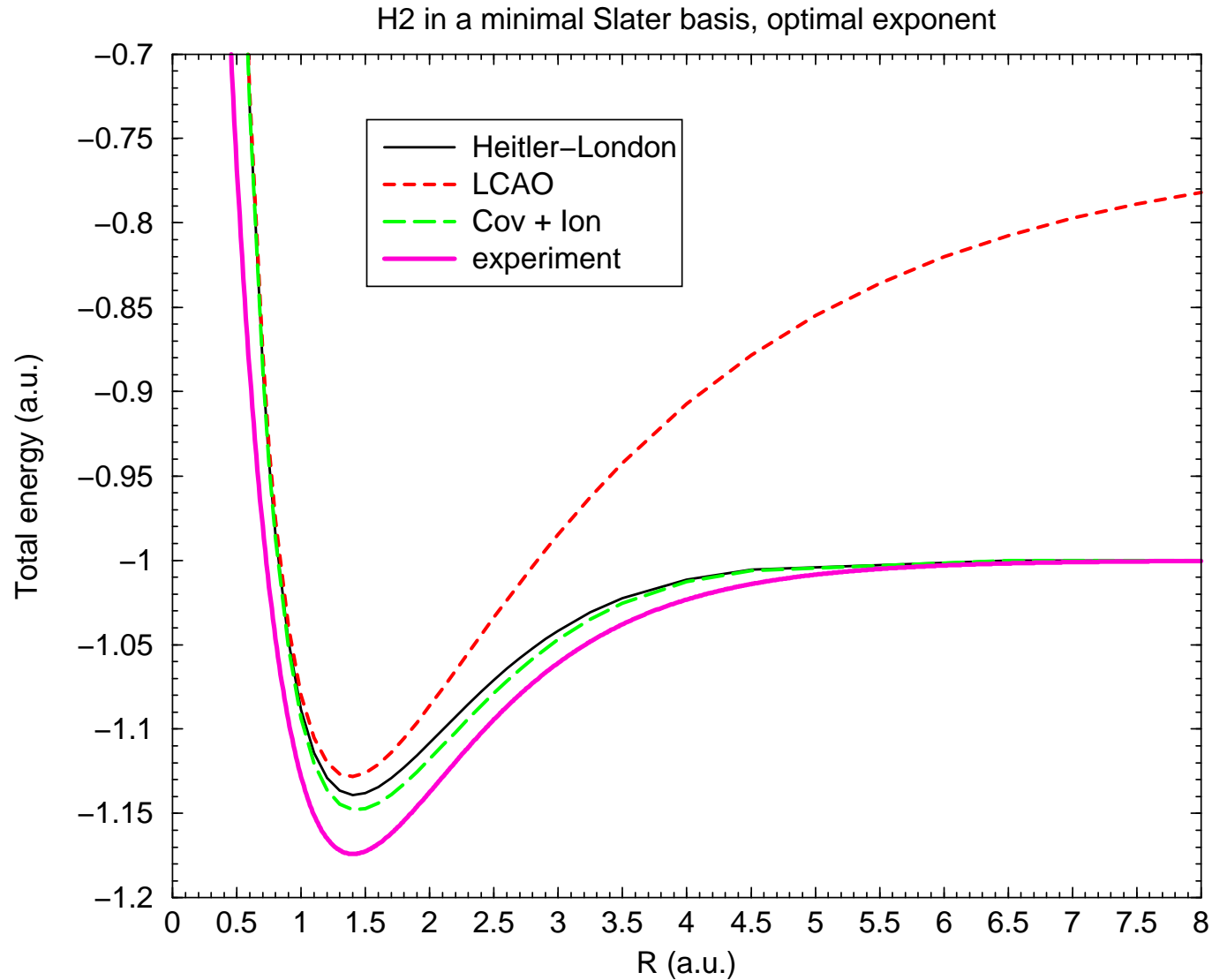
$$\begin{aligned}\Psi &= \phi_g \bar{\phi}_g = \frac{1}{2 + 2S_{ab}} (\chi_a + \chi_b) (\chi_a + \chi_b) (\alpha\beta - \beta\alpha) \\ &= \frac{1}{2 + 2S_{ab}} \left( \underbrace{\chi_a\chi_a + \chi_b\chi_b}_{\text{ionique}} + \underbrace{\chi_a\chi_b + \chi_b\chi_a}_{\text{covalent}} \right) (\alpha\beta - \beta\alpha)\end{aligned}$$

# Fonction d'onde moléculaire

Energie totale :

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= 2 \langle \phi_g | -\frac{1}{2} \Delta | \phi_g \rangle - 4 \langle \phi_g | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_1|} | \phi_g \rangle + \langle \phi_g \phi_g | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi_g \phi_g \rangle + \frac{1}{R} \end{aligned}$$

# Fonction d'onde moléculaire



# Méthode Hartree-Fock

- Orbitales moléculaires exprimées en orbitales atomiques

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha} c_{\alpha i} \chi_{\alpha}(\vec{r})$$

avec des coefficients  $c_{\alpha i}$  à déterminer.

- Fonction d'onde est un seul déterminant.
- On minimise l'énergie totale par variation des coefficients :

$$E_{HF} = \min_{\{c_{\alpha i}\}} E(\{c_{\alpha i}\}) = \min_{\{c_{\alpha i}\}} \langle \Psi(\{c_{\alpha i}\}) | \hat{H} | \Psi(\{c_{\alpha i}\}) \rangle$$

avec la condition que les orbitales  $\phi_i$  restent orthonormées.

# Méthode Hartree-Fock

- Equations Hartree-Fock :  $\hat{F} \phi_i = \epsilon \phi_i$  avec l'opérateur de Fock

$$\begin{aligned} \langle \chi_\alpha | \hat{F} | \chi_\beta \rangle = & \underbrace{\int \chi_\alpha(\vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \Delta - \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} \right) \chi_\beta(\vec{r}) d^3 r}_{\langle \chi_\alpha | \hat{h} | \chi_\beta \rangle} \\ & + \sum_{I \in occ} \left( \underbrace{2 \int \int \frac{\chi_\alpha(\vec{r}_1) \chi_\beta(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2}_{(\alpha\beta|ii)} \right. \\ & \left. - \underbrace{\int \int \frac{\chi_\alpha(\vec{r}_1) \chi_\beta(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2}_{(\alpha i|i\beta)} \right) \end{aligned}$$

- Energie Hartree-Fock :

$$E_{HF} = 2 \sum_{i \in occ.} \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_{i,j \in occ.} (2(ii|jj) - (ij|ji))$$

# Jeux de fonctions de base

Atome d'hydrogène : pas toutes les fonctions possible, base incomplète.

- Fonctions de Slater sans nœuds :

$$\phi_{nlm}^{\text{STF}}(r, \theta, \varphi; \alpha) = Y_{lm}(\theta, \varphi) \times r^{n-1} \times e^{-\beta r} \quad l \leq n - 1$$

- Fonctions Gaussiennes

$$\phi_{lm}^{\text{GTF}}(r, \theta, \varphi; \alpha) = Y_{lm}(\theta, \varphi) \times r^l \times e^{-\alpha r^2}$$

Pourquoi fonctions de Gauss ? Essayons de calculer une intégrale bi-électronique à 4 centres

$$\iint \frac{e^{-\alpha|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} e^{-\beta|\vec{r}_1 - \vec{R}_B|} e^{-\gamma|\vec{r}_2 - \vec{R}_C|} e^{-\delta|\vec{r}_2 - \vec{R}_D|}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2$$

Possible avec Gaussiennes grâce à la formule du produit

$$e^{-a(\vec{r} - \vec{R}_A)^2} e^{-b(\vec{r} - \vec{R}_B)^2} = e^{-\frac{ab}{a+b}(\vec{R}_A - \vec{R}_B)^2} e^{-(a+b)\left(\vec{r} - \frac{a\vec{R}_A + b\vec{R}_B}{a+b}\right)^2}$$

transformation d'une intégrale à 4 centres en une intégrale à 2 centres. P Reinhardt — Oran2014 — p. 40/44



# Jeux de fonctions de base

- Base minimale : une fonction par orbitale atomique occupée (H  $1s$ , C  $1s2s2p$ , Ti  $1s2s2p3s3p3d4s$  etc.)
- Split-valence basis sets : plusieurs fonctions de base par orbitale de valence (6-31G, double ou triple  $\zeta$  etc.)
- Even-tempered basis sets : exposants de Gaussiennes suivent une série géométrique  $\alpha_i = \alpha_0 \times \tau^i$
- ajoutons des fonctions de polarisation (moment angulaire supérieur)
- ajoutons fonctions diffuses avec petits exposants pour former des liaisons
- ajoutons des fonctions de corrélation
- ... .. vers une base complète.

Bibliothèques de fonctions de base : <https://bse.pnl.gov/bse/portal>  
Basis Set Exchange with  $\approx 500$  basis sets.

- Chaque programme de chimie théorique a une bibliothèque intégrée dans le code.

# Extrapolation de bases

- Base plus grande = énergie plus basse
- Limite Hartree-Fock : toujours 1 déterminant
- Construction systématique ?

Exemple : atome d'hélium dans une série de bases aug-cc-pvXz, X=2..6

X	HF energy (a.u.)	correlated energy (Full CI, a.u.)	# basis functions
2	-2.855704	-2.88955	11
3	-2.861183	-2.90060	28
4	-2.861522	-2.90253	58
5	-2.861627	-2.90320	108
6	-2.861673	-2.90346	186

Extrapolation: empiriquement  $E(X) = A + \frac{B}{X^3}$

$$E(\infty) = A = E(X) - \frac{Y^3}{X^3 - Y^3} (E(X) - E(Y))$$

# Extrapolation de bases

- Base plus grande = énergie plus basse
- Limite Hartree-Fock : toujours 1 déterminant
- Construction systématique ?

Exemple : atome d'hélium dans une série de bases aug-cc-pvXz, X=2..6

X	HF energy (a.u.)	correlated energy (Full CI, a.u.)	# basis functions
2	-2.855704	-2.88955	11
3	-2.861183	-2.90060	28
4	-2.861522	-2.90253	58
5	-2.861627	-2.90320	108
6	-2.861673	-2.90346	186

Extrapolation

	A	B
HF	-2.86228	0.0509344
Full CI	-2.90431	0.1168

# Nous avons alors : Hartree-Fock

## Systemes couches fermées

A disposition

- Orbitales moléculaires  $\longrightarrow$  densités, moments multipolaires density
- Energies d'orbitales  $\longrightarrow$  potentiels d'ionisation, énergies d'excitations, structures de bandes
- Energie totale  $\longrightarrow$  géometrie, énergies de dissociation, constants vibrationnelles et rotationnelles, spectres IR, polarisabilités, thermochemie

# Nous avons alors : Hartree-Fock

## Systemes couches fermées

A disposition

- Orbitales moléculaires → densités, moments multipolaires density
- Energies d'orbitales → potentiels d'ionisation, énergies d'excitations, structures de bandes
- Energie totale → géometrie, énergies de dissociation, constants vibrationnelles et rotationnelles, spectres IR, polarisabilités, thermochemie

Quelle qualité des résultats ?

- Bonnes géometries, liaisons un peu trop courtes
- Bons potentiels d'ionisation
- Energies de liaisons médiocres (50 % de valeurs expérimentales)
- Fréquences médiocres (beaucoup trop grandes)
- Incapable de dissocier correctement des molécules en fragments couches ouvertes

# Quelques perspectives