

## 2- L'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène est composé de deux particules en interaction: un noyau de charge (+Ze) et un électron de charge (-e).

Vu la forte masse du noyau comparée à celle de l'électron, on peut considérer que le noyau est au repos et que l'électron interagit avec le potentiel coulombien créé par le proton.

(On peut aller au delà en travaillant dans le référentiel lié au centre de masse)

Le premier modèle réaliste de l'atome d'hydrogène, rendant compte des niveaux d'énergie, fut celui de Bohr, C'est un modèle planétaire auquel s'ajoute une condition de quantification du moment cinétique  $L = n \hbar$  qui induit une condition de quantification de l'énergie.

Selon ce modèle, les niveaux d'énergie sont donnés par:  $E_n = -\frac{E_I}{n^2}$       $E_I = \frac{m e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$

$E_I$  est l'énergie d'ionisation 13.6 eV

Les niveaux d'énergie donnés par cette relation rendent compte avec précision des spectres d'émission de l'atome et en particulier les séries de raies caractéristiques : Balmer, etc...

Le rayon  $a_0$  de la première orbite de Bohr est donné par :  $a_0 = \frac{4 \pi \epsilon_0 \hbar^2}{m e^2}$

Il est de 0.53 Å et de façon générale, les rayons des orbites sont compatibles avec la taille des atomes.

Nous attendons de la mécanique quantique une détermination plus précise des niveaux d'énergie et une description des fonctions d'onde associées. Nous savons en effet de la chimie que ces fonctions d'onde donnent naissance aux orbitales et que leur forme et leur extension est cruciale pour la géométrie des molécules.

Le problème est donc la recherche des valeurs propres et des fonctions propres de l'opérateur énergie  $\hat{H}$ (Hamiltonien) d'un électron soumis au potentiel  $V(\mathbf{r})$  créé par le proton. Le potentiel s'écrit (Il s'agit de l'énergie potentielle et non du potentiel électrique):  $V(\mathbf{r}) = \frac{-e^2}{4 \pi \epsilon_0 r}$

Donc l'équation aux valeurs propres:  $\hat{H}\Psi = E\Psi$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

Où :  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r})$  s'écrit :  $\hat{H}\Psi = E\Psi$

$$\text{Et } \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

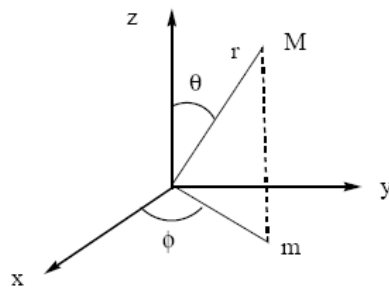
## 2.1 Résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène :

L'équation de Schrödinger en système SI et coordonnées cartésiennes est :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(x, y, z) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$$

En unité atomique (u.a) :  $-\frac{1}{2} \Delta \Psi(x, y, z) - \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$

Cette équation ne peut être résolue que par passage aux coordonnées sphériques, adaptées à la symétrie du système.



$$\begin{aligned} r &\geq 0 & x &= r \sin \theta \cos \phi \\ 0 &\leq \theta \leq \pi & y &= r \sin \theta \sin \phi \\ 0 &\leq \phi < 2\pi & z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

Dans ce système, le laplacien s'écrit :

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

$$\text{Et } L^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

$$\text{Donc : } \Delta = \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2} \right]$$

La connaissance de l'opérateur associé à  $V$  nous permet d'écrire l'opérateur hamiltonien et l'équation de Schrödinger. En utilisant la forme du laplacien, et compte tenu des hypothèses faites, l'équation de Schrödinger s'écrit, pour une fonction d'onde  $\Psi$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \Psi - \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \Psi = E \Psi$$

L'équation précédente peut s'écrire sous une forme plus condensée en utilisant l'opérateur  $L^2$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2} \right] \Psi - \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \Psi = E \Psi \dots\dots\dots *$$

Le problème mathématique revient à rechercher des fonctions  $\Psi(r, \theta, \varphi)$  physiquement acceptables, c'est-à-dire normables, et vérifiant cette équation.

Sous cette forme, on aperçoit une séparation de la variable  $r$  d'une part, des variables  $\theta$  et  $\varphi$  d'autre part, qui n'interviennent que par l'intermédiaire de l'opérateur  $L^2$  associé au carré de la norme du moment cinétique  $L$ . Ce dernier commute donc nécessairement avec l'opérateur hamiltonien et il en va de même pour l'opérateur  $L_z$  ( $\hat{L}_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi}$ ) qui ne contient pas la variable  $r$  et qui commute avec l'opérateur  $L^2$ . On conclut de cette remarque que les fonctions propres de  $\hat{H}$  seront également fonctions propres de  $L^2$  et de  $L_z$ . Ces dernières sont connues : ce sont les harmoniques sphériques  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  qui vérifient l'équation :

$$L^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \lambda \hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad \text{ou : } \lambda = l(l+1)$$

$$-i \frac{d\Phi(\varphi)}{d\varphi} = m\Phi(\varphi)$$

On est donc amené à écrire les solutions de l'équation de Schrödinger (\*) sous la forme :

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

$R_n(r)$  : la partie radiale dépend de  $r$

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  : la partie angulaire dépend des angles  $(\theta, \varphi)$

Nous remplaçons  $\Psi(r, \theta, \varphi)$  par le produit  $R_n(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  dans l'équation (\*) on aura donc :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2} \right] R_n(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) - \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} R_n(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) = E R_n(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

Divisons par le produit  $R_n(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ , multiplions par  $-\frac{2m_e r^2}{\hbar^2}$  et isolons la partie angulaire, on aura donc une équation différentielle avec des variables séparées sous la forme :

$$-\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left[ \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} + E \right] r^2 = \frac{L^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi)}{\hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi)} = \lambda$$

Nous avons ajouté  $= \lambda$  et  $\lambda = l(l+1)$  car pour que deux fonctions de variables indépendantes ( $r$  d'une part et  $(\theta, \varphi)$  d'autre part) soient égales, il faut et il suffit que chacune des fonctions soit égale à la même constante.

Donc la fonction  $R_n(r)$  devant obéir à l'équation :

$$-\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left[ \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} + E \right] r^2 = \lambda$$

Nous pouvons montrer que parmi toutes les fonctions  $R_n(r)$  vérifiant cette équation, la nécessité d'obtenir des solutions normables, c'est-à-dire des fonctions  $R_n(r)$  qui ne divergent ni à l'origine ni à l'infini, impose au paramètre  $E$  apparaissant dans l'équation (\*\*) une condition qui s'écrit :

$$E_n = - \frac{1}{(4\pi \epsilon_0)^2} \frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

ou  $Z=1$  pour l'atome d'Hydrogène et le nombre  $n$  est un entier que l'on appelle nombre quantique principal.

Pour une valeur de  $n$  donnée, il peut exister plusieurs solutions pour la fonction  $R(r)$  selon la valeur du nombre  $l$  servant à définir les harmoniques sphériques, d'où la notation  $R_{nl}(r)$ . Le nombre  $l$  soumis à la condition :  $l \leq n-1$  est généralement appelé nombre quantique azimutal.

Les fonctions relatives aux diverses valeurs de  $m$  permises par une valeur de  $l$  non nulle, ne se distinguent que par la partie angulaire de la fonction d'onde (harmonique spherique). Le nombre quantique  $m$  qui varie de  $-l$  a  $+l$  par valeurs entieres, porte ici le nom de nombre quantique magnetique. Les premieres fonctions  $R_{nl}(r)$  sont donnees dans le tableau suivant Dans leur expression apparait une constante qui a la dimension d'une longueur :

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$$

Celle-ci se trouve etre le rayon de la premiere orbite obtenue dans le modele de Bohr ( $a_0 = 5,29177 \cdot 10^{-11}$  m).

Afin d'obtenir des fonctions  $\Psi(r,\theta,\varphi)$  normees, on prend la precaution de normer les fonctions spheriques  $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$  par rapport aux variables ( $\theta$  et  $\varphi$ ) et les fonctions radiales  $R_{nl}(r)$  par rapport a la variable  $r$ .

$n$	$l$	$R_{nl}(r)$
1	0	$R_{1,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2 e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	$R_{2,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
	1	$R_{2,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
3	0	$R_{3,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2 r^2}{9a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	1	$R_{3,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{6}} \frac{2Zr}{3a_0} \left(4 - \frac{2Zr}{3a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	2	$R_{3,2} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{30}} \frac{4Z^2 r^2}{9a_0^2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
4	0	$R_{4,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{96} \left(24 - \frac{18Zr}{a_0} + \frac{3Z^2 r^2}{a_0^2} - \frac{Z^3 r^3}{8a_0^3}\right) e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$
	1	$R_{4,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{32\sqrt{15}} \frac{Zr}{2a_0} \left(20 - \frac{5Zr}{a_0} + \frac{Z^2 r^2}{4a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$
	2	$R_{4,2} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{96\sqrt{5}} \frac{Z^2 r^2}{4a_0^2} \left(6 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$
	3	$R_{4,3} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{96\sqrt{35}} \frac{Z^3 r^3}{8a_0^3} e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$

**Tableau1** : Fonctions radiales de l'atome hydrogéné, pour l'hydrogène  $Z=1$

Concernant la partie angulaire  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  obéir à l'équation :

$$\frac{L^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi)}{\hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi)} = \lambda$$

La résolution de cette équation est connue de la forme :

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Phi_m(\varphi) \cdot \Theta(\theta)$$

ou  $\Phi_m(\varphi)$  sont les fonctions propres de  $L_z$  donc :

$$Y(\theta, \phi) = \Phi_m(\phi) \Theta(\theta) = \Theta(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

Après les calculs on trouve les solutions de l'équation de shrodinger :

A l'état fondamental,  $n = 1$ , donc  $l = 0$  et  $m = 0$ . Il n'existe qu'une seule fonction correspondant à cette énergie  $E_1$ .

$R_{1,0}$	$\Theta$	$\Phi$
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-\frac{r}{a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$1$

Fonction 1s

Cette fonction est appelée 1s, 1 correspondant à la valeur de  $n$ .

## Pour $n=2$

Pour  $l = 0, m = 0$  ; c'est la fonction 2s

$R_{2,0}$	$\Theta_{1,0}$	$\Phi_0$
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$1$

Fonction 2s

Pour  $l = 1$ , il y a trois valeurs possible de  $m$  : -1, 0 et +1, d'où trois fonctions 2p.

$R_{1,1}$	$\Theta_{1,(-1,0,1)}$	$\Phi_{(-1,0,1)}$
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta$	$e^{-i\phi}$
	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$	$1$
	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta$	$e^{i\phi}$

Fonctions 2p

Il lui sont associées deux valeurs de  $l$ ,  $l = 0$  et  $l = 1$

## Pour $n=3$

- avec  $l = 0$  et  $m = 0$ , on trouve une fonction 3s

$R_{3,0}$	$\Theta_{3,0}$	$\Phi_0$
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(6 - \frac{4r}{a_0} + \frac{4r^2}{9a_0^2}\right) e^{-\frac{r}{3a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$1$

Fonction 3s

Avec  $l=1$  et  $m=-1, 0, 1$  on trouve les fonctions 3p

$R_{1,1}$	$\Theta_{3,(-1,0,1)}$	$\Phi_{(-1,0,1)}$
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{6}} \frac{2}{3} \frac{r}{a_0} \left(4 - \frac{2r}{3a_0}\right) e^{-\frac{r}{3a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta$	$e^{-i\phi}$
	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$	1
	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta$	$e^{i\phi}$

Fonctions 3p

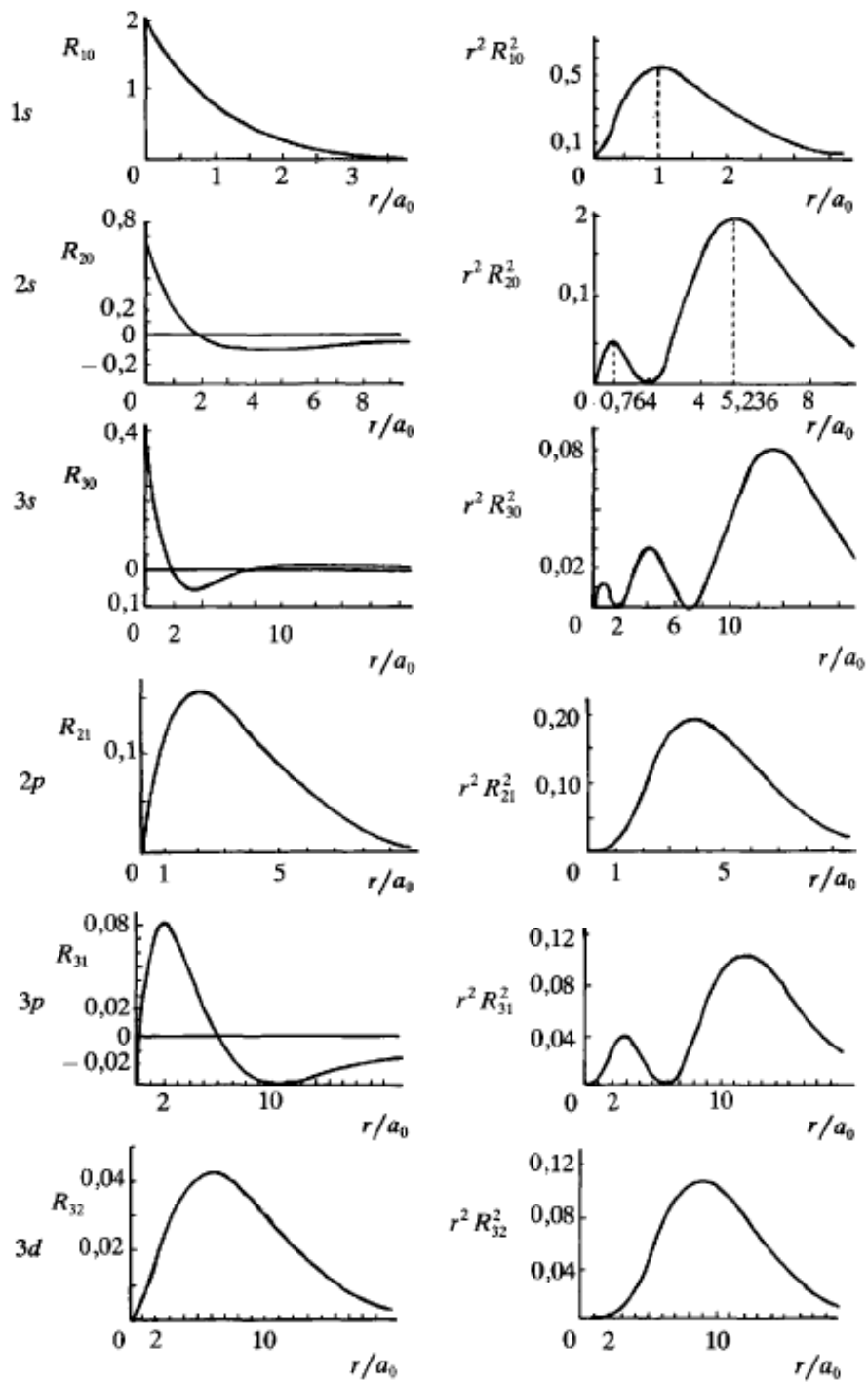
Pour  $l=2$  et  $m=-2, -1, 0, 1, 2$  on trouve 5 fonctions 3d

$R_{3,2}$	$\Theta_{2,(0,\pm 1\pm 2)}$	$\Phi_{(0,\pm 1\pm 2)}$
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{30}} \frac{4r^2}{9a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2 \theta$	$e^{-2i\phi}$
	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cos \theta$	$e^{-i\phi}$
	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	1
	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cos \theta$	$e^{i\phi}$
	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2 \theta$	$e^{2i\phi}$

Fonctions 3d

Etude et représentation graphique de la partie radiale :





*Fig01 : représentation graphique des fonctions  $R_{n,l}(r)$  et  $R_{n,l}^2(r)$*

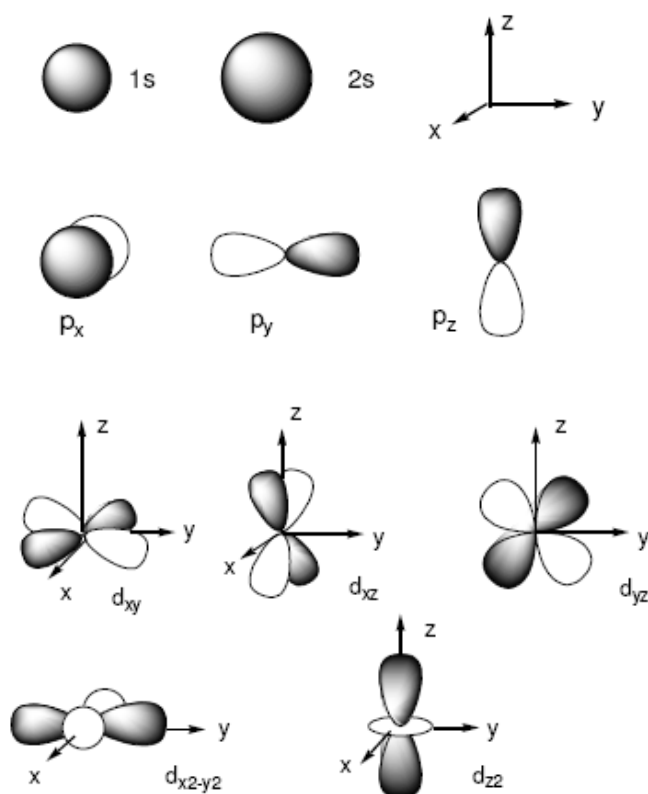
Le rôle de la distance  $r$  au noyau est exprimé par la partie radiale  $R_{nl}(r)$  de la fonction d'onde. Mais la densité de probabilité de présence de l'électron est donnée par  $|\varphi|^2$ , c'est-à-dire qu'elle varie comme  $R_{nl}^2(r)$ . On peut aussi rechercher la probabilité de présence de l'électron entre la sphère de rayon  $r$  et celle de rayon  $r + dr$ , ce qui revient à intégrer  $|\varphi|^2 d\tau$  par rapport à  $\theta$  et  $\chi$ . Les harmoniques sphériques étant normées, on voit que, compte tenu de l'expression de l'élément de volume, le résultat de l'intégration est  $R_{nl}^2(r) r^2 dr$  et la densité de probabilité est  $r^2 R_{nl}^2(r)$ .

Ces différentes fonctions sont représentées sur la figure 2.1 dans le cas de l'hydrogène. On remarque que les états  $s$  et eux seuls conduisent à une densité de probabilité non nulle au niveau du noyau. Ce résultat surprenant est inconciliable avec l'ancien modèle planétaire de Bohr.

On constate également que la probabilité de trouver un électron entre les sphères de rayon  $r$  et  $r + dr$ , tend toujours vers zéro lorsque  $r \rightarrow 0$  car le volume dans lequel se calcule cette probabilité est infiniment petit.

Enfin, on s'aperçoit que les fonctions  $R_{nl}$  peuvent s'annuler pour certaines valeurs de  $r$ , ce qui conduit à l'existence de plusieurs maximums de  $r^2 R_{nl}^2$ . Ces zones de probabilité maximale, dont le nombre dépend non seulement de  $n$  mais aussi de  $l$ , fournit un certain support intuitif à la notion classique de couche électronique.

### Représentation des orbitales $s$ , $p$ et $d$



*Fig02 : représentations graphiques des fonctions  $s$ ,  $p$  et  $d$*

### Notion d'orbitale

En toute rigueur, on appelle *orbitale*, abrégé de *fonction orbitale*, une *fonction d'onde monoélectronique* (exacte ou approchée), c'est-à-dire une fonction des coordonnées de position d'un seul électron. Une orbitale décrit donc les propriétés d'un électron dans un environnement donné. On parlera ainsi d'*orbitale atomique* ou d'*orbitale moléculaire* selon que l'électron se trouve dans un atome ou une molécule. En pratique, l'orbitale désigne souvent la représentation graphique de cette fonction telle qu'elle est donnée dans

### 3- le moment cinétique :

le moment cinétique étant une quantité vectorielle ( $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$ ) joue un grand rôle dans l'étude des systèmes animés d'un mouvement de rotation puisqu'elle est conservative (gyroscope). si l'on remarque que le vecteur impulsion

$$\vec{p} = \mu \vec{v} \text{ est ici orthogonal au rayon vecteur } r \text{ d'ou } L = \mu v r$$

le moment cinétique étant une quantité vectorielle, il n'est bien défini que lorsque l'on connaît ses composantes dans un trièdre de référence. Dans un référentiel cartésien, celles-ci sont définies, en mécanique classique par :

$$L_x = y p_z - z p_y$$

$$L_y = z p_x - x p_z$$

$$L_z = x p_y - y p_x$$

Les opérateurs correspondants sont :

$$L_x = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$L_y = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

## 1.4- methodes d'approximations:

### 1- Approximation de Born-oppenheimer:

Born et Oppenheimer ont proposé une hypothèse simplificatrice qui consiste à considérer que les noyaux, beaucoup plus lourds que les électrons, peuvent être supposés immobiles pendant que les électrons se déplacent autour d'eux. Donc l'énergie cinétique des noyaux est nul .

$$\frac{\hbar^2}{2M_K} \Delta_K = 0$$

### 2- Approximation orbitalaire :

De même qu'il n'était pas possible de résoudre exactement l'équation de Schrödinger pour un atome polyélectronique, il est impossible de trouver une expression analytique de la fonction d'onde électronique  $\Psi(r)$  dès que la molécule étudiée a plus d'un électron. Comme dans le cas de l'atome polyélectronique, les répulsions interélectroniques seront modélisées par un champ moyen. Chaque électron voit alors un potentiel qui ne dépend que de sa position. L'hamiltonien électronique du système peut alors s'écrire sous la forme d'une somme d'hamiltoniens monoélectroniques. Les variables électroniques ainsi séparées permettent d'écrire  $\Psi(r)$ , fonction des coordonnées des  $n$  électrons  $(e_1, \dots, e_n)$ , sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques  $\Psi_i(e_i)$ , chacune fonction des coordonnées du seul électron  $i$  :

$$\Psi(e_1, e_2, e_3, \dots, e_n) = \Psi(1) \cdot \Psi(2) \cdot \Psi(3) \cdot \dots \cdot \Psi(n).$$

### 3- Methodes CLOA:

les orbitales atomiques forment une base de l'espace des fonctions d'onde. Dans le cas des molécules, l'ensemble des orbitales atomiques de chaque atome de la molécule forme par conséquent une base de l'espace des orbitales moléculaires. Toute orbitale moléculaire peut ainsi s'écrire sous la forme d'une Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (C.L.O.A.)

$$\psi_i = \sum_j c_j^A \varphi_j^A + \sum_k c_k^B \varphi_k^B$$

Cette base est infinie, et ainsi difficilement utilisable. C'est pourquoi, nous ne retiendrons que les orbitales atomiques qui sont, dans les atomes isolés situés à l'infini, peuplées par des électrons, et celles qui leur sont proches en énergie.

Une justification simple de cette théorie est qu'à l'intérieur d'une molécule, un atome ne perd pas totalement son identité et conserve certaines caractéristiques de l'état isolé. Dire qu'une OM est combinaison linéaire des OA des atomes constitutifs de la molécule, c'est dire qu'au voisinage de l'atome A, l'OM se confond pratiquement avec l'OA de A. C'est aussi dire que lors de l'approche de deux atomes, la formation d'une liaison n'est qu'une perturbation des orbitales atomiques de ces atomes.

#### 4- La notion d'écrantage

les électrons situés au sein d'une orbitale **ns** sont toujours plus confinés autour du noyau que ceux situés au sein d'une orbitale **np**. Ainsi, les électrons de l'orbitale **np** « voient » moins le noyau que ceux de l'orbitale **ns** et ne ressentent donc pas autant l'attraction électrostatique exercée par le noyau. Les électrons des orbitales **np** sont par conséquent moins stabilisés par la présence du noyau que les électrons des orbitales **ns**. C'est comme s'ils n'étaient plus sous l'effet de la charge totale  $Z$  du noyau mais d'une charge partielle effective, notée  $Z^*$ , tenant compte de cette écrantage. On écrira alors :  $Z^* = Z - \sigma$

où  $\sigma$  est appelée la constante d'écran qui dépend de la position des électrons étudiés par rapport au noyau. Plus les électrons sont éloignés du noyau, plus la constante d'écran est élevée et donc la charge partielle faible ; ces électrons ressentant moins la présence du noyau.

5- L'équation de Schrödinger ne peut pas être résolue analytiquement en raison de l'interaction électron/électron  $V_{ee}$ . donc On néglige cette interaction  $V_{ee}$  pour résoudre cette équation.

## Chapitre 02

### Atomes polyelectroniques

#### Atome d'hélium :

Considérons un atome d'hélium : il est formé d'un noyau de charge  $+2e$  et de deux électrons notés (1) et (2). Chaque électron est repéré par les variables  $r_1$  et  $r_2$  voir (fig 01).

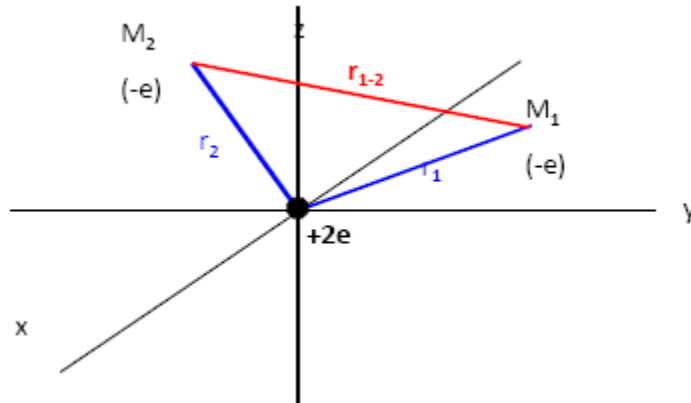


Fig01: variables décrivant l'atome d'hélium

L'hamiltonien  $H$  s'écrit comme la somme des énergies cinétiques des deux électrons dans les coordonnées sont symbolisé  $M_1$  et  $M_2$  par  $r_1$  et  $r_2$  respectivement et des trois particules énergie potentielle comporte :

- L'attraction (électron - noyau)  $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$  ou  $r_i$  la distance entre le noyau et l'électron
- termes d'interaction mutuelle des électrons (répulsion)  $+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$  désignant distance interelectronique entre les électrons

L'opérateur hamiltonien s'écrit donc, dans l'hypothèse où la masse du noyau est supposée infiniment grande devant celle de l'électron, et en négligeant les effets liés au spin :

$$H = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Ou encore, en utilisant les unités atomiques :

$$H = \sum_i \left( -\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

La condition  $i < j$  dans le dernier terme est nécessaire pour ne pas compter l'interaction électronique deux fois.

Donc l'équation de Schrödinger peut être explicitée dans le cas de l'hélium ( $Z = 2$ ). En négligeant le spin électronique, la fonction d'onde  $\Psi(1,2)$  est une fonction des variables d'espace définissant la position de deux points représentant les électrons 1 et 2. On peut donc écrire, en utilisant les unités atomiques :

$$-\frac{1}{2} \Delta \Psi(1,2) - \frac{2}{r_1} \Psi(1,2) - \frac{1}{2} \Delta_2 \Psi(1,2) - \frac{2}{r_2} \Psi(1,2) + \frac{1}{r_{12}} \Psi(1,2) = E \Psi(1,2) \quad \dots(*)$$

Si nous faisons l'hypothèse (pas du tout justifiée a priori) que nous pouvons négliger le dernier terme du membre de gauche de l'équation précédente, celle-ci s'écrit:

$$-\frac{1}{2} \Delta \Psi(1,2) - \frac{2}{r_1} \Psi(1,2) - \frac{1}{2} \Delta_2 \Psi(1,2) - \frac{2}{r_2} \Psi(1,2) = E \Psi(1,2) \quad \dots(**)$$

Il apparaît une séparation des variables 1 et 2 et nous constatons que les solutions de l'équation (\*\*) peuvent se mettre sous la forme :

$$\Psi(1,2) = \Psi(1) \cdot \Psi(2) \dots(***)$$

Donc :

$$-\frac{1}{2} \Delta \Psi(1) - \frac{2}{r_1} \Psi(1) = E_1 \Psi(1) \quad \dots(1)$$

$$-\frac{1}{2} \Delta \Psi(2) - \frac{2}{r_2} \Psi(2) = E_2 \Psi(2) \quad \dots(2)$$

Les deux équations 1 et 2 sont l'équation de Schrödinger de  $\text{He}^+$ , l'énergie  $E$  valant alors :  $E = E_1 + E_2$ .

Physiquement, l'hypothèse faite revient à supposer les électrons sans interaction entre eux. Le caractère inacceptable de cette hypothèse est facile à vérifier en comparant les résultats obtenus avec ceux de l'expérience. L'état de plus basse énergie correspondrait au cas où  $\Psi(1)$  et  $\Psi(2)$  sont deux fonctions de type 1s. Dans ce cas,  $E_1 = E_2 = 4 \cdot (-13,6) \text{ eV} = -2 \text{ u.a.}$

L'énergie électronique totale de l'atome d'hélium serait donc - 4 u.a soit :  
 (- 108,8 eV) au lieu de - 2,905 u.a (- 78,98 eV).

Il est cependant possible de considérer la fonction  $\Psi(1,2)$  définie par la relation (\*\*\*) d'un autre point de vue : solution exacte de l'équation (\*\*), on peut l'utiliser pour calculer une valeur approchée de l'énergie en utilisant l'opérateur hamiltonien complet de l'atome d'hélium, tel qu'il intervient dans l'équation (\*). On calcule alors :

$$\langle E \rangle = \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle = E_1 + E_2 + \left\langle \Psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi \right\rangle$$

$$\left\langle \Psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi \right\rangle = \int_1 \int_2 \Psi^*(1) \Psi^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi(1) \Psi(2) d\tau_1 d\tau_2 = \langle V' \rangle$$

Où l'intégration porte sur les 6 variables d'espace. Les intégrales de ce type sont d'un usage courant en chimie quantique. Leur calcul, quoique long, ne présente aucune difficulté particulière lorsque les fonctions  $\Psi(1)$  et  $\Psi(2)$  sont exprimées en harmoniques sphériques comme c'est le cas ici.

Nous nous intéressons au cas où  $\Psi(1)$  et  $\Psi(2)$  sont du type 1S correspondant à  $Z \neq 1$ , c'est-à-dire, en unités atomiques :

$$\Psi_i = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr_i}$$

On obtient alors :  $\langle V' \rangle = \frac{5}{8} Z$

L'énergie totale de l'atome d'hélium devient donc, avec  $Z = 2$  :

$$E = -4 + \frac{5}{8} \cdot 2 = -4 + \frac{5}{4} = -\frac{11}{4} = -2,75 \text{ u.a } (-74,8 \text{ eV})$$

Cette valeur est beaucoup plus proche de valeur expérimentale. La démarche que nous venons d'accomplir relève d'une méthode d'approximation connue sous le nom de méthode des perturbations. Elle s'applique lorsqu'on connaît les fonctions propres d'un hamiltonien et que l'on recherche les solutions d'un problème dont l'hamiltonien se déduit du précédent par adjonction d'un terme supplémentaire appelé perturbation et qui est ici  $\frac{1}{r_{12}}$ . Le calcul au premier ordre consiste à évaluer les valeurs approchées de l'énergie en calculant les



valeurs moyennes de l'hamiltonien perturbé à l'aide des fonctions propres de l'hamiltonien de référence. L'approximation est d'autant meilleure que la perturbation est d'un ordre de grandeur plus petit devant l'énergie totale. Dans le cas présent, cette perturbation (1,25 u.a.) est loin d'être petite devant la valeur absolue de l'énergie. La démarche n'est donc pas entièrement justifiée mais nous indique une voie pour une meilleure approximation.

## 2- Fonctions polyélectroniques:

Une fonction polyélectronique doit encore tenir compte du spin des électrons. Chaque fonction monoélectronique d'un électron  $i$  dans l'approximation orbitale est prise sous la forme d'un produit de la fonction des coordonnées spatiales  $\Psi$  de l'électron et d'une fonction de spin  $\sigma$  constituant une spin-orbitale :  $\chi(i) = \Psi(i) \cdot \sigma(i)$

### Indiscernabilité des électrons (déterminant de SLATER) :

Une fonction d'onde multiélectronique doit encore satisfaire à la condition *d'indiscernabilité des particules*. Selon ce principe, on ne peut distinguer deux particules appartenant à un même système, comme deux électrons d'un atome ou d'une molécule. Il en résulte que si dans la fonction d'onde on permute les coordonnées  $i$  et  $j$  de deux particules, l'état physique du système doit être inchangé. En particulier, il doit donc correspondre en tout point à la même densité de probabilité. Ceci implique, en supposant une fonction  $\Psi$  réelle :

$$|\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N)|^2 = |\Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)|^2$$

$$\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \pm \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$$

- pour des fermions :  $\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = - \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$

- pour des bosons :  $\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$

**Les électrons étant des fermions, leur fonction d'onde doit respecter le principe d'antisymétrie.**

Pour deux électrons, le produit de spin-orbitales n'est pas convenable au sens de l'indiscernabilité :  $\chi_1(1) \cdot \chi_2(2) \neq - \chi_1(2) \cdot \chi_2(1)$

Pour construire cette fonction d'onde antisymétrique dans le cas de deux particules, il suffit de retrancher au produit des deux spins-orbitales ci-dessus, le

même produit dans lequel les coordonnées des deux électrons ont été permutées. En tenant compte de la constante de normalisation, la fonction d'onde s'écrit alors :  $\Psi(1,2) = 1/\sqrt{2}(\chi_1(1) \cdot \chi_2(2) - \chi_1(2) \cdot \chi_2(1))$

Dans ce cas, on a bien :

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$$

Cette fonction peut s'écrire sous la forme du déterminant d'une matrice dont les lignes et les colonnes contiennent les spin-orbitales :

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) \end{vmatrix}$$

**Ce type de fonction est appelé déterminant de Slater.**

Par construction, le déterminant de Slater respecte la propriété d'antisymétrie de la fonction d'onde, à condition que toutes les spin-orbitales occupées soient différentes. Dans le cas contraire, le déterminant s'annule.

De manière générale, pour  $N$  électrons, le déterminant représentant la fonction d'onde est construit en plaçant les spin-orbitales par colonne et les électrons par ligne, ou inversement :

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

Les déterminants de Slater sont notés de manière abrégée à l'aide des seuls symboles des spin-orbitales :

$$\Psi(1,2,\dots,N) = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N|$$

## **Chapitre 03**

### **Molécules**

#### **1- La molécule d'hydrogene H<sub>2</sub>:**