

MASTER DE CHIMIE, M1

CHIMIE QUANTIQUE

Université

de Strasbourg

Vincent Robert : vrobert@unistra.fr

Avertissement : ce cours présente la chimie théorique à travers une construction naturelle, partant des principes de la mécanique quantique pour expliciter les descripteurs utilisés par les chimistes : notion d'orbitales, construction d'orbitales moléculaires, énergie de liaison chimique. Certaines parties contiennent des dérivations mathématiques qui ne sont pas nécessairement indispensables à la compréhension dans une première lecture.

Références bibliographiques utiles :

- T. Albright, J. K. Burdett, M. Whangbo : *Orbital Interaction in Chemistry*.
- P. W. Atkins and R. S. Friedman : *Molecular Quantum Mechanics*.
- J. K. Burdett : *Chemical Bonding in Solids*.
- J. L. Rivail : *Eléments de Chimie Quantique à l'Usage des Chimistes*.
- C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë : *Mécanique Quantique*.

1. Eléments de mécanique quantique

(a) Principes fondamentaux

En mécanique quantique, les objets sont appréhendés de manière radicalement différente par rapport aux pratiques de la mécanique classique. Par exemple, une particule de charge q et de masse m positionnée en un point \mathbf{r} de l'espace est décrite par une fonction mathématique, appelée fonction d'onde $\varphi(\mathbf{r})$.

Les grandeurs observables sont traduites sous forme d'opérateurs et on parle de représentations. Très souvent, c'est en *représentation r* que l'on travaille. Pour un problème à une dimension, les opérateurs positions, impulsion et énergie cinétique s'écrivent alors :

$$\begin{aligned}x &\rightarrow x \times \\p_x &\rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \\T = \frac{p_x^2}{2m} &\rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\end{aligned}$$

Remarque : on généralisera ces relations à un problème dans l'espace à trois dimensions.

L'opérateur associé à l'énergie est appelé *hamiltonien* et on le notera traditionnellement H . Avec ce qui précède, nous pouvons écrire l'hamiltonien d'un système formé d'un noyau fixe de charge Ze avec un électron de masse m_e et de charge $-e$:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{dx^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 x}.$$

Le deuxième terme représente l'énergie potentielle d'interaction électrostatique. Ces éléments permettent de bâtir l'évolution d'un système en mécanique quantique. Celle-ci repose sur des principes que nous utiliserons, parfois implicitement. Dans la suite, nous adopterons le système d'unités atomiques, *i.e.* $e = 1$, $m_e = 1$, $\hbar = 1$, $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$. En cas de difficultés, revenez bien évidemment au système international.

(b) Postulats de la mécanique quantique

- L'état d'un système est totalement décrit par une fonction $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, t)$. Cette fonction mathématique dépend explicitement des coordonnées $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots$ des différentes particules et contient toute *l'information* sur le système.
- Les opérateurs position x et impulsion p_x vérifient des règles particulières qui traduisent le principe d'incertitude d'Heisenberg. En utilisant la représentation x , on montre sans difficulté que le commutateur $[x, p_x]$ vérifie :

$$[x, p_x] = i\hbar$$

- La valeur moyenne $\langle \Omega \rangle$ d'un opérateur Ω dans un état Ψ que l'on supposera normé (*i.e.*, $\langle \Psi | \Psi \rangle = \int \Psi^* \Psi d\tau = 1$) est donnée par :

$$\langle \Omega \rangle = \int \Psi^* \Omega \Psi d\tau.$$

Interprétation : Admettons provisoirement l'idée de *discrétisation* des niveaux. Si Ψ est une combinaison linéaire d'états propres Ψ_n de Ω associés aux valeurs propres ω_n , alors on peut montrer que :

$$\begin{aligned} \Psi &= \sum_n c_n \Psi_n \\ \langle \Omega \rangle &= \sum_n |c_n|^2 \omega_n. \end{aligned}$$

$\langle \Omega \rangle$ apparaît donc comme une *moyenne pondérée* des états propres de l'opérateur Ω . Si $\Psi = \Psi_n$, alors la moyenne se réduit à la valeur propre ω_n .

- Born a proposé l'interprétation suivante de la fonction d'onde . La probabilité de trouver le système en la "position" $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots$ est donnée par

$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)|^2 d\tau$. Nous voyons évidemment que le signe de la fonction d'onde n'est pas pertinent puisque seul le module au carré possède un sens physique. Cette interprétation impose une condition sur la fonction mathématique qui doit être de *carré sommable* ($\int |\Psi|^2 d\tau < \infty$). *Important* : du coup, nous imposerons le plus souvent possible la condition $\int |\Psi|^2 d\tau = 1$: on parle de *normalisation* de la fonction d'onde.

- L'évolution temporelle de la fonction d'onde suit l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi.$$

Si les variables temporelle et d'espace sont séparables, nous pouvons écrire $\Psi(x, t) = \psi(x)\theta(t)$. L'équation de Schrödinger se sépare alors en deux équations différentielles :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x)\psi = E\psi,$$

$$i\hbar \frac{\partial \theta}{\partial t} = E\theta.$$

Le première relation est *l'équation de Schrödinger indépendante du temps* sur laquelle nous travaillerons principalement.

Remarque : La deuxième équation admet comme solution $\theta \sim e^{-iEt/\hbar}$. Si l'énergie du système E est constante (indépendante du temps), alors la phase de la fonction d'onde est modulée avec une période proportionnelle à E .

Nous admettrons que les valeurs propres d'une observable sont *quantifiées*. En particulier, les niveaux d'énergie d'un système quantique sont discrets (*i.e.* on peut les indexer par les entiers naturels). Il s'agit-là d'un résultat essentiel de la mécanique quantique. D'autre part, les vecteurs propres forment une base orthogonale. Ce dernier résultat sera fréquemment utilisé dans la suite.

(c) Représentation matricielle

Nous savons en algèbre que la multiplication matricielle est, en général, non commutative (*i.e.*, $A.B \neq B.A$). Cette idée apparaît en mécanique quantique sous la forme des règles de commutation entre certains opérateurs, $[x, p_x] = i\hbar$.

Rappel : la notation "bracket" de Dirac est abondamment utilisée en mécanique quantique. Elle n'est cependant qu'une notation. Rappelons ici que de façon générale $\langle \Psi_m | \Omega | \Psi_n \rangle = \int \Psi_m^* \Omega \Psi_n d\tau$. Traditionnellement, nous noterons $\Omega_{mn} = \langle \Psi_m | \Omega | \Psi_n \rangle$ l'élément de matrice de l'opérateur Ω .

Revenons alors sur l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\psi = E\psi$, pour en donner une interprétation matricielle très fréquente. Supposons connue une base $\{|n\rangle\}$ de vecteurs. ψ peut alors être développée sur cette base et l'équation de Schrödinger devient :

$$H|\psi\rangle = H \sum_n c_n |n\rangle = E\psi = E \sum_n c_n |n\rangle.$$

En “multipliant” cette relation par le bra $\langle m|$ (comprenons, en effectuant le calcul d’intégration), il vient :

$$\sum_n c_n \langle m|H|n\rangle = E \sum_n c_n \langle m|n\rangle.$$

Rappelons que les états propres de H sont orthogonaux, donc $\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$. En introduisant des notations matricielles :

$$\sum_n H_{mn}c_n = Ec_m$$

Supposons que les éléments de matrice non diagonaux soient tous nuls, $H_{mn} = 0$. Alors l’énergie E s’identifie à l’élément de matrice diagonal H_{mm} . Ainsi, résoudre l’équation de Schrödinger revient à diagonaliser la matrice hamiltonienne. Ce résultat est essentiel et se généralise sous la forme *d’équations séculaires* que nous verrons dans la suite.

2. Recherche de solution à partir du système à deux niveaux

(a) Perturbation d’un système à deux niveaux

Cette situation est très fréquemment rencontrée en chimie quantique et de nombreux problèmes peuvent se ramener à une telle description. Partons d’un hamiltonien H^0 ne possédant que deux uniques solutions et dont nous connaissons la structure :

$$H^{(0)}|i\rangle = E_i^{(0)}|i\rangle \text{ avec } E_1^{(0)} < E_2^{(0)}$$

Supposons à présent que l’hamiltonien exact du système puisse s’écrire $H = H^{(0)} + H^{(1)}$.

Remarque : le problème ainsi posé est celui que l’on rencontre dans la construction des orbitales moléculaires (solution d’un problème à plusieurs noyaux) à partir des orbitales atomiques (solution d’un problème atomique, un seul noyau). En général cependant, les orbitales atomiques localisés sur deux centres différents ne sont pas orthogonales.

Une solution ψ du système réglé par l’hamiltonien H peut s’écrire comme une combinaison linéaire de $|1\rangle$ et $|2\rangle$:

$$|\psi\rangle = a_1|1\rangle + a_2|2\rangle.$$

En écrivant que ψ est solution de l’équation de Schrödinger, il vient :

$$a_1(H - E)|1\rangle + a_2(H - E)|2\rangle = 0.$$

Cette relation peut être projetée successivement sur $\langle 1|$ puis $\langle 2|$ ce qui conduit aux deux équations suivantes :

$$a_1(H_{11} - E) + a_2H_{12} = 0 \quad \text{et} \quad a_1H_{21} + a_2(H_{22} - E) = 0$$

La solution $\psi = 0$ n'est pas compatible avec la condition $\int |\psi|^2 d\tau = 1$. Par conséquent, pour éviter la solution triviale $a_1 = a_2 = 0$, le déterminant associé à ce problème doit être nul. On parle du *déterminant séculaire* :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0.$$

En imposant $\det |H_{ij} - E\delta_{ij}| = 0$, l'équation du second degré se résout sans difficulté et conduit aux solutions suivantes :

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2} \left[(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}H_{21} \right]^{1/2}.$$

Rappelons que H est hermitique. Par conséquent $H_{12}H_{21} = H_{12}H_{12}^* = |H_{12}|^2$, réel positif. Ensuite, si la modification des éléments diagonaux est nulle (*i.e.* $H_{ii}^{(1)} = 0$), alors $H_{ii} = E_i$, hypothèse que nous effectuerons pour simplifier la discussion qui suit. Notons $\Delta E = E_2^{(0)} - E_1^{(0)}$ la différence d'énergie entre les deux niveaux interagissant (voir Figure 1). Avec un développement limité respectant

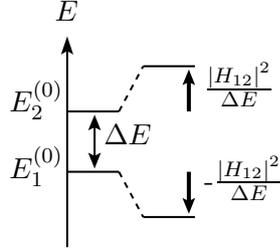


FIG. 1: Croisement évité par interaction entre deux niveaux.

une condition fréquente $|H_{12}| \ll \Delta E$, il vient :

$$E_+ \approx E_1^{(0)} - \frac{|H_{12}|^2}{\Delta E} \quad \text{et} \quad E_- \approx E_2^{(0)} + \frac{|H_{12}|^2}{\Delta E}$$

Ces relations sont à l'origine d'un grand nombre d'interprétations en chimie quantique.

Quelques commentaires sont nécessaires :

- Le niveau inférieur est repoussé vers les plus basses énergies, alors que la situation inverse se produit pour le niveau supérieur. Nous retrouvons ici le phénomène dit de *croisement évité* (voir Figure 1).
- Le *croisement évité* s'accroît lorsque la différence d'énergie ΔE tend vers 0. Attention, lorsque $\Delta E = 0$, le développement limité n'est évidemment plus valable. Cependant, nous pouvons vérifier sans difficulté que pour $\Delta E = 0$, $E_{\pm} = \frac{1}{2} (E_1^{(0)} + E_2^{(0)}) \pm |H_{12}|$
- Nous comprenons avec ce traitement la séparation coeur/valence. Les niveaux de coeur et de valence sont énergétiquement éloignés. Du coup, l'influence mutuelle est indécélable.

- La structure des fonctions d'onde peut être déterminée à partir du déterminant séculaire et la connaissance des valeurs propres. Sitôt que $|H_{12}| \ll \Delta E$, alors on peut montrer que les fonctions propres de H prennent les formes approchées suivantes :

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &\approx |1\rangle - \frac{|H_{12}|}{\Delta E} |2\rangle \\ |\psi_-\rangle &\approx |2\rangle + \frac{|H_{12}|}{\Delta E} |1\rangle. \end{aligned}$$

On dit usuellement qu'il existe une *contamination* d'un état par un autre. Nous utiliserons abondamment ce résultat dans la suite.

(b) Généralisation - Approximation de fermeture

Les résultats présentés précédemment se généralisent dans le cadre de la théorie des perturbations. Ecrivons $H = H^{(0)} + H^{(1)} + H^{(2)}$, les contributions étant ordonnées par ordre décroissant d'importance. L'énergie E_0 de l'état fondamental $|0\rangle$ s'exprime à partir de $E_0^{(0)}$ et de deux contributions :

$$\begin{aligned} \tilde{E}_0 &= E_0 + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} \\ E_0^{(1)} &= \langle 0|H^{(1)}|0\rangle \\ E_0^{(2)} &= \langle 0|H^{(2)}|0\rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{|H_{0n}^{(1)}|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}, \end{aligned}$$

avec $E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)}$. Rappelons ici que les $E_i^{(0)}$ sont les valeurs propres de $H^{(0)}$. Nous avons implicitement supposé que $E_0^{(0)} < E_i^{(0)}$. Par conséquent, le second terme de $E_0^{(2)}$ est négatif et conduit à une stabilisation de l'état fondamental par *contamination* avec les états d'énergie plus élevés.

Remarque : il s'agit bien d'une généralisation des expressions précédentes. Dans la pratique, le terme $\langle 0|H^{(2)}|0\rangle$ est rarement présent.

Revenons sur le second terme en rappelant que $|H_{0n}^{(1)}|^2 = H_{0n}^{(1)} \cdot H_{n0}^{(1)}$ par hermiticité. On retrouve ici un produit matriciel, à ceci près que le terme $n = 0$ n'apparaît pas dans la sommation. Ré-écrivons cette expression en supposant que les différences d'énergie $E_n^{(0)} - E_0^{(0)}$ peuvent être approchées par une valeur moyenne Δ (attention au signe !) :

$$\begin{aligned} E_0^{(2)} &\approx \langle 0|H^{(2)}|0\rangle - \frac{1}{\Delta} \sum_{n \neq 0} H_{0n}^{(1)} H_{n0}^{(1)} \\ E_0^{(2)} &\approx \langle 0|H^{(2)}|0\rangle - \frac{1}{\Delta} \sum_n H_{0n}^{(1)} H_{n0}^{(1)} + \frac{1}{\Delta} H_{00}^{(1)} H_{00}^{(1)} \\ E_0^{(2)} &\approx \langle 0|H^{(2)}|0\rangle - \frac{1}{\Delta} \left(H^{(1)} H^{(1)} \right)_{00} + \frac{1}{\Delta} \left(H_{00}^{(1)} \right)^2. \end{aligned}$$

On parle d'*approximation de fermeture*, la somme courant à présent sur tous les entiers $n = 0, 1, \dots$. Par conséquent en notant $\sigma^2 = \langle 0| \left(H^{(1)} \right)^2 |0\rangle - \langle 0|H^{(1)}|0\rangle^2$

(variance d'une grandeur), nous pouvons écrire la modulation de l'énergie au deuxième ordre :

$$E_0^{(2)} \approx \langle 0|H^{(2)}|0\rangle - \frac{\sigma^2}{\Delta}.$$

Nous retiendrons que la contamination augmente avec le rapprochement énergétique des états considérés (*i.e.* $\Delta \rightarrow 0$).

La stabilisation (resp. déstabilisation) d'un état est proportionnelle au carré de l'élément de couplage (le recouvrement entre les orbitales atomiques par exemple) et inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre les états considérés.

(c) Méthode variationnelle : généralisation

Une autre stratégie consiste à construire une fonction d'onde, dite fonction d'essai Ψ , et de modifier progressivement cette dernière $\Psi \rightarrow \Psi + \delta\Psi$ de manière à minimiser l'énergie. Ainsi, si l'on définit le rapport de Raleigh par

$$\mathcal{E} = \frac{\langle \Psi|H|\Psi\rangle}{\langle \Psi|\Psi\rangle},$$

il nous faut rendre \mathcal{E} stationnaire, soit $\delta\mathcal{E} = 0$.

Le théorème variationnel montre que toute fonction Ψ permet d'approcher l'énergie de l'état fondamental E_0 par valeur supérieure, c'est-à-dire $\mathcal{E} \geq E_0$. L'égalité se produit sitôt que Ψ correspond à la valeur propre de H . En pratique, nous pouvons construire une fonction dépendant d'un paramètre (par exemple, $\phi(x) = \exp(-\xi x)$) et ce dernier doit être optimisé.

En pratique, on utilise souvent la méthode de Raleigh-Ritz. Nous allons voir comment un problème variationnel (*minimisation mathématique*) se transforme alors en un problème algébrique (*déterminant séculaire*). L'idée est de développer la fonction d'essai Ψ sur une base de fonctions connues $\{\Psi_i\}$, $\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$. Les variables sont à présent les coefficients du développement. Pour simplifier, nous supposons que toutes les fonctions et tous les coefficients sont réels. Le rapport de Raleigh s'écrit :

$$\mathcal{E} = \frac{\sum_{i,j} c_i c_j H_{ij}}{\sum_{i,j} c_i c_j S_{ij}},$$

où l'on a introduit les notations courantes $H_{ij} = \langle \Psi_i|H|\Psi_j\rangle$ et $S_{ij} = \langle \Psi_i|\Psi_j\rangle$ (matrice des *recouvrements*).

Minimiser \mathcal{E} revient à imposer $\partial\mathcal{E}/\partial c_k = 0$. On peut montrer que ces contraintes conduisent à :

$$\sum_i c_i (H_{ik} - \mathcal{E}S_{ik}) = 0$$

Ce système admet une solution non triviale (*i.e.* $(c_1, c_1, \dots) \neq (0, 0, \dots)$) à la seule condition que le *déterminant séculaire* associé soit nul :

$$\det|H_{ik} - \mathcal{E}S_{ik}| = 0.$$

Les solutions de ce polynôme en \mathcal{E} définissent les énergies propres du système, soit la spectroscopie de ce dernier. Cette procédure est très fréquemment utilisée en chimie quantique et permet de transcrire un problème intégral-différentiel (équation de Schrödinger indépendante du temps) en un problème algébrique (déterminant séculaire). Ce passage repose comme nous l'avons vu sur l'introduction d'une base.

3. Enjeux et objectifs de la modélisation

(a) Comportement des électrons

La nature des interactions régissant tout système (molécule par exemple) fait apparaître plusieurs difficultés :

- Les noyaux possèdent eux aussi des degrés de liberté translationnels. Il faudra éventuellement supprimer ces degrés de liberté. Pourtant, ils redeviennent essentiels lorsque l'on cherche à caractériser les modes de vibration.
- Les électrons interagissent via un potentiel répulsif. Ils ne peuvent être traités indépendamment les uns des autres. Certaines propriétés sont de surcroît directement liées à ces interactions.
- Les électrons possèdent un moment magnétique de spin, conférant ainsi à l'ensemble un état de spin global. La fonction d'onde doit rendre compte de cette caractéristique globale.

(b) Recherche de la densité électronique

La densité ρ se définit simplement comme la quantité de charges par unité de volume. La contribution nucléaire est facile à calculer puisque les noyaux sont supposés ponctuels. Par conséquent :

$$\rho_{nuc}(\mathbf{r}) = \sum_A Z_A \times \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A),$$

avec $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{nuc}(\mathbf{r}) + \rho_{elec}(\mathbf{r})$. Il reste bien évidemment à évaluer la densité électronique ρ_{elec} . Certaines techniques expérimentales permettent de remonter à cette information. En général, nous utilisons cette densité pour évaluer des valeurs moyennes, donc des énergies de transition entre niveaux. Ainsi, la chimie quantique donne-t-elle accès aux différentes spectroscopies vibrationnelle, UV-visible.

(c) Approximations et méthodes courantes (semi empirique, DFT, ab initio)

Essayons d'appréhender qualitativement le problème de la détermination de ρ_{elec} .

- Les méthodes les plus récentes recherchent directement cette quantité. On parle de la *théorie de la fonctionnelle de la densité* (*DFT* pour Density Functional Theory). Malgré leur performance incontestable, ces méthodes souffrent d'un *paramétrage* qui fragilise quelque peu l'objectif initial, celui d'atteindre de manière *ab initio* la structure électronique. Deux grandes familles émergent suivant les pratiques et les objectifs. Les fonctionnelles

LDA et *GGA* (Local Density Approximation et Generalized Gradient Approximation) préservent la “philosophie fonctionnelle”. Dans ce cas, toute l’énergie d’interaction électron-électron est écrite en fonction de la densité électronique, voire de correction de dérivées (d’où le terme de *gradient*). Plus récemment, sont apparues les fonctionnelles dites *hybrides* qui visent à inclure une partie de l’énergie d’interaction électron-électron sous une forme différente.

- Historiquement, l’approche Hartree-Fock a été la première développée sur les idées de Hartree. Elle consiste essentiellement à considérer le mouvement d’un électron dans le champ *moyen* généré par les autres électrons. On imagine ainsi un *écranage* des noyaux par une partie de la densité électronique. Finalement, le problème se réduit à la description de la dynamique d’un unique électron (voir Figure 2). Malheureusement, les fluctuations sont to-

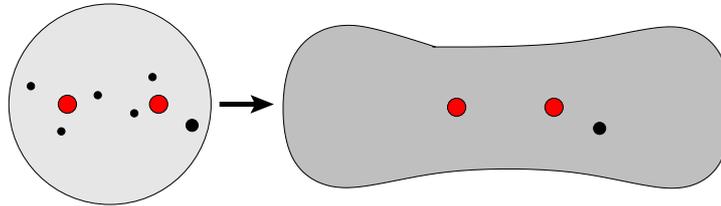


FIG. 2: A gauche, description complète de la structure électronique d’un système dinucléaire (les noyaux sont représentés en rouge). A droite, un électron est soumis à un *champ moyen* généré par les autres électrons qui viennent écranter partiellement le potentiel des noyaux.

talement ignorées dans ce cas. Par exemple, la notion de mésomérie très utile en chimie organique est partiellement absente et l’accord avec l’expérience est discutable. Un traitement rigoureux de ces fluctuations est possible et permet de rendre compte de la *corrélacion électronique*. La sociologie électronique doit impérativement tenir compte des déplacements non-indépendants des partenaires présents, ici les électrons. On parle alors d’*interactions de configurations* (*CI* pour Configurations Interaction).

- Enfin, les méthodes dites *semi-empiriques* utilisent un jeu de paramètres permettant d’effectuer le calcul de la structure électronique. Pour la plupart, ces méthodes sont monoélectroniques, abandonnant toute la complexité des interactions électrons-électrons dans ces paramètres. La question de la transférabilité des paramètres est évidemment centrale pour pouvoir étudier avec confiance différents systèmes. Les méthodes de *Hückel* et sa version *Hückel étendue*, sont probablement celles qui ont connu le plus grand succès, d’abord sur les polyènes conjugués, puis progressivement sur toute architecture moléculaire ou périodique. Les physiciens réservent la terminologie *liaisons fortes* pour ce que les chimistes appellent *Hückel étendue*.

4. Quantification de l'atome d'hydrogène

(a) Position du problème

A travers l'étude de ce problème élémentaire, nous allons mettre en place un certain nombre de concepts très utiles en chimie quantique. Le système considéré est formé de deux particules, un noyau et un électron. Nous savons qu'en mécanique un tel problème peut se ramener à l'étude du mouvement du centre de masse d'une part, et du mouvement d'une particule "fictive" de masse μ (*masse réduite*) et positionnée par les coordonnées relatives. Oublions le mouvement d'ensemble, c'est-à-dire celui du centre de masse, pour nous concentrer sur cette par particule "fictive" :

- Comme $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{M_N}$ et $M_N \sim 2000 \times m_e$, nous assimilerons μ à la masse de l'électron m_e .
- Par conséquent, le centre de masse se confond quasiment avec le proton et l'on est ramené à un problème à symétrie sphérique. r, θ, ϕ définissent les coordonnées de l'électron par rapport à l'origine confondue avec le proton.

En unités atomiques, l'équation de Schrödinger prend donc la forme suivante :

$$-\frac{\nabla^2}{2}\psi - \frac{1}{r}\psi = E\psi.$$

(b) Résolution de l'équation de Schrödinger : harmoniques sphériques

La difficulté est d'abord mathématique puisqu'il faut écrire l'opérateur ∇ dans les coordonnées sphériques. Vu la symétrie du problème, on est tenté de séparer les variables radiale et angulaires en écrivant $\psi(r, \theta, \phi) = R(r).Y(\theta, \phi)$. La fonction R est appelée *partie radiale* de la fonction d'onde. Intéressons-nous d'abord à l'équation à laquelle satisfait la *partie angulaire* Y :

$$\left[\frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right] Y = -E_l Y.$$

Les fonctions Y sont appelées harmoniques sphériques et traditionnellement notées Y_{l,m_l} avec $m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$. De plus, les valeurs propres E_l vérifient $E_l = l(l+1)$.

- Ces fonctions *harmoniques sphériques* correspondent à la résolution du problème d'une particule sur une sphère.
- Pour une valeur donnée du nombre quantique *orbital* l , le nombre quantique *magnétique* m_l prend exactement $2l+1$ valeurs.
- Comme l'énergie E_l ne dépend pas de m_l , chaque niveau est $(2l+1)$ -fois dégénérés.
- Les harmoniques sphériques sont des fonctions mathématiques complexes. Cependant, pour une valeur de l donnée, nous pouvons en effectuer des combinaisons linéaires sans changer la valeur propre associée (dégénérescence

signalée précédemment). Ainsi, on donne naissance aux fonctions orbitales atomiques bien connues.

Exemples : pour $l = 0$, seul $m_l = 0$ est possible. Il s'agit de l'orbitale s . Pour $l = 1$, il existe 3 valeurs possibles pour m_l . Les 3 orbitales notées p_x , p_y , p_z sont en fait des combinaisons linéaires des harmoniques sphériques $Y_{1,-1}$, $Y_{1,0}$ et $Y_{1,1}$.

- Rappelons que l'énergie d'un rotateur de pulsation ω et de moment d'inertie I prend la forme $\frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{L^2}{2I}$. L'amplitude du moment angulaire L est donc proportionnelle à $[l(l+1)]^{1/2}$.
- Notons L_z la projection du moment angulaire L sur un axe de quantification. Les harmoniques sphériques sont aussi fonctions propres de L_z , associées aux valeurs propres m_l , $L_z Y_{l,m_l} = m_l Y_{l,m_l}$
- Enfin, signalons que ce problème est très fréquent en mécanique quantique. En particulier, la recherche des états rotationnels du rotateur rigide est en tout point analogue.

Attention : dans toutes ces manipulations, nous avons travaillé avec les unités atomiques. Souvenez-vous que $[x, p_x]$, L ont la dimension de \hbar .

Intéressons-nous à présent à la partie radiale R de la fonction d'onde. En écrivant $R = \frac{u}{r}$, la fonction u vérifie une équation de type Schrödinger à une dimension :

$$-\frac{d^2u}{dr^2} + V_{eff}(r)u = Eu,$$

où $V_{eff}(r) = -\frac{1}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2}$ représente un potentiel *effectif*. Le second terme porte le nom de *potentiel centrifuge* (il est lié à la rotation de la particule sur la sphère !). Le problème bien que délicat analytiquement est soluble exactement et conduit à l'introduction du nombre quantique n . On montre que :

$$R(r) = R_{n,l}(r) \text{ et } n = 1, 2, \dots \quad l = 0, 1, \dots, n-1$$

Définition : Les solutions du problème monoélectronique sont appelées *orbitales*. La partie radiale des orbitales atomiques est caractérisée par une fonction exponentielle décroissante :

$$R_{n,l}(r) = P(r).e^{-r/r_n} \text{ avec } r_n = n^2 a_0.$$

P est polyôme de degré $n-1$ (polynôme de Laguerre) et $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$ est le rayon de Bohr ($a_0 = 0,529 \text{ \AA}$).

Remarque : Il est important de noter qu'une orbitale s ($l = 0$) est non nulle pour $r = 0$, alors que les fonctions p, d, \dots ($l \geq 1$) s'annulent. Autrement dit, la probabilité de trouver l'électron localisé sur le noyau dans une orbitale s est non nulle. Ce résultat signale une différence profonde avec la description classique puisque le potentiel coulombien est divergent en $r \rightarrow 0$.

Rappelons enfin que l'énergie, quant à elle, ne dépend que du nombre quantique principal n :

$$E_n = - \left(\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \right) \frac{1}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ (eV)}.$$

(c) Analyse probabiliste de la distribution radiale

Comme nous l'avons vu, les orbitales de l'atome d'hydrogène prennent la forme $\psi_{n,l,m} = R_{n,l} \cdot Y_{l,m}$. Suivant l'analyse de Bohr, la probabilité de trouver l'électron dans un élément de volume $d\tau$ est donnée par $|\psi_{n,l,m}|^2 d\tau$, avec $d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ en coordonnées sphériques. La probabilité de trouver l'électron à une distance r donnée est donc donnée par l'intégration sur les variables θ et ϕ :

$$P(r)dr = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi R_{n,l}^2(r) |Y_{l,m}|^2 \sin\theta dr.$$

Les harmoniques sphériques étant normées,

$$\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi |Y_{l,m}|^2 \sin\theta = 1.$$

Par conséquent, il reste $P(r)dr = R_{n,l}^2(r)r^2 dr$ et $P(r) = R_{n,l}^2(r)r^2$ est appelée *fonction de distribution radiale*.

Remarque : les extrema de cette fonction offrent une interprétation classique. On montre sans difficulté que r_{max} croît comme n^2 . Ainsi, l'énergie d'interaction électrostatique classique étant proportionnelle à $1/r_{max}$, on retrouve la dépendance en $1/n^2$ des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

5. Atomes polyélectroniques : cas de l'hélium

(a) Position du problème

Dans un système polyélectronique tel que l'atome d'hélium (charge nucléaire $Z = +2$), la situation est profondément bouleversée par un terme supplémentaire de répulsion électron-électron V_{ee} .

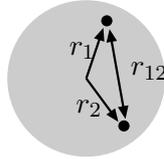


FIG. 3: Distances caractéristiques définissant l'énergie de l'atome d'hélium.

En effet, l'hamiltonien prend la forme suivante en unités atomiques :

$$H = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

avec de notations explicites sur la Figure 3.

Le problème réside dans l'apparition d'une contribution $V_{ee}(r_{12}) = 1/r_{12}$ qui interdit toute résolution analytique de l'équation de Schrödinger.

(b) Approximation orbitale

Une approche très simplifiée consiste à considérer la répulsion V_{ee} comme une perturbation. Dans ce cas, $H^{(0)} = H_1 + H_2$ où H_1 et H_2 sont des hamiltoniens *hydrogénoïdes* dont nous connaissons déjà les solutions. En effet, leur résolution est en tout point identique à celle de l'atome d'hydrogène, en fixant la charge du noyau non pas à $Z = 1$ mais $Z = 2$. D'autre part, on peut montrer que les solutions de $H^{(0)}$ prennent la forme suivante :

$$\psi(r_1, r_2) = \psi_{n_1, l_1, m_1}(r_1) \cdot \psi_{n_2, l_2, m_2}(r_2).$$

Signalons que ψ est une fonction approchée du problème exact réglé par l'hamiltonien $H^{(0)} + V_{ee}$. L'approximation ainsi réalisée est appelée *approximation orbitale*. En simplifiant, les électrons sont placés dans des "boîtes", appelées *orbitales* (fonctions monoélectroniques) solutions de problèmes monoélectroniques. Dans ce cadre, l'énergie du système est simplement celle de deux électrons dans le champ d'un noyau de charge $Z = 2$:

$$E = E_{n_1} + E_{n_2} \sim \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right).$$

La correction δE à l'énergie est apportée par la valeur moyenne de V_{ee} dans l'état ψ (*cf* théorie des perturbations), soit :

$$\begin{aligned} \delta E &= \langle \psi_{n_1, l_1, m_1} \cdot \psi_{n_2, l_2, m_2} | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{n_1, l_1, m_1} \cdot \psi_{n_2, l_2, m_2} \rangle \\ &= \int |\psi_{n_1, l_1, m_1}|^2 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) |\psi_{n_2, l_2, m_2}|^2 d\tau_1 d\tau_2 = J. \end{aligned}$$

On note de façon compacte $J = (\psi_{n_1, l_1, m_1} \psi_{n_1, l_1, m_1}, \psi_{n_2, l_2, m_2} \cdot \psi_{n_2, l_2, m_2})$ cette intégrale dite *intégrale Coulombienne*. Numériquement, J est de l'ordre de quelques dizaines d'eV et la quantité $E = 2E_{1,0,0} + J$ donne une grossière estimation de l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hélium.

La situation est plus complexe lorsque l'on envisage les états excités. Considérons l'état excité ψ^* issu de la configuration $1s^1 2s^1$ pour laquelle deux fonctions peuvent être envisagées par échange des coordonnées r_1 et r_2 . Notons pour simplifier ces deux fonctions $\psi_1(1, 2) = a(1)b(2)$ et $\psi_2(1, 2) = a(2)b(1)$. Nous pouvons construire le déterminant séculaire issu du développement de ψ^* sur ces fonctions ψ_1 et ψ_2 . Evaluons les différents éléments de matrice :

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle a(1)b(2) | H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} | a(1)b(2) \rangle = E_a + E_b + J = H_{22} \\ H_{12} &= \langle a(1)b(2) | H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} | a(2)b(1) \rangle \\ &= \langle a(1) | H_1 | b(1) \rangle \cdot \langle b(2) | a(2) \rangle + \langle b(2) | H_2 | a(2) \rangle \cdot \langle a(1) | b(1) \rangle + K \\ H_{12} &= H_{21}, \end{aligned}$$

où $K = \langle a(1)b(2) | \frac{1}{r_{12}} | a(2)b(1) \rangle$ est appelée *intégrale d'échange*. Avec la notation compacte introduite pour l'intégrale coulombienne, $K = (ab, ba)$: la terminologie "échange" se comprend ainsi. Nous verrons que K joue un rôle essentiel et permet de justifier la *règle de Hund*.

Les orbitales a et b sont des fonctions propres : elles sont donc orthogonales. Le terme extradiagonal se réduit donc à $H_{12} = K = H_{21}$ et le déterminant séculaire prend la forme suivante :

$$\begin{vmatrix} E_a + E_b + J - E & K \\ K & E_a + E_b + J - E \end{vmatrix} = 0,$$

et les solutions du polynôme de degré 2 s'écrivent :

$$E_{\pm} = E_a + E_b + J \pm K.$$

Les fonctions d'onde associées se développent sur $a(1)b(2)$ et $a(2)b(1)$

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (a(1)b(2) \pm a(2)b(1)).$$

- Comme attendu, la dégénérescence des deux fonctions ψ_1 et ψ_2 est levée par la répulsion électron-électron et la différence d'énergie est égale à $2K$.
- Un examen de la fonction ψ_- révèle que $\psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \sim 0$ pour $\mathbf{r}_1 \sim \mathbf{r}_2$. On parle du *trou de Fermi*, la présence d'un électron en une position donnée interdisant la présence d'un second électron en cette même position. La répulsion électron-électron se trouve donc réduite dans l'état ψ_- . La situation est toute autre pour ψ_+ puisque $\psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) \neq 0$. La répulsion électron-électron est donc plus marquée dans ψ_+ que dans ψ_- et on comprend donc que $E_+ \geq E_-$.
- Nous pouvons vérifier que $\psi_-(1, 2) = -\psi_-(2, 1)$ alors que $\psi_+(1, 2) = \psi_+(2, 1)$. ψ_- et ψ_+ sont dites *antisymétrique* et *symétrique*, respectivement.

(c) Spin électronique

Le comportement de la fonction d'onde par échange des particules est essentiel en mécanique quantique. Evidemment, nous avons omis à ce niveau le spin électronique et l'on voit apparaître dans ce système à deux électrons les états singulet et triplet.

Rappelons à cet effet que le couplage de deux moments cinétiques J_1 et J_2 conduit à un moment cinétique total $J = J_1 + J_2$ vérifiant :

$$\begin{aligned} |J_1 - J_2| &\leq J \leq J_1 + J_2 \\ \text{soit } J &= |J_1 - J_2|, |J_1 - J_2| + 1, \dots, J_1 + J_2 - 1, J_1 + J_2 \\ \text{et } M_J &= M_{J_1} + M_{J_2}. \end{aligned}$$

Exemple : l'électron possède un moment cinétique de spin $s = 1/2$. Si l'électron occupe une orbitale d ($l = 2$) alors le moment cinétique total $j = l + s$ prend les

valeurs comprises entre $|l - s|$ et $l + s$, soit $j = 3/2, 5/2$. Dans un système à deux électrons, le spin total S prend les valeurs $S = 0$ (état singulet) et $S = 1$ (état triplet). Traditionnellement, on note α la fonction de spin $|s = 1/2, m_s = 1/2\rangle$ et β celle $|s = 1/2, m_s = -1/2\rangle$ et les fonctions propres du spin total S s'écrivent :

$$|S = 0, M_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))$$

et

$$|S = 1, M_S = -1\rangle = \beta(1)\beta(2)$$

$$|S = 1, M_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1))$$

$$|S = 1, M_S = +1\rangle = \alpha(1)\alpha(2).$$

On vérifie sans peine que les trois états correspondants à $S = 1$ sont symétriques par échange $1 \leftrightarrow 2$. Au contraire, la fonction de spin du singulet est antisymétrique.

Remarque : rappelons que les valeurs propres de l'opérateur de spin S^2 , tout comme celles de tout opérateur moment cinétique (*cf.* rotateur) sont $S(S + 1)$, soit 0 et 2.

(d) Structure déterminantale de la fonction d'onde

Principe de Pauli : la fonction d'onde totale d'un système d'électrons doit être antisymétrique par échange des coordonnées de n'importe quelle paire d'électrons. Ainsi, l'état singulet $S = 0$ du système est nécessairement associé à la fonction

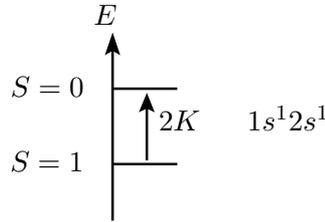


FIG. 4: Eclatement singulet-triplet de la configuration $1s^1 2s^1$: traduction de la règle de Hund.

d'espace symétrique ψ_+ . Nous pouvons finalement conclure que la configuration électronique $1s^1 2s^1$ de l'atome d'hélium donne naissance à un état électronique fondamental triplet et un état singulet distant de $2K$ (voir Figure 4). La règle de Hund trouve donc son origine dans une contribution non classique, correction à la répulsion Coulombienne.

Généralisation : le degré de liberté de spin permet de construire les *spin-orbitales*. Ainsi partant d'une orbitale (fonction monoélectronique) $\psi_{n,l,m}$ fonction des coordonnées d'espace \mathbf{r} , on construit deux *spin-orbitales* :

$$\psi_{n,l,m}^\alpha(1) = \psi_{n,l,m}(\mathbf{r}_1)\alpha(1) \quad \text{et} \quad \psi_{n,l,m}^\beta(1) = \psi_{n,l,m}(\mathbf{r}_1)\beta(1)$$

Remarque : on note souvent $\psi_{n,l,m}^\beta = \overline{\psi_{n,l,m}}$ et plus simplement $\psi_{n,l,m}$ la spin-orbitale α .

A partir des spin-orbitales, le caractère antisymétrique est automatiquement respecté si la fonction d'onde prend une forme déterminantale. On parle de *déterminant de Slater* :

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} a(1) & b(1) \\ a(2) & b(2) \end{vmatrix} = |ab|.$$

Cette structure respecte les postulats de la mécanique quantique mais reste cependant une approximation de l'état électronique. En effet, on voit immédiatement que si l'électron 1 occupe l'orbitale a alors l'électron 2 occupe nécessairement l'orbitale b . Rien n'interdit (au moins pour l'état singulet) la double occupation de l'orbitale a (configuration $|a\bar{a}|$), ni celle de l'orbitale b (configuration $|b\bar{b}|$). On voit ainsi que différentes configurations électroniques sont susceptibles de se combiner pour rendre compte de manière rigoureuse d'un état électronique.

(e) Notion d'écrantage

Si l'on souhaite garder la notion d'orbitale dans les atomes polyélectroniques et l'écriture sous forme d'un déterminant de Slater, il est malgré tout nécessaire de tenir compte des interactions électron-électron. Singularisons l'électron **1**. Une

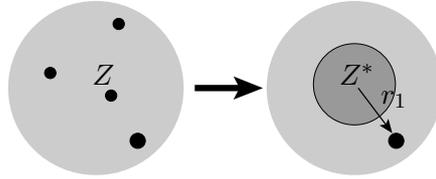


FIG. 5: Un électron est soumis à un *potentiel central* réglé par la charge effective $Z^* = Z - \sigma$.

manière élégante est d'appréhender le terme problématique de répulsion électron-électron par un potentiel central répulsif :

$$V = \sum_{i \neq 1} \frac{1}{r_{1i}} \approx \frac{\sigma}{r_1}.$$

σ est une charge effective positionnée au noyau et veillant à reproduire l'influence des autres électrons sur l'électron **1**. Le problème se trouve ainsi grandement simplifié puisqu'il suffit alors de résoudre l'équation de Schrödinger d'un électron dans le champ d'un noyau de *charge effective* $Z^* = Z - \sigma$ (voir Figure 5). Cette dernière peut être recherchée variationnellement ou évaluée empiriquement avec les constantes d'écrantage de Slater.

6. Système polynucléaire : étude du système diatomique H_2

Le problème change à présent. En effet, dans une molécule les électrons sont soumis aux potentiels générés par plusieurs noyaux. Le caractère central du potentiel est bien évidemment perdu.

(a) Position du problème

Considérons le système H_2 caractérisé par la distance R . A grande distance, les deux atomes s'ignorent et l'énergie du système E est tout simplement deux fois celle d'un unique atome d'hydrogène, soit $-27,2$ eV. A courte distance, la répulsion nucléaire conduit à une divergence de E . La courbe de dissociation de la Figure 6 résume le comportement de E en fonction de la distance R . Plutôt que

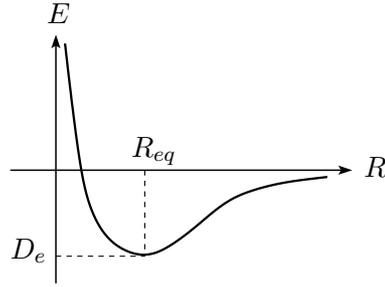


FIG. 6: Courbe de *dissociation* d'une molécule diatomique. L'énergie totale E est représentée en fonction de la distance internucléaire R . D_e désigne l'énergie de dissociation.

de résoudre l'équation de Schrödinger en incorporant à la fois les degrés de liberté électroniques et nucléaires, ces derniers sont considérés comme des paramètres. C'est *l'approximation de Born-Oppenheimer*. L'idée est de séparer les variables \mathbf{R} des particules "lourdes" (les noyaux) de celles \mathbf{r}_i des particules "légères" (les électrons) dans l'expression de la fonction totale $\Psi(R, r_1, r_2)$:

$$\Psi(R, r_1, r_2) = \psi(R, r_1, r_2)\xi(R).$$

On montre alors, moyennant la suppression de certains termes, que ψ satisfait une équation de Schrödinger paramétrée par R :

$$-\frac{\nabla^2}{2}\psi + V(R, r_1, r_2)\psi = E(R)\psi$$

L'énergie totale E_{tot} , somme des contributions nucléaire et électronique, s'écrit alors simplement $E_{tot} = E(R) + 1/R$. Nous supposons que cette approximation est valide dans la suite. Par conséquent, le terme de répulsion nucléaire $1/R$ est une constante d'énergie qui peut être écartée par changement d'origine des énergies.

(b) Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

Désignons par A et B les deux protons séparés par la distance R . Qualitativement,

la méthode des *combinaisons linéaire d'orbitales atomiques* (CLOA) peut être illustrée sur l'ion H_2^+ . A proximité du noyau A , l'hamiltonien peut être approché par l'expression suivante :

$$-\frac{\nabla^2}{2}\psi - \frac{1}{r_A}.$$

On retrouve l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène centré sur le noyau A dont les solutions sont les orbitales atomiques. Une solution du problème moléculaire incorpore nécessairement ce comportement limite. Par conséquent, des solutions “raisonnables” doivent prendre la forme $\phi_A \pm \phi_B$ où ϕ_A et ϕ_B sont les orbitales atomiques centrées sur les noyaux A et B .

De manière générale, nous rechercherons les orbitales moléculaires sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques :

$$\psi_{OM} = \sum_i c_i \phi_{OA,i}$$

L'optimisation des coefficients c_i revient à résoudre le déterminant séculaire évoqué précédemment. Dans cette recherche, les *intégrales de recouvrement* $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ jouent un rôle central. Elles traduisent la non-orthogonalité des orbitales atomiques centrées sur différents noyaux. La liaison chimique trouve, en partie, son sens dans cette quantité.

Revenons au cas de la molécule H_2 pour comprendre la notion de “recouvrement”. Cette terminologie s'explique simplement à partir d'une représentation de orbitales atomiques centrées sur A et B (voir Figure 7).

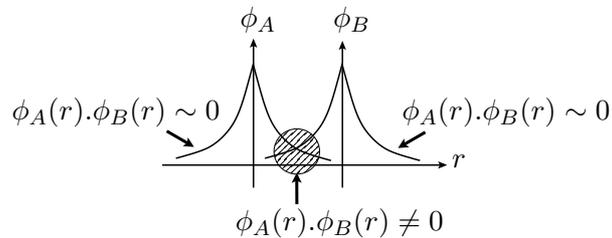


FIG. 7: Notion de *recouvrement* : seule la partie grisée correspond à un domaine où le produit $\phi_A(r) \cdot \phi_B(r)$ prend des valeurs appréciables. Les orbitales atomiques s’y “recouvrent”.

Remarque : les orbitales atomiques étant normées, $S_{AA} = S_{BB} = 1$ et nous noterons $S = S_{AB}$ par simplification. Le recouvrement est une grandeur sans unité.

Traditionnellement, on introduit les grandeurs et notations $\alpha = H_{AA} = H_{BB}$ l'*intégrale Coulombienne*, et $\beta = H_{AB} = H_{BA}$ l'*intégrale de résonance négative* ($\beta \leq 0$). Les solutions du déterminant séculaire 2×2 s'expriment alors :

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

- Signalons immédiatement que la stabilisation en module est plus petite que la déstabilisation. Ce résultat n'apparaissait pas dans le traitement perturbatif.
- On peut montrer, mais on comprend sans difficulté, que $S \rightarrow 0$ lorsque $R \rightarrow 0$.
- Un même comportement est attendu pour l'intégrale de résonance.
- Par conséquent, à la limite de dissociation $E_+ \rightarrow \alpha$ et $E_- \rightarrow \alpha$. La réduction de l'interaction se traduit par une répulsion mutuelle des deux niveaux qui s'éteint progressivement.
- Les orbitales moléculaires peuvent être complètement déterminées, moyennant la condition de normalisation. On montre que :

$$c_A = c_B = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \quad \text{pour } E = E_+$$

$$c_A = -c_B = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \quad \text{pour } E = E_-.$$

Ces orbitales respectent bien évidemment les propriétés de symétrie g et u du système.

7. Une méthode semi-empirique : la méthode de Hückel simple

(a) Séparation σ/π

La détermination des orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques a connu un grand succès pour les informations qualitatives qu'elles véhiculent (géométries, propriétés, réactivité). Dans un polyène conjugué (voir Figure 8), les atomes de carbone manifestent une hybridation sp^2 . Ainsi, le réseau est réalisé

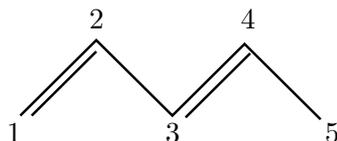


FIG. 8: Polyène conjugué : le pentadiène.

par les interactions entre des orbitales à symétrie de révolution le long des liaisons chimiques : on les dit σ . Les trois directions autour d'un carbone trigonal sont assurées par combinaisons linéaires d'orbitales atomiques sur un même site. On parle d'*orbitales hybrides*. Il reste ainsi sur chaque site une orbitale "inutilisée". Ces orbitales assurent le réseau π , polarisable et réactif. Du fait de leur caractère s , les orbitales σ sont plus profondes en énergie et un spectre orbitalaire raisonnable est donné dans la Figure 9.

La méthode de Hückel propose de se focaliser sur la partie de valence (voir encadré sur la Figure 9), et plus généralement sur le système π développé sur une base

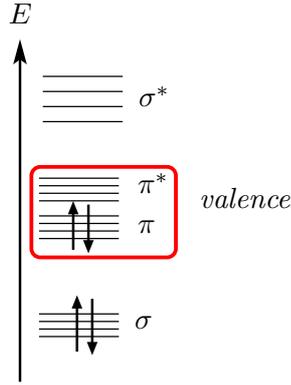


FIG. 9: Séparation $\sigma-\pi$ dans les polyènes conjugués. La valence est la partie “réactive” du système.

d’orbitales atomiques $\{\varphi_i\}$ de type $2p$ centrées sur les atomes de carbone. D’autre part, l’hamiltonien est supposé monoélectronique. Tous les effets d’interaction électron-électron sont rejetés dans un jeu de paramètres.

Signalons que des méthodes plus élaborées utilisent le même raisonnement, même si leur sophistication et mise en oeuvre sont sans conteste plus exigeantes.

(b) Intégrale de résonance, intégrale coulombienne

Le paramétrage de la méthode de Hückel est tiré d’observations expérimentales (spectroscopie UV, thermodynamique) ou de calculs plus élaborés. Une hypothèse importante est celle de la *transférabilité* des paramètres, et plus particulièrement de *l’intégrale de résonance* $h_{ij} = \langle \varphi_i | h | \varphi_j \rangle$. Celle-ci suppose que $h_{ij} = \beta$, indépendamment des atomes de carbone i et j . Dans la méthode de Hückel la plus simple (dite méthode de *Hückel simple*), nous supposons de surcroît que cette intégrale ne touche que les plus proches voisins, *i.e.* $h_{ij} = 0$ sitôt que i et j ne sont pas adjacents. D’autre part, les recouvrements S_{ij} étant en général de faible amplitude, nous négligerons leur effet en écrivant $S_{ij} = 0$ pour $i \neq j$. Finalement, la méthode de Hückel simple peut se résumer ainsi :

$$\begin{aligned} h_{ij} &= \beta \quad \text{si } i \text{ et } j \text{ sont connectés,} \\ h_{ij} &= 0 \quad \text{sinon, et} \\ S_{ij} &= \delta_{ij}. \end{aligned}$$

Exemple : Dans le cas du polyène donné sur la Figure 8, $h_{23} = \beta$ mais $h_{24} = 0$.

Cependant, β est très sensible à l’orientation relative des orbitales (voir Figure 10).

Un paramétrage naturel de l’intégrale de résonance pour un hydrocarbure est le suivant :

$$\beta = \langle 2p_z | h | 2p_z \rangle = \beta_0 \cos(\theta),$$

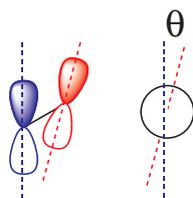


FIG. 10: Orientation relative d'orbitales de type $2p$ modulant l'intégrale de recouvrement.

où l'angle θ est donné sur la Figure 10. Cette dépendance peut être mise à profit dans l'étude de stabilité conformationnelle.

Intéressons-nous aux termes diagonaux afin de terminer la construction du déterminant séculaire. L'intégrale $h_{ii} = \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle = \alpha$ est appelée *intégrale coulombienne* et correspond finalement à l'énergie d'un électron placé dans ce niveau. Autrement dit, α est accessible par la mesure du potentiel d'ionisation de l'élément chimique considéré.

Exemple : dans un cadre plus général de la méthode de Hückel (dite *Hückel étendue*), nous prendrions naturellement $\alpha = \langle 1s | h | 1s \rangle = -13,6$ eV pour les atomes d'hydrogène.

Rappelons que dans la méthode de Hückel simple, seul le système π d'hydrocarbures conjugués est considéré. Par conséquent, par un simple changement de l'origine des énergies, nous pouvons imposer arbitrairement $\alpha = 0$ eV. Enfin, on se rappellera que $\alpha/\beta \sim 1/10$. β est souvent utilisé comme jauge d'énergie dans l'écriture des déterminants séculaires.

(c) Construction du déterminant séculaire

Dans le cas de la méthode de Hückel simple, la construction du déterminant séculaire est grandement facilitée par les hypothèses. En effet, la connectivité donne accès simplement aux éléments de matrice $h_{ij} - ES_{ij}$. Le lien chimique existant entre deux orbitales atomiques peut être vu comme un "interrupteur" fermé. Dans le cas du polyène de la Figure 8, le déterminant séculaire prend la forme suivante :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0,$$

et que l'on écrira de façon plus compacte et mathématique en posant $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0.$$

Remarque : Une équation de degré n (égal au nombre d'atomes de carbone impliqués) doit être résolue. Evidemment, tous les avantages de la théorie des groupes peuvent être mis à profit. Cependant, les éléments de matrice entre les orbitales de symétrie adaptée ne sont pas nécessairement β ou 0. Il faudra alors soigneusement évaluer ces quantités.

Une fois les énergies orbitales $\{E_i\}$ déterminées, il suffit d'imposer $E = E_i$ dans le système d'équations, sans oublier la condition de normalisation qui permet de déterminer complètement chaque orbitale moléculaire.

(d) Avantages/inconvénients d'une telle méthode

La méthode de Hückel simple a connu de grands succès. Sa force reste interprétative, recensant les zones nodales, identifiant qualitativement les domaines d'accumulation de charge. Par l'analyse orbitale, il est également possible de préciser la réactivité des molécules entre elles et définir alors les termes *électrophile* et *nucléophile*.

Cependant, la relative simplicité de cette méthode nous expose à quelques difficultés. Bien évidemment, les interactions électron-électron n'apparaissent pas explicitement et certaine interprétation ne peuvent s'affranchir de ces contributions (*exemple* : systèmes magnétiques). D'autre part, la mise à zéro des intégrales de recouvrement fait que dans une interaction à deux niveaux, l'éclatement est symétrique. Par exemple, on montre sans difficulté que les niveaux orbitales de l'éthène C_2H_4 sont $\alpha + \beta$ et $\alpha - \beta$. Nous savons que la situation est toute autre, l'énergie de déstabilisation étant supérieure à l'énergie de stabilisation.

Nous garderons finalement de cette méthode sa force *interprétative* à travers l'évaluation *qualitative* d'indicateurs (charges, indice de liaison, moments dipolaires).

8. Approche quantitative de la structure électronique

(a) Approche du problème

Le traitement de la structure électronique, au delà des approches semi-empiriques (ou paramétrées de façon plus générale), réside dans l'existence du terme de répulsion électronique dans l'hamiltonien. Les difficultés sont en fait multiples.

- i. Tout d'abord, aucune résolution analytique exacte n'est possible et le pragmatisme est de préserver l'approche orbitale. Les électrons sont ainsi

“confinés” dans des boîtes dont les “dimensions” sont à relier à la densité électronique observable expérimentalement.

- ii. La prise en compte des interactions électron-électron instantanées est excessivement délicate et pourtant sont à l’origine des propriétés singulières.

(b) Notion de champ moyen

Au vue des remarques précédentes, il est nécessaire d’employer quelques approximations dont nous mesurerons progressivement les défauts.

Quelque soit le problème, atomique ou moléculaire, l’idée est de préserver la notion d’orbitale (*i.e.* fonction d’onde monoélectronique) et de bâtir ensuite les configurations électroniques sous forme de déterminants de Slater. Nous réutiliserons par conséquent l’idée de noyaux écrantés (voir Figure 5) en levant cependant la contrainte de champ central. Bien évidemment, dans un édifice moléculaire le champ électrostatique agissant sur les électrons n’a aucune raison de posséder un caractère central. Cependant, les unités constitutives que sont les atomes restent implicitement présentes puisque les orbitales moléculaires, combinaisons linéaires des orbitales atomiques, sont développées sur une base d’harmoniques sphériques centrées sur chaque noyau.

(c) Méthode Hartree-Fock - Auto-cohérence

Pour un système formé de N électrons et M noyaux interagissant, cette méthode consiste à traiter de façon moyenne l’interaction d’un électron singularisé avec les $N - 1$ autres électrons. Dans les unités atomiques, écrivons l’hamiltonien du système dans le cadre de l’approximation de Born-Oppenheimer (*i.e.* noyaux “gelés”) :

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Dans cette expression, les lettres capitales sont réservées aux particules lourdes (*i.e.* les noyaux) alors que les minuscules se rapportent aux électrons.

Comme nous l’avons déjà mentionné, le terme problématique est celui des interactions électrons-électrons $\sum_{j>i} 1/r_{ij}$. Cependant, insistons sur le fait qu’une approximation de champ moyen ne consiste pas à simplement ignorer ce terme. L’objectif est de le moyennner et d’ainsi ignorer les *fluctuations* des interactions. Finalement et de manière imagée, l’approximation Hartree-Fock revient à remplacer le terme $\sum_{j>i} 1/r_{ij}$ par $\langle \sum_{j>i} 1/r_{ij} \rangle$. Finalement, les électrons sont “confinés” dans des orbitales et l’état électronique Ψ est approché par une unique configuration électronique.

Résumons l’approche Hartree-Fock et la recherche pratique des orbitales dites *canoniques* :

- Ψ est écrite comme un unique déterminant de Slater, soit $\Psi = |a\bar{a}b\bar{b}\dots|$ où a, b, \dots sont les orbitales canoniques

- Ψ rend *stationnaire* l'énergie, c'est-à-dire :

$$\delta E = \delta \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = 0$$

Cette procédure permet de rendre compte de manière moyenne de l'interaction d'un électron avec les $N - 1$ autres. On parle alors de *champ moyen* et la méthode est dite *auto-cohérente* puisque les interactions électroniques gouvernant \mathcal{H} sont définies par les orbitales, inconnues du problème Hartree-Fock.

Insistons sur le fait que la méthode Hartree-Fock ne revient pas à simplement ignorer le terme problématique mais bien à l'introduire de façon moyenne. Autrement dit, toutes les fluctuations correspondant aux interactions instantanées électrons-électrons ne sont pas introduites. Pourtant, ces dernières sont souvent responsables des propriétés physiques singulières des objets moléculaires ou cristallins.

(d) Corrélation électronique : cas de H_2

La recherche de la structure électronique ne peut cependant pas toujours être contrôlée par unique déterminant de Slater (*i.e.* une unique configuration électronique). Il existe certaines situations où le système "hésite" entre plusieurs

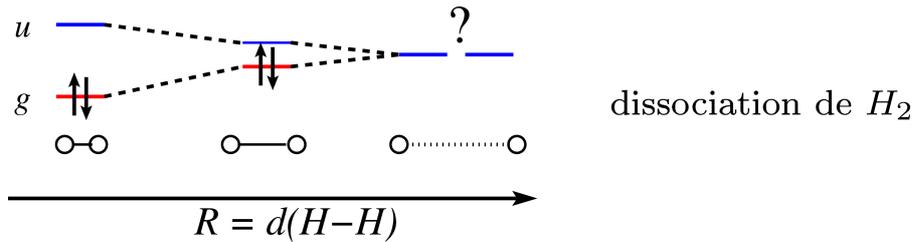


FIG. 11: Dissociation de H_2 en $2H^\bullet$: dégénérescence et non validité de Hartree-Fock lorsque la distance internucléaire R augmente.

configurations électroniques. La mécanique quantique nous dit que face à un tel obstacle, l'état électronique doit nécessairement inclure les différentes configurations électroniques en compétition (*cf.* croisement évité).

Prenons le cas de la dissociation de la molécule de dihydrogène en partant de la distance d'équilibre $R_{eq} = 0.7 \text{ \AA}$. Intéressons-nous à cette molécule décrite dans une base *minimale*, *i.e.* une orbitale de type $1s$ par atome d'hydrogène que nous désignerons par a et b . Les orbitales moléculaires canoniques g et u correspondent aux combinaisons symétrique (*gerade*) et antisymétrique (*ungerade*) de a et b . Au voisinage de R_{eq} , l'état électronique fondamental semble être raisonnablement décrit par la double occupation de l'orbitale g , soit $\Psi = |g\bar{g}|$ (voir Figure 11). Au contraire, la quasi-dégénérescence des orbitales moléculaires g et u lorsque $R \gg R_{eq}$ interdit de préférer $|g\bar{g}|$ à $|u\bar{u}|$. On comprend alors que Ψ devient une combinaison linéaire de ces deux déterminants :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (|g\bar{g}| + |u\bar{u}|)$$

Remarque : La juxtaposition de plusieurs structures électroniques est bien connue des chimistes organiciens qui introduisent la notion de *mésomérie*. Ψ ainsi écrite devient un *hybride de résonance* construit sur les deux *formes limites* $|g\bar{g}\rangle$ et $|u\bar{u}\rangle$. Pour s'en convaincre, ré-exprimons alors Ψ dans la base des orbitales atomiques a et b . Après quelques manipulations, on montre sans difficulté que Ψ prend la forme suivante :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle)$$

Attention : pour mener ce calcul, on se souviendra de l'antisymétrie présentée par les déterminants de Slater (exemple : $|a\bar{b}\rangle = -|\bar{b}a\rangle$).

Ce régime particulier, dit de *corrélacion forte*, signale une limite de l'approche Hartree-Fock. Pourtant, il est fréquemment rencontré dans les systèmes à propriétés remarquables. En effet, la présence de plusieurs électrons célibataires est susceptible de donner naissance à différents états de spin. Ces derniers sont typiquement représentés par plusieurs configurations électroniques et ne peuvent être en aucun cas réduit à un unique déterminant de Slater. Le centre actif d'un système biologique tel

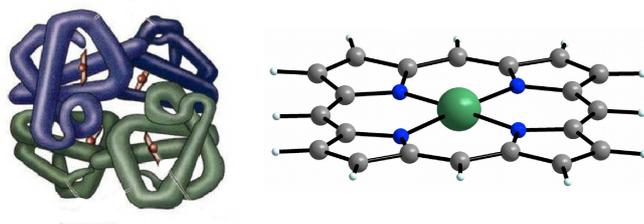


FIG. 12: A gauche, la structure protéinique de l'hémoglobine. A droite, le centre actif de l'hémoglobine, transporteur de dioxygène dans le sang.

que l'hémoglobine (Fe^{2+} vs. Fe^{3+}) est un exemple de composé où ce questionnement est réel (voir Figure 12). Seule une détermination précise de la structure électronique permet de rendre compte de la géométrie et des propriétés d'activateur d'oxygène de ce système.

La définition de la structure électronique d'un système relève d'approches délicates liées à la non-indépendance des particules considérées. En effet, les interactions électroniques invalident une approche de type champ moyen (Hartree-Fock) et conduisent à distinguer fondamentalement un état électronique d'une configuration électronique. Cette dernière n'est en général qu'une approximation d'une réalité que le chimiste quanticien s'efforce de construire pas à pas.