

# Atomistique et liaisons chimiques I

## Table des matières

<b>I</b>	<b>Introduction à la chimie quantique</b>	<b>2</b>
1	Les insuffisances de la mécanique classique	2
2	Les bases de la mécanique quantique	2
3	Domaine de la chimie quantique	2
4	Applications dans les recherches récentes	2
5	Objectifs de ce cours	2
<b>II</b>	<b>Les postulats de la mécanique quantique</b>	<b>4</b>
6	Postulat 1	4
7	Postulat 2	4
7.1	généralités sur les opérateurs . . . . .	4
7.2	Propriétés des opérateurs . . . . .	5
7.3	Principe de correspondance . . . . .	5
8	Postulat 3	7
9	Postulat 4	7
10	Séparation des variables	8
<b>III</b>	<b>Atomes hydrogénéoïdes : équation de Schrödinger</b>	<b>8</b>
10.1	Valeurs propres de l'équation de Schrödinger . . . . .	10
10.2	système d'unité atomique . . . . .	10

## Première partie

# Introduction à la chimie quantique

## 1 Les insuffisances de la mécanique classique

- l'effet photoélectrique :  
Première mise en évidence de la dualité onde-corpuscule.
- le rayonnement du corps noir :  
Catastrophe UV.
- Le spectre d'émission des atomes :  
La discrétion du spectre obtenu ne peut être expliquée par la mécanique classique.  
(en mécanique quantique, on a la relation de De Broglie  $\Delta E = E_i - E_f = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ )

## 2 Les bases de la mécanique quantique

- La dualité onde-corpuscule (De Broglie) :  
À toute particule qui a une masse on peut attribuer une onde :  $\lambda = \frac{h}{mv}$
- L'inégalité de Heisenberg :  
 $\Delta q \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2}$   
où  $\Delta q$  est l'incertitude sur la position,  
et  $\Delta p$ , l'incertitude sur la quantité de mouvement.

## 3 Domaine de la chimie quantique

On se sert des outils de la chimie quantique sur les systèmes plus petits que les protéines. Pour des systèmes dont la taille est plus importante, les propriétés quantiques sont négligeables.

## 4 Applications dans les recherches récentes

- dépliement et repliement des enzymes
- changements de conformation des molécules en solution
- changement de phase
- phénomènes d'excitation et de désexcitation dans les complexes
- simulation de spectres RMN

## 5 Objectifs de ce cours

- être capable de comprendre et décrire la structure électronique des atomes et des molécules.

- comprendre, expliquer et prédire les propriétés structurales et spectrométriques ainsi que la réactivité des systèmes chimiques.

## Deuxième partie

# Les postulats de la mécanique quantique

La mécanique quantique se base sur six postulats qui ont toujours été vérifiés. Nous n'en verrons et utiliserons seulement quatre dans ce cours.

## 6 Postulat 1

L'état d'un système à un instant  $t$  est complètement défini par la connaissance de sa fonction d'onde, notée  $\Psi(\vec{r}, t)$ .

- Dans  $\Psi(\vec{r}, t)$ ,  $\vec{r}$  désigne la variable de l'espace tandis que  $t$  désigne la variable du temps.
- La fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}, t)$  n'a aucun sens physique.
- $dP(\vec{r}, t) = \Psi^*(\vec{r}, t) \cdot \Psi(\vec{r}, t) dV = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV$  est une probabilité infinitésimale.  
( $\Psi^*(\vec{r}, t)$  est la fonction conjuguée de la fonction  $\Psi(\vec{r}, t)$ )
- $\frac{dP(\vec{r}, t)}{dV}$  est une densité de probabilité.
- La fonction d'onde est normée :  $P(t) = \int_x \int_y \int_z dP(\vec{r}, t) = 1$
- La fonction d'onde est une fonction continue, dérivable et de carré sommable. Sa dérivée première doit aussi être continue et dérivable.
- La notation de Dirac :
  - à  $\Psi(\vec{r}, t)$ , on associe un "ket"  $|\Psi(t)\rangle$
  - à  $\Psi^*(\vec{r}, t)$ , on associe un "bra"  $\langle \Psi(t)|$
- On définit ainsi le produit scalaire de deux fonctions d'ondes par :

$$\int_x \int_y \int_z \Psi^*(\vec{r}, t) \cdot \Theta(\vec{r}, t) dV = \langle \Psi(t) | \Theta(t) \rangle$$

## 7 Postulat 2

À toute grandeur  $A$  mesurable, on associe en mécanique quantique un opérateur linéaire et hermitique, noté  $\hat{A}$ .

### 7.1 généralités sur les opérateurs

- Les opérateurs agissent sur les fonctions :  $\hat{A}\Psi(\vec{r}, t) = \Theta(\vec{r}, t)$
- Cas particulier : l'opérateur est un scalaire :  $\hat{A}\Psi(\vec{r}, t) = \lambda\Psi(\vec{r}, t)$  On dit alors que :
  - $\lambda$  est une valeur propre de  $\hat{A}$

- $\Psi(\vec{r}, t)$  est un vecteur propre de  $\hat{A}$  associé à la valeur propre  $\lambda$
- on parle alors d'équation aux valeurs propres.  
L'équation de Schrödinger est une équation aux valeurs propres.
- Notion de dégénérescence :  
Si deux fonctions différentes donnent, pour un opérateur donné, la même valeur propre, elles sont dites dégénérées.

## 7.2 Propriétés des opérateurs

- Somme :  $\hat{S} = \hat{A} + \hat{B}$

$$\hat{S}\Psi(\vec{r}, t) = \hat{A}\Psi(\vec{r}, t) + \hat{B}\Psi(\vec{r}, t)$$

- Produit (ou composition) :  $\hat{P} = \hat{A} \cdot \hat{B}$

$$\hat{P}\Psi(\vec{r}, t) = \hat{A}(\hat{B}\Psi(\vec{r}, t))$$

- Le produit n'est pas commutatif
- On introduit alors le commutateur (un autre opérateur) :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \cdot \hat{B} - \hat{B} \cdot \hat{A}$$

- Les opérateurs  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  commutent si et seulement si  $[\hat{A}, \hat{B}]$  est nul.
- Deux opérateurs qui commutent admettent le même ensemble de fonctions propres.
- Linéarité :  $\hat{A}(\alpha\Psi(\vec{r}, t) + \beta\Theta(\vec{r}, t)) = \alpha\hat{A}\Psi(\vec{r}, t) + \beta\hat{A}\Theta(\vec{r}, t)$
- Démontrons que toute combinaison linéaire de fonctions propres dégénérées d'un opérateur est également fonction propre de cet opérateur avec la même valeur propre.

*Démonstration.* Pour  $\hat{A}$ , un opérateur,

$$\begin{aligned} \hat{A} \cdot \sum_i \alpha_i \Psi_i &= \sum_i \alpha_i \hat{A} \Psi_i \\ &= \sum_i \alpha_i \lambda \Psi_i \quad \text{les fonctions } \Psi_i \text{ ayant toutes la même valeur propre } \lambda \\ &= \lambda \sum_i \alpha_i \Psi_i \end{aligned}$$

□

- Hermiticité : ces valeurs propres sont réelles et ses vecteurs propres sont orthogonaux.

## 7.3 Principe de correspondance

En mécanique quantique, tout opérateur peut être construit à partir des opérateurs position et quantité de mouvement :

- opérateur position : associé à la coordonnée  $q_i$  d'une particule, il consiste à multiplier par la variable  $q_i$ ,  $\hat{q}_i = q_i$  :

$$\begin{cases} \hat{x} = x \\ \hat{y} = y \\ \hat{z} = z \end{cases}$$

- opérateur quantité de mouvement : associé à la coordonnée  $p_i$  d'une particule, il consiste à dériver par rapport à cette coordonnée et à multiplier par  $-i\hbar$  :  $\hat{p}_i = -i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial q_i}$

$$\begin{cases} \hat{p}_x = -i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial x} \\ \hat{p}_y = -i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial y} \\ \hat{p}_z = -i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial z} \end{cases}$$

**Exemple.** Pour une onde de matière mono-dimensionnelle :  $\Psi(x, t) = \Psi_0 e^{i(bx - \omega t)}$

Démonstration.

$$\begin{aligned} \hat{p}_x \Psi(x, t) &= -i\hbar \frac{d}{dx} \Psi_0 e^{i(bx - \omega t)} \\ &= -i\hbar i k \Psi_0 e^{i(bx - \omega t)} \\ &= \hbar k \Psi(x, t) \end{aligned}$$

On a donc  $\hat{p}_x = \hbar k$

□

On cherche alors à retrouver l'énergie cinétique d'une particule de masse  $m$  : Sachant  $E_C = \frac{1}{2}mv^2$  et  $p = mv$ , on a :

$$E_C = \frac{p^2}{2m} = \frac{(\hbar k)^2}{2m}$$

On tente alors de retrouver l'opérateur associé :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi_0 e^{i(bx - \omega t)} &= -\frac{\hbar^2}{2m} i^2 k^2 \Psi_0 e^{i(bx - \omega t)} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Psi(x, t) \end{aligned}$$

On a donc l'opérateur quantité de mouvement  $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ .

Cas tridimensionnel :  
avec  $\hat{T}$ , l'opérateur énergie cinétique,

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

**Exemple.** Donnons l'expression de l'opérateur énergie d'une particule de masse  $m$  qui se déplace dans les trois directions de l'espace et possédant une énergie potentielle  $V(\vec{r})$  :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}) \end{aligned}$$

On a alors une expression de l'opérateur hamiltonien

## 8 Postulat 3

L'évolution d'un système est régie par l'équation de Schrödinger dépendante du temps.

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

Lorsque le potentiel agissant sur le système  $V(r)$  ne dépend pas du temps, la fonction d'onde qui décrit le système ne dépend pas du temps. Le système est alors dans un état dit stationnaire.

La fonction d'onde (caractérisant l'état stationnaire) est alors obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

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

Les états stationnaires d'un système sont aussi appelés états propres de ce système, ils sont en effet les vecteurs propres associés à l'opérateur Hamiltonien.

Dès qu'un système quantique est soumis à une perturbation dépendante du temps, il n'est plus dans un état propre. Il se retrouve, par exemple, dans un état superposé qui est une combinaison linéaire des états propres.

## 9 Postulat 4

Les valeurs de  $A$  mesurées expérimentalement ne peuvent être que des valeurs propres de son opérateur  $\hat{A}$ .

Soit une grandeur physique  $A$  associée à l'opérateur  $\hat{A}$  tel que :

$$\hat{A}\Psi_n(\vec{r}) = a_n\Psi_n(\vec{r})$$

Alors, seules les valeurs propres  $a_n$  peuvent être mesurées pour la propriété  $A$ .

Soit un système décrit par  $\Psi(\vec{r})$ , une fonction d'onde quelconque :

- Si  $\Psi(\vec{r})$  est fonction propre de  $\hat{A}$  associé à la valeur propre  $\lambda$ , alors toute mesure de la propriété  $A$  conduira à  $\lambda$
- Si  $\Psi(\vec{r})$  n'est pas fonction propre de  $\hat{A}$ , alors la valeur moyenne d'une série de mesures expérimentales sur la grandeur physique sera :

$$\langle A \rangle = \frac{\iiint_{\text{espace}} \Psi^*(\vec{r}) \hat{A} \Psi(\vec{r}) d\mathbf{v}}{\iiint_{\text{espace}} \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\mathbf{v}} = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Ayant défini la valeur moyenne d'une mesure, nous pouvons également définir la dispersion des résultats de la mesure :

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$$

**Exemple.** Pour le cas  $\hat{A}\Psi(x) = \lambda\Psi(x)$ ,

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{\int \Psi^*(x) \hat{A} \Psi(x) dx}{\int \Psi^*(x) \Psi(x) dx} \\ &= \int \Psi^*(x) \lambda \Psi(x) dx \text{ condition de normalisation} \\ &= \end{aligned}$$

On calcule alors la dispersion

## 10 Séparation des variables

Soit un opérateur  $\hat{A}$  de deux variables, noté  $\hat{A}_{a,b}$ , s'il peut s'écrire comme la somme de deux opérateurs, l'un ne s'appliquant que sur la variable  $a$  et l'autre, que sur la variable  $b$ , i.e.  $\hat{A}_{a,b} = \hat{h}_a + \hat{h}_b$ , alors, le produit des vecteurs propres de  $\hat{h}_a$  et  $\hat{h}_b$  est vecteur propre de  $\hat{A}_{a,b}$  et la somme des vecteurs propres  $\hat{h}_a$  et  $\hat{h}_b$  est valeur propre de  $\hat{A}_{a,b}$

*Démonstration.*  $\hat{A} = \hat{h}_a + \hat{h}_b$  avec  $\hat{h}_a \Psi(a) = \alpha \Psi(a)$   
et  $\hat{h}_b \chi(b) = \alpha \chi(b)$

$$\hat{A} \Psi(a) \chi(b)$$

□

## Troisième partie

# Atomes hydrogénéoïdes : équation de Schrödinger

**Définition 1.** Les atomes hydrogénéoïdes ne sont constitués que d'un noyau et d'un électron

Énergie classique du système :

$$E = T_e + T_N + V_{eN}$$

L'équation dépend du mouvement des deux particules, non solvable.

Deux approches pour simplifier cette équation :

- Problème à deux corps, le mouvement est alors décomposé en deux :
  - un mouvement de translation de l'atome
  - un mouvement relatif de l'électron et du noyau
- Introduction d'une particule fictive de masse  $p$  (proche de celle de l'électron)



- Approximation de Born-Oppenheimer : du fait de leur large différence de masse, les électrons s'adaptent de façon instantanée et adiabatique à tout mouvement des noyaux :

- On considère le noyau fixe

- On ne considère qu'un Hamiltonien électronique  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{\hat{r}}$

$V(r)$  étant à symétrie sphérique, nous introduisons le système de coordonnées sphériques :  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} (\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{\hat{r}}$

$$\hat{H}\Psi(r, \theta, \varphi) = -\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} (\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \Lambda) \Psi(r, \theta, \varphi) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} \Psi(r, \theta, \varphi) = E\Psi(r, \theta, \varphi)$$

$$\hat{H}\Psi(r, \theta, \varphi) = K \frac{1}{r^2} (\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \Lambda) \Psi(r, \theta, \varphi) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} \Psi(r, \theta, \varphi) = E\Psi(r, \theta, \varphi)$$

$$\hat{H}\Lambda = K \frac{1}{r^2} (\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \Lambda) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} \Lambda$$

$$\hat{H}\Lambda = K \frac{1}{r^2} (\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \Lambda + \Lambda^2) - \Lambda \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

$$\hat{H}\Lambda = K \frac{1}{r^2} (\Lambda \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \Lambda^2) - \Lambda \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

$$\hat{H}\Lambda = \Lambda K \frac{1}{r^2} (\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \Lambda) - \Lambda \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

$$\hat{H}\Lambda = \Lambda \hat{H}$$

Par conséquent, les opérateurs  $\hat{H}$  et  $\Lambda$  commutent, ils admettent donc les mêmes jeux de vecteurs propres.

Les fonctions propres de  $\lambda$  sont les  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ ,

$$\Lambda a Y_{l,m}(\theta, \varphi) = -l(l+1) a Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$$a Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

où  $a$  est une constante pour l'opérateur de Legendre, c'est à dire une fonction de  $r$ .  
D'où :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

On a donc :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} (\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \Lambda) R(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} R(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) = ER(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} (Y_{l,m}(\theta, \varphi) \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} R(r) - R(r) l(l+1) Y_{l,m}(\theta, \varphi)) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} R(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) = ER(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

## 10.1 Valeurs propres de l'équation de Schrödinger

Pour les hydrogénoïdes, on a, pour les solutions de l'équation radiale,

$$E_n = -\left(\frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}\right) \frac{Z^2}{2n^2}$$

L'énergie électronique ne dépend que de  $n$  (ni de  $l$ , ni de  $m$ )  
en considérant l'état fondamental ( $n = 1$ ) :

$$E_1 = -\left(\frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}\right) \frac{Z^2}{2} = -13,6$$

On introduit, pour l'atome d'hydrogène, la constante de Rydberg  $\mathcal{R}_H$  :

$$\mathcal{R}_H = \dots$$

Formule de Rydberg :

$$\frac{1}{\lambda} = \mathcal{R}_H \dots$$

## 10.2 système d'unité atomique

$e = 1, \hbar = 1, 4\pi\epsilon_0 = 1, c = 1, m_e = 1, a_0 = 1 = 0,529 \text{ \AA}$  D'où :

$$E_1(H) = -\frac{1}{2} u.a.$$

$$E_n(Z) = -\frac{Z^2}{2n^2} u.a.$$

L'unité atomique d'énergie est aussi appelée le Hartree.

L'Hamiltonien pour l'atome d'hydrogène s'écrit donc :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r}$$

Les OA qui possèdent le même  $l$  et le même  $n$  constituent une sous couche :

- $l = 0$  : sous couche s
- $l = 1$  : sous couche p
- $l = 2$  : sous couche d
- $l = 3$  : sous couche f
- $l = 4$  : sous couche g

$m$  pouvant prendre  $2l + 1$  valeurs, pour une sous-couche  $nl$  donnée, il y a  $2l + 1$  OA dans une sous-couche donnée

Les couches et sous-couches sont des ensembles de fonctions.

Pour tous les  $l \neq 0$ , les harmoniques sphériques sont complexes!

Pour obtenir des fonctions réelles :

$$S_{l|m}^+ = \frac{Y_{l,m} + Y_{l,-m}}{\sqrt{2}}$$

$$S_{l|m|}^- = \frac{Y_{l,m} - Y_{l,-m}}{i\sqrt{2}}$$

(il s'agit d'une adaptation des formules d'Euler)

Toutes les OA de type  $s$  sont à symétrie sphériques

Les trois harmoniques sphériques de type  $p$  sont équivalentes par des rotations de  $90^\circ$ ,

les OA correspondantes auront donc la même forme

Seule leur orientation est différente.

Chaque fonction présente une surface nodale (un plan)

Pour les harmoniques  $d$ , présente deux plans nodaux ou un cône

Chaque fonction présente  $n - l - 1$  points nodaux