



VI-2-2. Remplissage qualitatif du tableau périodique/de Mendeleïev : configurations . . . . .	44
VI-2-3. Propriétés de groupes, blocs, périodes . . . . .	49
VI-2-3-1. Les blocs de la table	
VI-2-3-2. Les éléments de transition, bloc <i>d</i> . . . . .	51
VI-2-3-3. Le bas de la table et le bloc <i>f</i> . . . . .	54
VI-2-4. Tendances dans le tableau : ionisation, électronégativité, rayon atomique, caractère métallique . . .	55
<b>VII. Molécules</b>	
VII-1. Molécules diatomiques homonucléaires . . . . .	62
VII-1-1. Théorie d'orbitale moléculaire, LCAO, liaisons, anti-liaisons, H <sub>2</sub>	
VII-1-2. Hybridations (liaisons $\sigma$ ). . . . .	64
VII-1-3. Diatomes de la seconde période, liaisons $\sigma$ et $\pi$ , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> . . . . .	65
VII-1-4. Nombres quantiques et Symboles de <i>Termes</i> moléculaires, O <sub>2</sub> . . . . .	70
VII-2. Molécules polyatomiques . . . . .	73
CN, CO, NO	
VII-2-1. La molécule d'eau, H <sub>2</sub> O . . . . .	76
VII-2-2. Carbone et hydrogène, CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ... . . . . .	80
<b>Annexes</b>	
A-I. Dériver l'équation de Schrödinger par la voie classique . . . . .	83
A-II. Opérateurs, fonctions et valeurs "propres" (eigenvalues), commutateur, notation <i>bra-ket</i> . . . . .	87
A-III. Dériver l'équation de Schrödinger, notation complexe . . . . .	94
A-IV. Abrégé des nombres quantiques et <i>termes</i> : hydrogène, plusieurs électrons, diatomes . . . . .	96
A-V. Unités atomiques . . . . .	98
Bibliographie . . . . .	100

"Au centre, un noyau massif, minuscule, puissamment soudé par la force nucléaire. A partir de ce noyau se déploie d'immense (à cette échelle...) nuages électroniques, aux formes variées et biscornues, dont la souplesse et la versatilité sont assurées par la faiblesse du lien électromagnétique qui les lie au noyau. Cette structure, hautement mobile et malléable, se prête aux innombrables combinaisons qu'exige l'activité des molécules organiques." (Reeves, 2000 p. 155).

L'assertion de base de la **mécanique quantique** est que un électron peut être vu comme une onde aussi bien que comme une particule, et ainsi être représenté par une fonction d'onde,  $\psi(r)$ . Cette fonction d'onde  $\psi(r)$  est une *amplitude*, tout comme le champ électrique dans une onde lumineuse représente une amplitude. Et tout comme l'intensité, ou densité d'énergie, de la lumière, est proportionnelle au carré du champ électrique plus le carré du champ magnétique, la probabilité de présence d'un électron autour du noyau est proportionnelle à la multiplication de la fonction d'onde par sa conjuguée :  $\psi(r)^* \psi(r)$ . Cette fonction est celle de Schrödinger. Elle joue un rôle équivalent à celles de Maxwell dans le domaine des champs électromagnétiques.

La mécanique quantique a quelques "observables" comme l'énergie, le moment..., qui, en modélisation, répondent à des *opérateurs*. Il y a particulièrement celui de l'énergie totale  $E$  (cinétique + potentielle) appelé opérateur *Hamiltonien*, ou  $\hat{H}$ . Des opérateurs sur ? : la *fonction d'onde* de Schrödinger,  $\psi(r)$  qu'il faut trouver. La physique quantique dit alors : "Résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps est équivalent à trouver une série de fonctions propres (eigenfonctions) et de valeurs propres (eigenvalues) qui sont les solutions de ce problème de valeurs propres...", sachant que ces solutions donnent ces pelotes rigolotes qui vont dans tous les sens : les **orbitales électroniques**. Ces dernières sont ensuite la base de compréhension du comportement des atomes. Quant au problème de valeurs propres qui s'écrit :  $\hat{H} \psi(r) = E \psi(r)$ , ce qui décrit une relation très spéciale entre  $\hat{H}$  et  $\psi$ , c'en est un familier de l'algèbre linéaire (par ex. [ici](#) § IV-16) qu'on retrouve ailleurs en physique.

# I. Naissance de la chimie

(Friedli 2005, chap. 2) C'est au XVIIIème siècle seulement que la chimie moderne prend naissance. Les premières lois fondamentales sont énoncées par un certain nombre de savants tels que Lavoisier, Proust, Dalton, Gay-Lussac et Avogadro.

Antoine Lavoisier (1743-94) par une expérimentation célèbre et modèle de recherche scientifique établit que la combustion forme un "composé" avec l'oxygène et que la masse totale des corps reste constante. Louis-Joseph Proust (1754-1826) établit que les constituants d'un composé sont dans des proportions bien définies. Se fondant sur ces travaux, John Dalton (1766-1844), avec un catalogue de 36 sortes d'atomes, formule en 1803 sa théorie atomique, fondement de la chimie moderne qui sonne le glas de l'alchimie :

- Un élément est composé de petites particules semblables et indivisibles,
- les atomes d'un élément sont différents des atomes d'un autre élément,
- les atomes ne peuvent être créés, détruits ou transformés en atomes d'autres éléments,
- les composés se forment par combinaison d'atomes d'éléments différents dans des rapports simples,
- dans un composé, le nombre relatif et la nature des différents atomes constitutifs sont constants.

J. Dalton choisit comme unité du système la masse d'un atome d'hydrogène, l'élément le plus léger, la masse d'un atome d'hydrogène étant donc égal à 1 (en 1961, on adopta l'isotope du C-12 comme référence, l'unité de masse atomique étant le 12ème de sa masse).

Le XIXème siècle est marqué par la découverte de la majorité d'éléments que les chimistes essaient de classer selon leurs propriétés chimiques et physiques. Le plus connu, Dimitri Ivanovich Mendeleiev (1834-1907), établit le premier tableau périodique qui va conduire à la découverte d'autres éléments (que le tableau prédisait).

On avait découvert qu'il y avait des groupes, une croissance arithmétique de certaines masses mais c'est D.L Mendeleiev en 1869 qui trouve un système pour classer les 63 éléments connus à l'époque et publie un tableau en [encore primitif] en 1871. La périodicité, c'est à dire le nombre d'éléments à compter pour retrouver un membre de la même famille est de 7 pour les deux premières lignes [hors hydrogène] puis de 17 pour les suivantes. Il s'aperçoit que s'il veut tenir compte des analogies entre éléments, il doit laisser un certain nombre de cases vides. Il a alors l'idée géniale que ces cases vides correspondent à des éléments encore inconnus et il va jusqu'à prédire leurs propriétés. Critiqué, son idée reçoit une éclatante confirmation en 1875 par la découverte d'un de ces éléments prédit (le gallium), puis en 1880 d'un autre (le scandium) et en 1886 encore un autre (le germanium).

Avant même que l'on ait élucidé la structure interne des éléments, le génial Mendeleiev a donné aux chimistes un instrument de travail leur permettant de mieux comprendre la nature du monde qui nous entoure. Le tableau original de Mendeleiev n'était pas complet. A cette époque, les gaz rares dont la réactivité est pratiquement nulle, n'étaient pas découverts. Ils le seront entre 1894 et 1898 par W. Ramsay (le nombre d'éléments à compter pour retrouver même famille passe à 8 et 18).

## II. Découverte des composantes de l'atome

Il faut attendre le XXème siècle, avec les travaux de Thomson, Millikan, Goldstein, Chadwick et surtout Rutherford, pour que l'atome révèle sa structure interne définie par le noyau, constitué de protons et de neutrons, autour duquel gravitent des électrons en nombre égal à celui des protons.

### II-1. L'électron

La propriété de l'ambre était connue depuis l'antiquité mais est restée une curiosité.

Au tout début du 19ème, Charles Augustin Coulomb (1736-1806) parvient à mesurer la force avec laquelle des charges identiques de signe contraire s'attirent et énonce la loi qui porte encore son nom ( $q_1q_2/d_2$ ).

Vers la toute fin du 19ème, les recherches avancent via les "tubes à vide", cathodique : une plaque dans un tube de verre sous un vide partiel avec deux électrodes entre lesquelles on appliquait une différence de potentiel de 20 kV produisait un "rayonnement cathodique". Le concept d'électricité négative est du à Jean-Baptiste Perrin qui recueillit en 1895 le rayonnement cathodique dans un cylindre de Faraday relié à un électroscope : les feuilles divergent à la suite de l'apparition d'une charge. Cette charge est confirmée par la déviation du faisceau si l'on applique des champs électriques et magnétiques. De plus chaque résultat est indépendant de la nature des électrodes ou du gaz : Les particules constituant le rayonnement cathodique doivent donc être présentes dans tous les corps.

En 1897, Joseph .John Thomson en appliquant une tension sur des plaques parallèle au trajet, constate que le faisceau est dévié en direction de la plaque positive donc vérifiant l'hypothèse de Perrin. Il en déduit le rapport  $q/m_e$ , c'est-à-dire le rapport entre la charge de l'électron et sa masse. Cette mesure est basée sur la déviation d'une particule soumise à des champs électriques et magnétiques. Il montra que ce rapport ne dépendait pas des conditions expérimentales et donna un premier résultat (35 % inférieur à la valeur admise actuelle de  $- 1,76 \cdot 10^8$  C/g; Thornton & Rex 2010 p. 86).

Il faut attendre 1911 (date de la publication) pour que Robert Andrew Millikan détermine de façon précise la charge de l'électron. Par une méthode de comptage sur des milliers de mesures d'une expérience assez élaborée sur des micro-bulles d'huile mise en suspension entre deux générateur de tension (les simples charges de friction à leur émission leur donne une légère charge) met en évidence statistique que la charge des micro-bulles est quantifiée (il y a une valeur minimale et les autres en sont un multiple, donc peu importe dans ce cas qu'on ne sache pas au moment de la mesure le nombre d'électrons de trop). La valeur qu'il trouve pour ce quanta de charge de l'électron est très proche de celle de  $1,602 \cdot 10^{-19}$  C acceptée aujourd'hui.

Et comme on avait déjà la valeur du rapport de Thomson, on déduit du coup aussi la masse de l'électron :  $9,1 \cdot 10^{-28}$  g.

## II-2. Le noyau.

(Friedli 2005, chap. 2) La découverte des électrons ébranle la conception atomique de Dalton, d'après laquelle les atomes sont des particules indivisibles et inaltérables. Hendrik Antoon Lorentz (1853-1923) établit alors une théorie selon laquelle les électrons forment une partie constitutive des atomes. En 1886, Eugène Goldstein s'intéressait à un rayonnement analogue à celui des électrons observés là aussi dans un tube à vide. Il avait mis en évidence un faisceau de particules chargées positivement (sans le savoir, il venait de découvrir le proton).

Puis c'est la découverte par hasard de la radioactivité par H. Becquerel en 1896 (ayant posé un minerai sur une plaque photo, elle est impressionnée même avec des écrans). Il conclut que l'uranium émet une radiation analogue aux rayons X, découverts quelques mois plus tôt par W.C. Röntgen. Marie Curie étudie ce rayonnement et décrit des rayonnements  $\alpha$  chargés d'électricité positive,  $\beta$  des électrons et  $\gamma$  de type rayon X. En 1899, Ernest Rutherford, élève de Thomson détermine la masse et la charge de la particule  $\alpha$  : charge +2, masse au repos : 4,0026 u.

C'est en utilisant les rayons  $\alpha$  que Rutherford fait une remarquable découverte en 1911 (publiée dans un article célèbre). Cette expérience a pour but de vérifier le modèle atomique de Thomson. A cette effet, E. Rutherford a l'idée de bombarder une mince feuille d'or d'une épaisseur de quelques dizaines d'atomes, avec des particules  $\alpha$  émises par le polonium. Pour obtenir un faisceau bien délimité, il interpose des collimateurs de plomb entre la source et la feuille d'or. L'expérimentation est effectuée à Manchester et réalisée sous sa direction par Hans Geiger et Ernest Marsden (Fig. 1).

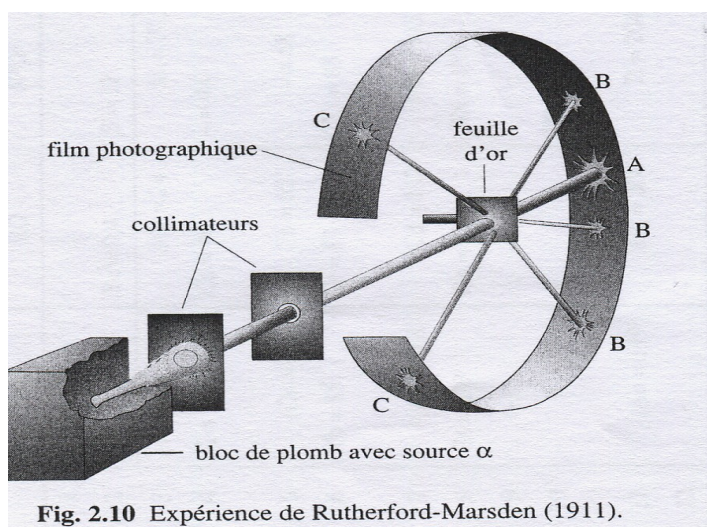
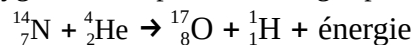


Fig. 2.10 Expérience de Rutherford-Marsden (1911).

Fig. 1, L'expérience de E. Rutherford 1911 (Friedli 2005 p. 30)

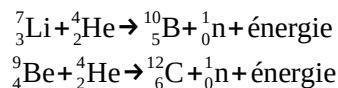
Il remarque alors que la majeure partie des particules  $\alpha$  traverse la feuille (impacts A sur le film derrière). Un très petit nombre de particules, environ 1 sur 10 000, est dévié (B) et certaines sont pratiquement renvoyées en direction de la source (C, Fig. 1), renvois inattendus qui l'impressionnent beaucoup. Rutherford fait des calculs et en conclut que la matière est essentiellement vide puisque pratiquement toutes les particules l'ont traversée sans être déviées. Les charges positives doivent se trouver dans les atomes métalliques sous une forme très condensée. Il édifie un nouveau modèle atomique totalement différent de celui de Thomson. Presque toute la masse de l'atome est concentrée dans une partie centrale extrêmement petite et dans laquelle s'accumulent les charges positives. Il appelle cette partie noyau atomique. Autour du noyau gravitent les électrons, dont la charge négative totale neutralise les charges positives du noyau. Le modèle atomique de Rutherford sera repris et complété au cours des années suivantes par Niels H.D. Bohr, A. Sommerfeld et Louis de Broglie, notamment.

Mais c'est en 1919 que E. Rutherford, toujours passionné par la structure de la matière, conçoit l'idée de s'attaquer à l'édifice nucléaire en bombardant de l'azote au moyen de particules  $\alpha$  émises par le polonium. Le bombardement fait apparaître de l'oxygène et une particule chargée positivement :



La charge de cette particule est, au signe près, égale à la charge de l'électron. Elle reçoit le nom de proton. Cette expérience est aussi la première réaction nucléaire en laboratoire conduisant à la transmutation d'un élément en un autre.

En 1930, des physiciens allemands remarquent que le bombardement du lithium ou du béryllium par des particules  $\alpha$  donne lieu à un rayonnement très pénétrant offrant des analogies avec le rayonnement  $\gamma$ . En 1932, James Chadwick démontre que ce rayonnement est constitué de petites particules neutres ayant une masse voisine de celle du proton auxquelles on donne le nom de neutrons :



Avec Werner Heisenberg (1901-1976), on peut maintenant admettre que les noyaux de tous les éléments sont constitués de protons et de neutrons, autour desquels tournent les électrons.

"Les électrons gravitent autour du noyau à des vitesses prodigieuses, de l'ordre de 7 millions de milliards de révolution par seconde."; "... la densité des noyaux est, elle, de plus de 100 millions de tonnes par centimètres cube. Par exemple, si l'on grossissait un atome d'hydrogène aux dimensions d'un terrain de football, le noyau pourrait être représenté par une bille en son centre; tout l'espace qui sépare les noyaux des électrons qui gravitent autour est vide." (CFDT 1980, p. 21)

### II-3. L'apport de la spectroscopie

(Friedli 2005, p. 35-47; Thornton & Rex 2010, p. 92-4; ...) La majeure partie de nos connaissances de la structure atomique provient des informations tirées de la spectroscopie, l'analyse de la lumière émise ou absorbée par la matière. Par opposition aux spectres lisses et continus de l'émission thermique des corps (comme la lampe à incandescence), les éléments chimiques émettent des rayonnements de longueurs d'ondes (couleurs) uniques lorsqu'on les brûle dans une flamme ou qu'on les excite par une décharge électrique. Ainsi, les atomes de sodium, chauffés dans une flamme ou soumis à une décharge électrique émettent une lumière jaune. Le potassium apparaît violet clair, le rubidium rouge-orange, le cuivre bleu-vert.

Cela avait déjà été observé au XVIIIème : on savait distinguer des sels de sodium et de potassium de cette manière. En 1814 le constructeur d'instruments J. Fraunhofer avait montré que le spectre du soleil comportait des lignes noires (appelées lignes de Fraunhofer). En 1822 et 1834, les anglais J. Herschel et F. Talbot soulignent l'étonnante efficacité de la méthode :

*"Un coup d'œil au spectre prismatique de la flamme peut montrer qu'elle contient des substances pour lesquelles il faudrait sans cela des analyses chimiques laborieuses pour les détecter"*

Mais c'est avec Robert Wilhelm Bunsen et Gustav Robert Kirchhoff en 1860 que le spectroscope devient un vrai appareil d'analyse qualitative systématique de la mise en évidence des éléments par leurs raies d'émission. R.W. Bunsen est d'ailleurs connu pour son "bec Bunsen" (flamme laminaire avec mélange air combustible avant la combustion), brûleur à gaz permettant d'obtenir une flamme très chaude de faible luminosité qui réduit les interférences de la flamme dans les spectres observés. En effet, plus la flamme est chaude et moins elle est lumineuse, mieux on voit les raies.

Ils constatent que ces raies sont un élément aussi fondamental que le poids atomique d'un élément et qu'on ait à faire à un mélange n'y change rien. Ainsi ils annoncent la présence d'un élément alcalin inconnu, en très petite quantité dans l'eau minérale sodique de Durkheim (près de Meinheim). On leur donne du concentra

d'évaporation ce qui leur permet de bien le voir et ils appellent ce nouveau métal césium, de caesius = bleu (1860), parce qu'il y a une ligne bleue splendide dans son spectre. Début 1861, ils en décrivent un autre : le rubidium dans la lépidolite (mica avec du lithium de pegmatites). Le nom vient de Rubidus, rouge, à cause d'une magnifique raie rouge foncé.

En 1882, Henry Rowland invente un nouveau spectromètre à réseau diffractant avec mise au point automatique plus précis que ce qui existait jusque là (pièce de verre ou métal marqués par une pointe de diamant extrêmement proches les uns des autres et pour laquelle son habileté a assuré le succès).

Les réseaux diffractant [diffraction grating] sont l'outil de choix pour séparer les couleurs de la lumière incidente. La condition de l'intensité maximale est la même que pour la double fente, mais la séparation angulaire des maxima est généralement bien plus grande.

L'hydrogène semblait avoir un spectre particulièrement simple et fut l'objet d'études approfondies.

En 1880, un instituteur, Johann Balmer, remarque que la suite des fréquences des quatre raies visibles pour l'hydrogène correspond à une loi empirique simple :

$$\nu \propto \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ avec } n = 3, 4, 5, 6$$

si on calcule pour ces valeurs de  $n$ , ça fait : 0,1388888; 0,1875; 0,21; 0,22222;

"Il s'agit d'un cas rare où un amateur a trouvé par un jeu sur des nombres simples, une formule fondamentale." (Mourier 2002 p. 120).

En 1890, Johannes Rydberg maintenant que la mesure des rayonnement IR et UV devient possible, après avoir essayé des formules infructueuses, a connaissance de la formule de J. Balmer et montre que l'ensemble des raies d'émission de l'atome d'hydrogène correspond à la relation :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = R_{\infty} c \left( \frac{1}{n_b^2} - \frac{1}{n_h^2} \right)$$

où la constante  $R_{\infty}$  appelée constante de Rydberg, vaut  $1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$  (elle figure déjà dans la formule de Balmer ;  $4/364,56$ );  $n_b$  (parfois nommé  $k$ ) sont des nombres entiers désignant un état de référence de chaque série (ultraviolette ( $n_b=1$ ), visible ( $n_b=2$ ), infrarouge ( $n_b=3$ ), et  $n_h$  un état particulier de chaque série (c'est le " $n$ " de la formule de Balmer),  $n_h = n_b+1, n_b+2, \dots$  Lorsque  $n_h = 2$ , c'est la formule de Balmer.  $n_b$  est toujours  $>$  à  $n_h$ . (En 1925 on aura fini d'identifier les 5 séries  $n_b$  pour l'hydrogène :  $n_b = 1$  : de Lyman = UV;  $n_b = 2$  : de Balmer = visible-UV;  $n_b = 3$  : de Paschen = IR;  $n_b = 4$  : de Brackette = IR et  $n_b = 5$  : de Pfund = IR; cf. Fig. 6)

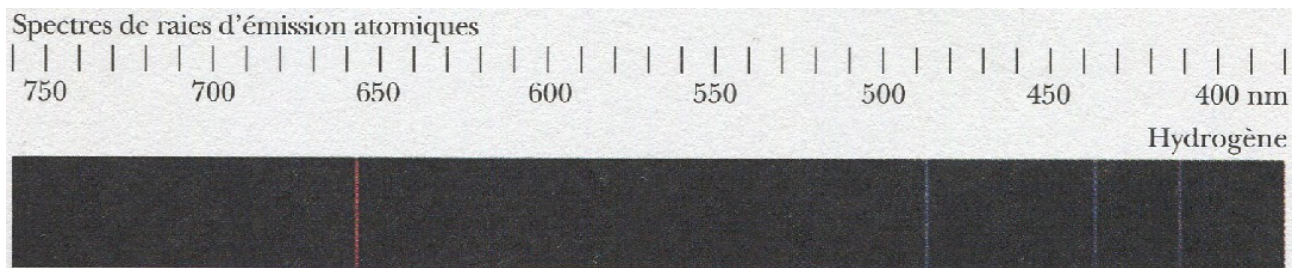


Fig. 2. Spectre des raies d'émission de l'hydrogène émis depuis un échantillon de gaz à basse pression excité électriquement. On voit les 4 raies à 656,5, 486,3, 434,2 et 410,3 nm (Thornton & Rex 2010)

## II-4. Énergie et radiations

▪ Des radiations (comme des infra-rouge, etc.) émanent d'un solide chauffé. Un problème non résolu était le lien entre longueurs d'ondes et énergies émises. En essayant plusieurs pour décrire l'ensemble des mesures disponibles sur toute la gamme des longueurs d'onde, en 1900 (publication) Max Planck trouve une formule qui colle, et la seule à cela. Elle s'écrit par "petits paquets",  $E = h\nu$ , énergie proportionnelle à la fréquence (puis l'on a  $2 h\nu, 3 h\nu$ , etc.) mais via une constante, " $h$ ". La *constante de Planck*, qui résout un problème alors épineux, était née. M. Planck nomme quantum ces surprenants petits paquets nés d'un constat empirique.

"Cette intrusion brutale de la discontinuité dans le bel enchaînement de la physique traditionnelle lui paraît, au mieux, un « artifice de calcul », au pis, une hérésie. De longues années durant, il [Planck] va tenter de

modifier sa théorie pour en conserver le résultat ... tout en éliminant les quanta. Finalement il capitulera.." (Ortoli et Pharabod 2007, p. 25).

- En 1905 un employé du bureau des brevets de Berne de 26 ans, Albert Einstein utilise la théorie de M. Planck pour expliquer un autre mystère, l'effet photoélectrique. L'irradiation d'une plaque métallique par une lumière monochromatique provoquait l'éjection de "photoélectrons", seulement à partir d'un seuil, leur nombre proportionnel à l'intensité de la lumière, mais leur vitesse d'éjection ne dépendant que de la longueur d'onde. Une onde n'explique pas ça. A. Einstein fait la supposition que le faisceau lumineux est constitué d'un flux de particules qu'il appelle photons. En terme d'énergie, cela pose pour la radiation :  $E = h c \nu$ . En 1915, le physicien R. Milikan détermine expérimentalement que la formule est juste et trouve que la valeur de la constante est celle de Planck. Ainsi la lumière elle-même a une structure discontinue. Elle est formée de grains d'énergie (que l'on appellera à partir de 1923 des photons). Mais ça soulevait bien des questionnements, les interférences ?

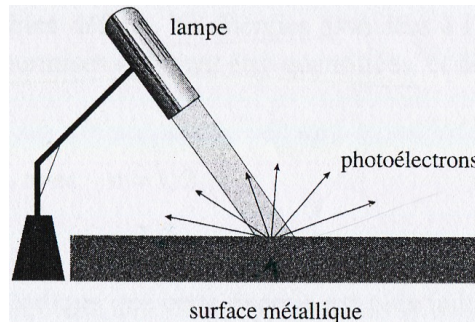


Fig. 3. "Effet photoélectrique : schéma expérimental" (Friedli 2005 p. 39)

### III. L'atome de Bohr (1913-26)

Rassemblant des pièces du puzzle du moment, le noyau atomique de Rutherford, les lignes spectrales probablement liées à des électrons, les sauts énergétiques par quantum de Planck., le jeune Niels Bohr (qui a eu l'occasion de travailler avec Rutherford), sur la période 1913 à 1926 était arrivé à un modèle de l'atome. Il sait que les atomes contiennent des protons et des électrons. E. Rutherford avait proposé que les électrons circulent autour du noyau sur des orbites circulaires, un peu à l'image des planètes autour du soleil, mais à grande vitesse. Il y avait un problème qui est que le mouvement circulaire de la charge électrique des électrons devait perdre de l'énergie, ils auraient dû s'écraser sur le noyau ?

N. Bohr a postulé que : a) il existe des états "stationnaires" d'énergie totale définie, et b) : les émissions et absorptions de rayonnement électromagnétique ne peuvent se produire que entre ces états stationnaires. Mêlant mécanique classique (masse, vitesse, moment...), quantum et loi de Coulomb (la force d'attraction électrique doit faire balance avec la force centrifuge  $mv^2/r$ ) il arrivait à définir ses états stationnaires dans lesquels intervient une constante  $n$  (deviendra le *nombre quantique principal*). Comme à chaque orbite correspond une énergie bien définie, les énergies associées à l'électron en mouvement dans ces orbites "permises" doivent être quantifiées, et donc définies par leur énergie :

$$E_n = -h \frac{R_\infty c}{n^2} \text{ avec } n=1, 2, \dots$$

Friedli (2005, p. 41), "Cette expression donne l'énergie de l'atome relative à l'électron séparé du noyau. Le signe négatif indique que cette énergie est plus faible lorsque l'électron circule sur une des orbites permises et lorsqu'il est séparé du noyau par une distance telle que proton et électrons n'interagissent plus. L'énergie est la plus faible lorsque  $n=1$ ; l'état correspondant est appelé l'**état fondamental** de l'atome (Fig. 4). Lorsque  $n$  augmente d'une unité, l'électron circule sur une orbite plus éloignée du noyau et l'atome est dit dans un **état excité**."

L'émission de radiation par un atome d'hydrogène excité peut alors être expliquée par le fait que l'électron passe d'une orbite supérieure à une orbite inférieure en émettant un quantum d'énergie (un photon) sous forme de lumière, visible ou non. Le changement d'énergie lors de cette transition, ou changement d'état électronique, est donné par :

$$\Delta E = h R_\infty c \left( \frac{1}{n_b^2} - \frac{1}{n_h^2} \right)$$

où  $n_b$  correspond à l'orbite basse et  $n_h$  à l'orbite haute. En remplaçant  $\Delta E$  par  $h\nu$  et en simplifiant par  $h$ , Bohr retrouve la relation de Rydberg. Il trouve également une relation qui lie la constante de Rydberg à la constante de Planck, la masse et la charge de l'électron :

$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{8h^3 \epsilon_0^2 c}$$

où  $m_e$  et  $e$  correspondent respectivement à la masse et à la charge de l'électron et  $\epsilon_0$ , permittivité du vide, est une constante fondamentale valant  $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Bohr calcule alors cette constante et retrouve  $R_\infty = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ , en parfaite concordance avec la valeur expérimentale établie par Rydberg. La Figure 4 illustre le modèle et les résultats de Bohr."

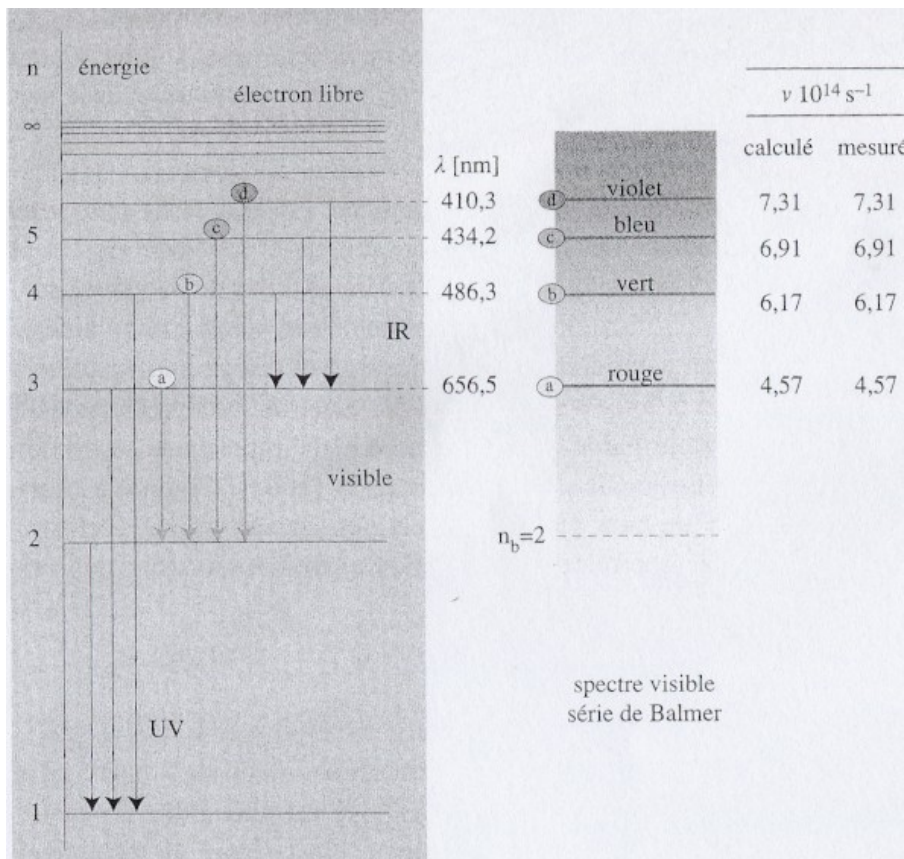


Fig. 4. 'Spectre d'émission de l'hydrogène et modèle de Bohr" (Friedli 2005 p. 42)

[il y en a bien 4 dans le visible. Leur relation est bien conforme à la règle de Balmer; si on divise 4,57 du a) de ci-dessus par 0,13888 de Balmer vu plus haut ( $n = 3$ ), on trouve 32,904... Maintenant si on multiplie les 3 autres résultats de Balmer vus plus haut par cette dernière valeur :  $\times 0,187=6,15$ ;  $\times 0,21=6,98$ ;  $\times 0,2222=7,31$ , on retrouve  $\sim$  les résultats ci-dessus]

**Exercice.** Quelle est la longueur d'onde de la quatrième série de Balmer du spectre de l'hydrogène ? Dans quelle région du spectre se trouve-t-elle ? (Comninellis et al 2006) :

**Rép.** Les raies visibles de la série de Balmer pour l'hydrogène correspondent à la transition de l'électron du niveau  $n = 3, 4, 5$  ou  $6$  à  $n = 2$ . Nous pouvons donc calculer la fréquence  $\nu$  d'une raie visible de la série de Balmer par la relation :

$$\nu = R_\infty c \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_h^2} \right)$$

où  $R_\infty$  est la constante de Rydberg, vaut  $1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$  qui, multipliée par la vitesse de la lumière dans le vide,  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ , donne  $3,29 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ .  $n_b$  est le niveau d'énergie de l'électron.

La longueur d'onde de cette fréquence se calcule par la relation :

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

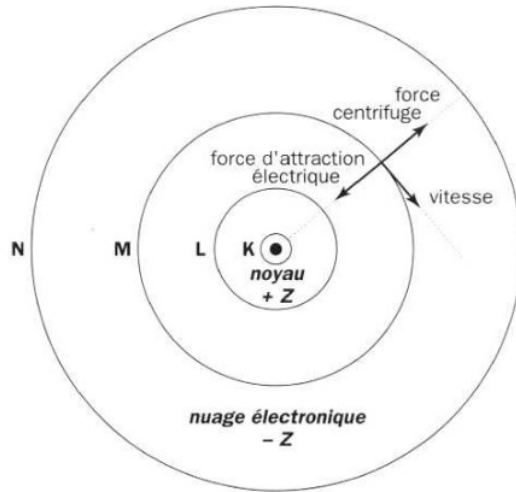


Fig. 5. L'atome historique de Bohr

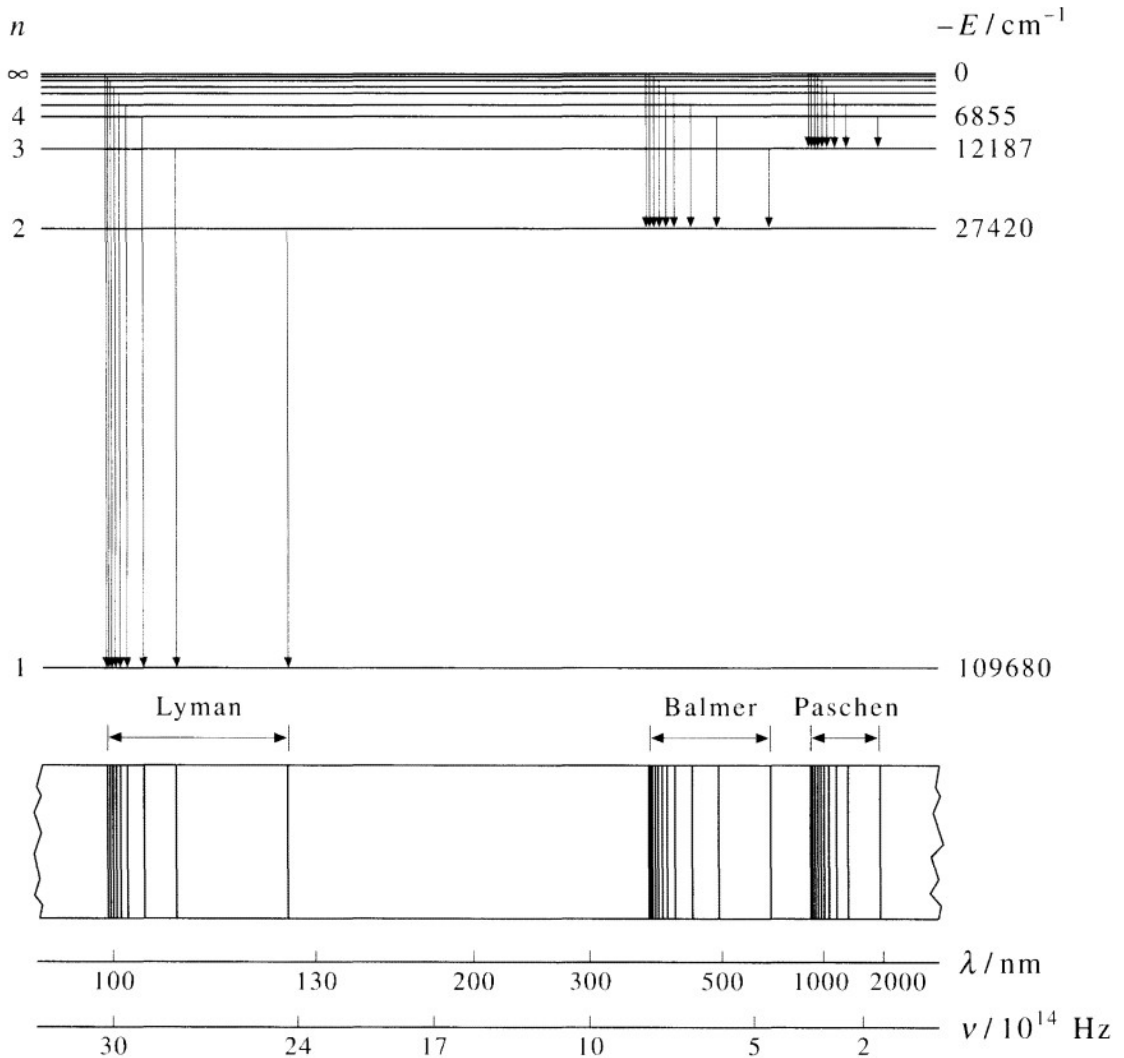


Fig. 6. "Diagramme de niveau énergétique pour l'atome d'hydrogène". La figure "groupe les transitions variées qui se produisent basées sur le stade final dans lequel tombe l'électron. On peut voir, alors que les séries spectrales variées viennent de manière naturelle du modèle de Bohr." (McQuarrie et Simon 1977, p. 21-2)

La quatrième ligne de la série de Balmer correspond au passage de l'électron du niveau  $n=6$  à  $n=2$ . La fréquence de cette quatrième raie est donc :

$$\nu = 3,29 \cdot 10^{15} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{6^2} \right) = 7,311 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

et la longueur d'onde correspondant à cette fréquence est :

$$\lambda = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{7,311 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 4,103 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 0,4103 \mu\text{m}$$

La raie se situe dans la région visible du spectre, sa couleur est violette.

- fin exercice -

Bohr a donc pu tirer par calcul des fréquences de lignes spectrométriques entre états stationnaires, or cela correspondait presque parfaitement aux mesures pour l'atome d'hydrogène qui était déjà très précises, qui montre la distribution de Balmer/Rydberg. Ce fut un petit triomphe du modèle théorique.

L'atome de Bohr peut être vu comme une suite d'orbites circulaires avec des orbites successives de rayons différents de plus en plus éloignées du noyau : K, L, M, N (Fig. 5)

## IV. L'équation de Schrödinger pour l'hydrogène

### IV-1. L'hypothèse de de Broglie (1924)

▪ Friedli (2005, p. 42), "Le modèle de Bohr est resté sans explication une dizaine d'années. Pourquoi l'électron de l'hydrogène circule-t-il sur des orbites précises, quantifiées ?

En 1924, Louis de Broglie, c'est sa thèse, comparant l'électron à un photon, émet l'hypothèse théorique que toute particule en mouvement est liée à une onde. Il postule que à l'électron lié au noyau est associé une onde **stationnaire**, c'est à dire dont l'amplitude est et reste nulle en certain point de l'espace, appelé nœuds de l'onde. Cela n'est basé sur aucun travail expérimental bien que son frère travaillait sur les rayons X et qu'ils parlaient souvent.

Ainsi propose-t-il que comme pour le rayonnement électromagnétique, l'électron (et la matière d'une façon générale) en mouvement possède un caractère dualiste, corpusculaire et ondulatoire.

L'onde associée à l'électron doit donc posséder un nombre entier de nœuds sur la circonférence de l'orbite de rayon  $r$  :

$$2 \pi r = n \lambda$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de l'électron et  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Si  $n$  est entier, alors  $r$  ne peut prendre que des valeurs bien déterminées, quantifiées, comme la montre la figure 7 :

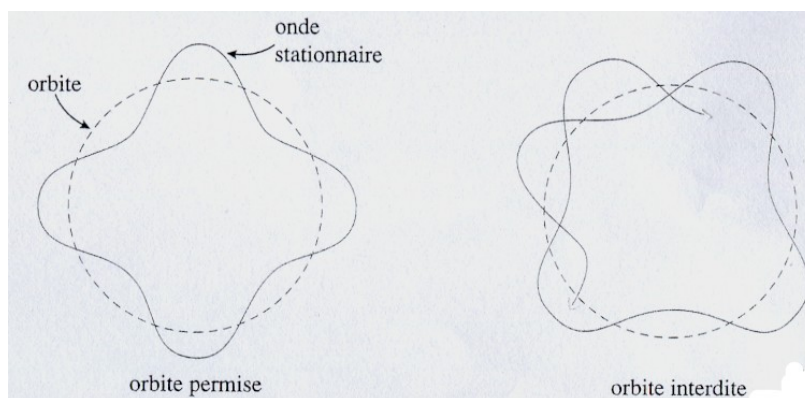


Fig. 7. "Onde stationnaire associée à l'électron" (Friedli 2005, p. 43)

Dans le cas contraire (Fig. 7 à droite,  $n$  pas entier), l'onde stationnaire se casse à chaque orbite successive parcourue par l'électron ou l'amplitude de l'onde tend vers zéro et, à la limite, n'existe pas."

De Broglie en déduit que la particule et son onde associée sont reliées par l'expression :

$$\lambda = \frac{h}{m v}$$

où la quantité  $mv$  est la quantité de mouvement de la particule de masse  $m$  et de vitesse  $v$ ."

C'est une relation fondamentale entre le moment de l'électron considéré comme une particule et la longueur d'onde de l'électron considéré comme une onde.

▪ Mourier (2002 p. 129), "Alors que Bohr et ses collègues travaillaient dans le cadre non relativiste, de Broglie aborda le problème des ondes du point de vue relativiste. On considère des systèmes de coordonnées en mouvement relatif uniforme et on exige de pouvoir exprimer dans chacun de ces systèmes ce que l'on connaît dans un autre. Un premier système de coordonnées sera attaché à la particule, le second à un observateur qui la voit se déplacer à la vitesse  $v$ .

D'une part, la relativité attribue aux corps une énergie liée [linéairement] à leur masse, suivant la formule :

$$E = m c^2$$

E aussi bien que  $m$  dépendent de la vitesse de la particule [vitesse élevée et au carré]

Il semble simple de se placer d'abord dans le système lié à la particule, où l'on a :

$$E_0 = m_0 c^2$$

$m_0$  est la masse de la particule dans le sens usuel, et  $E_0$  s'en déduit.

D'autre part, rien de plus simple que d'associer une fréquence propre à chaque particule suivant la relation de Planck ( $\nu = E/h$ ) :

$$\nu_0 = E_0 / h$$

De Broglie admit qu'il s'agit d'une vibration sur place, non rayonnante. Ce point n'est pas évident, car on suppose en même temps que la vibration s'étend dans l'espace.

Si la particule se déplace à la vitesse  $v$  par rapport à l'observateur, la relativité enseigne que la fréquence sera modifiée : c'est ce que l'on a appelé *la contraction du temps*. Il faut appliquer la *transformation de Lorentz* pour passer d'un système de référence "immobile" (façon de parler puisqu'il n'y a pas de référence absolue) à un autre en translation relative à la vitesse  $v$ . On définit un facteur  $\gamma$  :

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

le résultat est que, pour l'observateur, l'onde aura la fréquence :

$$\nu = \gamma \nu_0$$

ce qui conserve l'équation  $E=mc^2$  dans le système mobile. Le phénomène spécifiquement relativiste est qu'il apparaît aussi une longueur d'onde, donnée par :

$$\frac{1}{\lambda} = \gamma \nu_0 \frac{v}{c^2}$$

Des manipulations algébriques élémentaires sur ces formules permettent d'obtenir la valeur de la longueur d'onde [celle donnée plus haut par Friedli] :

$$\lambda = \frac{h}{m v}$$

[en effet  $\lambda = \frac{1}{\gamma} \frac{1}{\nu_0 v} \frac{c^2}{c^2}$  or  $\nu_0 = m_0 c^2 / h$  donc  $c^2$  disparaît. Mais on a  $m_0$ . De la formule de la relativité on a  $m_0 = (E_0/E)m$  et

de la formule de Planck  $\nu_0/v = E_0/E$  et comme  $v = \gamma \nu_0$ ,  $E_0/E = 1/\gamma$  et tout se simplifie à la formule donnée; Conclusion..., le "m" de cette formule n'est pas le  $m_0$  "masse de la particule au sens usuel" ..., c'est donc l'autre, le relativiste...]

ou encore,  $p$  étant la quantité de mouvement :

$$\lambda = h/p$$

Cela explique-t-il la quantification des orbites de Bohr ? Oui, si l'on admet que la longueur de l'orbite d'un électron doit être égale à un nombre entier de longueurs d'onde. On a alors :

$$2\pi a = n\lambda = nh/p$$

qui est identique à la condition de Bohr :

$$2\pi m v a = nh$$

Puisque après tout les photons étaient déjà reconnus avoir à la fois des propriétés d'onde [interférences, diffraction] et des propriétés de grain de matière [effet photoélectrique]), L. de Broglie (1923) a donc suggéré une généralisation d'attribuer une propriété ondulatoire aux particules.

▪ En 1925-26 deux équipes (C. Davisson et L. Germer puis J.J. Thomson) observent des figures, en diffraction et transmission sur des cibles métalliques avec des électrons, figurent qui étaient comme celles d'ondes en accord avec la théorie juste émise (Friedli 2005, p. 43; Thornton & Rex 2010 p. 171).

## IV-2 Le principe de Heisenberg (1925-7)

En mécanique classique, on peut mesurer simultanément la position et la quantité de mouvement de tout corps. Mais si une particule a certaines propriétés d'une onde ? Le caractère ondulatoire supposé de l'électron a une importante conséquence : comme toute onde, elle se propage dans l'espace; sa position ne peut pas être déterminée précisément. Il n'est donc pas possible de connaître exactement le lieu où se trouve un électron en un instant précis.

En 1927, Werner Heisenberg conclut que la nature dualiste de la matière pose une limitation fondamentale sur notre connaissance simultanée du lieu et de la quantité de mouvement d'un objet : "Il est impossible de connaître simultanément avec précision la quantité de mouvement et la position d'une particule dans l'espace.". Le principe a été énoncé en 1927, mais en 1925 W. Heisenberg et Max Born avaient déjà donné une formulation très abstraite dite *mécanique des matrices*, dans l'esprit du principe. On ne connaît sur l'atome que les fréquences et les intensités de la lumière qu'il émet, on ne peut en dire plus. Et avec lui/eux l'atome devenait un tableau de nombres.

A noter que sur ces années clés, Heisenberg et Schrödinger ne s'aiment pas.

W. Heisenberg raisonne sur la description des paquets d'onde (dit gaussien, car un type de "paquet" qui permet des calculs faciles; les paquets d'ondes sont valables aussi bien pour des ondes habituelles comme les vagues de l'eau ou avec le son), et son principe s'écrit, selon un axe  $x$  :

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

( $\hbar$  = constante de Planck divisée par  $2\pi$ ) équation qui établit les limites de la connaissance simultanée de  $p$  et de  $x$  [pour fixer les idées, dans le cas (d'un "paquet") de deux ondes  $\Delta x \Delta k = 2\pi$ , une constante, ce qui signifie que si on baisse l'un, il faut augmenter l'autre].

▪ Sutton (1954, p. 115), "Le principe d'Heisenberg [d'incertitude", *Unbestimmtheitsprinzip*] est le suivant : si on mesure simultanément la position ( $x$ ) et la quantité de mouvement ( $p$ ) d'une particule on aura certaines erreurs  $\Delta x$  et  $\Delta p$ . Si les résultats de ces mesures sont décrits par une fonction qui a la forme d'un groupe d'ondes, il vient que le produit  $\Delta x \Delta p$  est de l'ordre de la constante de Planck. On ne peut pas faire de mesures pour lesquelles  $\Delta x \Delta p$  est moins que  $h$ . Ainsi, en nous engageant dans la croyance de la validité de l'onde mathématique comme moyen de représenter les mesures des entités élémentaires on est obligé d'accepter le principe de Heisenberg et réciproquement... (...) ...On peut voir le sujet d'une autre manière, qui sous certains angles est plus éclairant. Les instruments du laboratoire sont les récepteurs avec lesquels on attrape des signaux du monde atomique. On ne peut encore lire tous les signaux, mais il apparaît que le langage utilisé est mathématique, et le dialecte qui est le plus favorisé est celui de la théorie ondulatoire. Interprété de cette manière, le message a un sens, mais on n'est pas capable d'en dire beaucoup sur l'entité qui produit les signaux, sauf qu'on peut prédire, dans pas mal de cas, le type de signal qui sera évoqué par une stimulation qui convient. En d'autres mots, on commence à connaître les caractéristiques de l'émetteur même si l'on ne peut pas imaginer à quoi il ressemble vraiment. (...) Ces considérations éliminent la particule newtonienne comme base du système mathématique pour représenter les électrons et autres entités élémentaires - elle va trop loin et attribue une précision à notre connaissance qui n'est pas justifiée."

▪ Cohen-Tannoudji (1985, p. 65-6). "l'action [se présente comme] de l'énergie que multiplie un temps...(...) il doit exister une action qui représente une borne inférieure de toute action dans l'univers.... Voilà ce qu'on appelle "quantum d'action", égal à la constante  $h$  découverte par Planck (comme une fréquence est l'inverse d'un temps, la relation  $E=h\nu$  implique que  $h$  a le contenu dimensionnel d'une action). Ce quantum est inscrit dans ce qu'on désigne comme la première inégalité de Heisenberg ( $\Delta A = \Delta E \Delta T \geq h$ ) qui traduit l'existence d'un couplage inévitable entre l'objet et l'appareil de mesure.... Puisqu'en effet il existe un tel quantum d'interaction, il se trouve présent dans toutes les interactions expérimentales : on ne peut donc plus admettre de faire abstraction des conditions d'observation..... Telle était bien l'opinion de Bohr qui disait : avec la nouvelle physique, on ne peut plus prétendre décrire la réalité elle-même, directement".

▪ Mourier (2002, p. 139) : "On ne doit pas considérer le principe de Heisenberg comme exprimant seulement une incertitude liée aux mesures. Dans tout processus qui implique la définition de  $x$  à  $\delta x$  près, la définition à mieux que  $p_x$  près est impossible. La nature des particules est telle qu'elles ont une sorte de dimension (dans l'espace des phases) égale à  $\delta x \delta p_x$ . Ceci admis, il n'y a aucune incertitude, seulement une méprise sur la nature des choses. Le principe de Heisenberg a aussi reçu les noms moins anthropomorphiques de "principe d'indétermination" et "principe de flou". Il fallut des dizaines d'années avant que ce principe soit généralement accepté dans l'enseignement."

▪ Thornton et Rex (2010, p. 188), "... les incertitudes qui interviennent dans les équations ... (deux expressions du principe d'Heisenberg) sont intrinsèques. Elles ne sont pas dues à notre incapacité à construire de meilleurs instruments de mesure. Même si les mesures sont faites de manière très soignée, même si les instruments de mesure sont conçus pour être très précis, et même si on prend des mesures pendant des temps très longs, on ne peut pas faire mieux que ce qui est permis par le principe d'incertitude. Beaucoup de gens, y compris Einstein, ont essayé d'imaginer des situations dans lesquels celui-ci est violé, mais ils n'y sont pas parvenus. (...) Bohr insistait sur son principe de complémentarité, qui interdisait une explication à la fois en terme d'ondes et de particules, ainsi que sur le principe d'Heisenberg."

### IV-3. L'équation de Schrödinger (1926)

#### IV-3-1. Schrödinger invente une équation

Lors d'un séminaire en nov. 1925 sur cette théorie/hypothèse du caractère ondulatoire, P. Debye avait conclu qu'il faudrait essayer d'appliquer une équation d'onde aux électrons. Le physicien peu connu Erwin Schrödinger, en poste à Zurich, en quelques semaines a trouvé une équation d'onde convenable (Thornton et Rex 2010, p. 201) ce qu'il a exposé en 4 publications dans *Annalen der Physik* en 1926.

▪ Mourier (2002, p. 132-4) : Schrödinger "utilisa une fonction d'onde  $\Psi$ , traitée mathématiquement comme la pression de l'air en acoustique, mais dont il ne précisa pas la nature. Il partit d'équations de mécanique analytique qui sont classiques. Nous ne pouvons suivre sa démarche dans cet exposé. Derrière ses développements, se trouve le principe de conservation de l'énergie. Du fait de sa vitesse  $v$ , un corps de masse  $m$  possède une énergie dite cinétique égale à  $mv^2/2$ . C'est celle dont l'action intempestive détériore les voitures dans les collisions. En dynamique, on préfère considérer la quantité de mouvement  $p = mv$  plutôt que la vitesse, et on écrit alors l'énergie cinétique sous la forme numériquement égale  $p^2/2m$ .

Si le corps est soumis à des forces, comme la pesanteur, il gagne de l'énergie lorsqu'il se déplace contre la force, c'est à dire par exemple, s'il s'élève : en effet, en redescendant, il peut gagner de la vitesse, donc de l'énergie. Un corps possède donc une forme d'énergie, dite *potentielle*, qui varie suivant sa position. On obtient la force en calculant la variation d'énergie potentielle suivant le déplacement. Le principe de conservation de l'énergie exige que la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle  $U$  (plus souvent écrite  $V$ ) soit une constante  $E$  que l'on appelle énergie totale, ce qui donne l'équation :

$$p^2/2m + U = E "$$

Schrödinger utilise avec adresse, mais de manière arbitraire l'arsenal de la physique mathématique classique pour aboutir à son équation. Il y a plusieurs manières d'y parvenir, de l'écrire, et il y a deux versions, avec ou sans le temps. L'équation indépendante du temps est l'équation fondamentale en mécanique quantique.

Moore (1963, p. 488) la donne posée à l'état élémentaire (issue d'une onde stationnaire avec la relation de de Broglie, coordonnées cartésiennes) :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$$

où  $m$  est la masse de l'électron,  $e$  la charge élémentaire (électron, proton),  $r$  le rayon (distance au noyau),  $h$  la constante de Planck,  $E$  l'énergie totale (cinétique et potentielle) constante d'un niveau stable.

▪ La présente Annexe A-I donne une dérivation par voie classique de l'équation indépendante du temps.

▪ L'équation de Schrödinger peut être présentée sous la forme compacte :

$$\frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \right)^2 \Delta \Psi + U \Psi = E \Psi$$

dont Mourier présente les étapes de développement reproduites dans la présente Annexe A-III.

(Mourier 2002, p. 133) "Les termes  $U$  et  $E$  de l'équation classique de l'énergie sont ici traités comme des opérateurs qui agissent sur la fonction  $\Psi$ . Ces opérateurs particuliers sont de simples multiplicateurs. Mais à la place de l'énergie cinétique  $p^2/2m$  se trouve un terme contenant l'opérateur laplacien déjà rencontré en acoustique, avec un multiplicateur contenant la constante de Planck [ $\hbar = h/2\pi$ ], la masse de l'électron et le symbole  $i$ , qui appartient à l'algèbre des *nombres imaginaires et complexes*. La mécanique quantique en effet utilise systématiquement cette algèbre [que l'on voit par ailleurs [là](#)]. Nous en donnerons plus loin les éléments, et nous pouvons alors établir l'équation de Schrödinger d'une manière assez simple. [cf. Annexe A-III]

On peut remarquer que cette équation présente des traits caractéristiques aussi bien de la mécanique classique que de la théorie des ondes, ce qui traduit la dualité onde-particule introduite par de Broglie.

Schrödinger la résolut par des méthodes utilisées couramment en acoustique et retrouva effectivement les

valeurs discrètes de E valables pour l'atome d'hydrogène... Il importe de souligner que l'équation de Schrödinger n'a nullement été démontrée mathématiquement, mais établie suivant une nouvelle logique. Il en est de même pour toutes les équations fondamentales."

▪ MacQuarrie et Simon (1997, p.73) : "Nous regarderons l'équation de Schrödinger comme un postulat fondamental, ou axiome, de la mécanique quantique". Car la justesse de ce qui est fait là est indémontrable.

#### IV-3-2. Interprétations des fonctions $\psi$ de Schrödinger, probabilités de présence de Born

▪ Moore (1963, p. 484) : "La fonction d'onde est par nature une sorte de fonction d'amplitude. Dans le cas des ondes de lumière, l'intensité de la lumière ou énergie du champs électromagnétique à n'importe quel point est proportionnelle au carré de l'amplitude à ce point. Du point de vue de l'image du photon, plus la lumière est intense à n'importe quelle place, plus il y a de photons qui tombent sur cette place. Ce fait peut être exprimé autrement en disant que plus la valeur de  $\psi$  est grande, l'amplitude d'une onde lumineuse dans n'importe quelle zone, plus grande est la probabilité qu'un photon se trouve dans cette zone.

Cette interprétation est particulièrement utile pour les fonctions *propres* de l'équation de Schrödinger. Elles sont donc parfois appelées fonctions de probabilité d'amplitude."

▪ MacQuarrie et Simon (1997, p. 80) : "Nous avons dit que  $\psi(x)$  représente l'amplitude de la particule dans un sens ou un autre. Parce que l'intensité d'une onde est le carré de l'amplitude... on peut écrire que « l'intensité de la particule » est proportionnelle à  $\psi^*(x)\psi(x)$ , où l'astérisque ici dénote la conjuguée complexe [on sait que  $\psi^*(x)\psi(x)$  est une quantité réelle, voir [nombres complexes](#)]. Le problème se situe en ce que nous voulons dire par intensité. Schrödinger originellement l'a interprétée de la manière suivante. Supposez que la particule soit un électron. Alors Schrödinger a considéré que  $e\psi^*(x)\psi(x)$  était une densité de charge, et  $e\psi^*(x)\psi(x)dx$  être la quantité de charge entre  $x$  et  $x+dx$ . Ainsi, on présume qu'il voyait l'électron disséminé sur la région.

Cependant quelques années plus tard, Max Born, un physicien allemand qui travaillait sur la théorie de la dispersion, a trouvé que cette interprétation conduisait à des difficultés logiques et a remplacé l'interprétation de Schrödinger avec  $\psi^*(x)\psi(x)dx$  comme étant la probabilité que la particule soit située entre  $x$  et  $x+dx$ . La vision de Born est maintenant généralement acceptée."

▪ Et donc, Friedli (2005, p. 44-45) : "Il est... possible de connaître la probabilité totale de présence de l'électron de l'atome d'hydrogène à une certaine distance du noyau. Pour ce faire, on divise l'espace entourant le noyau en une série de couches sphérique. La représentation graphique de la variation de la probabilité totale de la présence dans chacune de ces couches en fonction de la distance conduit à une distribution radiale de probabilité  $4 \pi r^2 \psi^2$ .", Fig. 8.

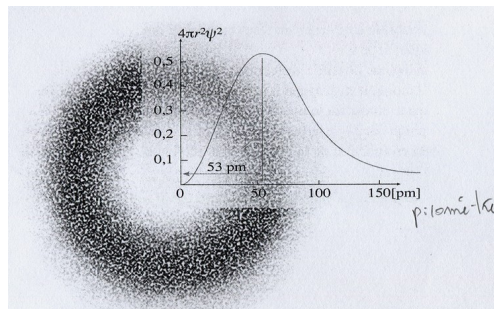


Fig. 8. Distribution radiale de la probabilité de présence de l'électron dans l'atome d'hydrogène à l'état fondamental : variation de la densité radiale  $4 \pi r^2 \psi^2$  en fonction de la distance du noyau,  $r$ , et représentation symbolique de la densité radiale (Friedli 2005, p. 46),

"Dans la Fig. 8, les points ne représentent pas un essaim d'électron (il n'y en a qu'un seul); ils correspondent aux positions les plus probables dans lesquels on trouve cet électron. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, la probabilité radiale maximale correspond à une distance de 52,9 pm (1 picomètre =  $10^{-12}$  m), valeur exacte du rayon de la première orbite de l'atome d'hydrogène selon de modèle de Bohr. Étrange coïncidence ? Non bien sûr ! Pour cet état fondamental de l'atome le plus simple, les deux modèles concordent dans les chiffres, mais différent dans le concept." (Friedli 2005, p. 45-46),

#### IV-3-3. Fonctions normalisées/ables, fonctions orthogonales

##### ▪ Normalisables

Parce que les fonctions d'onde ont une interprétation probabiliste, l'intégrale sur tout l'espace des densités doit être unité,

$$\int \psi^*(x) \psi(x) dx = 1$$

vu que la particule doit être quelque part.

Lorsque

$$\int \psi^*(x) \psi(x) dx = A ,$$

A étant une expression constante,  $\psi(x)$  peut être normalisée, est *normalisable*, en la divisant par  $A^{1/2}$ .

Si par contre l'intégrale diverge (va à l'infini), la normalisation est impossible et alors  $\psi(x)$  n'est pas acceptable comme fonction d'état qui doivent être normalisables.

#### ▪ Orthogonales

Les opérateurs de mécanique quantique (cf. Table A-II-1, Annexe A-II) font des transformations linéaires, en fait on l'impose. On est donc en algèbre linéaire. Mais ce n'est pas suffisant. Les *Observables* de la mécanique quantique étant réels par définition, ce sont les valeurs propres qui peuvent le garantir. McQuarrie et Simon (1997, p. 127) : "... une importante conséquence directe du fait que les valeurs propres des opérateurs de mécanique quantique doivent être réelles est que leur fonctions propres satisfassent la condition :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = 0 \quad m \neq n$$

(...) un groupe de fonctions d'onde qui satisfont cette équations sont dites orthogonales, ou nous disons que les fonctions d'onde sont orthogonales les unes aux autres.". Castellan (1983, p. 476) : "Ce concept d'orthogonalité peut être obtenu par extension du concept d'orthogonalité de deux vecteurs ordinaires dans l'espace à trois dimensions... [perpendiculaires deux à deux par produit scalaire = 0]... L'intégrale [ci-dessus] est appelée le produit scalaire Hermitien des deux fonctions  $\psi_m$  et  $\psi_n$ ; le 'faire la somme' des composantes avec les vecteurs ordinaires est remplacé par intégration sur les variables des fonctions."

Les fonctions d'onde prennent la place de vecteurs dans un espace vectoriel, mais ce sont des sortes de vecteurs abstraits, et qui sont dans des espaces à dimensions infinies ce qui est difficilement gérable. Afin de représenter des espace physiques possibles, les fonctions d'onde sont i) normalisées et ii) sur un intervalle spécifié, ce qui est appelé alors *espace de Hilbert*. Ces conditions mathématiques sont i)  $\int |\psi|^2 dx = 1$  (son produit scalaire avec elle-même) et ii)  $\int_a^b |f(x)|^2 dx < \infty$  (Griffiths et Schroeter 2004, p. 120). Les carrés des deux fonctions de

l'équation du paragraphe précédent doivent être intégrables, i.e. être dans l'espace de Hilbert, pour que leur produit vectoriel existe. Toutes les fonctions de la mécanique quantique sont dans l'espace de Hilbert.

C'est un théorème mathématique que les vecteurs propres qui appartiennent à des valeurs propres différentes d'une *matrice Hermitienne* (certains-e-s les appellent matrices *Hermitiques*) sont orthogonaux (cf. [ici](#) § IV-16-5). Une matrice hermitienne est la généralisation d'une *matrice symétrique* (ne comportant que des *éléments* réels par définition) mais comportant des nombres complexes ([là](#) § IV-7). La mécanique quantique a adopté comme postulat, McQuarrie et Simon (1997, p. 130) : "A chaque observable de la mécanique classique correspond en mécanique quantique un opérateur linéaire, Hermitien.", Engel et Reid (2014, p. 383) : "Tous les opérateurs de mécanique quantique appartiennent à une classe mathématique appelée opérateurs Hermitiens qui ont des valeurs propres réelles.". Moore (1963, p. 586) : "Cette propriété Hermitienne des éléments de matrice est la fondation du principe de réversibilité microscopique de la mécanique quantique.". Atkins et Friedman (1996, p. 33) : "Résoudre l'équation de Schrödinger est équivalent à diagonaliser la matrice hamiltonienne" [une matrice diagonale, forcément carrée, n'a de valeurs non nulles que dans sa diagonale principale; cf. [là](#) § IV-9 et IV-16-3).

La mécanique quantique assume donc que les solutions pour les orbitales stationnaires sont orthogonales (ce qui, avec l'écriture de Dirac en Annexe A-II-3, s'écrit :  $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$  ( $1 \neq 2$ )).

On en verra des conséquences sur la géométrie des orbitales en § IV-5.

Cela est essentiellement vrai dans un atome et peut être assumé par simplicité pour des états fondamentaux de molécules simples aussi, ce qui signifie que dans ce cas des chevauchements possibles ne sont pas pris en compte. Mais il y a des moyens de corriger par la suite (Harrison 1989, p. 5).

#### IV-3-4. Valeur "attendue"

La valeur *attendue* de la mesure moyenne, d'une expérience reproduite de nombreuses fois, pour un *observable*,  $a$ , d'un électron avec la fonction d'onde  $\psi$  est (Engel et Reid 2014, p. 384; Harrison 1989, p. 3):

$$\langle a \rangle = \frac{\int \psi^*(x) \hat{A} \psi(x) dx}{\int \psi^*(x) \psi(x) dx} \quad \text{ou} \quad \langle a \rangle = \frac{\int \psi^*(r) \hat{A} \psi(r) d^3 r}{\int \psi^*(r) \psi(r) d^3 r}$$

où la deuxième forme est exprimée avec le rayon,  $d^3$  signifiant une petite région de l'espace.

En effet la demande de satisfaction de l'équation de Schrödinger s'écrit le plus souvent sous la forme opérateur : avec un opérateur  $\hat{A}$  donné, trouvez une fonction  $\psi(x)$  et une constante  $a$  tel que, cf. Annexe A-II :

$$\hat{A} \psi(x) = a \psi(x)$$

et puisque comme vu plus avant, l'équivalent intensité (probabilité de présence) devant être une "amplitude" mise au carré, on multiplie cette dernière équation sur sa gauche par sa conjuguée donnant un produit réel et on intègre sur tout l'espace pour obtenir, en passant "a" de cette dernière équation à gauche et le mettant en crochet  $\langle \rangle$  pour signifier qu'il ne s'agit que d'une moyenne (McQuarrie et Simon 1997, p. 241).

Cette (avant dernière) expression "fait la connexion avec les expériences. Il en suit, par exemple, que la probabilité de trouver un électron dans une petite région de l'espace,  $d^3r$ , est  $\psi^*(r) \psi(r) d^3r$ . Ainsi,  $\psi^*\psi$  est la densité de probabilité de l'électron" (Harrison 1989, p. 4).

Si  $\psi(x)$  est normalisée, et en général elles le sont, le dénominateur dans cette (avant dernière) fonction a la valeur 1, reste :

$$\langle a \rangle = \int \psi^*(x) \hat{A} \psi(x) dx$$

Si par exemple  $\varphi$  est une fonction normalisée de  $\hat{A}$ , parce que  $\hat{A}\varphi_j(x) = a_j\varphi_j(x)$ ,  $a_j$  peut être sorti de l'intégrale (Engel et Reid 2014, p. 385) :

$$\langle a \rangle = a_j \int \varphi_j^*(x) \varphi_j(x) dx$$

- Les prédictions de l'équation de Schrödinger ont toujours été confirmées en valeurs physiques mesurables. Sur le plan pratique c'est donc la bonne description des choses (non plus l'atome de Bohr ou la vision particulière de Newton).

Sutton (1954, p. 121-2), "... il est bon de faire une pause et de regarder la chose avec un peu de recul. Ce que les mathématiciens ont fait est de mettre au point un système de calcul qui est admirablement adapté pour décrire ce qui est mesuré en laboratoire quand les expérimentations impliquent atomes et électrons. Cela n'a pas d'importance en fin de compte qu'on ne puisse pas trouver un nom pour  $\Psi$  qui permettra au technicien de se former une image mentale définie;  $\Psi$  est simplement la solution d'une certaine équation. On trouve alors que les mathématiques en elles-mêmes prennent soin du caractère vague de  $\Psi$  en sélectionnant exactement ces valeurs qui sont intéressantes. De là vient un principe fondamental de la mécanique quantique qui lie l'observable aux *valeurs propres* (eigenvalues). "

## IV-4. Solutions, nombres quantiques, orbitales

### IV-4-1. Obtention de solutions

- Friedli (2005, p. 44-45, *on met en gras*), "Il existe de nombreuses **solutions à cette équation** : chacune d'elle est une fonction d'onde spécifique,  $\psi$ , caractéristique d'une valeur particulière de  $E$ , souvent **appelées orbitales**. Pour bien comprendre le concept de ce modèle atomique basé sur la mécanique quantique, considérons la solution de l'équation de Schrödinger correspondant au niveau énergétique le plus bas de l'atome d'hydrogène (état fondamental). Cette orbitale *n'est pas* une orbite de Bohr : l'électron ne tourne pas autour du noyau (proton) sur une orbite circulaire. En fait, **on ne sait pas comment l'électron se déplace**: la fonction d'onde ne fournit aucune indication sur sa trajectoire. C'est là la grande différence avec la mécanique classique. Ce fait est imputable au principe d'incertitude d'Heisenberg. Compte tenu des limites imposées par ce principe, la question est de savoir ce que l'on peut tirer d'une fonction d'onde."

- L'équation de Schrödinger est linéaire ( $\Psi$  est toujours au premier degré, il n'y a pas de  $\Psi^2$ ,  $\Psi^3$ ...), c'est à dire qu'on peut écrire d'une manière tout à fait générale :

$$\psi(x, t) = a \psi_1(x, t) + b \psi_2(x, t),$$

i.e. on peut utiliser le principe de superposition et former des paquets d'ondes en en ajoutant deux ou plus.

"Les différents états d'un atome sont superposés exactement comme le ton fondamental et les harmoniques sont superposés dans la corde pincée. La grandeur relative de l'amplitude des harmoniques, de bien de manières, indique la probabilité qu'on puisse les distinguer dans la note musicale; les amplitudes des fonctions d'onde indique la probabilité que les niveaux d'énergie seront observés. Dans les deux cas, **les effets de superposition viennent d'un théorème de mathématique pure : si une équation est linéaire** et a des conditions aux limites linéaires, la somme (superposition) d'un nombre quelconque de solutions est lui-même une solution." (Sutton 1954, p. 120, *on met en gras*).

- Pour résoudre l'équation de Schrödinger il faut la mettre en coordonnées sphériques. La fonction d'onde  $\psi$  devient fonction de  $r$ ,  $\theta$  et  $\phi$ .

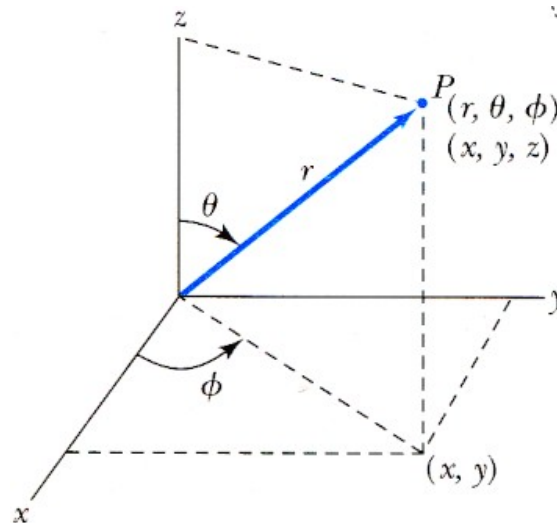


Fig. 9. Coordonnées sphériques,  $r$  distance à l'origine,  $\theta$  latitude,  $\phi$  longitude

Il ne s'agit que de l'atome le plus simple, l'hydrogène, et pourtant il faut déjà des techniques et du flair mathématique pour obtenir ces orbitales.

Il a été possible d'opérer par séparation des variables, pour analyser les dépendances : en fonction de  $r$  (la fonction radiale), en fonction de  $\theta$  (la fonction angulaire), et en fonction de  $\phi$  la fonction azimutale ou longitudinale [ces noms varient suivant les auteurs,  $l$  est aussi appelé azimutal]

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) f(\theta) g(\phi)$$

Cela a permis de les exprimer en fonction de variables (habilement) introduites par substitution de parties figurantes, variables introduites qui sont les dits *nombre quantiques*.

- Les trois équations à variables séparées,  $R$ ,  $f$  et  $g$ , sont (Thornton et Rex 2010, p. 241-2) :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar} \left[ E - V - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{df}{d\theta} \right) + \left[ l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \right] f = 0$$

$$\frac{d^2 g}{d\phi^2} = -m_l^2 g$$

On y aperçoit  $l$  et  $m_l$  qui sont deux des nombres quantiques.

Il faut ensuite trouver les solutions mathématiques à ces équations. Il se trouve qu'il y a des solutions déjà connues au type mathématique de problème posé (celles dites de Laguerre pour la fonction radiale, celles dites de Legendre pour la fonction angulaire, et de type harmonique avec sinus, cosinus et exponentielle pour la fonction azimutale). "... les solutions finales représentent un ensemble d'états séparés d'énergie stationnaire pour l'atome d'hydrogène, caractérisés par certains nombres quantiques,  $n$ ,  $l$  et  $m$ ." (Moore 1963, p. 489).

- Pour illustrer, voilà la solution de la fonction d'onde pour une des orbitales  $2p$  de l'atome d'hydrogène pour  $n = 2$ ,  $l = 1$ ,  $m = +1$ , imposés dans les équations de départ (Moore 1963, p. 490; Karplus et Porter 1970 p. 124, etc.) :

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta \cos \phi$$

où  $Z$  est le nombre atomique,  $a_0$  est le premier rayon de Bohr, ici "e" est la fonction exponentielle,  $\theta$  l'angle par rapport à l'axe  $z$  et  $\phi$  l'angle dans le plan  $x,y$  (ces équations peuvent être écrites sous plusieurs formes).

Chaque orbitale est définie par une équation de ce style.

#### IV-4-2. Ondes stationnaires

- L'équation de Schrödinger (solution quantique complète hormis le spin) est classiquement illustrée avec le cas conceptuel d'une particule libre contenue dans un "puits", i.e. entre deux murs de potentiel très élevé. Les solutions "propres" (eigenvalues, cf. Annexe A-II.) indiquent des ondes stationnaires et des énergies possibles quantifiées via un entier (nombre quantique  $n$ , particulier à ce cas là). Elles ressemblent à celles de

la corde entre deux points fixes avec des longueurs d'ondes dont la moitié doit être un entier (Fig. 10). Ce nombre quantique "détermine le **nombre de nœuds** dans l'onde-électron. Quand  $n = 1$  il n'y a pas de nœud. Quand  $n = 2$  il y a un nœud dans le centre de la boîte; quand  $n = 3$  il y a deux nœuds et ainsi de suite." (Moore 1963, p. 486).

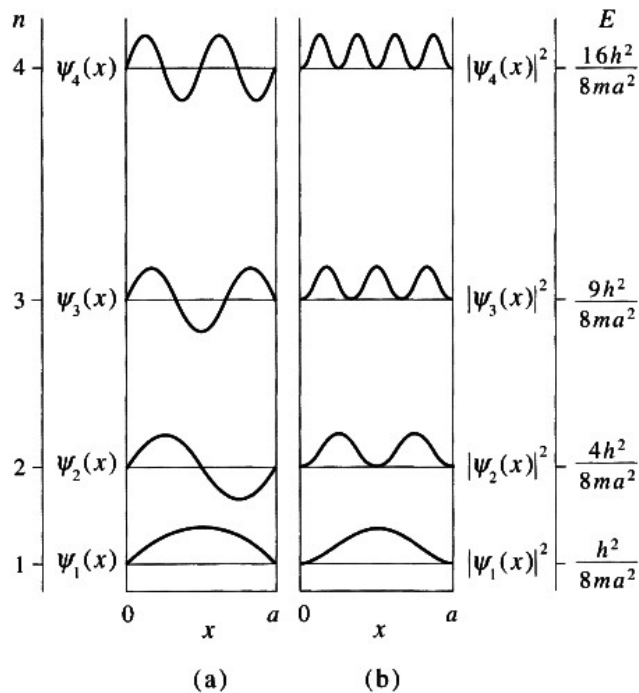
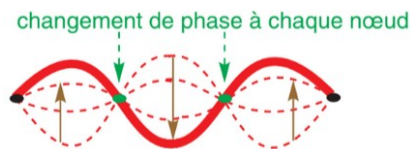


Fig. 10. "Les niveaux d'énergie, les fonctions d'onde (a), et probabilités de densité (b) pour une particule dans une boîte (McQuarrie et Simon 1997, p. 82).

Un nœud est un point où on ne peut jamais trouver l'électron, un "vide" qui sépare deux parties de l'orbitale.



Il y a changement de phase à chaque nœud (ce qui en 3D se produira sur des *plans nodaux*). **Cela n'a rien à voir avec la charge qui est négative dans tous les cas. C'est la fonction d'onde qui a des signes différents dans les deux régions.** Ça sera essentiel dans l'étude des liaisons entre atomes parce que **être en opposition de phase signifie se mettre dans une situation identique à insérer un nœud entre les deux**, c'est à dire un endroit où il ne peut y avoir d'électron. Les liaisons ne pourront se faire que entre deux lobes de même signe. Par contre la densité électronique étant donnée par le carré de la fonction mathématique, sera toujours positive, que la phase soit en valeur positive ou négative (Fig. 10).

▪ Le même type d'application peut être fait pour une "boîte" à 3 dimensions, et alors apparaissent 3 nombres quantiques.

Enfin, pour l'électron autour du proton de l'hydrogène, c'est un peu comme une boîte à 3 dimensions mais qui est sphérique et au lieu de murs de potentiel, c'est un potentiel qui s'accroît de manière graduelle avec la distance au noyau. Cela donne l'équation de Schrödinger donnée plus haut en coordonnées cartésiennes. On ne sera pas trop surpris alors d'obtenir des solutions propres d'ondes stationnaires caractérisées par certains nombres quantiques..., trois comme dans la boîte à 3 dimensions (cette fois  $n$ ,  $l$  et  $m_l$  propres au problème atomique) avec un certain nombre de nœuds...

▪ Moore (1963 p. 490, : "Le nombre total de nœud dans la fonction d'onde est égal à  $n-1$ . Ces nœuds peuvent être soit dans la fonction radiale  $R(r)$ , ou dans la fonction angulaire  $f(\theta)$ ."

### IV-4-3. Nombres quantiques de l'hydrogène; physiques classique et quantique

#### • Le nombre quantique *principal*, $n$

Le nombre quantique  $n$  est appelé le nombre quantique principal. C'est le successeur au  $n$  introduit par Bohr dans sa théorie de l'atome d'hydrogène. Il vient de la solution de la fonction d'onde radiale  $R(r)$ . "Comme l'équation radiale [est la seule qui] inclut l'énergie potentielle  $V(r)$ , il n'est pas surprenant que la condition aux limites sur  $R(r)$  quantifie l'énergie  $E$ . Le résultat pour l'énergie quantifiée s'écrit" (Thornton et Rex 2010, p. 247) :

$$E_n = -\frac{\mu}{2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2} = -\frac{E_0}{n^2}$$

ce qui retombe, dans ce cas là, sur la valeur de la théorie de Bohr obtenue de manière complètement différente comme mentionné plus haut. Elle est comptée négative (signe -) et sa valeur absolue diminue drastiquement avec  $n$  qui est au carré au dénominateur.

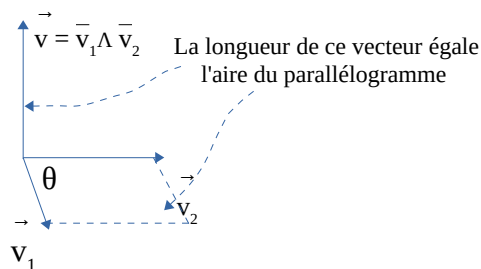
#### • Le nombre quantique du moment cinétique orbital, $l$

Moore (1963 p. 490) : "Le nombre quantique  $l$  est appelé le nombre quantique orbital. Il est égal au nombre de nœuds dans  $f(\theta)$ , c'est-à-dire, au nombre de plans nodaux qui passent par l'origine.

Puisque le nombre total de nœuds est  $n-1$ , **les valeurs autorisées pour  $l$  sont de 0 à  $n-1$** . Lorsque  $l = 0$ , il n'y a pas de nœud dans la fonction  $f(\theta)$  et la fonction d'onde est sphérique symétrique sur le noyau central."

Thornton et Rex (2010, p. 248) : "Le nombre quantique orbital  $l$  est associé aux parties  $R(r)$  et  $f(\theta)$  de la fonction d'onde. Le système électron-proton possède un moment cinétique orbital dû au mouvement des particules l'une autour de l'autre. Classiquement, le moment cinétique vaut  $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$  avec la norme  $L = m v_{\text{orbital}} r$ , où  $v_{\text{orbital}}$  est la vitesse orbitale, mesurée perpendiculairement au rayon.

Rappel produit vectoriel ( $\times$  chez anglo-saxons), est un vecteur perpendiculaire aux deux vecteurs en question



Le moment cinétique  $\vec{L}$  est perpendiculaire au mouvement orbital

Le nombre quantique  $l$  est relié à la norme du moment cinétique orbital  $L$  par :

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

Les états avec  $l = 0$  ont donc un moment cinétique orbital nul

Cette dépendance [quantification] curieuse de  $L$  en  $l$  [ $L^2 \sim l(l+1)$  plutôt que  $l^2$ ] est un phénomène ondulatoire - il résulte de l'application des conditions aux limites sur  $\psi(r, \theta, \phi)$ "

#### • Le nombre quantique magnétique, $m_l$ (avec $\vec{L}$ , $L$ , $L_z$ )

Thornton et Rex (2010, p. 249) "Le nombre quantique du moment cinétique orbital  $l$  détermine la norme du moment cinétique  $\vec{L}$ , mais comme  $\vec{L}$  est un vecteur, il a aussi une direction. Classiquement, comme il n'y a pas de couple dans le système de l'atome d'hydrogène en l'absence de champs externes, le moment cinétique  $\vec{L}$  est une constante du mouvement et il est conservé. La solution de l'équation de Schrödinger pour  $f(\theta)$  spécifie que  $l$  doit être un entier, et donc que la norme de  $\vec{L}$  est quantifiée.

L'angle  $\phi$  est une mesure de la rotation autour de l'axe  $z$ . La solution  $g(\phi)$  impose que  $m_l$  soit un entier et qu'il soit relié à la composante selon  $z$  du moment cinétique  $\vec{L}$  :

$$L_z = m_l \hbar \quad ."$$

La relation entre  $L$ ,  $L_z$ ,  $l$  et  $m_l$  est représentée en Fig. 11 A pour la valeur  $l = 2$ ."

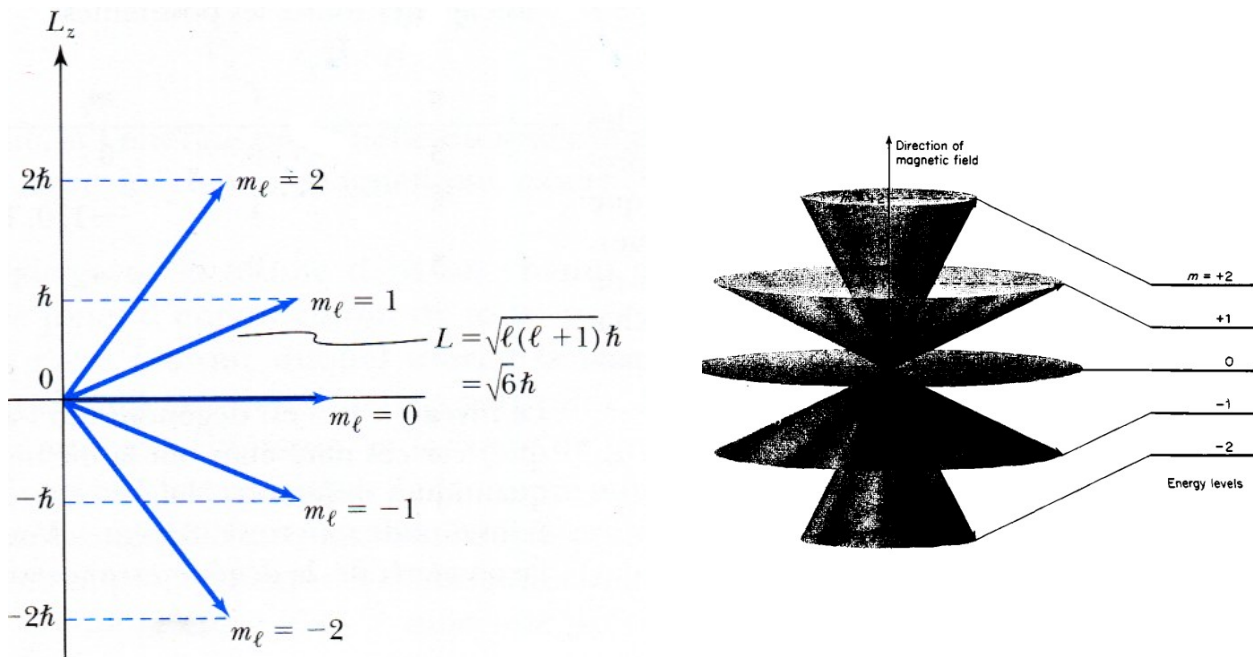


Fig. 11. A : à gauche : "Diagramme schématique illustrant la relation entre  $\bar{L}$  et  $L_z$  pour les différentes valeurs permises de  $m_l$ " (Thornton et Rex 2010, p. 249) : application pour  $l = 2$ .  
 B, à droite : " Quantification d'espace du moment cinétique orbital dans un champ magnétique B, pour le cas  $l = 2$  (Moore 1963, p. 492)

(Thornton et Rex p. 249) "La norme de  $L$  est fixée [  $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{6}\hbar$  ] [donc les segments bleus en Fig. 11 A sont de même longueur]. Comme  $L_z$  est quantifié, seules certaines directions de  $\bar{L}$  sont possibles [cinq en Fig. 11 A], correspondant chacune à une valeur différente de  $m_l$  (et donc  $L_z$ ). Ce phénomène est appelé quantification spatiale, car seules certaines orientations de  $\bar{L}$  sont permises dans l'espace.

On peut se demander si nous avons choisi une direction privilégiée dans l'espace en sélectionnant l'axe z. Le choix de l'axe z est complètement arbitraire, à moins qu'un champ magnétique externe ne soit présent et définisse une direction de l'espace privilégiée. On choisit alors traditionnellement l'axe z selon la direction de  $\bar{B}$  s'il y a un champ magnétique. **C'est pourquoi  $m_l$  est appelée le nombre quantique magnétique.**

Le moment cinétique est-il aussi quantifié selon les axes x et y ? La réponse est que la mécanique quantique permet à  $\bar{L}$  d'être quantifié seulement le long d'une direction de l'espace. Comme la norme de  $\bar{L}$  est fixée, la connaissance d'une seconde composante impliquerait que la troisième composante soit aussi fixée, grâce à la relation  $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ . L'argument suivant montre que cela violerait le principe d'incertitude d'Heisenberg : si les trois composantes de  $\bar{L}$  étaient connues, alors la direction de  $\bar{L}$  serait aussi connue. Dans ce cas on connaîtrait précisément une des composantes de la position spatiale de l'électron, puisque son mouvement orbital est confiné dans un plan perpendiculaire à  $\bar{L}$ . Mais le confinement dans ce plan signifie que la composante de la quantité de mouvement de l'électron le long de  $\bar{L}$  est rigoureusement nulle. Cette détermination simultanée de la même composante de la position et de la quantité de mouvement est interdite par le principe d'incertitude.

Seule la norme  $|\bar{L}|$  et  $L_z$  peuvent être spécifiées simultanément. Les valeurs de  $L_x$  et  $L_y$  doivent être cohérentes avec la relation  $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$  mais ne peuvent pas être spécifiées individuellement. Le vecteur moment cinétique  $\bar{L}$  ne pointe *jamais* dans la direction de z (voir Fig. 11 A) car  $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$  et  $|\bar{L}| > |L_z|_{\max}$ . Les résultats obtenus en résolvant l'équation de Schrödinger sont compatibles avec le principe d'incertitude.

La quantification spatiale mentionnée plus haut est un fait expérimental. Les valeurs de  $L_z$  se répartissent entre  $-l$  et  $+l$  par pas de 1, pour un total de  $2l + 1$  valeurs permises."

▪ Moore (1963 p. 490) : "Les solutions de l'équation de Schrödinger sont telles que toutes les orientations entre le vecteur du moment cinétique orbital  $[\bar{L}]$  et la direction du champ [magnétique externe] ne sont pas permises.

Les seules directions autorisées sont celles pour lesquelles les composantes du moment cinétique orbital le long de l'axe z ont certaines valeurs quantifiées données par :  $L_z = m_l \hbar$ . Ce comportement est appelé

quantification de l'espace. Il est illustré en Fig. 11 B pour le cas dans lequel le nombre quantique orbital  $l = 2$ . Le nombre quantique magnétique  $m_l$  peut alors avoir les valeurs -2, -1, 0, 1, 2. Pour toute valeur de  $l$ , qui spécifie le moment cinétique orbital total, il y a  $2l + 1$  valeurs de  $m_l$ , qui spécifient les composantes permises du moment cinétique orbital dans la direction du champs.

Nous ne devrions pas penser que la quantification d'espace implique une "quantification de l'espace". Les quanta d'énergie impliqués sont ceux du mouvement de précession. Comme les autres mouvements périodiques d'un électron, ce mouvement de précession doit être quantifié. Dans un champ magnétique  $B$  la fréquence de précession du vecteur de moment cinétique orbital de l'électron est  $\nu = e B / 4\pi m_e c$ . Les niveaux d'énergie permis sont espacés de telle manière que  $e = m h \nu$ . Ces niveaux d'énergie sont indiqués en figure 11 B".

▪ On aura remarqué dans les deux égalités la présence de  $\hbar (=h/2\pi)$  qui se montre comme unité naturelle du moment cinétique orbital à l'échelle atomique.

### • Moments cinétique et magnétique orbitaux dans un champ de force

▪ Carimalo (n.d. p. 185), "Nous utiliserons ici le modèle classique suivant. L'atome d'hydrogène comporte un proton, supposé immobile à l'origine  $O$ , autour duquel un électron gravite sur une trajectoire circulaire de centre  $O$ , de rayon  $r$ , située dans le plan  $xOy$  et ce, d'un mouvement de rotation uniforme de vitesse angulaire  $\omega$ . Le moment cinétique  $\vec{L}$  de l'électron par rapport à  $O$  se calcule aisément comme suit :

$$\vec{L} = m_e \vec{OM} \wedge \vec{v} = m_e r \vec{e}_r \wedge \omega a \vec{e}_\phi = m_e r^2 \omega \vec{e}_z$$

$m_e$  étant la masse de l'électron.

dans le mouvement circulaire,  $\vec{v} = r \omega$ ; formule classique de l'intensité du moment cinétique d'un corps en rotation  $= m r^2 \omega$ ; les vecteurs unités  $e_r$ ,  $e_\phi$  et  $e_z$  donnent les directions.

Par contre, le calcul du moment magnétique est plus subtil. Considérant un point fixe sur la trajectoire de l'électron, à chaque période  $T = \frac{2\pi}{\omega}$  il passe en ce point une charge égale à celle de l'électron, soit  $-e$ . Ceci doit être considéré comme équivalent au passage d'un courant d'intensité :

$$I = \frac{-e}{T} = -e \frac{\omega}{2\pi}$$

Le mouvement de l'électron est donc de ce point de vue similaire à celui d'une spirale circulaire de courant dont le moment magnétique est :

$$\vec{\mu} = I \pi r^2 \vec{e}_z = -e \frac{\omega}{2} r^2 \vec{e}_z$$

dans l'électromagnétisme classique, pour une spire plane quelconque, le moment dipolaire magnétique (une boucle de courant se comportant comme un aimant) s'écrit :  $\vec{\mu} = I S \vec{n}$  où  $S$  est la surface de la spire et  $\vec{n}$  un vecteur unitaire perpendiculaire à la spire. donc ici  $= I \pi r^2 e_z$

On a donc ici encore :

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} "$$

▪ Thornton et Rex (2010, p. 251-2), "La relation entre  $\vec{\mu}$  et  $\vec{L}$  est représentée sur la Fig. 12.

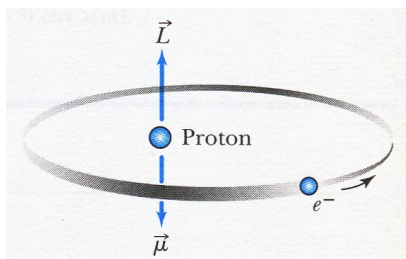


Fig. 12. "Représentation du moment cinétique orbital  $\vec{L}$  et du moment magnétique  $\vec{\mu}$  de l'atome d'hydrogène, dûs au mouvement orbital de l'électron autour du proton. Les directions  $\vec{L}$  et  $\vec{\mu}$  sont opposées à cause de la charge négative de l'électron." (Thornton et Rex 2010, p. 251)

En l'absence de champ magnétique externe pour les aligner, les moments magnétiques  $\vec{\mu}$  des atomes pointent dans des directions aléatoires. En électromagnétisme classique, si un dipôle magnétique de moment magnétique  $\vec{\mu}$  est placé dans un champ magnétique externe, le dipôle est soumis à un couple  $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$  tendant à l'aligner avec le champ magnétique. Le dipôle possède aussi une énergie potentielle  $V_B$  dans le champ, donnée par  $V_B = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ .

Selon la physique classique, si l'énergie potentielle du système peut varier, le moment magnétique va s'aligner avec le champ magnétique externe pour minimiser son énergie.

Remarquez la similarité avec la toupie dans un champ gravitationnel. On dit qu'une toupie (comme le jouet d'enfant connu de tous) précesse autour du champ gravitationnel : en effet, l'axe (autour duquel tourne la toupie) tourne lui-même autour de la direction du champ gravitationnel (la verticale). Le champ gravitationnel n'est pas parallèle au moment cinétique, et la force de gravité, en tirant la toupie vers le bas, donne naissance à la précession de la toupie autour de la direction du champ. C'est précisément la même chose qui se produit pour le moment magnétique  $\vec{\mu}$  d'un atome dans un champ magnétique. Le moment cinétique est aligné avec le moment magnétique, et le couple entre  $\vec{\mu}$  et  $\vec{B}$  cause une précession de  $\vec{\mu}$  autour du champ magnétique, et non un alignement...

Nous avons déjà vu que le couple  $\vec{\tau}$  est égal à  $\vec{\mu} \times \vec{B}$ . Mais nous savons aussi, par la mécanique classique, qu'il est égal à  $d\vec{L}/dt$ . Le couple dans la Fig. 13 est perpendiculaire à  $\vec{\mu}$ ,  $\vec{L}$  et  $\vec{B}$ , il sort de la page. C'est aussi la direction de la variation de moment cinétique  $d\vec{L}$  comme on le voit sur la Fig. 13. Ainsi  $\vec{L}$  et  $\vec{\mu}$  précessent autour du champ magnétique. La fréquence de précession (dite de Larmor),  $\omega_L$  est égale à  $d\phi/dt$ .

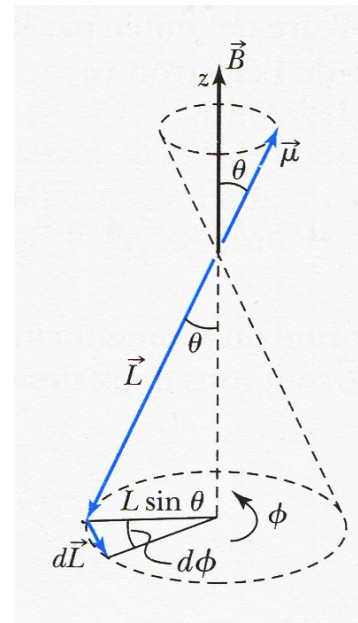
La norme de  $d\vec{L}$  est donnée par  $L \sin \theta d\phi$  (voir Fig. 13) et  $\omega_L$  s'écrit donc :

$$\omega_L = \frac{d\phi}{dt} = \frac{1}{L \sin \theta} \frac{dL}{dt}$$

On insère la norme de  $L = 2 m\mu/e$  (de l'équation de  $\vec{\mu}$  ci-dessus). La valeur de  $dL/dt$ , la norme de  $\vec{\mu} \times \vec{B}$  peut être déterminée à partir de la Fig. 13 et vaut  $\mu B \sin \theta$ . et l'équation ci-dessus devient :

$$\omega_L = \left( \frac{e}{2m\mu \sin \theta} \right) \mu B \sin \theta = \frac{eB}{2m} \quad "$$

Fig. 13. "Un atome ayant un moment magnétique  $\vec{\mu}$  est soumis à un couple  $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$  lorsqu'un champ magnétique  $\vec{B}$  est présent. Ce couple doit aussi être égal à  $d\vec{L}/dt$ . Les vecteurs  $\vec{\mu}$  et  $\vec{L}$  sont antiparallèles et le vecteur  $d\vec{L}/dt$  doit être orthogonal à  $\vec{\mu}$ ,  $\vec{B}$  et  $\vec{L}$ . Comme on le voit sur la figure,  $d\vec{L}/dt$  impose à  $\vec{\mu}$  et  $\vec{L}$  de précesser (d'un angle  $\phi$ ) autour de la direction du magnétique  $\vec{B}$  (Thornton et Rex 2010, p. 252)



### • Le spin, $s$ , $m_s$

Il y avait par la spectrométrie un problème de doublement de lignes, dont une expérience de Stern-Gerlach 1921, que l'équation de Schrödinger ne pouvait pas expliquer.

Thornton et Rex (2010, p. 256-7) : "Afin d'expliquer les données expérimentales, [en 1925] Goudsmit Uhlenbeck ont proposé que l'électron doit être décrit par un nombre quantique de spin  $s = 1/2$ . L'électron en rotation sur lui-même réagit aux champs magnétiques de la même manière que l'électron en orbite. Il faut donc essayer de trouver des quantités analogues aux variables de moment cinétique orbital  $L$ ,  $L_z$ ,  $l$  et  $m_l$ . Par analogie il y aura  $2s + 1 = 2(1/2) + 1 = 2$  composantes du vecteur de spin  $\vec{S}$ . Ainsi, le **nombre quantique magnétique de spin  $m_s$**  n'a que deux valeurs,  $m_s = \pm 1/2$  [ce sont les valeurs expérimentales qui dictent ces deux valeurs, car on n'observe que deux raies]. Le spin de l'électron sera orienté vers le "haut" ou vers le "bas" dans un champ magnétique (voir Fig. 14), et l'électron ne peut jamais tourner avec son moment magnétique  $\vec{\mu}$ , orienté exactement selon l'axe  $z$  (la direction du champ magnétique  $\vec{B}$  externe).

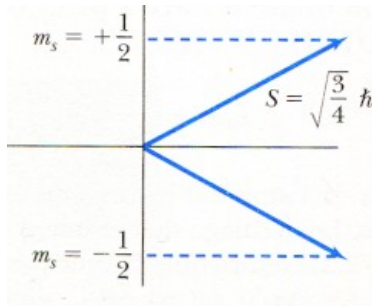


Fig. 14. "Quantification spatiale de  $\vec{S}$  qui ne peut avoir que deux orientations dans l'espace par rapport à  $z$  (la direction du champ magnétique externe). La composante  $z$  de  $\vec{S}$  vaut  $S_z = \pm \hbar/2$ .

Pour chaque état atomique décrit par les trois nombres quantiques  $(n, l, m_l)$  discutés précédemment, il y a maintenant deux états distincts, l'un avec  $m_s = +1/2$  et l'autre avec  $m_s = -1/2$ . Ces états sont dégénérés en énergie [i.e. ont la même], à moins que l'atome ne se trouve dans un champ magnétique externe...

La norme du **vecteur moment cinétique de spin**  $\vec{S}$  vaut  $|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \sqrt{3/4} \hbar \dots$

La composante  $z$  de  $\vec{S}$  vaut  $S_z = m_s \hbar = \pm \hbar/2 \dots$  (...)

Si l'on regarde l'atome d'hydrogène dans le référentiel de l'électron en orbite... indique que le proton en mouvement circulaire crée un champ magnétique à la position de l'électron. Ainsi, même sans champ magnétique externe, l'électron ressent les effets d'un champ magnétique interne, et l'équation... prédit une différence d'énergie qui dépend de l'état de spin (up ou down) de l'électron. De nombreux niveaux sont ainsi dédoublés... La théorie quantique relativiste proposée par P. Dirac en 1928 permet de montrer que le spin de l'électron imposait un quatrième nombre quantique, une conséquence de la théorie de la relativité."

▪ Ortolini et Pharabod (2007, p. 30) : "... cette image de l'électron tournant sur lui-même comme une toupie fut assez vite abandonnée, et le spin fut considéré comme une propriété « quantique » n'ayant qu'un rapport très abstrait avec la notion de rotation." Le spin n'a aucun équivalent en mécanique classique. Bien qu'il a été découvert sur l'électron, depuis un spin intrinsèque est aussi attribué aux protons et neutrons.

### ● Récapitulation/notation

Chaque solution de la fonction d'onde, pour une orbitale, est ainsi caractérisée par une suite de nombres quantiques. La manière dont l'expression mathématique de la fonction d'onde a été traitée fait qu'ils fonctionnent de manière complémentaire.

▪ Thornton et Rex (2010, p. 247, 265) : Les trois nombres quantiques obtenus en résolvant l'équation de Schrödinger sont :

- $n$  nombre quantique principal
- $l$  nombre quantique orbital
- $m_l$  nombre quantique magnétique

Leurs valeurs sont obtenues en appliquant les conditions aux limites à la fonction d'onde  $\psi(r, \theta, \phi) \dots$  Les conditions aux limites demandent que les fonctions d'onde aient des propriétés acceptables, notamment d'être monovaluées et finies. Les restrictions imposées par les conditions aux limites sont :

- $n = 1, 2, 3, 4 \dots$  entier
- $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$  entier
- $m_l = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$  entier

Ces trois nombres quantiques doivent être entiers. Le nombre quantique orbital doit être inférieur au nombre quantique principal,  $l < n$ , et la valeur absolue du nombre quantique magnétique (lequel peut être positif ou négatif) doit être inférieure ou égale au nombre quantique orbital,  $|m_l| \leq l$ . On peut résumer ces conditions sous la forme :

$$\begin{aligned} n &> 0 \\ l &< n \\ |m_l| &\leq l \end{aligned}$$

La plus petite valeur pour  $n$  est 1, et pour  $n = 1$ , on doit avoir  $l = 0, m_l = 0$ . Pour  $n = 2$  on peut avoir  $l = 0, m_l = 0$ , ainsi que  $l = 1, m_l = -1, 0, +1$ ."

▪ Les valeurs de  $l$  sont écrites avec des petites lettres. Ces lettres proviennent des désignations historiques *sharp, principal, diffuse et fundamental* utilisées pour décrire un spectre avant l'introduction de la mécanique quantique.

$l =$	0	1	2	3	4
lettre =	s	p	d	f	g

sans oublier que  $l = 1$  n'est possible que si  $n = 2$ ,  $l = 2$  que si  $n = 3$ ,  $l = 3$  que si  $n = 4$ ...

- Les états atomiques sont normalement désignés par le nombre  $n$  et leur lettre  $l$  :

$n = 1,$	$l = 0$	1s
$n = 2,$	$l = 0$	2s
$n = 2,$	$l = 1$	2p
$n = 4,$	$l = 2$	4d
$n = 6,$	$l = 4$	6g
$n = 2,$	$l = 2$	impossible car il faut $n > l$

- Le moment cinétique orbital  $L$  est quantifié selon  $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$  .

La composante  $z$  de  $L$  est quantifiée,  $L_z = m_l \hbar$  donnant une quantification spatiale.

En l'absence de champ magnétique, l'énergie est dégénérée selon  $l$  et  $m_l$ . Dans un champ magnétique externe, chaque niveau  $nl$  est séparé en  $2l+1$  états d'énergie différentes (effet Zeeman).

- Et avec le spin, quatrième quantique qu'il a fallu ajouter, dont les valeurs possibles du nombre quantique magnétique de spin  $m_s$  sont  $\pm 1/2$ .

- exercice (Thornton et Rex 2010, p. 257) :

"Combien d'états différents (et donc combien de fonctions d'onde) existent pour le niveau 4d de l'atome d'hydrogène ? ...

Réponse : "Pour le niveau 4d ( $n = 4, l = 2$ ), il y a  $2l + 1 = 5$  valeurs différentes de  $m_l$ . Pour chacune de ces valeurs de  $m_l$  (-2, -1, 0, 1, 2), il y a deux états  $m_s$  ( $\pm 1/2$ ). Il y a donc 10 états individuels différents pour le niveau 4d de l'atome d'hydrogène."

### ● Niveaux d'énergie

Thornton et Rex (2010, p. 258-60) : "Nous sommes maintenant en mesure de discuter la description complète de l'atome d'hydrogène. Tous les **états possibles** de cet atome ont des fonctions d'ondes distinctes complètement spécifiées par quatre nombres quantiques : ( $n, l, m_l$  et  $m_s$ ). Dans de nombreux cas, les différences d'énergie associées aux nombres quantiques  $m_l$  et  $m_s$  sont insignifiants (c'est-à-dire que les états sont presque dégénérés\*), et l'on peut écrire les états en n'utilisant que  $n$  et  $l$  : par exemple 1s, 2p, 2s, 3d, etc... dans un champ magnétique cette dégénérescence est levée... Pour l'hydrogène, les niveaux d'énergie ne dépendent que du nombre quantique principal  $n$  et sont prédits avec une grande précision par la théorie de Bohr.

\* *dégénéré* est le terme consacré lorsque plusieurs fonctions d'onde donnent une même énergie. C'est une situation qui va changer si les conditions changent, ex. la présence d'un champ magnétique (*effet Zeeman* qui avait été le premier à découvrir des multiplicités de raies dès 1896) et qui change dès qu'il y a plus que un électron.

Nous avons appris précédemment que les atomes émettent un rayonnement électromagnétique caractéristique quand ils subissent une transition vers un état de plus basse énergie. Un atome dans son état fondamental ne peut pas émettre de rayonnement ; il peut absorber du rayonnement, ou gagner de l'énergie par bombardement inélastique de particules, en particulier des électrons. L'atome voit alors un ou plusieurs de ses électrons transférés vers des états d'énergie plus élevée...

Il n'y a pas de règle de sélection restreignant la variation  $\Delta n$  du nombre quantique principal...

(...) Les règles de sélection pour les transitions permises se résument ainsi :

$\Delta n =$  n'importe quelle valeur

$\Delta l = \pm 1$

$\Delta m_l = 0, \pm 1$ "

- Harrison (1989 p.25) : "l'énergie des états électroniques et leur occupation par des électrons sont des sujets assez séparés. Par exemple il est possible de spécifier les valeurs d'énergie à un espacement observé comme en.. [équivalent Fig. 32] et ensuite leur assigner, en ordre d'énergie croissante, quelques électrons qui sont disponibles, en ignorant tout effet qu'un électron dans un niveau peut avoir sur un électron dans un autre niveau. Plus précisément, l'énergie d'un état dans tout système est défini pour être le négatif de l'énergie nécessaire pour déplacer un simple électron de l'état désigné à une location infiniment distante, sans changer le nombre d'électrons dans les autres états. La plupart des calculs théoriques de niveaux d'énergie déterminent

quelle est cette énergie pour chaque état, puisque cette information est étroitement liée à une grande variété de propriétés."

## IV-5. Géométrie des orbitales de l'hydrogène

On a vu que la fonction d'onde pouvait être écrite  $\psi(r, \theta, \phi) = R(r) f(\theta) g(\phi)$ , c'est à dire comme le produit d'une partie radiale,  $R(r)$ , d'une partie latitudinale  $f(\theta)$  et d'une partie longitudinale  $g(\phi)$  (cf. Fig. 9)

On a vu que  $l$ , le nombre quantique orbital, est égal au nombre de nœuds dans  $f(\theta)$ , c'est-à-dire, au nombre de plans nodaux qui passent par l'origine.

▪ Karplus et Porter (1970, p. 128-9) : "la distribution angulaire des électrons peut être montrée par des graphiques en coordonnées polaires de la fonction  $|\Theta\Phi|$  dans un ou plus de plans passant par l'origine... la distance mesurée le long d'une direction donnée à partir de l'origine à la courbe est proportionnelle à la valeur de la fonction  $|\Theta\Phi|$  ; c'est-à-dire, pour un  $r$  fixé, c'est la valeur relative de l'orbitale dans les directions particulières  $\theta, \phi$ . Par ex. dans la Fig. 15 la distance de l'origine à la courbe est constante, puisque les orbitales  $s$  n'ont pas de dépendance angulaires."

### IV-5-1. Orbitales $s$ ( $l = 0$ )

Les distributions de probabilité pour les électrons dans l'état  $l = 0$ , **orbitales  $s$** , ont la symétrie sphérique car les fonctions d'onde n'ont aucune dépendance en  $\theta$  ou  $\phi$ ...". (Fig. 15).



Fig. 15. Représentation d'orbitales  $s$  avec  $l = 0$  pour différentes valeurs de  $n$ , orbitales  $s$ .

▪ Harrison (1989, p. 9) : "L'état de plus basse énergie,  $n = 1$ , est appelé un état  $1s$ . Sa fonction d'onde décroît de manière monotone avec la distance au noyau. La fonction d'onde de l'état suivant, l'état  $2s$ , tombe à zéro [c'est un *nœud*], devient négative, et puis diminue vers le haut à zéro. Chaque orbitale  $s$  qui suivra à un nœud additionnel (de telles formes sont en fait nécessaires si l'on veut les orbitales orthogonale les unes des autres).", Fig. 16 [l'orbitale  $3s$  passe deux fois à zéro : 2 nœuds].

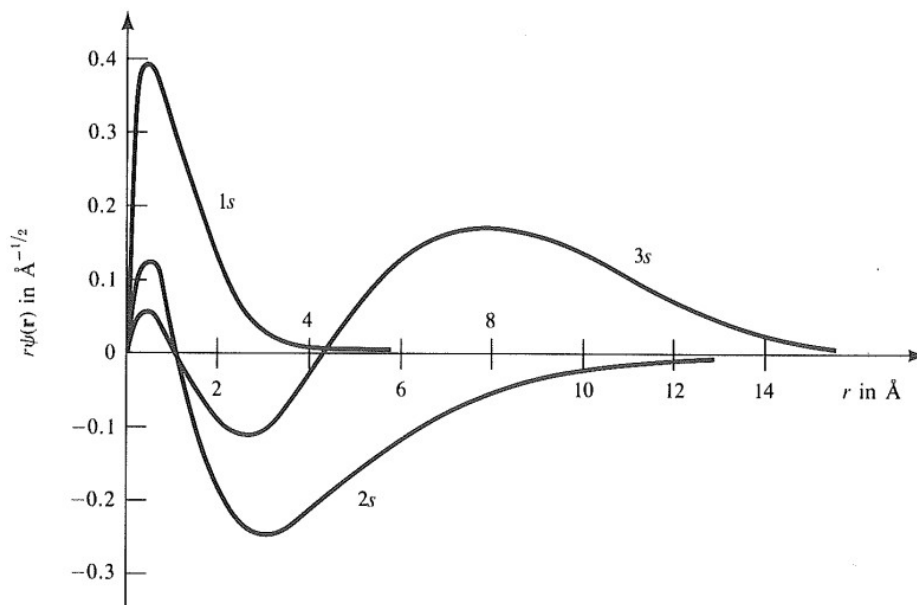


Fig. 16. "Les trois états  $s$  de plus basse énergie pour l'atome d'hydrogène. Les orbitales, multipliées par  $r$ , sont dessinées en fonction de la distance du noyau." (Harrison (1989, p. 10) ).

### IV-5-2. Orbitales $p$ ( $l = 1$ )

▪ Karplus et Porter (1970, p. 129) : "Dans la Fig. 17( $p_z$ ) la distance est  $|\cos \theta|$ ; le résultat est deux lobes circulaires tangentiel à l'axe horizontal, le lobe supérieur correspondant aux valeurs positives de  $\cos \theta$  et le lobe inférieur correspondant aux valeurs négatives. Puisque  $p_z$  est indépendant de  $\phi$ , l'orbitale est symétrique sur l'axe  $z$  et le diagramme polaire pour le plan  $zx$  a la même que pour  $zy$ . Les fonctions  $p_x$  et  $p_y$  ont des

graphes polaires de la même forme que  $p_z$  excepté qu'il y a une rotation afin que le centre des deux lobes se trouve sur les axes  $x$  et  $y$  respectivement. Notez que les parties angulaires des fonctions  $p$  ont un simple plan nodal, qui est le résultat attendu puisque  $l = 1$  pour ces fonctions."

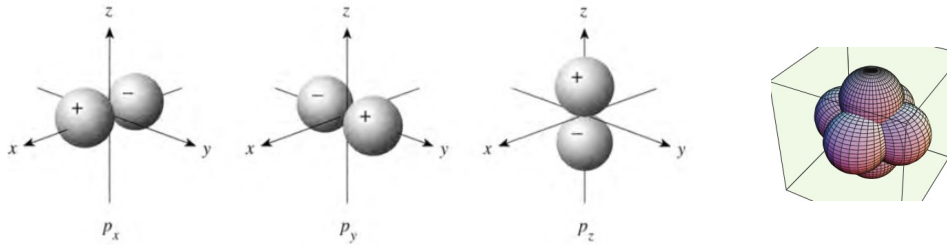


Fig. 17. "Représentation polaire 3D de la partie angulaire de la représentation réelle de la fonction d'onde de l'hydrogène pour  $l = 1$ " (McQuarrie et Simon 1977 p. 214). (orbitales  $p$ ); et à droite ces orbitales ensemble (Engel et Reid 2014, p. 477)

Cela sert à visualiser mais ne représente que la partie angulaire de l'orbitale pas celle réelle parce que n'y est pas prise en compte la partie fonction radiale de ces orbitales  $p$  (McQuarrie et Simon 1977 p. 213).

### IV-5-3. Orbitale $d$ ( $l = 2$ )

Pour le cas  $l = 2$ , il y a alors 2 plans nodaux passant par l'origine, et alors  $m_l = 0, \pm 1$ , et  $\pm 2$ . Ce sont les orbitales  $d$  qui, comme les orbitales  $p$ , sont directionnelles mais c'est un peu plus compliqué. Pour  $m_l=0$  on doit avoir un maximum autour de  $\theta = 0$  et  $180^\circ$ , pour  $m_l = \pm 2$  il y a un maximum dans le plan  $xy$ . Pour  $m_l = \pm 1$  il y a un facteur  $\sin^2 \theta \cos^2 \theta$ , les maxima de probabilité se situent entre  $\theta = 45$  et  $135^\circ$  (Thornton et Rex 2010, p. 264).

▪ Karplus et Porter (1970, p. 129-36) : "La Fig. 18. montre les graphes polaires des cinq orbitales  $d$  pour des plans variés. La fonction  $d_{3z^2-r^2}$  ( $=dz^2$ ) montre de larges lobes positifs le long de l'axe  $z$  et des petits lobes négatifs dans le plan  $xy$ . Comme la fonction est symétrique par rapport à l'axe  $z$ , les graphes  $d_{3z^2-r^2}$  ( $=dz^2$ ) dans les plans  $zx$  et  $yz$  sont identiques. Les graphes polaires des fonctions  $d_{zx}$  et  $d_{yz}$  ont quatre lobes de signe alternant à angles droits les uns les autres dans les plans  $zx$  et  $yz$  respectivement. Pour ces fonctions, les lobes de même signe se trouvent le long d'axes qui font un angle de  $45^\circ$  avec les axes de coordonnées. Pour toute valeur fixée de  $\theta$  plus grand que zéro et moins de  $\pi/2$ , les graphes polaires de  $d_{zx}$  et  $d_{yz}$  dans un plan parallèle au plan  $xy$  consistent en deux lobes circulaires le long des axes  $x$  et  $y$  respectivement, comme le montre les Fig. 18 (b) et et 18 (c) à droite. D'après la Fig 18 (d) à droite, la fonction  $d_{x^2-y^2}$  a un graphe polaire dans le plan  $xy$  qui est identique en forme à celui de  $d_{zx}$  dans le plan  $zx$ , avec les lobes positif et négatif du premier orientés le long des axes  $x$  et  $y$  respectivement. On obtient une coupe dans un lobe en fixant  $\phi=0$  et en traçant  $d_{x^2-y^2}$  dans le plan  $zx$  (voir Fig. 18 (d) à gauche). Excepté pour  $d_{3z^2-r^2}$  ( $=dz^2$ ) les fonctions  $d$  montrées en Fig. 18. aussi ont des formes identiques mais des orientations différentes. Puisque  $l=2$ , il y a deux surfaces nodales dans les graphes angulaires de chaque fonction  $d$ . Pour  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$  et  $d_{yz}$ , les surfaces nodales sont des plans qui se croisent à angle droit; pour  $d_{3z^2-r^2}$  ( $=dz^2$ ) les surfaces nodales sont des cônes circulaires droits. La relation de  $d_{3z^2-r^2}$  ( $=dz^2$ ) aux autres fonctions  $d$  n'est pas immédiatement apparente de la forme de son graphe polaire. Cependant considérons deux fonctions angulaires alternatives que nous appelons  $d_{z^2-x^2}$  et  $d_{z^2-y^2}$  leur dépendance angulaire est donnée par :

$$\begin{aligned}d_{z^2-x^2} &\sim \cos^2\theta - \sin^2\theta \cos^2\phi \\d_{z^2-y^2} &\sim \cos^2\theta - \sin^2\theta \sin^2\phi\end{aligned}$$

$d_{z^2-y^2}$  a des lobes positifs le long de l'axe  $z$  et des lobes négatifs le long de l'axe  $y$ . Si nous prenons certaines combinaisons linéaires de ces deux fonctions nous trouvons :

$$\begin{aligned}d_{z^2-y^2} + d_{z^2-x^2} &\sim 2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta = 3 \cos^2 \theta - 1 \sim d_{3z^2-r^2} \\d_{z^2-y^2} - d_{z^2-x^2} &\sim (\sin^2 \theta)(\cos^2 \phi - \sin^2 \phi) = \sin^2 \theta \cos 2\phi \sim d_{x^2-y^2}\end{aligned}$$

Ainsi, nous avons montré que  $d_{3z^2-r^2}$  ( $=dz^2$ ) est la somme de deux fonctions avec la forme caractéristique des autres fonctions  $d$ . La combinaison linéaire impliquée, qui résulte en la forme cylindrique symétrique de  $d_{3z^2-r^2}$  ( $=dz^2$ ) est une conséquence de l'obligation que toutes les cinq orbitales  $d$  soient orthogonales les unes aux autres; Cependant le choix de l'axe  $z$  comme axe de symétrie pour la fonction non équivalente est simplement pour commodité mathématique."

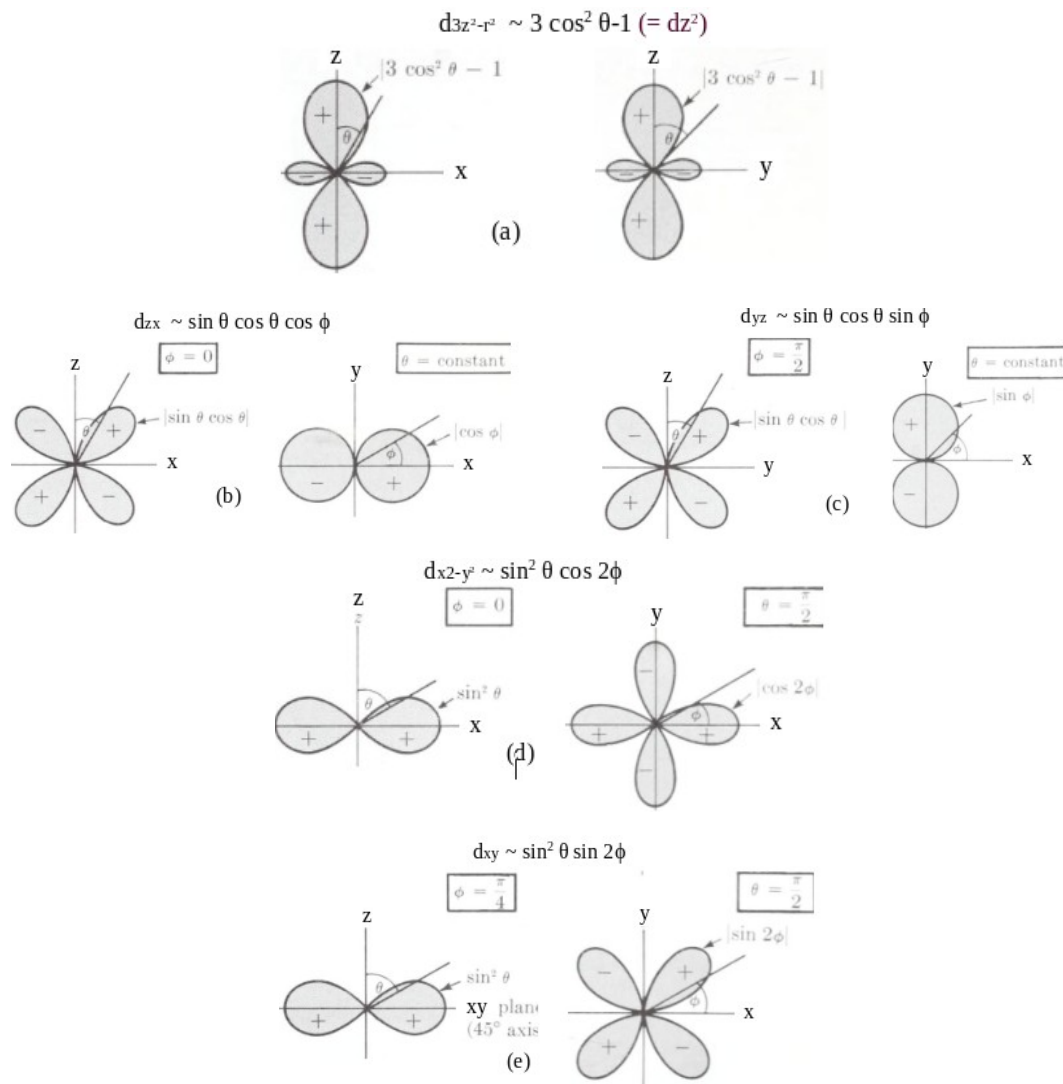


Fig. 18. "Fonctions d'onde angulaire de l'hydrogène;  $l = 2$ ", orbitales  $d$  (Karplus et Porter 1970, p. 133)

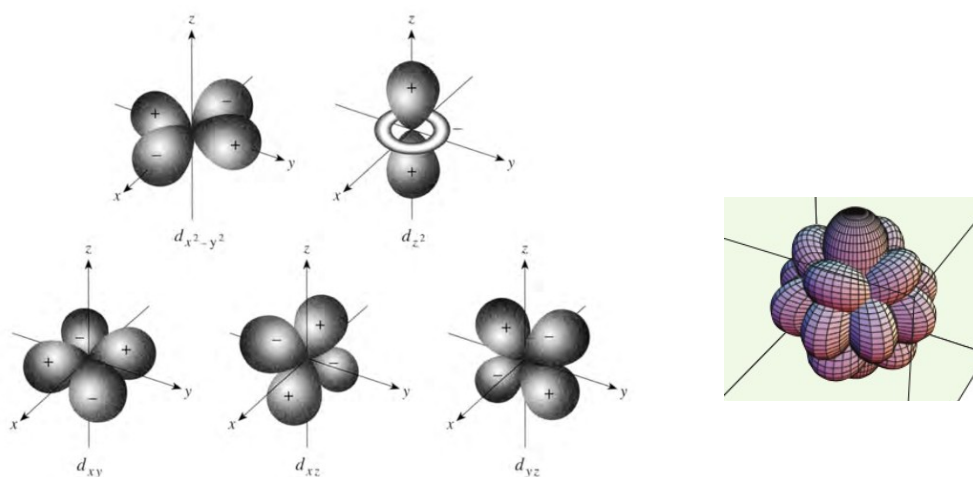


Fig. 19. "Graphique 3D de la partie angulaire de la représentation réelle de la fonction d'onde de l'hydrogène atomique pour  $l = 2$  [orbitales  $d$ ]. De tels graphiques montrent le caractère directionnel des ces orbitales mais ne sont pas de bonnes représentations de la forme de ces orbitales parce que les fonctions radiales ne sont pas incluses." (McQuarrie et Simon 1977 p. 217). Et à droite les orbitales ensemble (Engel et Reid 2014, p. 477).

▪ Housecroft et Constable (2006, p. 740) "La Fig. 19 montre que les lobes des orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  pointent *entre* les axes cartésiens et chaque orbitale est dans l'un des 3 plans définis par ces axes. L'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  est liée à  $d_{xy}$  mais ses lobes pointent *le long de* (plutôt que *entre*) les axes  $x$  et  $y$ . On pourrait envisager de pouvoir dessiner deux orbitales atomiques de plus similaires à  $d_{x^2-y^2}$  à savoir des orbitales  $d_{z^2-x^2}$  et  $d_{z^2-y^2}$ . Cela donnerait un total de six orbitales. Mais seulement cinq solutions réelles (i.e. 5 valeurs de  $m_l$ ) de l'équation de Schrödinger sont permises pour  $l = 2$ . Le problème est résolu en prenant une combinaison linéaire des orbitales  $d_{z^2-x^2}$  et  $d_{z^2-y^2}$ . Cela veut dire une combinaison des deux, avec le résultat que la cinquième solution réelle à l'équation de Schrödinger correspond à l'orbitale  $dz^2$ ." C'est un ensemble à cinq dégénérescences. La Fig. 19 montre leurs parties angulaires.

**IV-5-4. Orbitales  $f$  ( $l = 3$ )**

Les choses deviennent très complexes avec  $l = 3$ , trois plans nodaux passant par l'origine, sept orbitales  $f$  pour  $m_l = \pm 3, \pm 2, \pm 1$  et 0. Mais ces orbitales sont d'importance pour les terres rares. A titre d'illustration la Fig. 20. montre 3 graphes en coordonnées polaire de la partie angulaire de fonctions d'onde en plan, la fig. Fig. 21) des représentations 3 D.

Ces représentations sont inadéquates au delà de  $n=2$  parce qu'apparaît un nœud radial difficile à représenter autrement que en coupe (McQuarrie et Simon 1977 p. 213) si l'on veut aller au delà des parties angulaires.

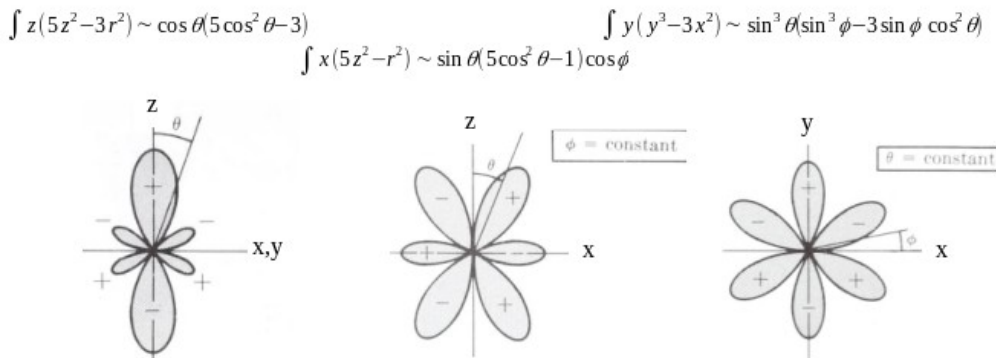


Fig. 20. A titre d'illustration, trois "fonctions d'onde angulaires de l'atome d'hydrogène;  $l = 3$ " orbitales  $f$  (Karplus et Porter 1970, p. 134-5)

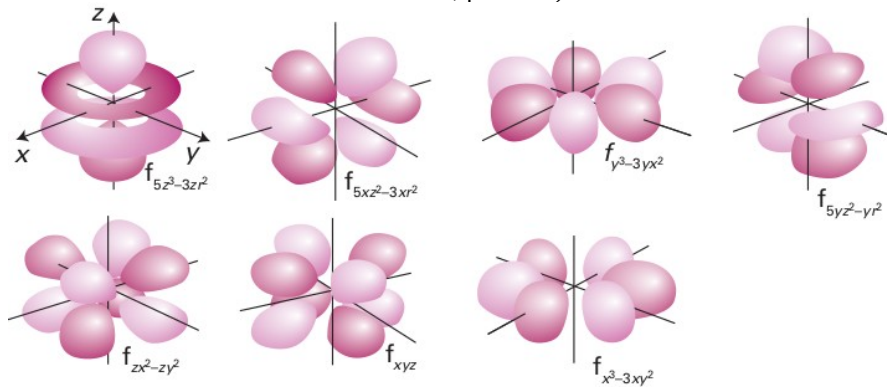


Fig. 21. "Une représentation des surfaces limites des orbitales  $f$ . On rencontre parfois aussi d'autres représentations (avec des formes différentes)" (Atkins et al. 2010, p. 15).

**IV-5-5. Carré de fonctions d'ondes**

On a vu en IV-3-2., *probabilités de présence*, que M. Born avait proposé que le produit  $\psi^*(x)\psi(x)dx$  pouvait être interprété comme étant la probabilité que la particule soit située entre  $x$  et  $x+dx$  (l'astérisque dénote la conjuguée complexe mais on sait des mathématiques que  $\psi^*(x)\psi(x)$  est une quantité réelle). Il est ainsi possible d'avoir la probabilité totale de présence de l'électron de l'atome d'hydrogène en faisant ce calcul sur l'espace.

Karplus et Porter (1970, p. 137) : "Puisque la probabilité de densité est égale au carré de la fonction d'onde, les représentations polaires de la fonction  $|\Theta^2\Phi^2|$  sont également d'intérêt. Dans ces représentations (voir Fig. 22), tous les lobes sont bien sûr, positifs. La comparaison de la représentation polaire  $|\Theta^2\Phi^2|$  avec celle de  $|\Theta\Phi|$  pour l'orbitale  $p_z$  montre que les formes générales sont similaires, mais que les lobes  $|\Theta^2\Phi^2|$  ne sont plus

circulaires. On a un résultat correspondant pour les orbitales  $d_{x^2-y^2}$ ; et les orbitales  $p_z$  et celle  $d_{x^2-y^2}$  sont plus étroites que ne le sont celles de  $|\Theta\Phi|$ ."

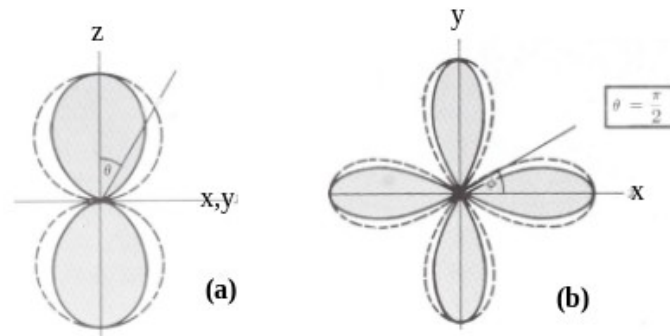


Fig. 22 "Comparaison de  $|\Theta\Phi|$  et  $|\Theta^2\Phi^2|$  pour les fonctions d'ondes (a) :  $p_z$  et, (b)  $d_{x^2-y^2}$  " (Karplus et Porter 1970, p. 136)

#### IV-5-6. Étendue des différentes orbitales

Harrison (1989, p. 13) : "Une caractéristique très importante des orbitales  $d$  est qu'elles sont concentrées plus proche du noyau que ne le sont les orbitales  $s$  et  $p$ . L'origine physique de ce fait peut être comprise dans les termes de l'état  $n = 3$  de l'hydrogène. Les trois états,  $3s$ ,  $3p$  et  $3d$ , ont tous la même énergie... Avec un moment d'angle plus faible, une orbite classique d'une même énergie va plus loin dans l'espace; cela correspond à la grande extension spatiale de l'orbitale  $p$ . L'état  $s$ , qui correspond de manière classique à un électron en vibration radiale... s'étend même encore plus loin du noyau. Et donc, il y a une tendance à ce que les états  $d$  soient beaucoup moins influencés par les atomes voisins que ne le sont les états  $s$  et  $p$  d'une énergie semblable... Les orbitales  $f$  sont même encore plus fortement concentrées près du noyau et isolées des atomes voisins que ne le sont les orbitales  $d$ ."

## V. Plus d'un électron, principe de Pauli, indifférentiabilité

### V-1. De nouvelles problématiques

Avec plusieurs électrons s'ajoutent des nouveaux effets : un effet d'écran entre noyau et un électron donné du à la présence des autres électrons, et les effets (répulsifs) entre électrons eux-mêmes situés "quelque part". Déjà pour l'atome d'hélium (2 électrons), il n'est plus possible de résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger (cela empêche de séparer les variables parce que l'énergie potentielle n'a plus de symétrie sphérique vu que des vecteurs entre électrons ne démarrent plus au noyau). Et cela ne s'arrange évidemment pas avec d'autres électrons qui apparaissent au fil du tableau périodique des éléments...

La chimie-physique continue néanmoins à travailler sur la base de cette équation de Schrödinger, mais avec des méthodes d'approximation. "L'utilisation des nombres quantiques de l'hydrogène pour les autres atomes repose sur le fait que les électrons de ces atomes sont soumis à un champs central, du même type que dans l'hydrogène" (Thornton et Rex 2010, p. 269).

▪ Première approximation, Engel et Reid (2014, p. 538) : "il semble raisonnable d'exprimer une fonction propre de plusieurs électrons en termes d'orbitales électroniques individuelles, chacune ne dépend que des coordonnées de un électron. On appelle cela l'approximation d'orbitae, dans laquelle les fonctions propres de plusieurs électrons des équations de Schrödinger sont exprimées comme le produit d'orbitales de un électron :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n).$$

Ce n'est pas équivalent à dire que tous les électrons sont indépendants les uns des autres, parce que, comme on le verra, la forme fonctionnelle de chaque  $\phi_n(r_n)$  est influencée par tous les autres électrons. Il se trouve que les orbitales pour un électron  $\phi_n(r_n)$  sont assez semblables aux fonctions  $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$  obtenues pour l'atome d'hydrogène..."

▪ Ensuite peuvent être utilisées :

**a)** Une méthode dite *de variation*.

La fonction de l'état fondamental d'un système, choisie par la nature est, par postulat, celle qui correspond à l'énergie la plus basse. Toute autre fonction ne pourra donc aboutir, au mieux, qu'à une énergie aussi

basse, mais pratiquement par définition, puisqu'elle n'est pas la même, n'aboutira pas à une énergie aussi basse. Sont donc prises/essayées avec intuition des fonctions d'onde probables dont celle qui donnera l'énergie la plus basse, en prenant sa solution la plus basse car elle en a généralement deux ou plus solutions (équation quadratique par ex.), est la fonction et ses paramètres qui se rapprochera le plus de la solution recherchée.

**b)** ou une méthode, dite *de perturbation*,

Celle-ci permet d'arriver à une solution d'un problème en deux étapes : a) est choisie une fonction parentée que l'on sait résoudre (avec un opérateur que l'on nomme alors comme *non perturbé*), b) celle-ci est corrigée/ajustée par un terme additionnel appelé dans ce exercice, la "*perturbation*", afin d'arriver à un résultat approximatif. Suivant le degré de précision recherché, la partie perturbation peut comporter plusieurs termes (de premier ordre, de deuxième ordre... avec des effets d'amélioration de plus en plus affinés).

**c)** ont été simplifiés tout ce qui peut l'être dans ces processus, parce qu'il n'y a souvent pas d'autre choix.

"Ces approximations sont très importantes en théorie chimique parce qu'elles jouent aussi un rôle fondamental dans la description des molécules" (Karplus et Porter 1970 p. 166).

### ● Principe d'exclusion

En 1925 Wolfgang Pauli le premier a énuméré *le principe d'exclusion* qui déclare, c'est un postulat qui pas à voir avec l'équation de Schrödinger qui n'arrivera que l'année suivante, que deux électrons ne peuvent pas exister dans le même état. Dit autrement par la suite, deux électrons dans un même atome ne peuvent pas avoir les mêmes quatre nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$ . Ce postulat est requis comme supplément à l'équation de Schrödinger pour que les analyses de systèmes avec plus de un électron arrivent à un accord avec les observations expérimentales.

### ● Principe d'indifférentiabilité

"Autre" principe qui va devoir être résolu, celui d'indifférentiabilité entre électrons. Expérimentalement on est incapable d'identifier un électron particulier d'un autre parce qu'ils ont tous des propriétés égales (interaction avec noyau, entre paire d'électrons, avec autres champs...).

C'est l'observation que un seul type de symétrie de fonction, seules celles antisymétriques donnent la probabilité de distribution observée, qui amène à un nouveau postulat. Nous allons voir cela ci-dessous en § V-2-2 sur l'hélium qui est le cas sur lequel la question été traitée.

Il se trouve que cela satisfait le principe de Pauli qui peut ainsi aussi être exprimé en disant que les spins doivent être antisymétriques. Accessoirement cela exclut la présence de 3 électrons sur une orbitale parce que deux auraient les mêmes 4 nombres quantiques.

### ● Notation

Sur le plan notation, on a vu que les orbitales étaient désignées par le nombre  $n$  suivi de leur lettre  $l$ , comme par ex.

$$\begin{array}{lll} n = 2, l = 0 & \rightarrow & 2s \\ n = 2, l = 1 & \rightarrow & 2p \end{array}$$

Il faut maintenant préciser si elles possèdent un ou deux électrons ce qui est indiqué par un exposant, avec le sous-entendu que s'il n'y a pas d'exposant c'est un électron :

$$\begin{array}{ll} 2p \text{ ou } 2p^1 & = 1 \text{ électron} \\ 2p^2 & = 2 \text{ électrons} \end{array}$$

## V-2. Résolutions sur le plus simple "deux électrons", l'hélium

Les nouveaux phénomènes d'interaction apparaissent dès l'hélium stable avec ses 2 électrons. Sont regardés les états de spin à introduire et les différents états permis dans la fonction d'onde combinée, orbitale et spin.

### V-2-1. Introduction de la fonction de spin

Le quatrième nombre quantique, de spin, étant arrivé indépendamment de l'équation de Schrödinger, il a fallu "gréffer" ce concept sur la théorie quantique (mais Dirac montrera dans les années 1930s par une extension relativiste de la mécanique quantique que le spin arrive d'une manière naturelle).

Engel et Reid (2014, p. 539-40) : "... sont définies des fonctions d'onde de spin, nommées  $\alpha$  et  $\beta$ , qui sont des fonctions "propres" [cf. Annexe A-II] des opérateurs des moments angulaires de spin  $\hat{s}^2$  et  $\hat{s}_z$ . Seule la

magnitude du moment angulaire de spin et l'une de ses composantes peuvent être connues simultanément. Les opérateurs  $\hat{s}^2$  et  $\hat{s}_z$  ont les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned}\hat{s}^2 \alpha &= \hbar^2 s(s+1) \alpha = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \alpha \\ \hat{s}^2 \beta &= \hbar^2 s(s+1) \beta = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \beta \\ \hat{s}_z \alpha &= m_s \hbar \alpha = \frac{\hbar}{2} \alpha, & \hat{s}_z \beta &= m_s \hbar \beta = \frac{\hbar}{2} \beta \\ \int \alpha^* \beta d\sigma &= \int \beta^* \alpha d\sigma = 0 \\ \int \alpha^* \alpha d\sigma &= \int \beta^* \beta d\sigma = 1\end{aligned}$$

Dans ces équations,  $\sigma$  est appelé la variable de spin. Ce n'est pas une variable spatiale et l'"intégration" sur  $\sigma$  n'existe formellement que pour qu'on puisse définir l'orthogonalité.

Les fonctions propres de l'atome H sont redéfinies en les multipliant par  $\alpha$  et  $\beta$ , et incluant un nombre quantique pour le spin. Par exemple, les fonctions propres de l'atome H 1s prennent la forme :

$$\begin{aligned}\psi_{100+\frac{1}{2}}(r) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \alpha \\ \psi_{100-\frac{1}{2}}(r) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \beta\end{aligned}$$

(...) Ces deux fonctions propres ont la même énergie parce que l'opérateur d'énergie totale... ne dépend pas du spin. Ayant discuté comment inclure le spin de l'électron dans la fonction d'onde, on regarde maintenant comment garder la trace des électrons dans un atome à plusieurs électrons."

## V-2-2. La fonction globale doit être antisymétrique (nouveau postulat)

Dans le spectre observé de l'hélium, Atkins et Friedman (1996, p. 218), "... il n'y a que quatre termes de chaque configuration  $1s^1np^1$ , non pas huit. En fait, il apparaît que la moitié des termes possibles sont exclus..."

L'explication de l'omission de la moitié des termes attendus réclame l'introduction d'une caractéristique fondamentale de la nature entièrement nouvelle. Cela a été reconnu par Wolfgang Pauli..."

Si les spins des électrons sont pris en considération on obtient 8 combinaisons d'états orbitaux et spins qui pourraient exister (Atkins et Friedman 1996, p. 219; indice - antisymétrique, indice + symétrique) :

$$\begin{array}{cccc}\psi_{-\sigma-} & \psi_{+\sigma-} & \psi_{-\sigma_+^{(+1)}} & \psi_{+\sigma_+^{(+1)}} \\ \psi_{-\sigma_+^{(0)}} & \psi_{+\sigma_+^{(0)}} & \psi_{-\sigma_+^{(-1)}} & \psi_{+\sigma_+^{(-1)}}\end{array}$$

En grisé les états observés expérimentalement. Clairement les états permis sont, pour l'ensemble du groupement orbite et spin, tous antisymétriques pour un échange de particules. Cette observation a été élevée à une règle générale de la nature.

- Moore (1963, p. 502) : Cela concerne soit la position dans l'espace entre deux électrons, soit leur spin. Par conséquent si on interchange leur position dans l'espace  $\phi \rightarrow -\phi$ , leur spin ne doit pas changer, si l'on change leur spin leur position dans l'espace ne doit pas changer, afin que  $\psi \rightarrow -\psi$ , et cela toujours.
- Engel et Reid (2014, p. 540) : "Comment l'indistingabilité peut-elle être introduite dans l'approximation d'orbitale ?... Comment l'indistingabilité affecte-t-elle comment la fonction d'onde est écrite ? Nous savons que la fonction d'onde elle-même n'est pas un observable, mais le carré de la magnitude de la fonction d'onde est proportionnelle à la densité d'électron et est un observable. Parce que les deux électrons dans l'hélium sont indistinguables, aucun observable du système ne peut être changé si les étiquettes d'électron 1 et 2 sont échangées. Par conséquent  $\psi^2(1,2) = \psi^2(2,1)$ . Nous référons à la fonction d'onde comme étant une fonction d'onde symétrique si  $\psi(1,2) = \psi(2,1)$  ou fonction d'onde antisymétrique si  $\psi(1,2) = -\psi(2,1)$ . Pour un atome He à l'état stable/fondamental, **des exemples** de fonctions d'onde symétriques et antisymétriques sont comme suit :

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{symétrique}}(1,2) &= \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2) + \phi_{1s}(2)\alpha(2)\phi_{1s}(1)\beta(1) \\ \Psi_{\text{antisymétrique}}(1,2) &= \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2) - \phi_{1s}(2)\alpha(2)\phi_{1s}(1)\beta(1)\end{aligned}$$

où  $\psi(1) = \psi(r_1)$ .

Wolfgang Pauli a montré que seule une fonction d'onde antisymétrique est permise pour les électrons, un résultat qui peut être formulé comme un postulat ... fondamental de la mécanique quantique

Postulat. : Les fonctions d'onde décrivant un système à plusieurs électrons doivent changer de signe (être antisymétriques) pour tout échange entre deux électrons

Ce postulat est aussi connu comme le principe de Pauli. Ce principe dicte que différentes fonction d'onde produit du type  $\psi(1, 2, 3, \dots, n) = \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_n(n)$  **doivent être combinées** de telle manière que la fonction d'onde change de signe quand deux électrons sont interchangés. **Il est nécessaire d'avoir une combinaison de tels termes parce qu'une fonction d'onde en produit simple ne peut pas être faite antisymétrique dans l'interchange de deux électrons"** (on met en gras).

La fonction de probabilité de densité est le produit des probabilités de densité pour chaque électron dans le champ du noyau :  $\psi^2(1,2) = \psi_1^2(1) \psi_2^2(2)$ . La fonction elle-même est la racine :  $\psi_{\text{He}}(1,2) = 1s(1)1s(2)$ . Si l'on introduit les fonctions spin, négligeant l'effet d'interaction entre les moments magnétiques orbitaux et de spin, on a les parties d'espace et de spin indépendantes et on peut écrire :  $\psi_{\text{He}}(1,2) = 1s\alpha(1)1s\beta(2)$ . Cette dernière respecte le principe de Pauli mais n'est pas satisfaisante faisant penser qu'on peut distinguer deux électrons (par ex avec un champs magnétique et la mesure des spins). "*Mathématiquement, l'indistinguabilité demande que nous prenions les combinaisons linéaires qui impliquent toutes les étiquettes possibles des électrons*" (MacQuarrie et Simon 1997, p 286), ce qui, pour 2 électrons, sont la somme *symétrique* et la soustraction *antisymétrique* ci-dessus. C'est une manipulation nécessaire pour "antisymétriser" l'état stable de l'atome He, et celui que donnent tous les manuels de chimie-physique/mécanique quantique (e.g. Karplus et Porter 1970 p. 183-5),

• Engel et Reid (2014, p. 541) : Comment construire des fonctions d'onde antisymétriques ? Il y a un moyen simple. Les déterminants ([la](#)) sont utilisés pour construire les fonctions d'onde antisymétriques parce que leur valeur change automatiquement de signe quand deux rangées (qui réfèrent à des électrons individuels) sont interchangées. Aussi un déterminant est zéro si deux rangs sont identiques, ce qui est équivalent à dire que la fonction d'onde est zéro si tous les nombres quantiques de deux électrons sont les mêmes, qui revient à appliquer le principe de Pauli. Exemple, pour l'état fondamental de l'hélium :

$$\begin{aligned}\psi(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(1)1s(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\end{aligned}$$

▪ Etat des lieux à cette étape, Engel et Reid (2014, p. 565) : "Bien qu'une configuration [*comme, au hasard*  $1s^12s^2$ ] est un moyen très utile de décrire la structure électronique des atomes, elle ne spécifie pas complètement l'état quantique des atomes à plusieurs électrons parce qu'elle est basée sur les nombres quantiques  $n$  et  $l$  pour un électron. Si la répulsion électron-électron est prise en compte et le principe de Pauli invoqué la *configuration* est divisée en termes... Un **terme** est un groupe d'états qui a les mêmes valeurs de  $L$  et  $S$ ."

### V-3. Premier état excité de l'Hélium $1s^22s^1$ , termes triplet et singulet

Engel et Reid (2014, p. 565) : "Si un atome a au moins deux électrons non en paire (électrons dans des orbitales qui n'ont que cet occupant), alors l'atome peut avoir plus qu'une valeur de  $S$ . Considérez l'état excité de He avec la configuration  $1s^12s^1$ . Parce que les deux électrons ont  $l = 0$  (par définition vu que ce sont des orbitales  $s$ ),  $|\mathbf{L}| = 0$ . Nous allons montrer qu'il y a deux valeurs différentes de  $|\mathbf{S}|$  consistantes avec la configuration  $1s^12s^1$  et formuler les fonctions d'onde pour chaque  $S$ . [ $2 S$  différents, par conséquent deux "termes" vu la définition du mot *terme*]

Rappelez vous qu'un électron individuel peut être caractérisé par un vecteur de moment angulaire de spin de magnitude  $|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar$ , où le nombre quantique  $s$  peut avoir seulement la valeur unique  $s = 1/2$ . Le vecteur  $\mathbf{s}$  a :  $2s+1 = 2$  orientations possible dans la composante  $z$  :  $s_z = \pm 1/2 \hbar$ . On dit que deux spins peuvent être **parallèles**,  $\alpha(1)\alpha(2)$  et  $\beta(1)\beta(2)$ , ou **antiparallèles**,  $\alpha(1)\beta(2)$  et  $\beta(1)\alpha(2)$ ."

	1	2	3	4
2s	↓	↑	↓	↑
1s	↑	↑	↓	↓

Fig. 23. "Alignement possible des spins dans la configuration  $1s^1 2s^1$  de l'He. Une flèche pointant vers le haut correspond à  $m_s = +1/2$  et une flèche pointant vers le bas correspond à  $m_s = -1/2$ ." (Engel et Reid 2014, p. 566).

(Engel et Reid p. 565-6) "La Fig. 23 montre que additionner les composantes scalaires  $m_s$  pour les deux électrons dans chacune des quatre combinaisons possibles donne les valeurs  $M_s = m_{s1} + m_{s2} = 0$  deux fois, de même que  $M_s = m_{s1} + m_{s2} = +1$  et  $-1$ . De manière surprenante, les valeurs possibles de  $S$  pour He dans la configuration  $1s^1 2s^1$  peuvent être déduites en n'utilisant que ces informations sur  $M_s$ . On sait que  $S \geq |M_s|$  parce que le moment angulaire de spin suit les mêmes règles que le moment angulaire orbital. Parce qu'il n'y a pas de valeurs de  $M_s > 1$  dans les quatre combinaisons possibles,  $M_s = \pm 1$  n'est compatible qu'avec  $S = 1$ . Parce que  $M_s$  prend toutes les valeurs entières ente  $+S$  et  $-S$ , le groupe  $S = 1$  doit inclure  $M_s = 0, +1$ , et  $-1$ . Cela rend compte pour trois des quatre valeurs de  $M_s$  citées plus avant. La combinaison qui reste a  $M_s = 0$ , ce qui n'est compatible que avec  $S = 0$ .

Nous venons juste de montrer que trois des quatre combinaisons possibles de spin sont caractérisées par  $S = 1$  avec  $M_s = \pm 1$  et  $0$  et que la quatrième a  $S = 0$  avec  $M_s = 0$ . A cause du nombre possible de valeurs de  $M_s$ , la combinaison de spin  $S = 0$  est appelée un **singulet** et la combinaison de spin  $S = 1$  est appelée un **triplet**. Les états singulet et triplet sont rencontrés fréquemment en chimie et sont associés avec respectivement des électrons en paire et solitaires.

Maintenant que nous connaissons les valeurs de  $S$  pour les quatre combinaisons de spin, nous pouvons écrire les fonctions d'onde antisymétriques pour He  $1s^1 2s^1$  qui sont les fonctions propres (*eigen*) de  $\hat{S}_2$  (opérateur) avec  $S = 0$  et  $S = 1$ .

$$S = 0 \quad \psi_{\text{singulet}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$S = 1 \quad \psi_{\text{triplet}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \times \left. \begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2) \text{ ou} \\ \beta(1)\beta(2) \text{ ou} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \end{array} \right\}$$

Pour les fonctions d'onde qui décrivent les trois états différents pour le triplet,  $S = 1$ ,  $|\mathbf{S}| = \sqrt{2}\hbar$ , et (de haut en bas)  $M_s = 1, -1$ , et  $0$ . Le singulet consiste d'un seul état avec  $S = 0$  et  $M_s = 0$ . Notez que l'antisymétrie de la fonction d'onde totale est atteint en ayant la partie spatiale symétrique et la partie de spin antisymétrique pour la fonction d'onde du singulet et dans l'autre sens pour les fonctions d'onde du triplet.

Le modèle en vecteur du moment angulaire peut être utilisé pour représenter les états singulet et triplet, comme montre la Fig. 24. Bien que les spins individuels ne peuvent pas être situés sur les cônes, leur motion est couplée d'où  $M_s = 0$  et  $S = 0$  pour l'état singulet. Pour un état de triplet, il y a une précession coordonnée similaire, mais dans ce cas, les vecteurs s'ajoutent plutôt que s'annulent et  $S = 1$ . Parce que  $S = 1$ , il doit y avoir trois cônes correspondants à  $M_s = -1, 0$  et  $1$ ."

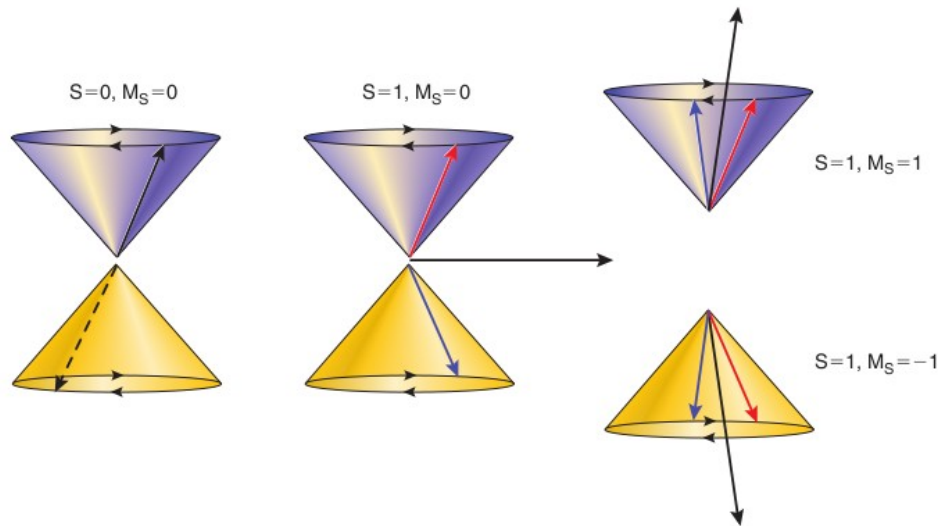


Fig. 24. "Modèle en vecteur des états de singulet et triplet. Sont montrés les vecteur individuels du moment angulaire de spin et leur vecteur somme  $S$  (flèche noire) pour les états en triplet. Pour l'état singulet (image de gauche),  $|S| = 0$  et  $M_S = 0$ . La flèche en pointillé de l'image de gauche indique que le vecteur sur le cône jaune est de l'autre coté du cône du vecteur sur le cône violet." (Engel et Reid 2014, p. 567). [ $S$  vecteur somme de spin,  $M_S$  valeur somme de sa composante suivant  $z$ ]

▪ Karplus et Porter (1970 p. 189-90) "Pour combiner [les fonctions spin] avec les fonctions spatiales de telle manière que les fonctions d'onde complètes soient antisymétriques, on doit multiplier les fonctions symétriques spatiales par les fonctions antisymétriques de spin et vice versa...

(...) Dans un but pratique, on nomme les parties orbitales des fonctions d'onde du singulet et du triplet respectivement par  $^1\psi$  et  $^3\psi$ , c'est-à-dire :

$$^1\psi(1,2) = (1/2)^{1/2} [1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)]$$

$$^3\psi(1,2) = (1/2)^{1/2} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]$$

Si l'élément d'interaction électron-électron  $e^2/r_{12}$  est omis de l'Hamiltonien, alors  $^1\psi$  et  $^3\psi$  ont l'énergie  $E_{1s} + E_{2s}$ . Quand l'effet de la répulsion mutuelle des électrons est incluse par le moyen d'un traitement par perturbation... les énergies sont différentes, avec l'énergie du triplet étant... inférieure." (qualitativement, il est analysé que leurs électrons ont plus tendance à être séparés ce qui limite leur énergie d'interaction répulsive). Si  $E_0$  est l'énergie sans la correction de l'interaction électron-électron,  $J$  (ici) l'énergie d'interaction des deux nuages de charge (dite intégrale atomique de Coulomb car répulsion de Coulomb) et  $K$  (ici) une énergie d'échange entre les orbitales  $1s$  et  $2s$  (dite intégrale d'échange atomique; sans analogue classique cela est lié à antisymétrie/principe de Pauli), il est trouvé que l'énergie de triplet =  $E_0 + J - K$ , alors que celle du singulet est =  $E_0 + J + K$  (Fig. 25)."

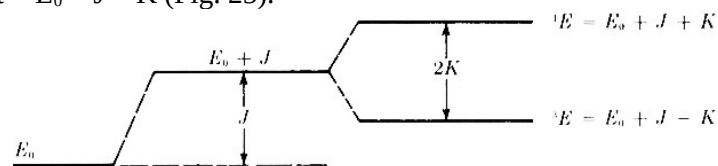


Fig. 25. "Séparation des états de singulet et triplet générés par la première configuration excitée de l'hélium  $1s2s$ " (Karplus et Porter 1970 p. 192)

La contribution de  $K$ , négative ou positive, a à voir avec le positionnement des électrons vis à vis de la surface nodale de l'orbitale  $2s$ .

▪ Engel et Reid (2014, p. 588) : "... l'état de triplet pour le premier état excité de He est situé plus bas en énergie que l'état de singulet. C'est un résultat général pour les états de singulet et de triplet... Notez que le spin influence l'énergie bien que l'opérateur d'énergie totale ne contient aucun élément qui implique le spin. Le spin entre dans les calculs via l'antisymétrisation demandée par le principe de Pauli. En généralisant ce résultat, on peut conclure que pour une configuration donnée, un état dans lequel les spins ne sont pas en paire a une énergie plus basse que l'état dans lequel les spins sont en paire."

▪ Karplus et Porter (1970 p. 192) : "Une transition entre états de multiplicités différentes demande un changement de spin. Et parce que les champs électromagnétiques qui génèrent les transitions électroniques n'agissent que très faiblement sur les spins des électrons... les transitions entre singulet et triplet sont très improbables et sont dites être *interdites*. Pour l'hélium, les états de singulet et les états de triplets peuvent dans bien des cas être traités comme des formes séparées de l'élément..."

Les multiplicités plus grande que l'unité (i.e. dégénérescences de spin) indiquent qu'un atome ou molécule a un dipôle magnétique permanent du à un spin d'électron qui n'est pas en paire. Les substance qui contiennent de tels atomes ou molécules sont attirées par un champ magnétique et sont dites être *paramagnétiques*. Si la multiplicité est unité (i.e. zéro spin), il n'existe pas de moment magnétique à moins qu'il y ait une dégénérescence orbitale. Les substances sans moment magnétique permanent sont *repoussées* par les champs magnétiques (par des forces qui viennent de l'interaction du champ avec les moments magnétiques induits) et sont dits être *diamagnétiques*."

## VI. Atomes multi-électrons

### VI-1. Trouver les états quantiques

#### VI-1-1. Autour de l'équation de Schrödinger, *méthode Hartree-Fock*

Engel et Reid (2014, p. 546) : "Comme pour l'atome d'hélium... **on assume que les électrons ne sont pas corrélés et qu'un électron particulier ressent la charge électronique des n-1 électrons restants moyennée sur l'espace**. Ces approximations réduisent la partie radiale de l'équation de Schrödinger de  $n$  électrons à  $n$  équations de Schrödinger de un électron... A cause de la non prise en compte de corrélation entre électrons, le potentiel effectif est de symétrie sphérique et, par conséquent, **la partie angulaire des fonctions d'onde est identique aux solutions pour l'atome d'hydrogène** (on met en gras). Cela signifie que **la nomenclature des orbitales s, p, d, f ... établie pour l'atome d'hydrogène reste intacte** pour les orbitales à un électron de tous les atomes. Ce qu'il reste à trouver sont les solutions pour la partie radiale de l'équation de Schrödinger." C'est la dite *méthode de Hartree-Fock*, calculs qui donnent de très bons résultats."

▪ Harrison (1999, p. 5) résume : "Pour trois ou plus particules, cela devient impossible à suivre.

L'approximation qui permet de procéder est que chaque électron se meut dans un potentiel effectif moyenné du à tous les autres de manière à ce que chaque électron puisse être traité seul., *l'approximation un-électron*. Ça s'est révélé être une solution très efficace... Si nous ajoutons la condition que la fonction d'onde entière change de signe si toute paire d'électron est interchangée (ce qui amène au principe d'exclusion de Pauli), et cherchons le potentiel qui donnera l'énergie la plus précise, cela s'appelle la **méthode Hartree-Fock**. Ce potentiel le plus précis est obtenu du calcul variationnel..."

(Engel et Reid, p. 564) : "... opérateurs pour plusieurs électrons,  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{S}^2$ ,  $\hat{S}_z$  qui sont formés des opérateurs un électron. Ces opérateurs commutent\* avec  $\hat{H}$  pour un atome à plusieurs électrons avec  $Z < 40$ . La forme en capitale des opérateurs réfèrent à la résultante pour tous les électrons dans les sous-couches non remplies de l'atome. Ces opérateurs sont définis par  $\hat{S}_z = \sum_i s_{z,i}$  et  $\hat{S}^2 = (\sum_i \hat{s}_i)^2$ ,  $\hat{L}_z = \sum_i l_{z,i}$  et

$\hat{L}^2 = (\sum_i \hat{l}_i)^2$  dans lesquels l'indice  $i$  réfère aux électrons individuels dans les sous-couches non remplies..."

Comme il peut être deviné de ces équations, le calcul pour  $\hat{S}^2$  est quelque peu complexe et n'est pas discuté ici. En contraste,  $\hat{S}_z$  peut-être calculé facilement..."

\* terme mathématique, voir Annexe A-2.

#### VI-1-2. Nouveau groupe de nombres quantiques

Moore (1963, p. 510) : "Lorsqu'il y a plus d'un électron, le nombre d'état d'énergie s'accroît, et les spectres qui proviennent des transitions entre ces états deviennent plus complexes. Nous avons à résoudre le problème de comment les champs électriques et magnétiques des différents électrons interagissent entre eux pour produire le schéma final des niveaux d'énergie. Une méthode particulièrement utile est basée sur le **modèle de vecteur de l'atome**."

Et la méthode valable pour les atomes de  $Z \leq 40$  est celle dite du *couplage Russell-Saunders* ou *couplage L-S*. Les spins individuels sont couplés pour obtenir une résultante spin  $S$ , dont la valeur est fortement basée sur le principe de Pauli. Les moments angulaires orbitaux individuels sont couplés pour obtenir une

résultante  $L$ . Le couplage est du aux forces électrostatiques qui agissent entre les nuages électroniques différents des différentes orbitales.

▪ Engel et Reid (2014, p. 564). "De bons nombres quantiques sont générés en formant des vecteurs somme des moments angulaires de l'orbital et du spin, séparément,  $\mathbf{L}$  et  $\mathbf{S}$  qui ont les composantes  $z$  respectivement  $M_L$  et  $M_S$ . Seuls les électrons dans les sous-couches non remplies contribuent à ces sommes :

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i \quad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$$

où la somme est sur les électrons dans sous-couches non remplies.

Les magnitudes de  $\mathbf{L}$  et  $\mathbf{S}$  sont respectivement  $|\mathbf{L}| = \sqrt{L(L+1)} \hbar$  et  $|\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)} \hbar$

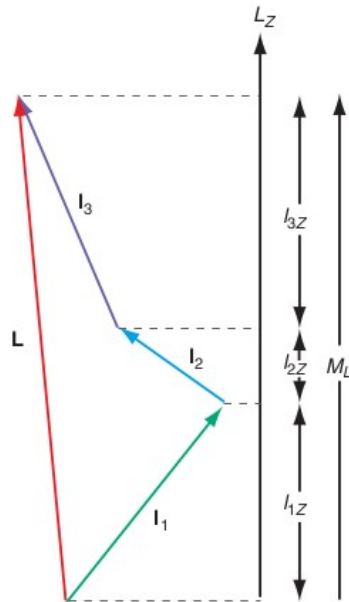


Fig. 26. "Est montrée la somme de trois vecteurs de moment angulaire classique. Alors qu'il est nécessaire de connaître la direction de chaque vecteur pour calculer  $\mathbf{L}$ ..., ce n'est pas nécessaire pour calculer  $M_L$ ..." (Engel et Reid 2014, p. 564).

La Fig. 26 illustre l'addition des vecteurs en physique classique. Notez que afin d'effectuer la somme, les composantes des trois vecteurs doivent être connues. Cependant il vient des règles de commutation entre les opérateurs  $\hat{I}_x$ ,  $\hat{I}_y$  et  $\hat{I}_z$  ... que uniquement la longueur d'un vecteur de moment angulaire et une de ses composantes (que nous choisissons être sur l'axe  $z$ ) ne peuvent être connues en mécanique quantique. Cela signifie que la somme montrée en Fig. 26 en fait ne peut pas être réalisée. Par contraste, il est facile de faire la somme  $M_L$  parce que les composantes connues  $l_{zi}$  s'ajoutent en tant que scalaires,

$$M_L = \sum_i l_{zi}$$

Comme on le verra plus loin, il suffit de connaître  $M_L$  et  $M_S$  afin de déterminer les bons nombres quantiques  $L$  et  $S$ ... Les bons nombres quantiques pour les atomes à plusieurs électrons pour  $Z < 40$  sont  $L$ ,  $S$ ,  $M_L$  et  $M_S$ ."

▪ Karplus et Porter (1970 p. 214), "Comme pour les moments angulaire pour un électron, pour chaque  $L$  et  $S$  sont respectivement  $2L+1$  valeurs de  $M_L$  et  $2S+1$  valeurs de  $M_S$ ; c'est-à-dire,

$$M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L$$

$$M_S = S, S-1, S-2, \dots, -S$$

### VI-1-3. Les Termes, dégénération d'énergie

Engel et Reid (2014, p. 567) : "Parce que la valeur  $m_s$  contraint les choix pour  $m_l$  pour les électrons dans la même orbitale par le principe de Pauli, les interactions répulsives entre ces électrons sont déterminées à la fois par  $l$  et  $s$ . Rappelez-vous qu'une configuration ne spécifie que les valeurs de  $n$  et  $l$  pour les électrons et pas les valeurs  $m_l$  et  $m_s$ . Pour beaucoup d'atomes, la configuration ne définit pas complètement l'état quantique. Quand cela est-il le cas, et comment le moment angulaire affecte-t-il les énergies d'orbitales des atomes?... seules les sous-couches remplies partiellement contribuent à  $\mathbf{L}$  et  $\mathbf{S}$ . Pour une configuration donnée, sous quelles conditions les valeurs de  $m_l$  et  $m_s$  conduisent-elles à des distributions spatiales différentes des électrons, et du coup à une répulsion électron-électron différente ?

Cela se produit quand il y a au moins deux électrons sur la couche de valence et quand il y a des choix possibles multiples en  $m_l$  et  $m_s$  pour ces électrons de manière compatible avec le principe de Pauli et la configuration. Cela n'est pas le cas pour les états stables/fondamentaux des gaz rares, les métaux alcalins,

**les métaux alcalino-terreux, le groupe III (3<sup>e</sup> colonne, Sc) et les halogènes. Les atomes dans tous ces groupes ont soit une couche ou sous-couche remplie ou seulement un électron ou un électron de moins que le nombre maximal d'électron dans une sous-couche. Aucun de ces atomes a plus de un électron solitaire dans son état stable/fondamental et tous sont décrit de manière unique par leur configuration. Mais, les états stables/fondamentaux pour le carbone, l'azote et l'oxygène ne sont pas complètement décrits par une configuration (on met en gras). Plusieurs états quantiques, tous en accord avec la configuration, ont des valeurs significativement différentes pour l'énergie totale ainsi que des réactivités chimiques différentes.**

Pour les atomes avec  $Z < 40$ , l'énergie totale est essentiellement indépendante de  $M_S$  et  $M_L$ . Par conséquent, un groupe d'états quantiques différents qui a les mêmes valeurs pour  $L$  et  $S$  mais différentes valeurs de  $M_L$  et  $M_S$  est **dégénéré** en terme d'énergie. Un tel groupe d'états est appelé un **terme**, et les valeurs de  $L$  et  $S$  pour le terme sont indiquées par le **symbole de terme** :

$$(2S + 1)_L$$

On donne aux termes avec  $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$  les symboles respectivement  $S, P, D, F, G, \dots$

$$\begin{array}{cccccc} L = 0 & L = 1 & L = 2 & L = 3 & L = 4 & L = 5 \\ S & P & D & F & G & H \end{array}$$

Karplus et Porter (1970 p. p. 158) "Pour un atome ou ion à un électron, le moment orbital total est celui de l'orbitale occupé par l'électron. Par conséquent les symboles de termes  $S, P, D, F, G, \dots$  correspondent exactement aux désignations de l'orbitale  $s, p, d, f, g, \dots$ "

(Engel et Reid 2014 - suite) "Parce qu'il y a  $2L+1$  états quantiques (différentes valeurs de  $M_L$ ) pour une valeur donnée de  $L$  et  $2S+1$  états (différentes valeurs  $M_S$ ) pour une valeur donnée de  $S$ , un terme inclura  $(2L + 1)(2S + 1)$  états quantiques, tous avec la même énergie avec une bonne approximation. C'est la **dégénération d'un terme**. L'exposant  $(2S+1)$  est appelé la **multiplicité**, et les mots *singulet* et *triplet* réfèrent respectivement à  $(2S+1) = 1$  et 3.

Par extension de ce formalisme,  $2S+1 = 2$  et  $4$  sont associés avec *doublets* et *quartets*.

Pour des sous-couches ou couches remplies  $M_L = \sum_i m_{li} = M_S = \sum_i m_{si} = 0$  et  $M_L = 0$  et  $M_S = 0$  ce qui est

consistant avec  $L = 0$  et  $S = 0$ . Par conséquent tous les atomes qui n'ont pas d'électron solitaire, qui ont soit une sous-couche ou couche de valence remplie, sont caractérisés par le terme  $^1S$ .

Notez que le *symbole de terme* ne dépend pas du nombre quantique principal de la couche de valence. Le carbone, qui a la configuration  $1s^2 2s^2 2p^2$  a la même série de termes que le silicium, qui a la configuration  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ .

#### VI-1-4. Générer les Termes pour une configuration donnée, exemples sur le carbone

Engel et Reid (2014, p. 568) : "Le cas le plus simple est pour une configuration avec des sous-couches occupées par 1 seul électron. Un exemple est C, carbone,  $1s^2 2s^2 2p^1 3d^1$ , dans lequel un électron a été promu de l'orbitale  $2p$  à  $3d$ . On n'a à prendre en compte que les électrons  $2p$  et  $3d$  parce que les autres électrons sont dans des sous-couches remplies. Les valeurs possibles de  $L$  et  $S$  sont données par les séries Clebsch-Gordan.\*

\* Les coefficients de Clebsch-Gordan, C-G, pour obtenir des séries sont dérivés par un traitement général abstrait de mathématiciens pour des combinaisons de moments angulaires. Cela concerne les opérateurs, leurs sommes, avec différentes commutations au sens mathématique. Les états quantiques sont représentés par des vecteurs propres dans l'espace de représentation quantique (dit de Hilbert), qui demeurent sur une même ligne/direction (sens et magnitude peuvent changer; vecteur qui multiplié par une matrice carrée résulte en un scalaire multiple de lui-même). Il est en général fait usage de l'écriture *bra-ket* de Dirac, cf. Annexe A-II.

Les coefficients C-G couplent les vecteurs. C'est en général fort compliqué, mais dans le cas classique du couplage moment orbital + spin d'une particule comme ici donne le résultat assez simple ci-dessous.

Lorsque appliquées au cas de deux électrons, les valeurs permises de  $L$  [Clebsch-Gordan] sont données par

$$l_1+l_2, l_1+l_2-1, l_1+l_2-2, \dots, |l_1-l_2|.$$

En utilisant la même règle,

$$\text{les valeurs } S \text{ permises sont } s_1 - s_2 \text{ et } s_1 + s_2.$$

Pour notre exemple  $l_1 = 1, l_2 = 2$  et  $s_1 = s_2 = 1/2$ . Donc  $L$  peut avoir les valeurs 3, 2 et 1, et  $S$  peut avoir les valeurs 1 et 0. On conclut que la configuration  $1s^2 2s^2 2p^1 3d^1$  génère les termes  $^3F, ^3D, ^3P, ^1F, ^1D$  et  $^1P$ . La dégénération de ces termes,  $(2L + 1)(2S + 1)$ , est respectivement de 21, 15, 9, 7, 5 et 3, ce qui correspond à un

total de 60 états quantiques. Si l'on retourne à la configuration, l'électron 2p peut avoir  $m_l = \pm 1$  et 0 et  $m_s = \pm 1/2$ . Cela donne six combinaisons possibles de  $m_l$  et  $m_s$ . L'électron 3d peut avoir  $m_l = \pm 1, \pm 2$ , et 0, et  $m_s = \pm 1/2$ . Cela donne dix combinaisons possibles de  $m_l$  et  $m_s$ . Parce que n'importe quelle combinaison pour l'électron 2p peut être utilisée avec n'importe quelle combinaison de l'électron 3d, il y a un total de  $6 \times 10 = 60$  combinaisons de  $m_l$  et  $m_s$  consistantes avec la configuration  $1s^2 2s^2 2p^1 3d^1$ . Ces combinaisons génèrent les 60 états qui appartiennent aux termes  $^3F, ^3D, ^3P, ^1F, ^1D$  et  $^1P$ .

La même méthode peut être étendue à plus de deux électrons en calculant d'abord  $L$  et  $S$  pour deux électrons et ajoutant les électrons suivants un par un. Par exemple considérez les valeurs de  $L$  associées avec la configuration C, carbone,  $1s^2 2s^1 2p^1 3d^1 3d^1$ . Combiner les électrons 2s et 2p ne donne que  $L = 1$ . combiner cette valeur de  $L$  avec l'électron 3p donne 2, 1 et 0. Combiner ces valeurs avec l'électron 3d donne les valeurs possibles de  $L$  de 4, 3, 2, 1 et 0. La valeur maximale de  $S$  est  $n/2$ , ou  $n$  est le nombre de sous-couches différentes avec un électron solitaire. La valeur minimale de  $S$  est 0 si  $n$  est pair et  $1/2$  si  $n$  est impair. Pour notre exemple les valeurs possibles de  $S$  sont 2, 1, et 0.

Quels sont les termes générés par ces valeurs de  $L$  et  $S$  ?

Assigner des termes à une configuration est plus compliquée si les sous-couches contiennent plus que un électron, parce que le principe de Pauli doit- être respecté.

Pour illustre un tel cas, considérez l'état stable du carbone qui la configuration  $1s^2 2s^2 2p^2$ . On n'a à prendre en compte que les électrons 2p. Parce que  $m_l$  peut avoir une des valeurs -1, 0, ou +1, et  $m_s$  peut avoir les valeurs  $+1/2$  et  $-1/2$  pour les électrons  $p$ , il y a six combinaisons possibles des nombres quantiques  $m_l$  et  $m_s$  pour le premier électron. Le deuxième électron aura une combinaison possible de moins à cause du principe de Pauli. Cela semble donner un total de  $6 \times 5 = 30$  combinaisons de nombres quantiques pour les deux électrons. Cependant cela assume que l'on peut distinguer les électrons, ce qui sur-compte le nombre possible de combinaison par un facteur de 2. En tenant compte de cela, il y a 15 états quantiques possibles de l'atome de carbone compatibles avec la configuration  $1s^2 2s^2 2p^2$ , qui sont montrés schématiquement en Fig. 27.

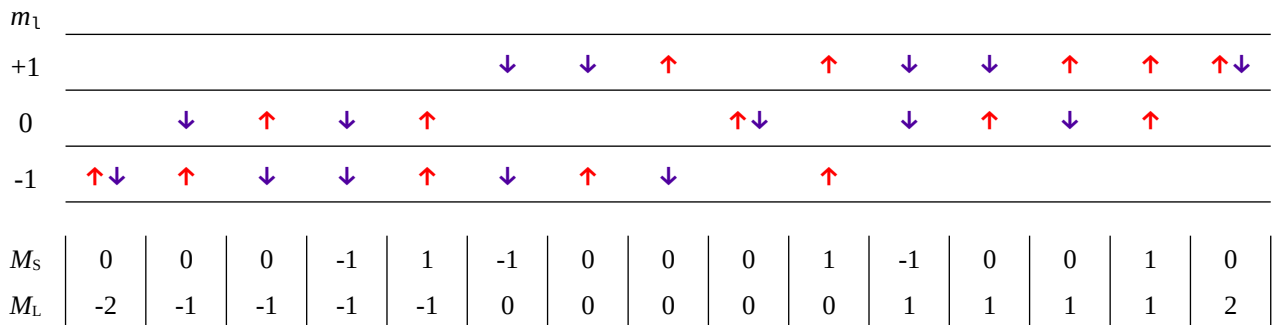


Fig. 27. "On montre les différentes voies par lesquelles deux électrons peuvent être placés dans des orbitales p. Les flèches vers le haut ou vers le bas correspondent respectivement à  $m_s = +1/2$  et  $m_s = -1/2$ , et  $M_s$  et  $M_L$  sont les sommes scalaires respectivement de  $m_s$  et  $m_l$  ." (Engel et Reid 2014, p. 568), carbone  $1s^2 2s^2 2p^2$

Pour déterminer les termes possibles pouvant aller avec une configuration  $p^2$ , il est pratique de mettre l'information de la Fig. 27 sous forme tabulaire comme en Table 1.

Pour établir la Table 1 nous n'avons pris que les composantes selon z  $m_{s_i}$  et  $m_{l_i}$ . Avec ces composantes,

$$M_s = \sum_i m_{s_i} \text{ et } M_L = \sum_i m_{l_i} \text{ peuvent être aisément calculés parce que cela ne comporte pas d'addition de vecteurs.}$$

Pour trouver les termes de cette table, il est nécessaire de déterminer quelles valeurs pour  $L$  et  $S$  sont compatibles avec les valeurs tabulées  $M_s$  et  $M_L$ . Comment peut-on y arriver en ne connaissant que  $M_L$  et  $M_s$  ?

Nous déterminons en premier quelles valeurs de  $L$  et  $S$  sont compatibles avec les entrées pour  $M_L$  et  $M_s$  dans la table étant donné que  $-S \leq M_s \leq +S$  et  $-L \leq M_L \leq +L$ . Une bonne manière de commencer est de chercher d'abord la valeur la plus élevée pour  $M_L$ . Cela nécessite une écriture précautionneuse.

Table 1. **carbone**, États et Termes pour la configuration  $np^2$ 

$m_{l1}$	$m_{l2}$	$M_L = m_{l1}+m_{l2}$	$m_{s1}$	$m_{s2}$	$M_S = m_{s1}+m_{s2}$	Termes
-1	-1	-2	1/2	-1/2	0	$^1D$
0	-1	-1	-1/2	-1/2	-1	$^3P$
			-1/2	1/2	0	$^1D, ^3P$
			1/2	-1/2	0	$^1D, ^3P$
0	0	0	1/2	1/2	1	$^3P$
			1/2	-1/2	0	$^1D, ^3P, ^1S$
			-1/2	1/2	0	$^1D, ^3P, ^1S$
1	-1	0	1/2	-1/2	0	$^1D, ^3P, ^1S$
			-1/2	-1/2	-1	$^3P$
			1/2	1/2	1	$^3P$
1	0	1	-1/2	-1/2	-1	$^3P$
			-1/2	1/2	0	$^1D, ^3P$
			1/2	-1/2	0	$^1D, ^3P$
1	1	2	1/2	1/2	1	$^3P$
			1/2	-1/2	0	$^1D$

Les entrées du haut et du bas de la table ont les plus grandes valeurs de  $M_L$ , respectivement de -2 et 2. Elles doivent appartenir à un terme avec  $L = 2$  (un terme D), parce que  $|M_L|$  ne peut pas être plus grand que  $L$ . Tous les états avec des valeurs de  $M_L$  de -2 et +2 ont  $M_S = 0$  parce que l'ensemble de nombres quantiques pour chaque électron doit être différent. Dit autrement, parce que  $m_{l1} = m_{l2}$ ,  $m_{s1} \neq m_{s2}$ , et donc  $M_S = 0$ . On conclut que  $S = 0$ ,  $2S+1 = 1$ , et le terme D doit être  $^1D$ .

Ce terme a  $(2S+1)(2L+1) = 5$  états qui lui sont associés. Cela inclut des états  $M_L = -2, -1, 0, +1$ , et  $+2$ , tous ayant  $M_S = 0$ . Ces cinq états sont retirés de la table mentalement, ce qui nous laisse 10 états. De ceux restants, la prochaine valeur la plus haute de  $|M_L|$  est +1, qui doit appartenir à un terme P. Parce qu'il y a une combinaison avec  $M_L = 1$  et  $M_S = 1$ , le terme P doit être  $^3P$ . Ce terme a  $(2S+1)(2L+1) = 9$  états qui lui sont associés et en retirant mentalement ces 9 états de la table, il reste un seul état avec  $M_L = M_S = 0$ . Cela est un terme complet  $^1S$ .

Par un processus d'élimination nous avons trouvé que les 15 combinaisons de  $m_l$  et  $m_s$  compatibles avec la configuration  $1s^2 2s^2 2p^2$  se séparent en termes  $^1D$ ,  $^1S$ , et  $^3P$ . Cette conclusion est vraie pour toute configuration  $np^2$ . Parce que les termes  $^1D$ ,  $^1S$  et  $^3P$  ont 5, 1 et 9 états qui leurs sont associés, un total de 15 états sont associés avec les termes de la configuration  $1s^2 2s^2 2p^2$  juste comme pour le système de classification basé sur les nombres quantiques individuels,  $n, l, m_s$  et  $m_l$ ."

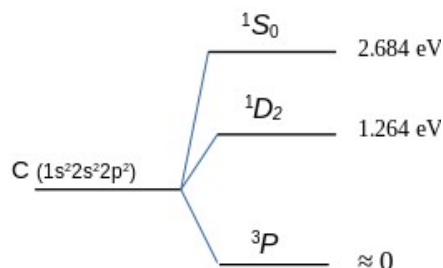


Fig. 28. Séparation des termes dans l'état stable du carbone  $1s^2 2s^2 2p^2$ , valeurs expérimentales, en eV au dessus de l'état stable; repris de Karplus et Porter (1970 p. 216), pas à l'échelle : "La configuration suivante la plus basse pour le carbone est  $1s^2 2s^2 2p^3$ , pour laquelle le terme le plus stable,  $^5S_2$  a une énergie d'environ 4,2 eV au dessus de l'état stable)

### VI-1-5. Exemple de O

La configuration de l'oxygène,  $Z = 8$ , à l'état stable est  $1s^2 2s^2 2p^4$ . Il a 6 électrons dans une couche externe qui peut en contenir 8 (néon). Dans les orbitales pleines ( $1s$  et  $2s$ ) les charges s'annulent, moment angulaire nul, seules les orbitales qui ne sont que partiellement remplies contribuent à  $\bar{L}$  et  $\bar{S}$ , ici les orbitales  $2p$  c'est à dire  $l=1$  et donc  $m_l$  peut être  $-1, 0$  et  $+1$ .

Catling et Kasting (2017 p. 464), "Pour comprendre tous les états atomiques possibles, il faut trouver toutes les manières par lesquelles quatre électrons peuvent être arrangés avec les six paramètres ( $m_l = 1, 0, -1$ ), et  $m_s = +1/2$  et  $-1/2$ ... Il y a six combinaisons différentes qui correspondent à deux valeurs  $m_s$  (spin) et 3 valeurs  $m_l$ . On peut aussi penser les sous-couches  $p$  avec six orbitales individuelles possibles ( $2p_x, \alpha, 2p_x, \beta; 2p_y, \alpha, 2p_y, \beta; 2p_z, \alpha, 2p_z, \beta$ ). Pour nos quatre électrons, il y a six choix pour le premier état quantique spin orbitale, cinq pour le second, quatre pour le troisième, trois pour le quatrième, ce qui donne  $6 \times 5 \times 4 \times 3$  voies. Mais les électrons sont indifférentiables et l'ordre dans lequel on choisit les orbitales n'a pas lieu d'être, aussi on divise  $6 \times 5 \times 4 \times 3$  par  $4 \times 3 \times 2 \times 1$ , ce qui donne 15 voies...

... table 2 qui montre les quatre électrons pour l'atome d'oxygène. Dans les arrangements d'électrons montrés dans chaque rangée de la table 2, nous faisons la somme de toutes les valeurs  $m_l$  (occupées, il peut y en avoir occupées deux fois car par  $e^-$  différents) pour donner  $M_L$ , qui est le nombre quantique associé avec la composante  $z$  du moment angulaire orbital total,

$$L_z = M_L \hbar, \quad M_L = L, \pm(L-1), \dots, 0$$

Par exemple, dans la première rangée de la table,  $M_L = (2 \times 0) + (2 \times -1) = -2$ .

Essentiellement, les moments angulaires orbitaux des électrons sont couplés ensemble et  $\mathbf{L}$  est le vecteur somme de tout les  $\mathbf{L}_e s$  dues à chaque électron. La valeur de  $M_L$  décrit la direction du vecteur  $\mathbf{L}$ .

Nous faisons aussi la somme des valeurs  $m_s$  de chaque électron pour donner  $M_S$ , qui est le nombre quantique associé avec la composante  $z$  du moment angulaire total de spin de l'état,

$$S_z = M_S \hbar, \quad M_S = \pm S, \pm(S-1), \dots, 0$$

Par exemple, dans la dernière rangée de la table,  $M_S = 1/2 + (-1/2) + 1/2 + 1/2 = 1$ ."

Table 2. État électronique d'un atome O avec la configuration électronique d'orbitale $2p$						
$m_l$			$M_L$ ( $\Sigma m_l$ )	$M_S$ ( $\Sigma m_s$ )	terme = $L$	
valeur	nb quant.	magnétique				
1	0	-1				
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	-2	0	$^1D$	2
$\uparrow\downarrow$		$\uparrow\downarrow$	0	0	$^1S$	0
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		2	0	$^1D$	2
$\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	-1	-1	$^3P$	1
$\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$	0	-1	$^3P$	1
$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	-1	0	$^1D$	2
$\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	0	0	$^3P$	1
$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	-1	0	$^3P$	1
$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$	0	0	$^1D$	2
$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	-1	1	$^3P$	1
$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	0	1	$^3P$	1
$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	1	-1	$^3P$	1
$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	1	0	$^1D$	2
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	1	0	$^3P$	1
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	1	1	$^3P$	1

A partir de là pour trouver les "termes", il faut déterminer quelles valeurs de  $L$  et  $S$  sont compatibles avec les entrées  $M_L$  et  $M_S$ .

Catling et Kasting (2017 p. 465) : "Pour démêler les états électroniques d'un atome (e.g. dans la table 2), nous suivons une procédure, qui fonctionne pour tous les atomes sauf les plus lourds :

1<sup>ère</sup> étape. Nous trouvons le plus grand  $M_S$  et, pour lui, le plus grand  $M_L$ , qui sera égal au  $S$  maximal pour cet état. Cet état du plus grand spin est l'état le plus stable des règles de Hund.

Dans notre cas, dans la table 2,  $M_S$  le plus élevé est 1. Puis pour  $M_S = 1$  le plus grand  $M_L$  est 1.. Avec  $L = M_L = 1$  et  $S = M_S = 1$ , l'état d'énergie le plus bas de l'atome O est désigné  $^3P$ .. Dans les équations pour la chimie de l'atmosphère,  $O(^3P)$  représente l'état stable de l'atome O... Avec  $L=1$  et  $S=1$ , les valeurs possibles de  $M_L$  et  $M_S$  sont -1, 0, 1. Il en résulte que le terme  $^3P$  prend neuf des rangées de la table 2..

Nous ne labellisons pas tous les états (0,0) comme  $^3P$  parce qu'une combinaison ( $M_L, M_S$ ) ne peut apparaître qu'une fois. Le principe d'exclusion de Pauli dit que des fermions (e.g. électrons) identiques ne peuvent pas occuper le même état quantique.

2<sup>ème</sup> étape. On trouve le  $M_S$  suivant le plus grand et pour lui, le plus grand  $M_L$ . Nous répétons l'identification du terme suivant. Dans la table 2, le plus grand  $M_S$  suivant est  $M_S = 0$ , que l'on trouve dans les six rangées de la table 2 qui ne sont pas dans l'état de base  $^3P$ . Puis pour  $M_S = 0$ , le plus grand  $M_L$  est 2. Avec  $L = M_L = 2$  et  $S = M_S = 0$ , l'état suivant de plus haute énergie de l'atome O est désigné  $^1D$ . Ce *premier état excité électroniquement* est écrit  $O(^1D)$  est dit "singulet D de O". Si l'on regarde les flèches vers le haut ou le bas dans la table 2, nous voyons que  $O(^1D)$  correspond à l'excitation de un électron dans l'orbitale 2p. Avec  $L = 2$  et  $S = 0$ , les valeurs possibles de  $M_L$  et de  $M_S$  sont respectivement de  $M_L = -2, -1, 0, 1, 2$  et  $M_S = 0$ . Cela fait cinq états de base : ( $M_L, M_S$ ) = (-2, 0), (-1, 0), (0, 0), (1, 0) et (2, 0), et ces rangées sont nommées  $^1D$  dans la table 2.

3<sup>ème</sup> étape. Répéter l'étape 2. Dans la table 2, une rangée avec ( $M_L, M_S$ ) = (0, 0) reste sans assignation. Elle a  $L = S = 0$ , donc a le symbole de terme  $^1S$ .. Cet état "singulet S de O" est le *second état excité* de l'atome d'oxygène.

De cette manière, nous voyons que les états de l'oxygène atomique sont à un état stable  $^3P$ , et aux états excités voisins  $^1D$  et  $^1S$ . Bien sûr, si des électrons étaient excités dans des orbitales plus élevées, telle que l'orbitale 3s, des états d'excitation plus élevés seraient produits avec des termes différents...

Les changements entre états différents des atomes O sont importants pour l'émission et l'absorption des radiations dans l'atmosphère. Dans la thermosphère terrestre, les atomes O sont excités par des particules solaires chargées. Une transition à l'état stable,  $^1D \rightarrow ^3P_2$ , produit une émission aurorale rouge à 630 nm, alors que  $^1S \rightarrow ^1D$  produit une émission aurorale verte à 557,7 nm."

### VI-1.6. Toutes configurations de termes

Engel et Reid (2014, p. 570). " La même procédure peut-être suivie pour toutes configurations, la Table 3. montre quelques exemples pour des électrons qui sont dans le même niveau. Les nombres entre parenthèses derrière le symbole de terme indique le nombre de termes différents de ce type qui appartient à la configuration. Une caractéristique de simplification pour générer les termes est qu'on obtient les mêmes résultats pour un nombre donné d'électrons ou "d'électrons manquants" (quelque fois appelés trous) dans une sous-couche. Par exemple les configurations  $d^1$  et  $d^9$  résultent en les mêmes termes. Notez que la configuration avec un seul électron ou trou dans la couche ou sous-couche ne donne qu'un terme comme on l'a vu auparavant. Dans les couches ou sous-couches remplies,  $M_L = M_S = 0$  parce que  $m_l$  et  $m_s$  prennent toutes les valeurs possibles entre leur valeurs positives et négatives maximales. Pour cette raison, le symbole de terme pour  $s^2$ ,  $p^6$  et  $d^{10}$  est  $^1S$ ."

Table 3. "Termes possibles pour les configurations indiquées"  
(Engel et Reid 2014, p. 570)

Configuration électronique	Symbole de Terme
$s^1$	$^2S$
$p^1, p^5$	$^2P$
$p^2, p^4$	$^1S, ^1D, ^3P$
$p^3$	$^2P, ^2D, ^4S$
$d^1, d^9$	$^2D$
$d^2, d^8$	$^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$
$d^3, d^7$	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D(2), ^2P$
$d^4, d^6$	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D, ^3P(2), ^1I, ^1G(2), ^1F, ^1D(2), ^1S(2)$
$d^5$	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G(2), ^2F(2), ^2D(3), ^2p, ^2S$

### VI-1-7. A une échelle très fine, le couplage spin-orbitale : séparation de termes en niveaux

C'est une bonne approximation de dire pour les atomes dont  $Z < 40$ , que tous les états d'un terme ont la même énergie. Mais à une échelle très fine, et cela est utile en spectroscopie, il y a de petites différences entre niveaux. Si  $L > 0$  et  $S > 0$ , les électrons ont des moments magnétiques non nuls. Cela a un (très) petit effet dont pour tenir compte il faut utiliser le moment angulaire total

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Engel et Reid (2014, p. 572), "La magnitude de  $J$  peut prendre toutes les valeurs données par  $J = L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|$  et  $M_J$  peuvent prendre toutes les valeurs entre 0 et  $J$  qui diffèrent par un.

Par exemple le terme  $^3P$  a les valeurs  $J$  de 2, 1 et 0.

Tous les états avec la même valeur  $J$  ont la même énergie et appartiennent au même niveau. Le nombre quantique additionnel  $J$  est inclus dans la nomenclature pour un niveau comme indice sous la forme  $^{(2S+1)}L_J$ . En comptant les états,  $2J+1$  états avec des valeurs différentes de  $M_J$  sont associées avec chaque valeur de  $J$ . Cela donne cinq états associés avec  $^3P_2$ , trois états associés avec  $^3P_1$ , et un état associé avec  $^3P_0$ ."

Ces petites différences s'exprimeront si l'atome est dans un champ magnétique.

Catling et Kasting (2017 p. 465), "Les états d'un terme qui ont les même valeurs  $L$  et  $S$  mais des valeurs différentes de  $J$  sont proches et sont un *multiplet*."

Karplus et Porter (1970 p. p. 158), " un indice à droite donne la valeur du nombre quantique  $J$ ... Le nombre quantique principal,  $n$  de l'orbitale occupée est quelquefois écrite à la gauche du symbole de terme. Ainsi le symbole de terme à la fa forme :

$$n^{2S+1}L_J$$

Avec ces définitions, l'état fondamental de l'atome d'hydrogène (qui correspond à  $n = 1, L = l = 0, S = s = 1/2$ , et  $J = 1/2$ ) a le symbole de terme  $1^2S_{1/2}$ . Les deux états  $2p$  ( $n = 2, L = 1, S = 1/2, J = \pm S$ ) ont les symboles de termes  $2^2P_{3/2}$  et  $2^2P_{1/2}$ . Des termes tels que ceux-là avec les mêmes valeurs de  $n, L$  et  $S$ , mais des valeurs différentes de  $J$ , diffèrent légèrement en énergie à cause du couplage spin-orbitales."

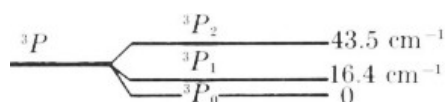


Fig. 29. Différentiation du terme  $^3P$  du carbone, C, de configuration état stable  $1s^2 2s^2 2p^2$ , en niveaux par effet séparation spin-orbite; les différences sont très faibles, mesures expérimentales (Karplus et Porter 1970 p.216). Cela vient en complément (extrait) de la Fig. 28.

- Une nomenclature ordonnée serait donc la suivante :

niveau d'approximation	pas de répulsion électron-électron	électron-électron répulsion et indistinguabilité inclus	à échelle très fine	
			interaction spin-orbitale incluse	champ magnétique externe
groupes d'états dégénérés en énergie	<i>configuration</i>	<i>termes</i>	<i>niveaux</i>	<i>états</i>
les "bons" nombres quantiques dans chaque niveau d'approximation	$n, l$	$L, S$	$J, M_J$	$J, M_J$

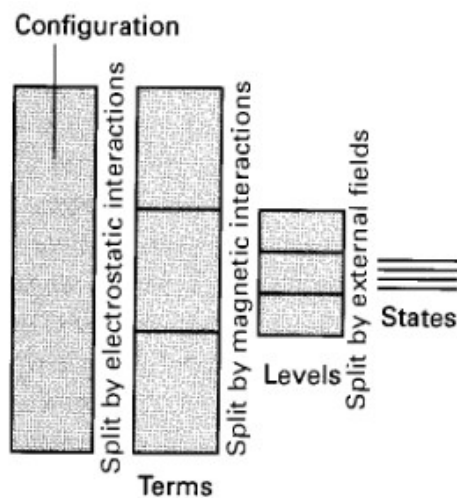


Fig. 30. Configuration,  
termes, niveaux, états  
(Atkins et Friedman 1996, p.  
211)

Pour les électrons des énergies principales liées au nombre quantique  $n$  ( $= 1, 2, 3$ , ou K, L, M...) on parle de *couche* pour ceux liés à  $nl$  (1s, 2p, 3d...) on parle de *sous-couches* (Thornton et Rex 2010, p. 270).

## VI-2. Tableau périodique des éléments

### VI-2-1. Règles de détermination des états stables/fondamentaux

Une fois que les *termes* sont connus, il est nécessaire de trouver leur énergie relative afin de choisir quel est le terme qui caractérise l'état stable/fondamental de l'atome. Cela peut être réalisé par la simple méthode des **règles de Hund** (Karplus et Porter 1970 p. 215) :

**Règle 1** : Les termes sont mis dans l'ordre sur leur valeur  $S$ , le terme avec la valeur la plus grande de  $S$  étant le plus stable, et la stabilité décroissant avec la diminution de  $S$ . Ainsi, l'état stable a la *multiplicité de spin maximale*.

**Règle 2** : Pour une valeur donnée de  $S$  (une multiplicité de spin; la règle 1 devant être respectée), l'état avec la valeur maximale de  $L$  est la plus stable.

et, dans le cas où le couplage spin-orbitale à échelle fine est aussi pris en compte :

**Règle 3** : Pour  $S$  et  $L$  donnés, la valeur minimale de  $J$  est la plus stable s'il y a une sous-couche qui est moins que à moitié remplie, et c'est la valeur maximale de  $J$  qui est la plus stable si la sous-couche est plus que à moitié remplie.

La règle 1 est due à la répulsion mutuelle des électrons qui essaient d'être le plus loin possible les uns des autres. Un  $S$  maximal implique des spins parallèles (i.e. les mêmes nombres quantiques  $m_s$  pour  $M_s = S$ ). Si deux électrons de la même sous-couche ont le même  $m_s$ , alors ils doivent avoir des  $m_l$  différents ce qui implique des distributions spatiales différentes.

Pour comprendre physiquement la règle 2, les électrons tourneront autour du noyau dans le même sens si  $L_1$  et  $L_2$  sont alignés restant ainsi aussi éloignés que possible (Thornton et Rex 2009, p. 282).

"Par exemple, les cinq premiers électrons à occuper une sous-couche  $d$  doivent tous avoir la même valeur de  $m_s$ . Ceci implique que chacun ait une valeur différente de  $m_l$  (car les valeurs de  $m_l$  permises sont  $-2, -1, 0, 1, 2$ ). D'après la règle 2, les deux premiers électrons à occuper une sous-couche  $d$  doivent avoir  $m_l = 2$  et  $m_l = 1$  ou  $m_l = -2$  et  $m_l = -1$ ." (Thornton et Rex 2009, p. 281).

Karplus et Porter (1970 p. 216-7) : "Sachant comment trouver les termes possibles pour une configuration et leur énergies relatives, nous pouvons débrouiller les états stables/fondamentaux des atomes.

A titre d'exemple, nous considérons les deux premières rangées du tableau périodique. En Table 4, nous avons écrit les configurations les plus basses... seuls les électrons de sous-couches ouvertes sont inclus puisque les sous-couches fermées n'affectent pas les termes.

Pour H, He, Li et Be, les termes sont auto-évidents; c'est-à-dire, le moment angulaire orbital doit être zéro et le spin est  $S = 0$  pour les sous-couches fermées (He, Be), ou  $1/2$  pour les sous-couches ouvertes (H, Li).

Table 4. "Configuration et termes état stable pour les éléments de la première et seconde rangée" (Karplus et Porter 1970, p. 217)

H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1s	1s <sup>2</sup>	1s <sup>2</sup> 2s	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
<sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	<sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>

Le mieux pour traiter les atomes restants est de faire une carte (Table 5) pour les valeurs  $m_l m_s$  qui satisfassent les deux premières règle de Hund sujettes aux limitations du principe de Pauli; c'est-à-dire, nous choisissons autant de nombres quantiques de spin  $m_s$  égaux que nous pouvons [ $(M_s)_{\max}$ ] et puis, soumis à cette condition, on maximise  $M_L$ .

Table 5. Affectation des électrons dans la configuration état stable en suivant les règles de Hund (Karplus et Porter 1970, p. 217)

m	B	C	N	O	F	Ne
+1	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓
0		↑	↑	↑	↑↓	↑↓
-1			↑	↑	↑	↑↓
$M_s$	1/2	1	3/2	1	1/2	0
$M_L$	1	1	0	1	1	0

Chacune des combinaisons  $M_s, M_L$  résultantes sont permise et donnent un terme pour lequel  $S = M_s$  et  $L = M_L$ . Avec  $L$  et  $M$ , on a la valeur  $J...$  [ $= L+S, L+S-1, L+S-2, \dots |L-S|$ ] et la 3<sup>e</sup> règle de Hund; pour  $2p$  et  $2p^2$ , nous voulons le  $J$  minimum et pour  $2p^4$  et  $2p^5$ , le  $J$  maximum. Les symboles de termes résultants sont mis dans la dernière rangées de la table 4.". L'état stable de tous les atomes peut être obtenu par des procédures correspondantes."

## VI-2-2. Remplissage qualitatif du tableau périodique/de Mendeleïev : configurations

Il s'agit donc des atomes dans leur état stable/fondamental. Nous avons parlé en § I de ce tableau conçu par Mendeleïev en 1869. Le but d'en comprendre le pourquoi est atteint avec la mécanique quantique dans les années 1920s.

Au fur et à mesure que dans le noyau le nombre de protons augmente, aussi doit le nombre d'électrons de même charge opposée autour du noyau. Le tableau périodique des éléments range les éléments par ce numéro atomique  $Z$  croissant.

### ▪ Notations

Nous avons vu les nombres quantiques de l'hydrogène en § IV-4-3 :  $n, l, m_l$ . Nous reprenons ici la notation pour son application au remplissage du tableau.

Pour des raisons historiques, études rayons X par H Moseley (1913), époque de l'atome de Bohr, la notation standard pour une couche correspondant aux valeurs variées de  $n$  utilise des lettres comme suit :

$$\begin{array}{cccccc} n = 1 & n = 2 & n = 3 & n = 4 & n = 5 & n = 6 \\ \text{K} & \text{L} & \text{M} & \text{N} & \text{O} & \text{P} \end{array}$$

La mécanique quantique sur l'atome d'hydrogène et les expérimentations ayant conclu que les électrons ne peuvent se trouver que sur des orbitales ( $l$ ), nommées  $s, p, d, f, g, \dots$ ,

couche		sous-couches ( $l$ )	nombre d'états	nombre d'électrons
$n$	lettres			
1	K	1s	1	2
2	L	2s, 2p	4	8
3	M	3s, 3p	4	8
4	N	4s, 3d, 4p	9	18
5	O	5s, 4d, 5p	9	18
6	P	6s, 5d, 4f, 6p	16	32

elles-mêmes comportant des configurations définies ( $m_l$ ), chaque orbitale pouvant par ailleurs comporter deux électrons s'ils sont de spins différents,

sous-couche	Les états avec le nombre quantique magnétique $m_l =$	nb d'états	nb d'électrons
$l$ lettres			
0 $s$	0	1	2
1 $p$	-1, 0, 1	3	6
2 $d$	-2, -1, 0, 1, 2	5	10
3 $f$	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7	14

▪ Application. Dans la couche K il n'y a que  $s$  et donc 2  $e^-$  possibles, dans les couches L et M c'est (2+6 =) 8, dans la couche N c'est (2+6+10=) 18, comme :

couche électronique ( $n$ )	K (1)	L et M (2 et 3)		N (4)		
symbole des orbitales ( $l$ )	1s	2s	2p	3s	3p	3d
nb maxi orbitales ( $m_l$ )	1	1	3	1	3	5
nb maxi d'électrons	2	2	6	2	6	10

Ainsi un atome dont ces 4 couches K, L, M et N sont remplies aura  $2 + 8 + 8 + 18 = 36$  électrons (krypton).

### • Énergies d'orbitales

Les niveaux énergétiques calculés sont, en général, ce qui dicte le choix d'état pour le remplissage des éléments du tableau périodique (états fondamentaux, d'énergie la plus basse), ce qui est appelé le *Aufbau Prinzip* par Pauli, i.e. principe de construction/montage.

Engel et Reid (2014, p. 553) : "Nous résumons brièvement les résultats principaux des calculs Hartree-Fock pour les atomes :

- L'énergie d'orbitale dépend de  $n$  et de  $l$ . A l'intérieur d'une couche du nombre quantique principal  $n$  :

$$\epsilon_{ns} < \epsilon_{np} < \epsilon_{nd} < \dots$$

- Les électrons dans les atomes à plusieurs électrons sont abrités de la pleine charge du noyau par les autres électrons. Cette protection peut être modélisée en terme d'une charge nucléaire effective ( $Z$ ). Les électrons du cœur sont plus efficaces à protéger que les électrons externes que ne les sont les électrons de la même couche.

- La configuration de base pour un atome résulte d'une balance entre les énergies orbitales et la répulsion électron-électron."

Les énergies totales obtenues des calculs Hartree-Fock doivent être trop grandes. "Cela peut être compris en réalisant que l'approximation Hartree-Fock conduit au remplacement d'interactions instantanées entre les paires d'électrons individuels avec une image dans laquelle chaque électron interagit avec un nuage de charge formé par tous les autres électrons. La perte de flexibilité fait que les électrons se gênent plus fortement que cela devrait être le cas, et donc une énergie totale trop large. (...) le mouvement d'un électron s'ajuste nécessairement à, ou se met en corrélation avec, les mouvements de tous les autres électrons." (Engel et Reid 2014, p. 697-8)

Une autre évolution est qu'avec l'augmentation du numéro atomique Z, l'attraction des électrons des orbitales interne s'accroît (plus de charges positives dans le noyau vis à vis des couches électroniques les plus internes) quand celle des orbitales externes décroît fortement (effet d'écran des autres électrons).

• Le tableau

Fig. 31. Classification périodique des éléments (Besson 1976 p. 16)

La rythmicité du tableau est que chaque ligne redémarre à gauche en ajoutant des électrons à la configuration du gaz rare qui termine la ligne du dessus.

▪ Karplus et Porter (1970 p. 198) : "Lorsque le principe de Pauli et l'ordonnancement énergétique des orbitales sont utilisés pour obtenir la configuration à l'état électronique fondamental des éléments, on peut rendre compte de toutes ces caractéristiques.

... on sait que pour  $n = 2$ , il y a quatre orbitales ( $2s, 2p_0, 2p_{+1}, 2p_{-1}$ ), chacune peut être occupée par deux électrons, l'un avec le spin  $m_s = 1/2$  et l'autre avec le spin  $m_s = -1/2$  suivant le principe de Pauli.

Ainsi, la couche  $n=2$  peut tenir huit électrons pour un total de 10 électrons lorsque, et la couche  $n=1$ , et la  $n=2$ , sont occupées. Puisque le niveau  $2s$  est plus stable que le niveau  $2p$ , le niveau  $2s$  est occupé en premier à l'état fondamental. Considérant les atomes Li, Be, B, C, N, O, F et Ne avec 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10 électrons, respectivement, on peut aligner les configurations à l'état fondamental : [voir tableau 4] "

Si l'on supprime le cœur, i.e. la/les couche(s) et niveaux déjà rempli(s), "fermé(s)", de l'élément pour ne garder que celle/celui externe en cours de remplissage, on arrive aux trois premières rangées du tableau périodique :

H							He
1s							1s <sup>2</sup>
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
2s	2s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p	2p <sup>2</sup>	2p <sup>3</sup>	2p <sup>4</sup>	2p <sup>5</sup>	2p <sup>6</sup>
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
3s	3s <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup> 3p	3p <sup>2</sup>	3p <sup>3</sup>	3p <sup>4</sup>	3p <sup>5</sup>	3p <sup>6</sup>

(Karplus et Porter 1970 p. 200) : "La longueur des deux premières périodes correspond au nombre d'électron  $2n^2$  qui peuvent être accommodés par les couches K et L. La similarité des propriétés des éléments dans la même colonne (e.g. Li et Na, Be et Mg) provient du fait qu'ils ont le même nombre et type d'électrons de la couche la plus externe. (...)

La longueur des périodes commençant avec la quatrième peut être expliquée sur la base d'inversions de niveaux dues aux grandeurs relatives des séparations inter et intra couches comme illustré en (présente) Fig. 32.

Puisque l'orbitale 4s est plus stable que 3d, les éléments suivants après Ar amènent des électrons 4s plutôt que 3d.

Ainsi K (potassium) avec 19 électrons a la configuration état stable  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$ , ou  $([Ar]4s)$  en termes du cœur Ar [Ar], et est un métal alcalin comme Na  $([Ne]3s)$ ;

de la même manière, Ca avec 20 électrons a la configuration  $[Ar]4s^2$  et a des propriétés similaires à celles d'autres élément alcalino-terreux comme Mg  $([Ne]3s^2)$ .

Puisque l'orbitale 4s est maintenant doublement occupée, le remplissage des orbitales 3d commencent avec l'élément suivant, Sc. Les cinq orbitales 3d peuvent tenir 10 électrons, ainsi la quatrième période, qui correspond au remplissage des orbitales 4s, 3d et 4p, contient 18 éléments. La quatrième période se termine au Kr (krypton) lorsque les six électrons 4p ont été ajoutés.

L'élément suivant a un électrons 5s et donc est un métal alcalin (Rb). La cinquième période est identique à la quatrième, sauf qu'elle commence par remplir 5s, puis 4d, et se termine quand les six électrons 5p ont été ajoutés (Xe). Ainsi la période 5, comme la période 4, consiste de 18 éléments."

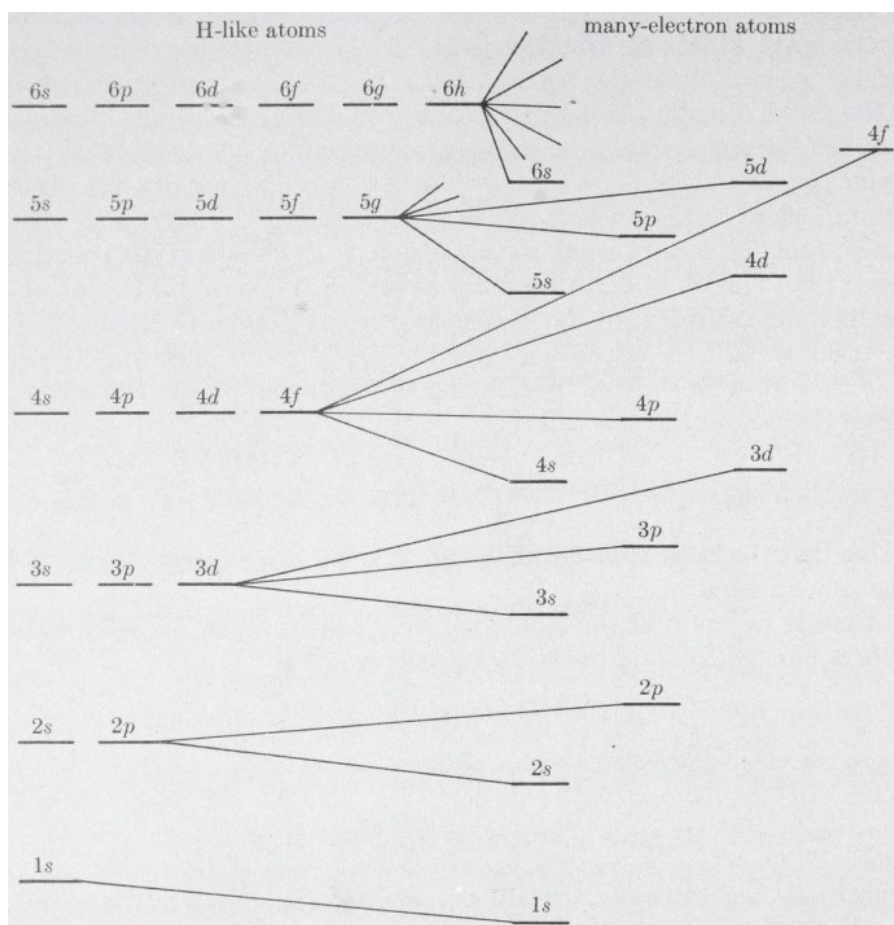


Fig. 32. "Éclatement de la dégénérescence orbitale dans les atomes à plusieurs d'électrons" (Karplus et Porter 1970 p. 196) : i) partie gauche, en atome de type hydrogène les orbitales 2 à 6 sont *dégénérées* (i.e. de même énergie); ii) partie droite ces orbitales se différencient dans les atomes à plusieurs électrons. "Le fait que l'énergie ne dépend que du nombre quantique principal est unique au potentiel purement coulombique  $1/r$  de l'atome d'hydrogène. Dans le calcul Hartree-Fock, le potentiel effectif  $V_j^{\text{eff}}(\mathbf{r}_j)$  est plus compliqué que  $1/r$ , et  $V_j^{\text{eff}}(\mathbf{r}_j)$  casse la dégénérescence trouvée dans l'atome d'hydrogène..." (McQuarrie et Simon 1997, p. 291).

Z	Élément	K n = 1	L n = 2	M n = 3	N n = 4	
		s	s p	s p d	s p d f	
<b>4<sup>ème</sup> période</b>						
19	K	2	2 6	2 6	1	I n d i c e  a
20	Ca	2	2 6	2 6	2	
21	Sc	2	2 6	2 6 1	2	
22	Ti	2	2 6	2 6 2	2	
23	V	2	2 6	2 6 3	2	
24	Cr	2	2 6	2 6 5	1	
25	Mn	2	2 6	2 6 5	2	
26	Fe	2	2 6	2 6 6	2	
27	Co	2	2 6	2 6 7	2	
28	Ni	2	2 6	2 6 8	2	
29	Cu	2	2 6	2 6 10	1	I n d i c e  b
30	Zn	2	2 6	2 6 10	2	
31	Ga	2	2 6	2 6 10	2 1	
32	Ge	2	2 6	2 6 10	2 2	
33	As	2	2 6	2 6 10	2 3	
34	Se	2	2 6	2 6 10	2 4	
35	Br	2	2 6	2 6 10	2 5	
36	Kr	2	2 6	2 6 10	2 6	

Table 6. Configuration électronique des éléments de la 4<sup>ème</sup> période

▪ Karplus et Porter (1970, p. 208) : "Lorsqu'une sous-couche se remplit, l'énergie la plus basse peut être obtenue si les électrons vont dans des orbitales différentes dans la mesure où c'est possible. Cela réduit la répulsion électron-électron, puisque deux électrons ont moins de chance de se trouver proches s'ils sont dans des orbitales séparées que s'ils sont dans la même orbitale. Ainsi, quand une sous-couche est à demi remplie, un électron occupera en général chacune des orbitales dégénérées. De cette manière, l'attraction noyau-électron est maximisée alors que la répulsion électron-électron est minimisée."

• Il y a plusieurs manières d'intituler les colonnes du tableau périodique. Dans celle utilisée en Fig. 31 et Table 6, l'indice "a" concerne les éléments dont les couches internes ne sont pas saturées (c'est à partir de la 4<sup>e</sup> période), et l'indice "b" des éléments à couche interne saturée comme le détaille la Table 6.

• Le remplissage de la table se fait donc sur la base du "principe du moindre effort" avec les règles de Hund, l'ordre est :

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 5d \leftrightarrow 4f, 6p, 7s, 6d \leftrightarrow 5f, 7p.$$

Certaines de ces énergies (signalées par le symbole  $\leftrightarrow$  plus avant), sont très voisines. Au cours du remplissage des niveaux correspondants, des électrons sont susceptibles de passer de l'un à l'autre. Ce phénomène très marqué entre les niveaux *d* et *f*, se produit parfois aussi entre les niveaux 6*s* et 5*d*, 5*s* et 4*d* et même entre 4*s* et 3*d*.

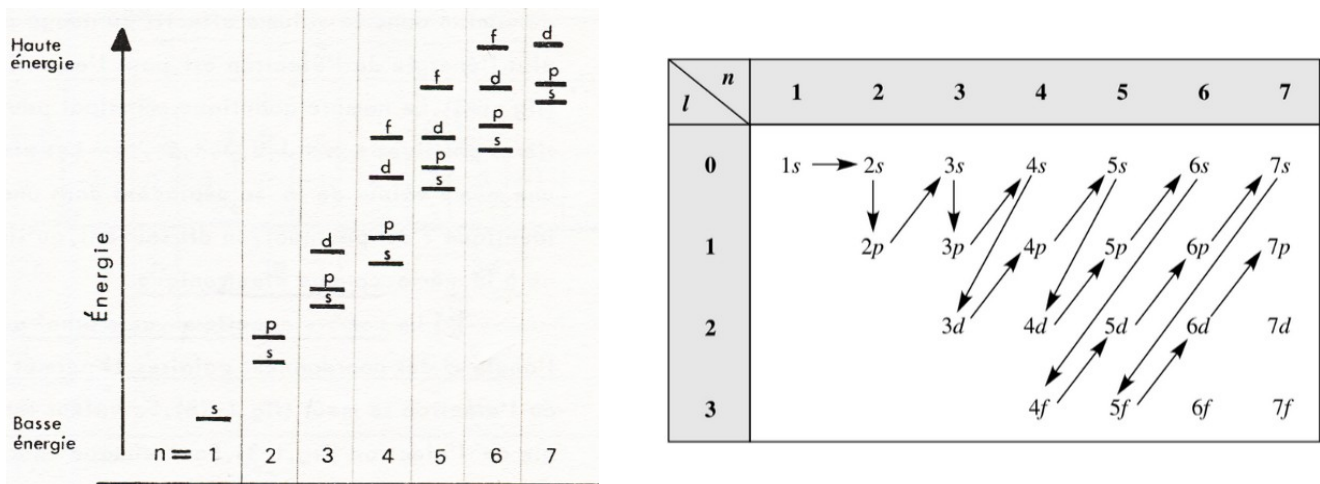


Fig. 33.. Énergies (d'où ordre de remplissage) des couches/sous couches électroniques (Steinberg et al. 1979 p. 289 et la présentation en tableau fonction de  $n$  et des sous-couches)

### VI-2-3. Propriétés, de groupes, blocs, périodes

▪ Karplus et Porter (1970 p. 198) :

"Les caractéristiques les plus frappantes de la table périodique des éléments sont ce qui suit :

- (i) La table consiste en rangées (périodes) avec 2, 8, 8, 18, 18, 32 et 32 éléments
- (ii) Les éléments de la même colonne (groupe) ont des propriétés chimique et spectre atomique semblables
- (iii) Le Premier PI (Potentiel d'Ionisation = énergie requise pour retirer un électron, ou différence d'énergie entre l'atome et l'ion) s'accroît graduellement (bien que pas de façon monotone) le long d'une période mais chute brutalement entres périodes
- (iv) Les périodes longues (les quatre à sept) contiennent des ensembles d'éléments avec des propriétés chimiques similaires."

#### VI-2-3-1. Les blocs de la table

La nature des sous-couches électroniques de valence,  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  définit des "blocs" dans la table périodique, les blocs  $s$ ,  $p$  et  $d$  et  $f$ , fig. 34.

- le bloc  $s$  est constitué des groupes  $I_a$  et  $II_a$ , éléments *princitpaux* dont les électrons de valence sont uniquement ceux de la couche externe  $s$ ,
- le bloc  $p$ , est constitué des groupes  $III_b$  à  $VIII_b$ , éléments *principaux* dont les électrons de valence sont uniquement ceux de la couche externe  $p$ ,
- le bloc  $d$  est constitué des groupes  $III_a$  à  $VIII_a$  et  $I_b$ ,  $II_b$  (Fig. 31) : dites séries d'éléments de *transition* dont (ex. période  $n^\circ 4$ , Table 6) le niveau  $3d$  est en voie de saturation; il inclut les post-transition (ces derniers = série Cu et Zn, pour lesquels  $3d$  vient juste de se saturer).

Chacun de ces blocs correspond au remplissage systématique de ces orbitales, d'où leur nom. Chaque bloc présente une chimie distinctement différente, et dans chaque bloc il y a des variations plus subtiles de la chimie dépendantes de la configuration de la couche électronique de valence.

The periodic table is divided into four blocks based on the type of orbitals being filled:

- Bloc s:** Groups 1 and 2.
- Bloc p:** Groups 13, 14, 15, 16, 17, and 18.
- Bloc d:** Transition metals, groups 3 through 10.
- Bloc f:** Lanthanides and Actinides, shown as two rows below the main table.

Fig. 34. Les quatre blocs de la tables périodique des éléments, du nom du type d'orbitale en cours de remplissage dans chacun (*s*, *p*, *d*, *f*).

- En chimie les colonnes/groupes peuvent être identifiées avec des chiffres arabes. Il y a 18 colonnes donc 18 groupes. Les éléments de transition/bloc *d*, étant traités à part, les dits "principaux groupes" sont les groupes 1,2 puis 13, 14, 15, 16, 17 et 18. Les éléments de transition/groupe *d* comprennent de leur côté 10 groupes, 3 à 12 (ex. Table 7).

Les éléments des groupes 1 et 2, métaux alcalins et métaux alcalino-terreux, ont un et deux électrons de valence respectivement. Si l'on saute les métaux de transition/*d* bloc-*d*, le nombre de valence peut être calculé en soustrayant 10 du nombre de groupe, ex. l'azote est dans le groupe 15 et a 5 électrons de valence, le silicium est dans le groupe 14 et a 4 électrons de valence, l'aluminium dans le groupe 13 est 3 électrons de valence.

groupe	configuration couches externes ( <i>n</i> pour le nombre quantique principal)	nombre électrons de valence
1	$ns^1$ ,	1
2	$ns^2$ ,	2
13	$ns^2 np^1$ ,	3
14	$ns^2 np^2$ ,	4
15	$ns^2 np^3$ ,	5
16	$ns^2 np^4$ ,	6
17	$ns^2 np^5$	7
18 (gaz rares)	$ns^2 np^6$ ,	0

Les éléments avec moins de 4 électrons de valence tendent à perdre un électron et former des cations avec la configuration de gaz rare, par exemple :

- Na forme  $Na^+$  qui a la même configuration électronique que Ne;
- Mg forme  $Mg^{2+}$  qui a la même configuration électronique que Ne;
- Al forme  $Al^{3+}$  qui a la même configuration électronique que Ne;

Les éléments avec plus de 4 électrons de valence ont tendance à gagner des électrons et former des anions avec une configuration de gaz rare, par exemple :

- N forme  $N^{3-}$  qui a la même configuration électronique que Ne;
- O forme  $O^{2-}$  qui a la même configuration électronique que Ne;

- F forme  $F^-$  qui a la même configuration électronique que Ne;

Mais les électrons peuvent être partagés pour former des molécules (valence) plutôt que être complètement gagnés ou perdus.

### VI-2-3-2. Les éléments de transition = bloc d

▪ Karplus et Porter (1970 p. 201) "Bien que de nombreuses propriétés chimiques et physiques des éléments sont dépendantes du nombre d'électron dans la couche la plus externe (i.e. la couche du plus grand  $n$ ), les éléments Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn, dont la sous-couche 3d se remplit, se comportent de manière similaire bien qu'ils sont dans la même période plutôt que dans le même groupe. Ces éléments aux propriétés parentées sont appelés *séries de première transition*.

De manière correspondante, les éléments Y, Zr, Nb, Mo, Te, Ru, Rh, Pd, Ag et Cd (dont la sous-couche 4d se remplit) ont des propriétés similaires et sont appelés *séries de deuxième transition*.

La série de troisième transition implique la sous-couche 5d et consiste de Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au et Hg."

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$

Table 7. Première rangée des métaux du bloc  $d$ , *métaux de transition*, avec au dessus les  $n^\circ$  de groupes qui donnent aussi le nombre d'électrons de valence correspondant à la configuration électronique externe inscrite dessous (ex. 7 pour Mn, 5 en 3d et 2 en 4s).

- Le niveau  $d$  est à demi rempli pour Cr et Mn. Il est totalement rempli pour Cu et Zn. On aurait pu prédire un état de base  $[Ar]4s^2 3d^9$  pour Cu, mais on observe qu'il est  $[Ar]4s^1 3d^{10}$  avec  $d$  rempli. De même on aurait pu attendre  $[Ar]4s^2 3d^4$  pour Cr mais on observe qu'il est  $[Ar]4s^1 3d^5$ , couche  $d$  à demi remplie.
- Karplus et Porter (1970, p. 270) : "... les atomes neutres de la première série de transition, avec deux exceptions, ont la configuration électronique  $[KL]3s^2 3p^6 3d^n 4s^2$ , ou  $[KL]$  représente la couche fermée à cœur Ne, et le nombre d'électrons  $d$  va de 0 à 10. Dans cette série, la sous-couche 4s se remplit avant la sous-couche 3d parce que les effets d'écran rendent la division intra-couche des orbitales 3p et 3d plus grande que la division inter couche entre 3p et 4s. Cela semble vrai, au moins pour K, Ca et les premiers éléments de la série de transition. Cependant, quand on continue à travers le tableau périodique, la stabilité des orbitales 3d relativement à 4s s'accroît parce que les électrons 3d additionnels font moins bien barrière entre eux qu'aux électrons 4s. De plus l'accroissement de la charge du noyau amène à une contraction des orbitales 3d ce qui accroît encore leur stabilité. Ainsi dans les derniers éléments de la série de transition, les énergies des orbitales 3d et 4s sont très proches les unes des autres et l'analyse de la configuration de l'état de base demande de regarder aussi le terme d'interaction électron-électron."
- Moore (1963, p. 506) : "Le remplissage de la couche 3d est fini avec Cu, qui a la configuration  $[Ar]3d^{10} 4s^1$ . Le cuivre n'est pas un métal alcalin malgré l'électron externe 4s parce que le niveau 3d est seulement légèrement en dessous de 4s et les ions  $Cu^{2+}$  se forment facilement."
- Thornton et Rex (2009, p. 281), "Le remplissage des sous-couches 3d conduit à certaines caractéristiques importantes pour les éléments situés au milieu du groupe. Pour ces éléments (par exemple Fe, Co et Ni), les électrons des sous-couches  $d$  ont des spins non appariés (conformément à la règle de Hund). Les spins d'atomes voisins dans un cristal s'alignent entre eux, ce qui produit des moments magnétiques importants et confère à ces éléments des propriétés magnétiques."
- Cox (1987, p. 68) : "Les orbitales de valence  $d$ , particulièrement la 3d dans la première série, sont plus contractées que les orbitales de valence  $s$  et  $p$ , et leur chevauchement est moins fort. Le résultat est [pour l'état solide] une bande plus étroite, qui est plus identifiable dans son caractère d'orbitale atomique que pour les simples métaux... la bande  $d$  est chevauchée par une bande étendue, d'électron comme-libre qui vient des orbitales de valence  $s$  et  $p$  à une énergie légèrement plus haute que le niveau  $d$ . La bande  $d$  a une haute densité d'états, parce au total 10 électrons par atomes peuvent y être accommodés dans un intervalle d'énergie étroit." (voir par ex. Cu, Fig. 42).

#### • Sous forme d'ions

- Les métaux du bloc  $d$  possèdent plusieurs états d'oxydation (Fig. 35.)

Oxidation state	3 Sc	4 Ti	5 V	6 Cr	7 Mn	8 Fe	9 Co	10 Ni	11 Cu	12 Zn
0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
+1			*	*	*		*	*	*	
+2		*	*	*	*	*	*	*	*	*
+3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
+4		*	*	*	*	*	*	*		
+5			*	*	*	*				
+6				*	*	*				
+7					*					
+8										

Fig. 35. "La variation des états d'oxydation exhibée par la première rangée des métaux du bloc *d*. Les états d'oxydation les plus communs sont en rose. Notez le schéma : on observe qu'un seul état d'oxydation (autre que zéro) pour les scandium (Sc) et zinc (Zn) et le nombre maximal d'états d'oxydation est atteint avec le manganèse (Mn) au centre de la rangée." (Housecroft et Constable 2006, p. 670)

- Sous forme d'ions métalliques, la sous-couche 4s n'est plus occupée, la configuration électronique de  $\text{Cr}^{3+}$  est  $[\text{Ar}]3d^3$ , de  $\text{Fe}^{2+}$  est  $[\text{Ar}]3d^6$ , celle de  $\text{Co}^{2+}$  est  $[\text{Ar}]3d^7$ ...
- Karplus et Porter (1970, p. 271) : "Quand deux électrons sont retirés pour former des ions bi-positifs avec les métaux de transition, le niveau 4s se trouve indéniablement au dessus du niveau 3d. Pour une explication qualitative de ce ré-ordonnement des niveaux 4s et 3d, on regarde les espèces iso-électroniques Sc et  $\text{V}^{2+}$ . i) Dans l'atome Sc, un électron 3d est tellement plus protégé du noyau que ne l'est un électron 4s qui pénètre le cœur Ar, que la charge effective "vue" par l'électron 3d est inférieure que celle vue par l'électron 4s; c'est-à-dire, l'effet de séparation inter niveau entre les niveaux 3d et 4s est surpassé, le niveau 4s se trouve plus bas, et la configuration de base de Sc est ainsi  $[\text{Ar}]3d4s^2$ . ii) Dans l'ion isoélectrique  $\text{V}^{2+}$ , la charge nucléaire est plus grande de deux. Les charges effectives vues d'un électron 4s et 3d sont ainsi plus grandes que dans Sc. Comme l'énergie d'orbitale est grossièrement proportionnelle à  $-Z_e^2/n^2$ , il faudrait que la différence de protection pour un électron 3d et un 4s soit maintenant plus grande pour rendre l'orbitale 4s plus stable que la 3d. Puisqu'on s'attend à ce que la protection pour une orbitale donnée soit la même dans Sc et  $\text{V}^{2+}$ , le niveau 3d se trouve sous le niveau 4s, et l'état de base pour  $\text{V}^{2+}$  est  $[\text{Ar}]3d^3$ .

Les expériences ont montré que le niveau 3d se trouve sous le niveau 4s pour tous les ions di-positifs, de  $\text{Sc}^{2+}$  jusqu'à  $\text{Zn}^{2+}$ . En conséquence les deux électrons 4s sont enlevés et la configuration électronique  $\text{M}^{2+}$  est  $[\text{KL}]3s^23p^63d^n$ . Dans les cas spéciaux de Cr ( $[\text{KL}]3s^23p^63d^54s$ ) et Cu ( $[\text{KL}]3s^23p^63d^{10}4s$ ), qui ont seulement un électron 4s dans leur configuration de base, les ions  $\text{Cr}^{2+}$  ( $[\text{KL}]3s^23p^63d^4$ ) et  $\text{Cu}^{2+}$  ( $[\text{KL}]3s^23p^63d^9$ ) sont formés en retirant l'électron 4s et un électron 3d. La table 8 donne les valeurs de n (de la formule  $[\text{KL}]3s^23p^63d^n$ ) pour la première série de transition."

Table 8. Nombre d'électrons 3d pour les ions di-positifs de la première série de transition (Karplus et Porter 1970, p. 272)

ion	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sc}^{2+}$	$\text{Ti}^{2+}$	$\text{V}^{2+}$	$\text{Cr}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

- Atkins et al. (2010, p. 450), "Les éléments sur la gauche de la série 3d se trouvent dans la nature principalement comme oxydes métalliques ou cations métalliques combinés avec des oxyanions... A la droite de Fe dans la série 3d, Co, Ni, Cu et Zn, sont principalement en sulfures et arséniures. ce qui est en accord avec le caractère acide de Lewis de plus en plus faible de leurs ions bipoitifs..." (p. 453-4) "L'état d'oxydation de groupe (dans lequel le degré d'oxydation est égal au nombre de groupe) peut être obtenu par les éléments qui se trouvent sur la gauche du bloc d mais pas par les éléments sur la droite. Par exemple on trouve Sc, Y et La du groupe 3, avec les configurations  $nd^1(n+1)s^2$ , en solution aqueuse seulement à l'état d'oxydation +3, ce qui correspond à la perte de tous leurs électrons externes, et la majorité de leurs complexes contiennent les éléments dans cet état. L'état d'oxydation de groupe n'est jamais atteint après le groupe 8 (Fe, Ru, et Os). Il y a corrélation de cette limite sur l'état d'oxydation maximum et

l'accroissement de l'énergie d'ionisation, et donc de caractère noble de la gauche vers la droite à travers chaque série dans le bloc *d*."

(p. 459) "Avec l'exception du groupe 12, les métaux à droite en bas du bloc *d* sont résistants à l'oxydation. Cette résistance est grandement due au lien intermétallique fort et aux énergies d'ionisation fortes. C'est le plus évident pour Ag, Au et les séries métalliques 4*d* et 5*d* des groupes 8 à 10 (Fig. 36.). On parle de ces derniers comme métaux du groupe platine parce qu'on les trouve ensemble dans les minerais avec du platine. A cause de leur usage traditionnel on appelle, Cu, Ag et Au les *métaux monétaires*."

7	8	9	10	11	12	
Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl
				Platinum metals	Coinage metals	

Fig. 36. "La localisation des métaux du groupe platine et *monétaires* dans le tableau périodique" (Atkins et al. 2010, p. 459)

▪ Moore (1963, p. 506) : "... première série de transition des métaux... caractérisés par une valence variable et des composés fortement colorés. Ces deux propriétés sont associées avec la proximité des niveaux 4*s* et 3*d*, qui fournissent un nombre variable d'électrons pour la formation des liens, et **des niveaux excités possibles à des séparations qui correspondent avec l'énergie disponible dans la lumière visible (environ 2 eV).**" (on met en gras).

▪ Couleurs de transitions *d-d*

C'est donc sous la forme de composés que les métaux de transition sont souvent colorés, comme dans les sels. Les anions peuvent être  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , cela peut être aussi des ions hexahydratés l'eau étant polaire  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Le caractère ionique doit être dominant. Ce sont les cations métalliques qui donnent la couleur, qui dépend de leur degré d'oxydation :

$\text{Cu}^{+2}$  : bleu,  $\text{Ni}^{2+}$  : vert,  $\text{Co}^{2+}$  rose-violacé,  $\text{Fe}^{2+}$  : vert,  $\text{Fe}^{3+}$  : rouille,  $\text{Cr}^{3+}$  : vert-violacé très foncé,  $\text{Mn}^{2+}$  : rose pâle,  $\text{Ti}^{3+}$  : rose violacé,  $\text{Zn}^{2+}$  : incolore,  $\text{Sc}^{3+}$  : incolore

On s'aperçoit qu'il y a coloration d'un cation lorsque la sous-couche 3*d* n'est pas complètement saturée. S'il est vide ( $d^0$ ) ou saturé ( $d^{10}$ ), ils demeurent incolores (cf. voir Table 8).

Cela provient de passages entre orbitales *d* : "transition *d-d*". Dans un atome les orbitales *d* d'un nombre quantique principal donné sont dégénérées, pas de différence d'énergie, donc pas de transition possible. C'est la déformation des orbitales *d* par le ligand qui sépare les orbitales *d* en deux groupes. Les chimistes raisonnent sur un modèle dit *théorie du champ cristallin*. L'ion métallique est entouré par exemple de 6 ligands, disons 2 verticaux, 4 horizontaux (ce qui donne un octaèdre). Vont être en direction d'un ligand et plus affectées l'orbitale  $d_{z^2}$  (en appelant ainsi celle verticale) et l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  sur le plan horizontal avec ses 4 branches directionnelles. Au contraire, les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  qui sont entre ces axes seront beaucoup moins affectées. Cela forme deux groupes avec des énergies différentes, nommés  $e_g$  et  $t_{2g}$  respectivement pour le doublet et le triplet, avec une différence d'énergie  $\Delta_{\text{oct}}$ . Des électrons peuvent transitionner de l'un à l'autre, l'absorption en spectrométrie le montre (Housecroft et Constable 2006, p. 773-80).

Ces cations donnent aussi des couleurs aux gemmes. Le rubis doit sa couleur à des traces de  $\text{Cr}^{3+}$  en place de  $\text{Al}^{3+}$  (outre qu'il absorbe dans le vert et violet donnant une couleur rouge, il y a une phosphorescence rouge dans la picoseconde qui lui donne son lustre; Atkins et al. 2010, p. 501). Le saphir, autre corindon doit ses couleurs (violet, bleu, mauve, vert, jaune ou d'un léger rose) à des traces de titane et de fer. La couleur verte de l'émeraude (un béryl) est due à  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\pm \text{V}^{3+}$ ).

▪ Couleurs de transition souvent intenses LMCT, *Ligand to Metal Charge-transfer Transition*

Atkins et al. (2010, p. 498), "Les bandes de transfert de charge dans la région visible du spectre (et donc qui contribuent aux couleurs intenses des nombreux complexes) peuvent se produire si les ligands ont des paires d'électrons libres de relativement haute énergie (comme dans le soufre ou le sélénium) ou si l'atome métallique a des orbitales basses vides. Les tétra-oxyanions de métaux avec des degrés d'oxydation élevés (tel que  $\text{MnO}_4^-$ ) fournissent ce qui est probablement les exemples les plus familiers de bandes LMCT. Dans ceux-ci, une paire d'électron libre de O est promue dans une orbitale-e basse vide du métal. Les degrés d'oxydation élevés de métaux correspondent à une population de basses orbitales *d* (beaucoup sont

formellement  $d^0$ ) aussi le niveau accepteur est disponible et de basse énergie.". Autres tetra-oxyanions avec LMCT :  $\text{CrO}_4^-$  (+6),  $\text{VO}_4^-$  (+5),  $\text{TcO}_4^-$  (+7 comme  $\text{MnO}_4$ )...

### VI-2-3-3. Le bas de la table et le bloc f

▪ Karplus et Porter (1970 p. 201) : "La période 6 est similaire aux périodes 4 et 5, sauf que les orbitales 4f sont aussi remplies, ajoutant  $2(2l+1) = 2 \times (2 \times 3 + 1) = 14$  éléments pour donner un total de 32... La séries de troisième transition... est précédée par 14 éléments dont la sous-couche 4f se remplit. Ces éléments ont une configuration de couche extérieure semblable à celle du La, et sont appelés lanthanides, ou terres rares"

▪ Avec cette 6<sup>ème</sup> période arrivent donc des électrons dans la couche P ( $n = 6$ ). Or, si toutes les couches/sous-couches, ne soit-ce que K, L, M, N, ( $n = 1$  à 4), dessous, sont remplies, cela fait déjà  $(2+8+18+32=)$  60 électrons. Si la sous-couche 6s se remplit, les sous-couches 5s et 5p le sont déjà (à partir du Xénon) alors même que 4f ne l'est pas encore (cf. Fig. 33). Couche f mise à part, on a la 3<sup>è</sup> série d'élément de transition, Hf à Hg, puis dans le bloc p thallium et plomb ( $Z = 82$ ) après lequel tous les éléments sont radioactifs : Bi, Po, At, Rn.

Les dites *terres rares* (Ce à Lu) n'ont pas d'homologue dans la période précédente car elles proviennent de la saturation jusqu'à 32 électrons ( $4s+4p+4d+4f$ ) de la couche N, qui est alors la 3<sup>è</sup> couche à partir de l'extérieur de l'atome. Or cela se fait sur une sous-couche f et c'est la première fois qu'une sous-couche f entre en jeu dans le tableau comme le montre la Table 9.

Z	Élément	K n = 1	L n = 2	M n = 3	N n = 4	O n = 5	P n = 6	
		s	s p	s p d	s p d f	s p d f	s p d f	
<b>6<sup>ème</sup> période (début)</b>								
55	Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1	Bloc s
56	Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2	
57	La	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2	Bloc d
58	Ce	2	2 6	2 6 10	2 6 10 2	2 6	2	Bloc f
59	Pr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 3	2 6	2	
60	Nd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 4	2 6	2	
61	Pm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 5	2 6	2	
etc.	etc.	etc.	etc.	etc.	etc.	etc.	etc.	

Table. 9. Configuration électronique des premiers éléments de la 6<sup>ème</sup> période dans laquelle se trouve les terres rares

Les terres rares, TR, commencent avec le cérium, Ce. Le lanthane n'en fait pas strictement partie parce que son état stable est avec un  $e^-$  en 5d (Table 9, et du coup il n'y a pas d'élément stable avec un seul électron en 4f) mais vu ses propriétés chimiques similaires, il est souvent inclus avec dans les raisonnements, et les TR sont aussi appelées lanthanoïdes ou lanthanides. Il y a malgré tout 14 TR (7 orbitales 4f avec 2  $e^-$  par orbitale...), parce que à l'autre extrémité le lutétium (Lu) avec couche 4f remplie + 1  $e^-$  5d (comme le lanthane) est inclus dedans.

D'une configuration extérieure identique,  $[\text{Kr} + 4d^{10}]4f^n5s^25p^6$ , avec  $n$  de 0 à 14, et le fait que c'est une couche 4f profonde qui varie, fait que les terres rares ont des propriétés chimiques très proches les unes des autres et, hormis Ce et Eu qui peuvent être séparés par redox, elles sont de séparation très difficile. "Les électrons 4f<sup>n</sup> ont une extension radiale beaucoup plus petite que les 5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup> et ainsi les électrons 4f sont quelques fois appelé électrons "internes". On peut s'attendre à ce que dans les solides ces électrons 4f internes se comportent de manière similaire à leur comportement en atome libre. Et de fait, on trouve que c'est le cas." (Burns 1985, p. 578).

▪ Atkins et al. (2010, p. 580) : "Les lanthanoïdes sont des métaux blancs et doux qui ont des densités comparables à celles des métaux 3 d ( $6-10 \text{ g/cm}^3$ ). Pour des métaux ce sont des conducteurs relativement pauvres, et de la chaleur et de l'électricité, avec des conductivités thermiques et électriques respectivement 25 et 50 fois moindres que celles du cuivre. Les métaux lanthanoïdes légers sont hautement réactifs vis-à-vis de l'oxygène est sont normalement gardés dans des ampoules de verre scellées...

Un mélange des premiers métaux lanthanoïdes, principalement Ce et La et des petites quantités de Pr et Nd qui reflètent la composition du minerai monazite, est appelée *Mischmetal* dans le commerce."

- Atkins et al. (2010, p. 453), "L'intervention des éléments lanthanoïdes en période 6 correspond à l'occupation des orbitales  $4f$  qui ont un piètre effet bouclier. Parce que le numéro atomique s'est accru de 32 entre Zr en période 5 et son congénère Hf en période 6 sans accroissement correspondant de l'effet bouclier, l'effet global est que les rayons atomiques des éléments de la série  $5d$  sont beaucoup plus petit qu'attendu. Cette réduction en rayon est la *contraction lanthanide*... La contraction lanthanide affecte aussi les énergies de ionisation des éléments de la série  $5d$ , les rendant plus hautes qu'on l'attend sur une base d'extrapolation normale. Certains des métaux - spécialement Au, Pt, Ir et Os - ont des énergies d'ionisation si hautes qu'ils sont non réactifs sous les conditions normales."
- Thornton et Rex (2009, p. 275), "Comme pour les couches  $3d$ , les électrons des couches 4 [dans laquelle se trouve les orbitales  $f$ ] font souvent des électrons non appariés. Ceux-ci peuvent s'aligner et comme la sous-couche  $f$  contient beaucoup d'électrons, ceci peut donner de très grands moments magnétiques. Les moments cinétiques orbitaux élevés ( $l = 3$ ) contribuent aussi aux effets ferromagnétiques importants de certains des lanthanides."
- Karplus et Porter (1970p. 208) : "Les configurations d'électrons des atomes avec de très large valeurs de  $Z$  sont difficiles à expliquer sur la base des règles simples utilisées ci-dessus. Une raison pour cela est que beaucoup de niveaux d'énergie deviennent très proche en énergie, aussi il devient plus difficile de déterminer quelles orbitales sont occupées. Par ailleurs comme  $Z$  s'accroît, les nuclei attirent plus fortement les électrons, et une balance entre les forces électrostatiques et centrifuges réclame un accroissement dans les vitesses électroniques. Aux très larges  $Z$ , les vitesses d'électrons deviennent si grandes que les effets relativistes deviennent importants et altère la description qu'on a donné ici. Un résultat est que l'interaction des moments magnétiques du spin et orbital nous empêche de factoriser la fonction d'onde en parties espace et spin, et l'occupation des orbitales dans une sous-couche n'est pas si bien définie."
  - Dans la 7<sup>ème</sup> période le radium est un alcalino-terreux typique avec deux électrons  $7s$ . Dans l'élément suivant, actinium, un électron entre dans le niveau  $6d$ , configuration externe  $6d^1 7s^2$  à comparer au lanthane  $5d^1 6s^2$ . C'est la sous-couche  $5f$  qui se remplit ensuite (thorium  $[Rn]5f^1 6d^1 7s^2$ , Uranium  $[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$ ). Les actinides sont similaires aux lanthanides, dans la mesure où leurs sous-couches internes sont partiellement remplies alors que leur sous-couche  $7s^2$  est pleine. Dans la nature on trouve le thorium avec les terres rares. Atkins et al. (2010, p. 581), "La densité des actinoïdes s'accroît de  $10,1 \text{ g/cm}^3$  pour Ac à  $20,4 \text{ g/cm}^3$  pour Np, avant de décroître pour le reste de la série... Beaucoup de propriétés physiques et chimiques des actinoïdes sont inconnues parce qu'il y n'y a jamais seulement eu que de minuscules quantités séparées; en plus d'être radioactifs, beaucoup actinoïdes sont connus comme poison et sont tous traités comme dangereux en laboratoire."
- Lanthanides et actinides sont classés comme métaux de transition interne.

#### VI-2-4. Tendances dans le tableau périodique : ionisation, électronégativité, rayon atomique, caractère métallique

##### • Ionisation

Le (premier) potentiel d'ionisation est l'énergie requise pour :  $A \rightarrow A^+ + e^-$

L'énergie d'ionisation, EI, est l' "observable" ayant le plus de sens qui puisse être associé aux énergies d'orbitales (elles calculées par la méthode Hartree-Fock mais "non observables"), l'énergie de première ionisation devant être liée à l'orbitale occupée d'énergie la plus haute. Selon le dit théorème de Koopmans, on assume que le reste de la distribution d'électron n'est pas affecté par le retrait de l'électron lors de l'évènement d'ionisation. Il est de fait trouvé une assez bonne relation linéaire entre énergies calculées d'orbitales par la méthode Hartree-Fock et énergies d'ionisation mesurées pour les 18 premiers éléments.

Par analogie, l'orbitale non occupée d'énergie la plus basse devrait donner l'affinité de capture d'électron, AE, pour un atome particulier (Engel et Reid 2014, p. 550). La (première) affinité d'électron est l'énergie relâchée dans le processus :  $A + e^- \rightarrow A^-$ .

On voit en Fig. 38 (centre) que l'énergie diminue avec  $Z$  dans un groupe (regarder le sommet des pointes, d'abord  $> 24 \text{ eV}$  pour He,  $\sim 20 \text{ eV}$  pour néon, puis  $> 5 \text{ eV}$  pour Li,  $\sim 5 \text{ eV}$  Na, etc.). C'est que proportionnellement  $Z$  n'augmente pas aussi vite que le nombre quantique principal  $n$ .

Mais bien plus marqué est l'augmentation de l'Énergie d'ionisation, EI, le long d'une période (i.e. pour un  $n$  donné), on passe de  $> 5 \text{ eV}$  pour Li à  $> 20 \text{ eV}$  pour Ne. C'est que  $Z$ , donc la charge du noyau, augmente alors que les électrons sont ajoutés sur une même couche et n'ont donc guère d'effet d'écran les uns vis-à-vis des autres par rapport au noyau.

Karplus et Porter (1970 p. 219) "Un atome qui contient moins d'électrons que son numéro atomique a une charge positive nette. Il est souvent utile de comparer la configuration électronique de ces ions avec celles des atomes neutres *isoélectroniques*, c'est-à-dire ceux ayant le même nombre d'électrons. A cause de la stabilité relative des configurations à couches fermées, les ions positifs qui sont isoélectroniques avec les gaz rares sont particulièrement stables (par exemple,  $\text{Li}^+$  [électrons comme He],  $\text{Na}^+$  [électrons comme Ne],  $\text{Mg}^{2+}$  [électrons comme Ne]).

▪ Karplus et Porter (1970 p. 219) "**L'affinité électronique, AE**, suit une tendance similaire à celle des EI... Dans une rangée donnée ( $n$  fixe) le AE s'accroît avec l'accroissement du nombre atomique; par exemple, pour Li, AE est estimé être 0,6 eV alors que pour F il est  $\sim 3,4$  eV. Le AE est particulièrement élevé pour les atomes neutres avec un simple vide dans la couche la plus externe (i.e. ceux dans lesquels l'électron ajouté rend la configuration en couche fermée). De manière similaire, un atome comme O ( $1s^2 2s^2 2p^4$ ), auquel il manque deux électrons pour former une couche fermée peut aussi former un ion négatif stable, avec  $\text{AE} = 1,48$  eV. Bien que l'ion  $\text{O}^{2-}$  a une couche fermée, il apparaît être instable à l'état libre, et donc une deuxième affinité d'électron de O est « zéro »."

Les calculs pour les multi-électrons ne marchent pas toujours, vu qu'ils reposent sur des approximations-simplifications vues plus avant. la méthode Hartree-Fock négligeant les corrélations d'électrons.

### • Électronégativité

Engel et Reid (2014, p. 553) : "Le concept d'électronégativité, auquel on donne le symbole  $\chi$ , quantifie la tendance des atomes à soit accepter ou donner des électrons à un autre atome dans une liaison chimique. Parce que les gaz nobles dans le groupe VIII ne forment de liaisons chimiques (à de très rares exceptions) on ne leur donne généralement pas de valeur  $\chi$ .

Il existe plusieurs définitions de l'électronégativité (qui n'a pas d'unité) mais toutes conduisent à des résultats similaires lorsque mis à échelle sur le même intervalle numérique. Par exemple,  $\chi$  tel que défini par Mulliken est donné par :

$$\chi = 0,187 (\text{EI} + \text{AE}) + 0,17$$

où EI est l'énergie de la première ionisation et AE et l'affinité électronique. Basiquement, c'est la moyenne de l'énergie de première ionisation et l'affinité électronique avec le paramètres 0,187 et 0,17 choisis pour optimiser la corrélation avec le première échelle d'électronégativité de Pauling, qui est basée sur les énergies de liaison. La définition Mulliken de  $\chi$  peut être comprise en utilisant la Fig. 37."

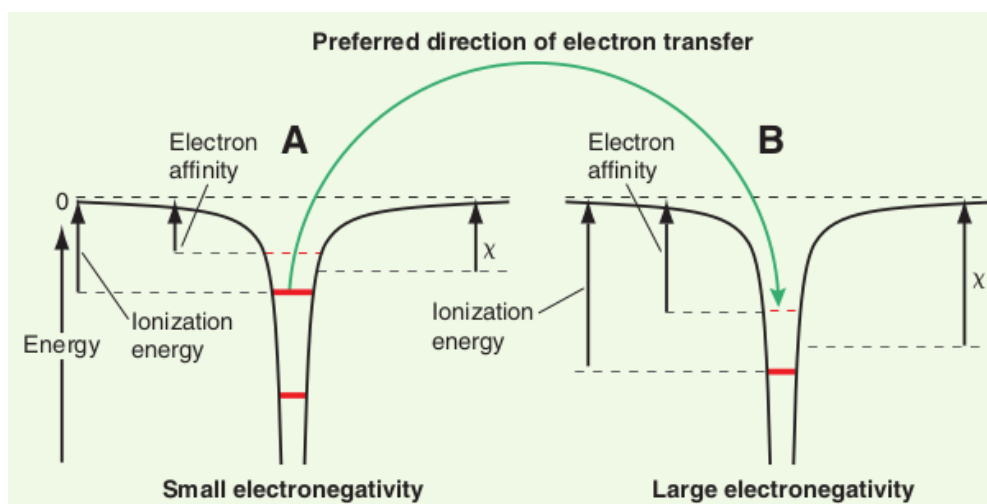


Fig. 37. Électronégativité, "L'énergie de la molécule AB est abaissée si la charge de l'électron est transférée de A à B, plutôt que de B à A." (Engel et Reid 2014, p. 553)

Engel et Reid (2014, p. 554) : "Assumez qu'un atome avec une petite énergie d'ionisation et affinité électronique (A) forme un lien avec un atome qui a une énergie de liaison et affinité électronique plus grande (B). Un transfert de charge partiel de A à B baisse l'énergie du système et est par conséquent favorisé par rapport au processus inverse, qui augmente l'énergie du système. Les liaisons chimiques entre atomes qui ont des valeurs  $\chi$  similaires sont largement covalentes parce que la force conductrice pour un transfert d'électron est petite, et la valence des électrons est partagée également par les atomes."

## • Rayons atomiques

Karplus et Porter (1970 p. 220), s'appuyant sur l'atome de Bohr, donnent un petit raisonnement qualitatif, en tendance grossière, en écrivant que le rayon effectif du nuage électronique doit être du type  $r_{\text{eff}} \simeq \frac{n^2}{Z} a_0$

"Sur la base de cette équation, on s'attend à ce que les rayons diminuent en traversant une période, parce que  $Z$  s'accroît et  $n$  reste constant. L'accroissement en  $n$  quand on passe d'une période à une autre de manière similaire provoque un accroissement abrupt en rayon." (Fig. 38, bas).

Engel et Reid (2014, p. 553 et 554) : "Les valeurs pour les rayons atomiques sont obtenues en calculant le rayon de la sphère qui contient  $\sim 90\%$  de la charge des électrons. Ce rayon est déterminé par la charge effective ressentie par les électrons de la couche de valence... .... Les rayons diminuent continuellement en traversant une période mais augmentent de manière abrupte quand  $n$  s'accroît de un en se déplaçant à la période suivante. En se déplaçant vers le bas dans un groupe du tableau périodique, le rayon augmente avec  $n$  parce que la charge nucléaire effective ( $\zeta$ ) [celle ressentie par l'électron, ex. Fig. 39], s'accroît plus lentement avec la charge nucléaire que en se déplaçant au travers d'une période."

## • Tendances croisées

Fig. 38 et Fig. 39 Engel et Reid (2014, p. 554) : "Les petits rayons sont couplés avec une grande charge nucléaire effective ( $\zeta$ ), et cette combinaison conduit à une grande énergie d'ionisation. Par conséquent les changements d'énergie d'ionisation suivent une tendance opposée à celle des rayons atomiques. L'énergie d'ionisation chute en se déplaçant vers le bas dans une colonne, parce que le rayon atomique s'accroît plus rapidement que la charge nucléaire effective ( $\zeta$ ), ne s'accroît. L'électronégativité suit le même schéma parce que en général l'énergie d'ionisation est plus grande que l'affinité électronique."

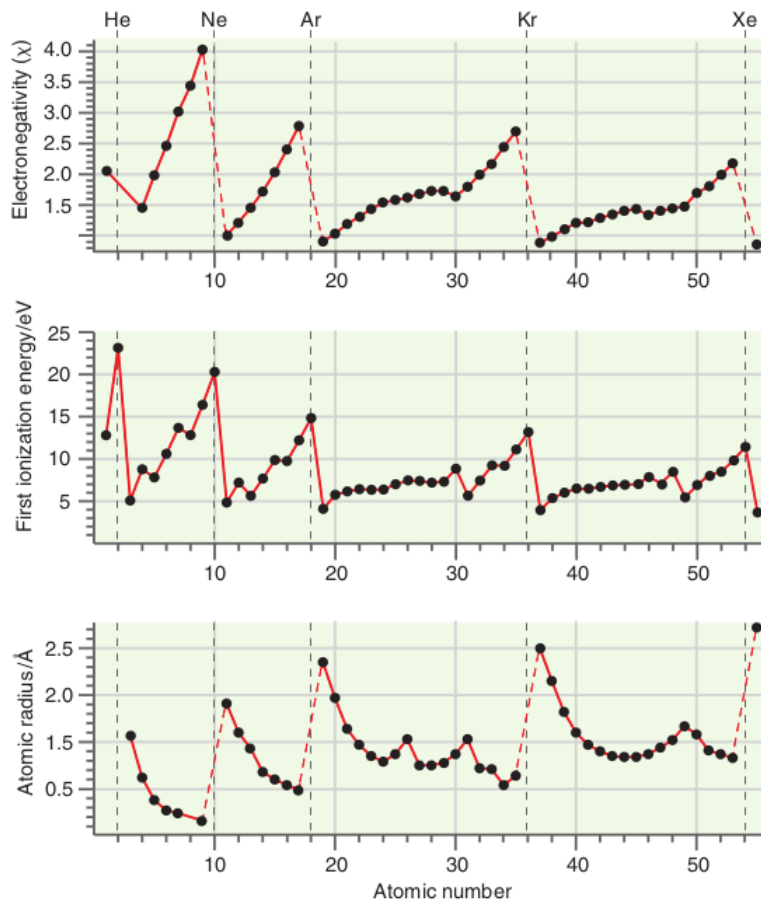


Fig. 38. "L'électronégativité, l'énergie de première ionisation, et le rayon atomique de covalence sont tracés en fonction du nombre atomique pour les 55 premiers éléments. Les lignes grises en pointillés verticales délimitent la fin de chaque période." (Engel et Reid 2014, p. 554).

H 1s 1							He 1s 1.69
Li 2s 1.28	Be 2s 1.91	B 2s 2.58 2p 2.42	C 2s 3.22 2p 3.14	N 2s 3.85 2p 3.83	O 2s 4.49 2p 4.45	F 2s 5.13 2p 5.10	Ne 2s 5.76 2p 5.76
Na 3s 2.51	Mg 3s 3.31	Al 3s 4.12 3p 4.07	Si 3s 4.90 3p 4.29	P 3s 5.64 3p 4.89	S 3s 6.37 3p 5.48	Cl 3s 7.07 3p 6.12	Ar 3s 7.76 3p 6.76
K 4s 3.50	Ca 4s 4.40	Ga 4s 7.07 4p 6.22	Ge 4s 8.04 4p 6.78	As 4s 8.94 4p 7.45	Se 4s 9.76 4p 8.29	Br 4s 10.55 4p 9.03	Kr 4s 11.32 4p 9.77
Rb 5s 4.98	Sr 5s 6.07	In 5s 9.51 5p 8.47	Sn 5s 10.63 5p 9.10	Sb 5s 10.61 5p 9.99	Te 5s 12.54 5p 10.81	I 5s 13.40 5p 11.61	Xe 5s 14.22 5p 12.42

Fig. 39. "Charges nucléaires effective ( $Z$ ) pour les électrons de la couche de valence des éléments des principaux groupes dans les cinq premières périodes du tableau périodique." (Engel et Reid 2014, p. 555).

### • Caractère métallique

Les éléments métal sont les plus nombreux des éléments. "Les solides métalliques sont en général formés par des éléments vers le coté gauche du tableau périodique, où les énergies d'ionisation sont plutôt basses et où le nombre d'électrons peut être moins que le nombre d'orbitales de valence qui leurs sont disponibles" (Cox 1987, p. 63).

Atkins et al. (2010)

p. 101, "Un conducteur métallique est une substance avec une conductivité électrique qui décroît quand la température s'accroît... La théorie d'orbitales moléculaires des petites molécules peut être étendue pour rendre compte des propriétés des solides, qui sont des agrégations d'un nombre presque infini d'atomes. Cette approche conduit à un succès spectaculaire pour la description des métaux; elle peut être utilisée pour expliquer leur lustre caractéristique, leur bonne conductivité électrique et thermique, et leur malléabilité. Toutes ces propriétés viennent de la capacité des atomes à apporter des électrons à une "mer" commune. Le lustre et les conductivités électriques ont leur origine dans la mobilité de ces électrons en réponse soit au champ électrique oscillant d'une raie incidente de lumière, soit à une différence de potentiel. La haute conductivité thermique est aussi une conséquence de la mobilité des électrons parce qu'un électron peut entrer en collision avec un atome en vibration, prendre son énergie et la transférer à un autre atome ailleurs dans le solide. La facilité avec laquelle les métaux peuvent être déformés mécaniquement est un autre aspect de la mobilité des électrons parce que la mer d'électrons peut rapidement se rajuster à une déformation du solide et continue de lier les atomes ensembles."

p. 71 : "Les études de diffraction X révèlent que nombreux éléments métalliques ont des structures compactes, indiquant que les liens entre les atomes n'ont guère de caractère covalent directionnel. Une conséquence de cet compacité est que les métaux ont souvent des densités élevées... De fait les éléments profonds du bloc *d*, près des iridium et osmium, incluent les solides les plus denses connus dans les conditions normales de température et pression. L'osmium a la plus grande densité de tous les éléments à 22,61 g/cm<sup>3</sup> et la densité du tungstène, 19,25 g/cm<sup>3</sup>, qui est presque deux fois celle du plomb (11,3 g/cm<sup>3</sup>)."] (Ag : 10,5 g/cm<sup>3</sup>, Cu : 8,92 g/cm<sup>3</sup>)

(Atkins et al., p. 263) : "Les propriétés chimiques des éléments métalliques peuvent être vues comme émanant d'une capacité des éléments à perdre des électrons pour former une mer d'électrons qui lient ensemble les cations et rendent compte du lien métallique. Par conséquence, il y a des chances que les éléments avec des énergies d'ionisation faibles soient des métaux et il y a des chances que ceux avec des énergies d'ionisation fortes soient des non métaux. Ainsi, comme l'énergie d'ionisation décroît en descendant dans un groupe les éléments deviennent plus métalliques, et comme les énergies d'ionisation augmentent au travers une rangée, les éléments deviennent moins métalliques (Fig. 40.). Ces tendances peuvent être aussi directement liées aux tendances dans les rayons atomiques, vu que de manière typique, les gros atomes ont des énergies d'ionisation faibles et ont un caractère plus métallique."

(Atkins et al., p. 452) : "D'une manière générale, la même structure en bande est présente pour les métaux du bloc *d* et provient du chevauchement des orbitales (n+1)s pour donner une bande *s* et des orbitales *nd* pour donner une bande *d*. Les principales différences entre les métaux sont le nombre d'électrons disponibles pour occuper ces bandes : Ti (3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>) a quatre électrons de liaison, V (3d<sup>3</sup>4s<sup>2</sup>) cinq, Cr (3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup>) six et ainsi de suite.

La partie basse de la bande de valence, liante nette, est donc progressivement remplie, jusqu'au groupe 7 (à Mn, Tc, Re) quand les électrons commencent à peupler la partie supérieure de la bande antiliante nette\*. Cette tendance dans la force de liaison est réfléchiée par l'accroissement du point de fusion des alcalins à fusion basse (de fait seulement un électron de liaison pour chaque atome, résultant en des points de fusion typiquement de moins de 100°C) jusqu'au Cr, et il décline ensuite jusqu'aux métaux du groupe 12 à fusion basse (le mercure étant liquide à température ambiante, Fig. 41). La force de la liaison métallique dans le tungstène (W) est telle que son point de fusion (3410°C) n'est excédé que par un seul autre élément, le carbone."

\* les bandes concernent la structure des solides, qui n'est pas le sujet de présent document, mais le lien avec la table est direct d'où mention. Pour anti-liaison voir § VII-1-1.

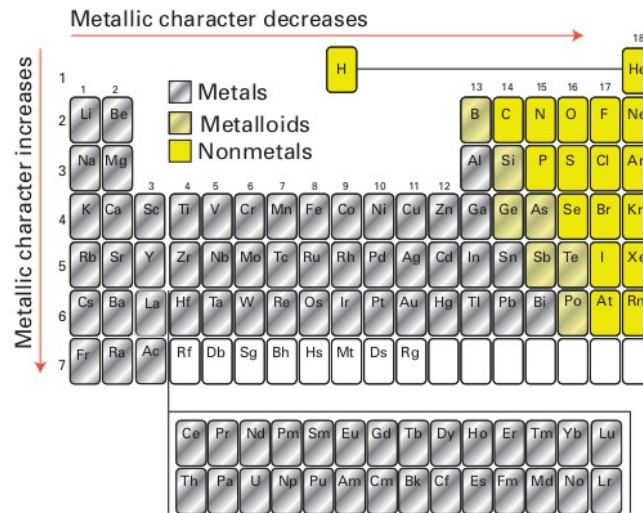


Fig. 40. "La variation du caractère métallique dans le tableau périodique" (Atkins et al. 2010, p. 263).

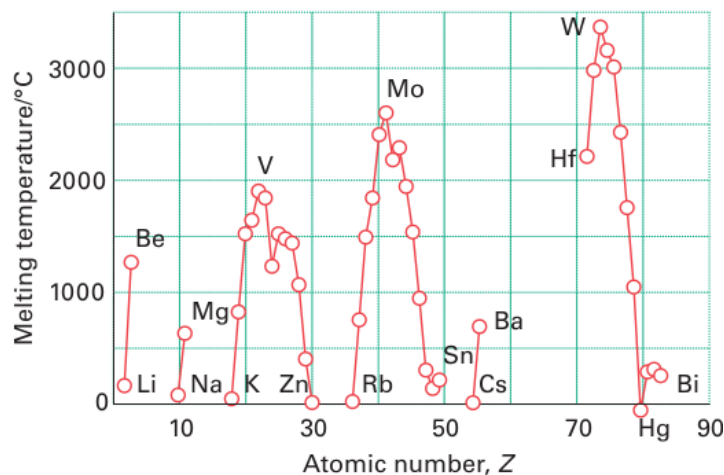


Fig. 41. "Les points de fusion des métaux dans les groupes 1-15" (Atkins et al. 2010, p. 452), très bas point de fusion pour les alcalins = tête de période, grimpe à un maximum en milieu de période puis s'effondre pour les derniers métaux dans chaque période.

#### ▪ Conductivité électrique

Les trois métaux les plus conducteurs d'électricité (densité de courant = conductivité  $\times$  champ électrique) sont Ag et Cu (très proches) puis Au puis plus loin Al. Les trois premiers sont du groupe 11 avec la couche  $nd$  remplie et un électron en  $(n+1)s$  ce qui donne un électron mobile, comme pour les alcalins.

Résistivité électrique à 273 K ( $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ )  $\rho$  : Ag : 1,51; Cu : 1,56; Au : 2,04; Al : 2,45; Fe : 8,9; Pb : 19 (Burns 1985, p. 194). La conductivité  $\sigma$  est  $1/\rho$ , i.e. pour le cuivre =  $6,5 \cdot 10^5 (\text{ohm} \cdot \text{cm})^{-1}$ .

Mais pourtant il n'y a pas d'explication simple, c'est un ensemble de caractéristiques propres à chaque atome qui est en jeu, la densité d'électron, s'ils sont en paire ou impaire, la protection de l'attraction du (puis des)

noyau(x) positif(s), mais aussi, remplissage et différences d'énergie entre "bandes" et *surface de Fermi* (limite énergétique d'orbitales pleine-vide, à proximité de laquelle se produisent les changements d'occupation permettant le courant; l'énergie des électrons est quantifiée, respect du principe de Pauli...), distance inter-atome, interaction avec les *phonons* qui sont des états quantiques d'excitation vibrationnelle (thermique, la conductivité électrique chute avec la  $T^\circ$ ) des cristaux (cubiques face centrée pour Ag, Cu, Au, Al)... Ces derniers paramètres témoignent que le raisonnement doit nécessairement passer par celui de réseaux atomiques-cristaux, ce qui est un autre domaine qui n'est pas traité ici.

▪ Burns (1985, p. 341) : "... métaux dans lesquels les électrons *d* ont un rôle significatif.... Le comportement de ces métaux varie très largement... Considérez le cuivre. Un atome isolé Cu a une configuration électronique extérieure  $3d^{10}4s$ , donc il y a un électron *s* en dehors de la couche fermée. Cependant les électrons *3d* ne peuvent pas être vus simplement comme une couche interne d'électrons de non liaison (comme cela serait raisonnable pour les électrons *2p* dans Na, i.e.,  $1s^22s^2p^63s$ ) parce que à la séparation atomique du métal, les électrons *3d* ont un chevauchement considérable avec les nuages de charge voisins. Ainsi les électrons *3d* doivent être pris en compte sur un point de vue de bande.

Mott et Jones... ont proposé que les électrons *3d* et *4s* pouvaient être pensés comme formant des bandes séparées. La bande *4s* serait large et la bande *3d* plus étroite à cause d'un plus grand chevauchement des fonctions d'onde atomiques pour le premier que pour le second. Cette situation est donnée en Fig. 42 où la bande *3d* est entièrement pleine (des  $3d^{10}$  électrons) et la bande *4s* est à demie pleine du seul électron *4s*... ... rend compte de leurs propriétés magnétiques. L'idée de base est que les électrons dans les couches remplies (i.e.  $3d^{10}$ ) ou que les électrons qui sont engagés dans des liaisons ont leur spin en paire et ne montrent pas de paramagnétisme spin résultant. D'un autre côté les électrons solitaires se comportent comme dans un atome et tendent à obéir les lois de Hund... le cuivre métallique devrait être non ferromagnétique, comme on le trouve."

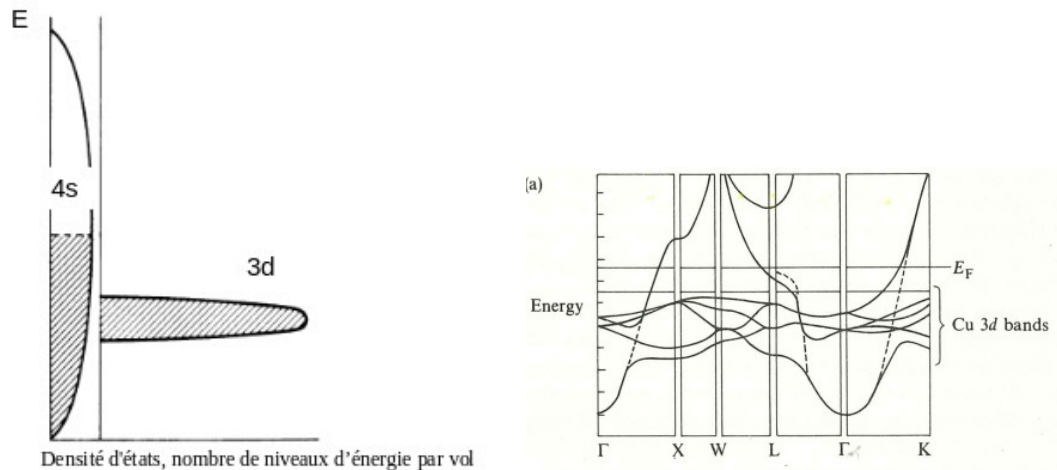


Fig. 42. Diagrammes des bandes (état solide) pour le cuivre vs énergie en ordonnée; à gauche schématique en densité d'état (Burns 1985, p. 341); à droite structure des bandes calculées, les *3d* indiquées, donc situées au sein des bandes plus diffuses *4s* et *4p* (avec mélange *sp* et *3d* comme au niveau de  $\Gamma$ ; avec en pointillé la *sp* comme elle serait si les *3d* étaient absentes; Cox 1987 p. 125).

#### ▪ Le lustre métallique

Il s'agit là de solides, on fait donc une diversion en dehors du sujet du présent document.

Chez les métaux la réfraction est extrêmement limitée pour les longueurs d'onde du visible, pénétration à l'échelle nanométrique seulement, i.e. ils sont "opaques" (notamment du au fait que leurs électrons parce que libres oscillent avec un décalage de phase de  $180^\circ$  qui annule la radiation incidente de manière exponentielle avec la profondeur indépendamment de l'angle d'incidence; Hecht 2002, p.129-130). Entre 85 et 95 % de la lumière est réfléchi. Les électrons libres des métaux n'ont pas de fréquence propre et bougent avec une grande amplitude. Sous l'onde harmonique ils oscillent et ré-émettent à la fréquence de la source dans une direction aléatoire. Un point de cette surface qui comporte des millions d'atomes réémet des ondelettes dans toutes les directions, hémisphériques ; la réflexion.

La majorité des métaux ont une apparence grise-argentée comme celle de l'aluminium, l'étain ou l'acier. Ils réfléchissent presque toute la lumière incidente sur tout l'intervalle des longueurs d'onde du visible et sont

donc essentiellement sans couleur. Pour les métaux colorés, des électrons liés aux atomes sont en plus impliqués. C'est le cas de l'or et du cuivre, qui absorbent les longueurs d'onde les plus grandes du spectre visible pour les réfléchir de manière sélective d'où leur couleur jaune-rougeâtre (Fig. 42-bis). Cela vient de variations dans leur configuration électronique (électrons liés) sensibles à ces énergies assez basses du visible. Cependant pour des ondes au delà d'une certaine fréquence, "fréquence des plasmas", les métaux deviennent en partie transparents, comme ils le sont aux rayons X.

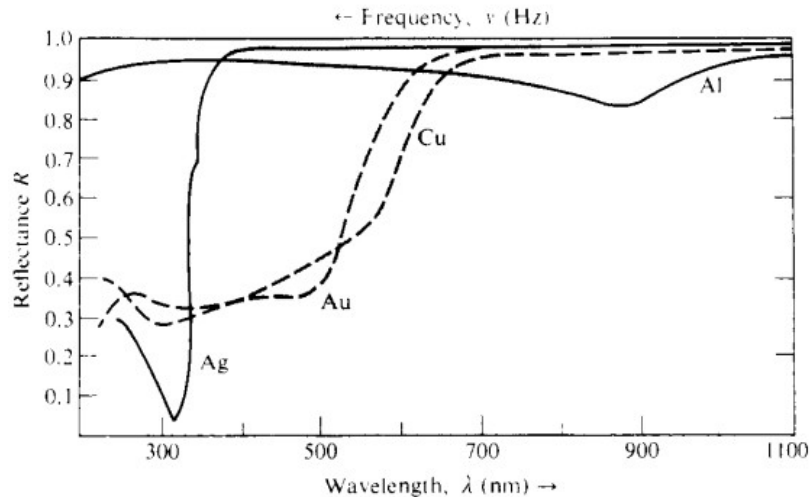


Fig 42-bis. Réflectance spectrale pour des films métaux évaporés dans des conditions idéales (Hecht 2002, p. 131)

On rappelle que le spectre visible se trouve entre 390 nm, violet, à 760 nm, rouge (les jaune-orange dans l'intervalle 580 à 620 nm), leur énergie allant de 3,2 à 1,6 eV. On voit en cette figure que la réflectance de l'aluminium est indifférente à la longueur d'onde, celle des or et cuivre varie vite dans l'intervalle du visible, transparents aux courtes valeurs (la lumière qui passe à travers un film très fin d'or est bleu-verte) absorbants-réfléchissants dans les hautes (notre œil voit donc la dite "couleur complémentaire", qui est un mélange des autres longueurs d'ondes non absorbées). L'argent très réfléchissant sur tout le visible devient brutalement transparent dans l'ultraviolet à environ 316 nm.

## VII. Molécules

Une molécule est une espèce distincte, neutre, qui résulte de liaisons covalentes, le type de lien chimique le plus commun, entre deux ou plus, atomes. Ci dessous O.A. = orbitale atomique, O.M. = orbitale moléculaire

### VII-1. Molécules diatomiques homonucléaires

#### VII-1-1. Théorie d'orbitale moléculaire, LCAO, liaisons, anti-liaisons : H<sub>2</sub>

▪ Cox (2004, p. 68) : "Pour les orbitales moléculaires, O.M., une encore nouvelle approximation est souvent faite, plutôt que d'utiliser la fonction d'onde pour H<sub>2</sub><sup>+</sup>, exacte mais très compliquée, il est pratique d'exprimer chaque O.M. comme une Combinaison **Linéaire** des orbitales atomiques, O.A., la dite *Combinaison Linéaire des Orbitales atomiques*, CLOA (LCAO en anglais)"

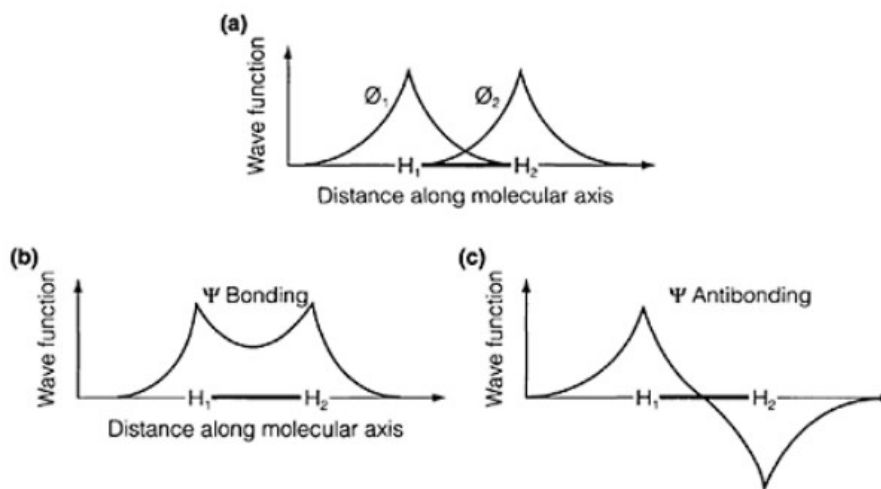


Fig.43. "Formation d'une liaison et anti-liaison moléculaire de chevauchement des orbitales atomiques 1s dans H<sub>2</sub>" (Cox 2004, p. 68)

(Cox 2004, p. 67, parties en gras le sont par nous :) "La figure 43 montre comment fonctionne la méthode LCAO pour H<sub>2</sub>. Les diagrammes montrent comment la valeur d'une fonction d'onde varie le long de l'axe moléculaire. La Fig. 43(a) montre les fonctions d'onde  $\phi_1$  et  $\phi_2$  des valences orbitales atomiques 1s pour les deux atomes H. **On construit** une fonction d'onde d'OM en écrivant :

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

où  $c_1$  et  $c_2$  sont des coefficients numériques. Le carré de  $\psi$  donne la distribution de probabilité d'électron, et dans une molécule homonucléaire diatomique comme H<sub>2</sub> (où chaque atome est le même),  $\psi^2$  doit avoir la même valeur sur chaque atome. **Donc nous avons  $c_1^2 = c_2^2$  d'où, soit  $c_1 = c_2$ , ou soit  $c_1 = -c_2$ . Le premier cas est la liaison d'O.M., et le second l'anti-liaison d'O.M.,** comme le montrent respectivement les Fig. 43(b) et 43(c).

Près de chaque noyau atomique, les deux O.Ms. ressemblent à l'orbitale atomique 1s (à part le signe, qui n'affecte pas la probabilité de distribution). Un électron près de un noyau n'est guère affecté par la présence de l'autre. La différence importante se trouve dans la région entre les noyaux, où la liaison d'O.M. prédit une augmentation de la densité d'électron par comparaison aux atomes isolés. Cela peut être vu comme :

$$\psi^2 = (\phi_1 + \phi_2)^2 = \phi_1^2 + \phi_2^2 + 2\phi_1\phi_2$$

Les deux premiers termes donnent la même densité électronique comme elle est dans les deux O.A., alors que  $2\phi_1\phi_2$  représente une augmentation de densité dans la région entre les deux atomes où les orbitales se chevauchent. Dans une liaison d'O.M. un électron a une énergie plus basse que dans l'O.A. d'un atome isolé, parce qu'il a une probabilité augmentée d'être proche des deux noyaux simultanément. La répulsion électrostatique entre les deux noyaux est de fait entravée ce qui conduit à une liaison stable. Inversement, dans une anti-liaison de M.O. un électron a une plus haute énergie, avec une probabilité réduite d'être dans la régions inter noyaux et la répulsion inter noyaux est désentravée.

Dans l'état stable de H<sub>2</sub>, deux électrons occupent la liaison d'O.M., celui d'anti-liaison n'étant pas utilisé.

Diagrammes d'orbitales Moléculaires :

La Fig. 44 montre un diagramme d'O.M. pour  $H_2$ . Les énergies d'O.A. pour les deux atomes isolés sont mis sur les cotés gauche et droite, et au centre est mise la **liaison et l'anti-liaison d'O.Ms. qui résultent du chevauchement**. Elles sont appelées respectivement  $1s\sigma_g$  et  $1s\sigma_u$ , la désignation  $\sigma$  référant à leur nature symétrique sur l'axe moléculaire et g et u (de l'allemand respectivement *gerade* et *ungerade*, **égal** et **inégal**) à leur comportement égal ou inégal par inversion à travers le centre de symétrie de la molécule (le point au milieu de la liaison).

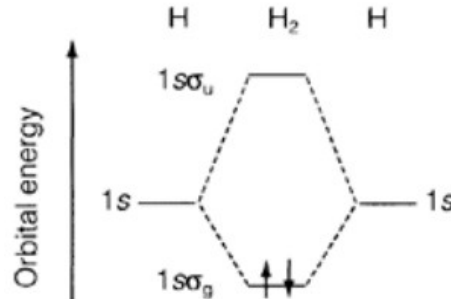


Fig. 44. "Diagramme d'Orbitales moléculaires pour  $H_2$  montrant les liaisons d'orbitales moléculaire occupées par deux électrons avec des spins en paire." (Cox 2004, p. 69). Les énergies des orbitales moléculaires construites sont différentes de celles de orbitales atomiques de départ (plus basse et plus haute) .

L'occupation des O.M. est gouvernée par le principe d'exclusion de Pauli. La Fig. 44 montre deux électrons avec des spins opposés (l'un avec une flèche vers le haut, un avec une flèche vers le bas)."

Les orbitales de la molécules en Fig. 44 sont différentes de celles des atomes isolés "d'abord parce que un électron associé avec l'atome 1 a son énergie potentielle abaissée par la présence du deuxième atome, et deuxièmement, parce que l'énergie peut être abaissée en raison du choix d'une fonction 1s légèrement différente de celle de l'atome libre." (Harrison 1989, p. 18).

Pour  $H_2$  les deux orbitales moléculaires sont donc :

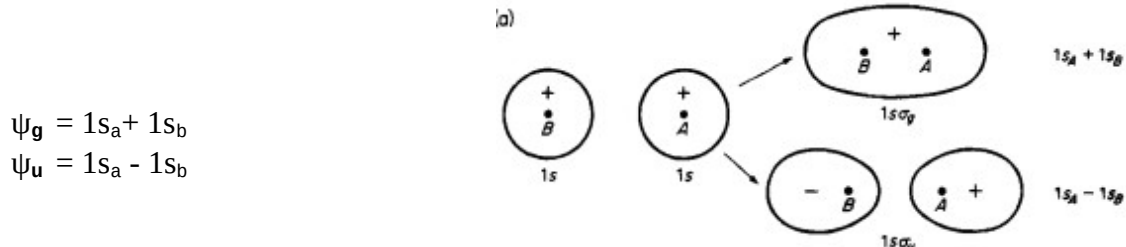


Fig. 45. Orbitales moléculaires de l'hydrogène (Moore 1963, p. 531)

▪ Murphy et al. (1998 p. 56-9) donnent l'explication qualitative : "... idée simple de la théorie d'orbitale moléculaire, impliquant deux orbitales s sur deux atomes H séparés par une certaine distance (en picomètre). Lorsque  $r \gg 100$  pm, il n'y a pas d'interaction entre ces orbitales s sphériques symétriques, mais quand  $r$  diminue à  $\sim 100$  pm, les surfaces extérieures des orbitales s (dans lesquelles il y a 95 % de chance de trouver un électron) commencent à interagir et à occuper le même volume dans l'espace et sont dites se chevaucher. Dans ce processus, l'énergie potentielle des électrons dans ces orbitales s commenceront aussi à interagir (Fig. 46), parce que les électrons dans les orbitales s séparées ont la même charge négative et se repoussent l'un l'autre. Si les spins sont parallèles la répulsion continue et le chevauchement forme une orbitale moléculaire anti-liaison avec une énergie potentielle plus haute que les orbitales s de départ. D'un autre coté, si les spins des électrons séparés dans les orbitales s séparées sont de signe opposé, alors les électrons sont mis en paire de spin et une orbitale moléculaire de liaison est formée avec un abaissement de l'énergie potentielle... Ensuite (en continuant à se rapprocher) l'énergie potentielle s'élève, ce qui est grandement du au rapprochement des deux charges positives des nucléi qui se repoussent mutuellement."

C'est ce puits énergétique qui est à l'origine du "tenu" des liaisons covalentes, un type de liaison par un partage bien compris d'électrons, i.e. plus intéressant énergétiquement que de rester séparés. Cette énergie correspond à une distance d'équilibre assez bien définie entre les deux atomes.

"Si la somme des énergies des états occupés diminue lorsque les atomes sont amenés l'un à l'autre, une molécule est dite être liée. Un addition d'énergie doit être fournie pour séparer les atomes." (Harrison 1989, p. 16).

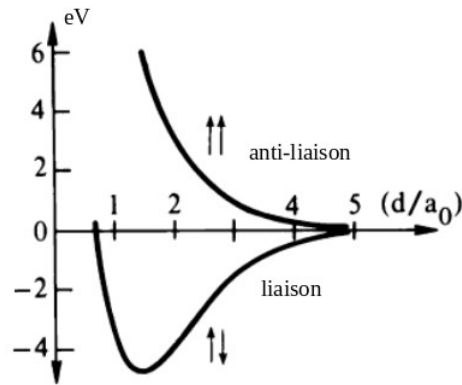


Fig. 46. Molécule  $H_2$ . Énergie potentielle (en eV) vs distance inter-nucléaire (en unité du rayon de Bohr). La courbe du bas est pour une paire de spin opposée, = de liaison, la courbe du haut pour des spins parallèles = état d'anti-liaison. (in Burns 1985, p. 155).

### VII-1-2. Hybridations (liaisons $\sigma$ )

Pour des molécules autres que les plus petites, les calculs deviennent vite très complexes. Des principes qualitatifs ont été développés, pour les molécules/matériaux covalents c'est le principe de chevauchement maximal. Il pose que l'énergie de liaison est diminuée si les nuages électroniques adjacents se chevauchent sur un volume plus important. Cela s'applique aux états de spin anti-parallèles.

Prenons un cas simple comme le béryllium,  $1s^2 2s^2$ . Il n'y a pas d'électron célibataire dans son état fondamental et on ne s'attend pas à une liaison covalente. Cependant il y a un état d'excitation basse,  $1s^2 2s^1 2p^1$  avec deux électrons célibataires. Nous pouvons former deux orbitales hybrides  $\phi_1$  et  $\phi_2$  à partir de ces orbitales  $s$  et  $p$  :  $\phi_1 = (s + p)/\sqrt{2}$ , et  $\phi_2 = (s - p)/\sqrt{2}$ . Les orbitales originales  $s$  et  $p$  ainsi que  $\phi_1$  et  $\phi_2$  sont représentées en Fig. 47. On peut voir que les orbitales hybrides ont des densités de charge plus large sur la droite, et la gauche, respectivement. Ces orbitales peuvent se chevaucher et former une liaison covalente avec deux atomes.  $\phi_1$  peut se lier sur l'atome à sa droite, et  $\phi_2$  à celui sur sa gauche. La formation de ces hybrides "coûte" de l'énergie (la différence d'énergie entre  $2s^1 2p^1$  et  $2s^2$ ) mais on "récupère" de l'énergie de chevauchement. La balance entre ces deux énergies détermine si le processus prendra place ou non (Burns 1985, p. 159).

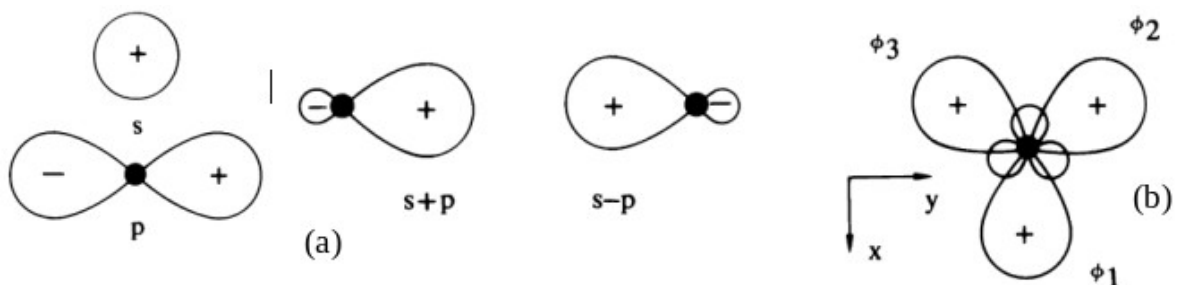


Fig. 47. (a) Hybridation  $sp$ ; (b) hybridation  $sp^2$  (in Burns 1985, p. 159)

Un atome de bore a  $1s^2 2s^2 2p_x^1$  comme configuration de base, et donc un seul électron célibataire disponible pour former une liaison. Cependant un des deux électrons  $s$  peut être promu à une orbitale  $p$  amenant la configuration de l'état excité à  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1$ . Une liaison hybride peut alors être formée. Il y a trois fonctions hybrides  $\phi_1, \phi_2, \phi_3$ , avec des lobes larges dans trois directions, séparés par  $120^\circ$ . Ce type d'hybridation est appelé un hybride  $sp^2$  (une orbitale  $s$ , 2 orbitales  $p$ ). Il est plan avec les pointes orbitales qui pointent vers les coins d'un triangle équilatéral (Fig. 47b). C'est un exemple important, c'est la base de la structure de cristal diamant qui est si importante dans le domaine des semi-conducteurs.

L'atome de **carbone** a la configuration  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ , aussi on pourrait s'attendre à ce qu'il se comporte comme l'oxygène est soit bivalent. En fait il se comporte différemment de l'oxygène, est tétravalent. Du groupe IVb (dans Fig. 31), il lui manque 4 e<sup>-</sup> pour arriver à l'état plein. Il peut être promu à l'état  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$  et c'est un hybride **sp<sup>3</sup>** qui est formé, une orbitale s avec 3 orbitales p qui donne quatre liaisons. Ses liaisons pointent aux coins d'un tétraèdre régulier. La liaison tétragonale est favorable à ce groupe parce que le supplément de force que cela amène à la liaison plus que compense l'apport nécessaire d'énergie pour la promotion d'un électron de s à p.

Cela change dans ce groupe en descendant dans la table parce que la liaison avec les électrons externes de plus en plus séparés du noyau devient plus faible, l'hybridation entre s et p ne se forme plus, les deux électrons célibataires sont en p, tendance à chimie de divalence et métallique (Sn et Pb; Cox 1987 p. 55).

Pour de nombreux atomes la liaison covalente est une liaison forte. En fait l'état électronique de base sera nettement déformé afin d'avoir la configuration permettant ces liaisons. Par exemple un électron 2s du carbone sera promu à un 2p.

Pour les atomes liés par covalence, et contrairement aux liaisons ioniques, une bonne partie de la charge se trouve au milieu, entre les deux atomes. De plus, comme on vient de le voir avec les hybridations, les liaisons covalentes sont très directionnelles, avec des angles spécifiques amenant à des structures spéciales. Ces angles sont indépendants des rapports de rayons des liaisons ioniques données dans des tables. En fait, les solides à coordination tétraédrique simple avec la structure diamant ou blende ont une densité très basse, ce qui amène à des effets intéressants à haute pression (Burns 1985, p. 160). La table 10 liste les orbitales hybrides les plus communes.

Nombre de liaisons	hybrides	Direction des liaisons
2	sp	linéaire
3	sp <sup>2</sup>	triangulaire, plan
"	sd <sup>2</sup>	triangulaire, plan
"	p <sup>3</sup>	triangulaire, pyramide (comme axes x, y, z))
4	sp <sup>3</sup>	tétraédrique
"	dsp <sup>2</sup>	tétragonal, plan
5	d <sup>4</sup> s	tétragonal, pyramidal
6	d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	octaédrique
"	d <sup>4</sup> sp	prisme triangulaire
8	sp <sup>3</sup> d <sup>3</sup> f	cubique (sommets)

Table 10. "Quelques orbitales hybrides communes (pas d'hybridation pour p<sup>3</sup>)" (Burns 1965, p. 160)

### VII-1-3. Diatomes de la seconde période, liaisons $\sigma$ et $\pi$

▪ Cox (2004, p. 69 *parties en gras le sont par nous*) : "Pour l'extension de la théorie des O.M. à la seconde période des éléments, il faut prendre en compte des principes additionnels.

- Premièrement, seuls les orbitales de couches de valence sont mises sur les diagrammes d'O.M., parce que les couches intérieures sont trop étroitement liées pour être impliquées dans les liaisons et ne chevauchent pas de manière significative.

- Deuxièmement, il faut inclure les deux, les orbitales de valence 2s et les 2p. Les trois **orbitales atomiques dans la couche p** ne diffèrent que par leur direction dans l'espace et sont dégénérées dans les atomes (i.e. ont la même énergie). Dans les molécules diatomiques cependant, elles **sont distinctes par la manière dont elles chevauchent** : les orbitales **p $\sigma$**  pointent le long de la direction de la liaison, et les orbitales **p $\pi$**  (dont il y a deux équivalentes, dégénérées) lui sont perpendiculaires.

Deux **règles fondamentales dans le modèle LCAO M.O.** sont importantes :

- Le nombre d'orbitales moléculaires formées est égal au nombre total d'orbitales atomiques de départ; ["aucun état ne disparaît ou est créé", Harrison 1989 p. 16].

- Seules les Orbitales atomiques de même symétrie se combinent pour faire des O.Ms.

La Fig. 48 montre que les O.A. **p $\sigma$**  qui **pointent l'une vers l'autre**, se chevauchent plus fortement que ne le font les O.M. **p $\pi$** , ce qui fait que, et la stabilisation de liaison, et la déstabilisation anti-liaison, sont plus importantes pour **p $\sigma$** . L'ordre des énergies d'O.M. formées des deux O.A. sur les deux atomes est donc : "

liaison  $\sigma$   $<$  liaison  $\pi$   $<$  antiliasion  $\pi$   $<$  antiliasion  $\sigma$   
 $2p\sigma_g$   $2p\pi_u$   $2p\pi_g$   $2p\sigma_u$

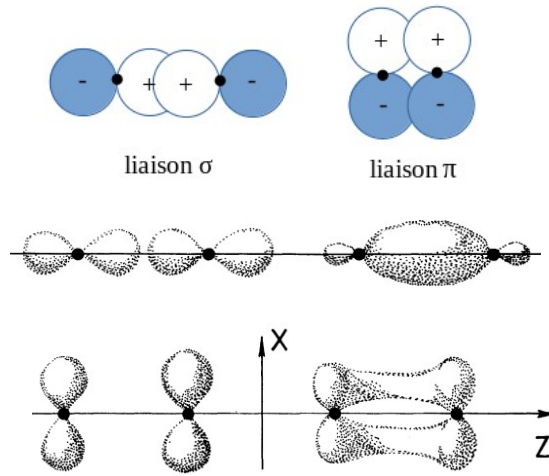


Fig. 48. Liaison O.M. formées par chevauchement  $\sigma$  et  $\pi$  de deux O.A.  $p$  (couleur, les signes doivent correspondre); puis dessins des liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  in Agulló-López et al. (1994, p. 162).

- Moore (1963, p. 532) : "L'orbitale moléculaire la plus stable qui peut être formée des orbitales atomiques  $p$  est une avec la superposition maximale le long de l'axe inter-nucléaire. La Fig. 49 montre cette O.M. Cette orbitale de liaison et l'orbitale correspondante anti-liaison peuvent être écrites :

$$\psi_g = \psi_a(2p_x) + \psi_b(2p_x) : 2p\sigma_g$$

$$\psi_u = \psi_a(2p_x) - \psi_b(2p_x) : 2p\sigma_u$$

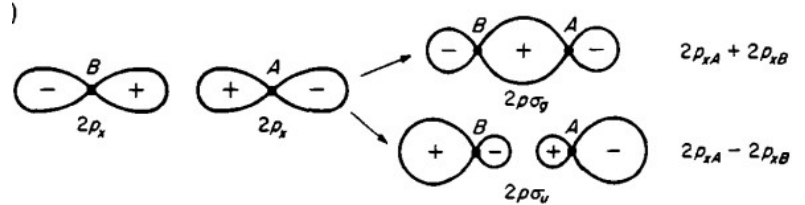


Fig. 49. Orbitale moléculaire la plus stable, et celle anti-liaison correspondante, à partir d'O.A.  $2p$  (Moore 1963, p. 531)

Liaison  $\sigma$  : "cette ligne est un axe de symétrie de rotation pour l'orbitale" (Agulló-López et al. 1994, p. 162).

- Moore (1963, p. 532) : "quand les noyaux sont amenés l'un vers l'autre, les cotés des orbitales  $p_y$  ou  $p_z$  coalescent, et amènent à **deux bandeaux de densité de charges**, une au dessus et une au dessous de l'axe inter-noyaux.. Ces orbitale ont un moment angulaire d'une unité, aussi  $\lambda = 1$  et **elles sont appelées orbitales  $\pi$** ."

Comme le montre la Fig. 50, on a la notation  $2p\pi_u$  pour  $(2p_{yA} + 2p_{yB})$  et  $2p\pi_g$  pour  $(2p_{yA} - 2p_{yB})$ .

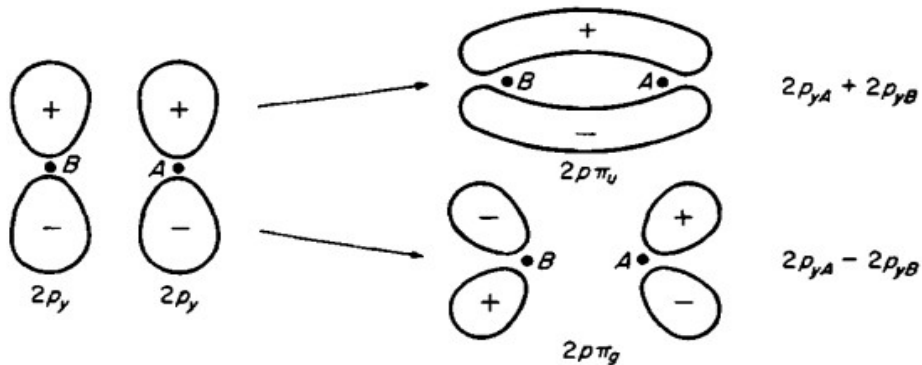


Fig. 50. Orbitales moléculaires  $\pi$ , à partir d'O.A.  $2p$  qui ne sont pas sur l'axe inter-noyaux (Moore 1963, p. 531)

▪ Karplus et Porter (1970 p. 340) : "*Toutes les liaisons  $\sigma$  sont g et toutes les anti-liaison  $\sigma$  sont u. Cependant, les orbitales  $\pi$  se comportent de manière opposée; c'est-à-dire les orbitales de liaison  $\pi$  sont u et les orbitales anti-liaison  $\pi$  sont g...*", comme on le voit en Fig. 50 :  $2\rho\pi_u$  et  $2\rho\pi_g$ .

### • Classement des orbitales moléculaires suivant leurs énergies

McQuarrie et Simon (1997, p. 340) : "... ensemble d'orbitales en combinant les orbitales atomiques 1s, 2s et 2p, nous avons besoin de connaître l'ordre de ces orbitales en respect à l'énergie. Nous pouvons alors déterminer les configurations électroniques des molécules en plaçant les électrons dans ces orbitales en accord avec le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund, juste comme nous l'avons fait pour les atomes à plusieurs électrons. L'ordre des orbitales moléculaires variées dépend du nombre atomique (la charge nucléaire) sur les noyaux. Lorsque le nombre atomique augmente, de trois pour le lithium à neuf pour la fluorine, les énergies des orbitales  $\sigma_g 2p_z$  et  $\pi_u 2p_x, \pi_u 2p_y$  s'approchent les unes des autres et de fait leur ordre s'interchange en allant de  $N_2$  à  $O_2$  comme le montre la Fig. 51. L'ordonnancement quelque peu compliqué de la Fig. 51, qui est en accord avec les calculs et les observations spectroscopiques expérimentales, rappelle l'ordonnancement des énergies des orbitales atomiques quand le numéro atomique augmente...

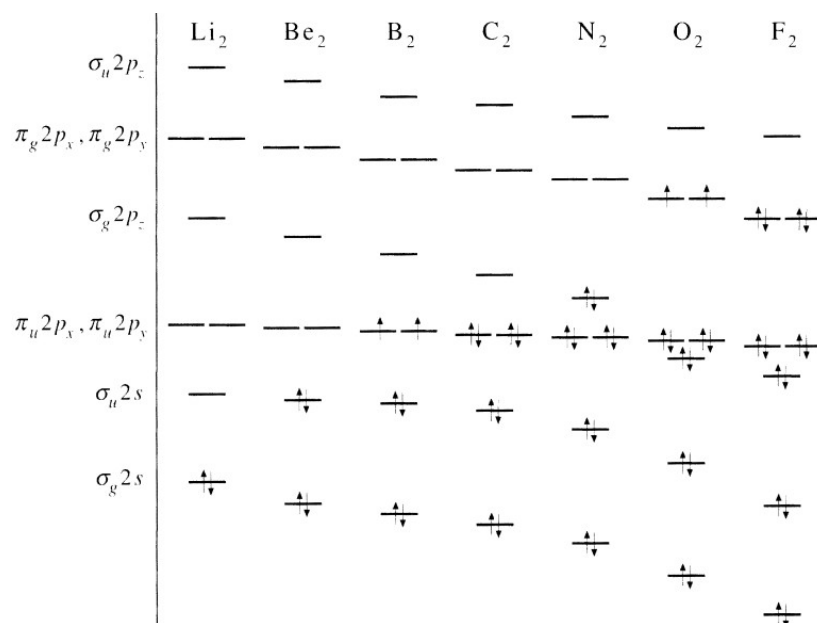


Fig. 51. "Les énergie relatives (pas à l'échelle) des orbitales moléculaires pour les molécules diatomiques homonucléaires, de  $Li_2$  à  $F_2$ . Les orbitales  $\pi_u 2p_x$  et  $\pi_u 2p_y$  sont dégénérées, comme le sont les orbitales  $\pi_g 2p_x$  et  $\pi_g 2p_y$ ." (McQuarrie et Simon 1997, p. 340).

(McQuarrie et Simon 1997, p. 345) ... "La Fig. 52 illustre les ordres prédits de liaison et les longueurs et énergies de liaisons mesurées expérimentalement pour les molécules diatomique homonucléaires de  $B_2$  à  $F_2$ ."

• McQuarrie et Simon (1997, p. 343), "**Le bore diatomique** est un cas particulièrement intéressant. Cette molécule a un total de six électrons de valence (trois de chaque atome de bore). D'après la Fig. 51, la configuration stable de  $B_2$  est  $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p_x)^1(\pi_u 2p_y)^1$ . Comme dans le cas atomique, les règles de Hund s'appliquent, aussi nous plaçons un électron dans chacune des orbitales dégénérées  $\pi_u 2p$  de manière que leur spins soient parallèles afin d'atteindre la plus grand multiplicité possible de spin. Les mesures expérimentales ont déterminées que  $B_2$  a en effet deux électrons solitaires (i.e. est paramagnétique)"

• **dicarbone.** McQuarrie et Simon (1997, p. 344) "La configuration électronique de l'état stable de  $C_2$  est  $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2$  donnant un ordre de liaison de deux (**double lien entre les deux atomes**). Ainsi nous prédisons que le carbone diatomique existe\*. Les mesures expérimentales ont déterminé que  $C_2$  n'a pas d'électron solitaire (i.e. est diamagnétique). La prédiction correcte des propriétés magnétiques de  $B_2$  et  $C_2$

corrobore l'ordonnement des énergies d'orbitales moléculaires données en Fig. 51 pour pour  $Z = 5$  et  $Z = 6$ ."

\* Le dicarbone existe et est détecté notamment dans le milieu interstellaire. Mais il est calculé que le double lien C=C dans  $C_2$  est plus faible (géométrie orbitales peu favorable) que le triple lien dans l'acétylène  $HC\equiv CH$  par exemple, et donc  $C_2$  n'est pas très stable.

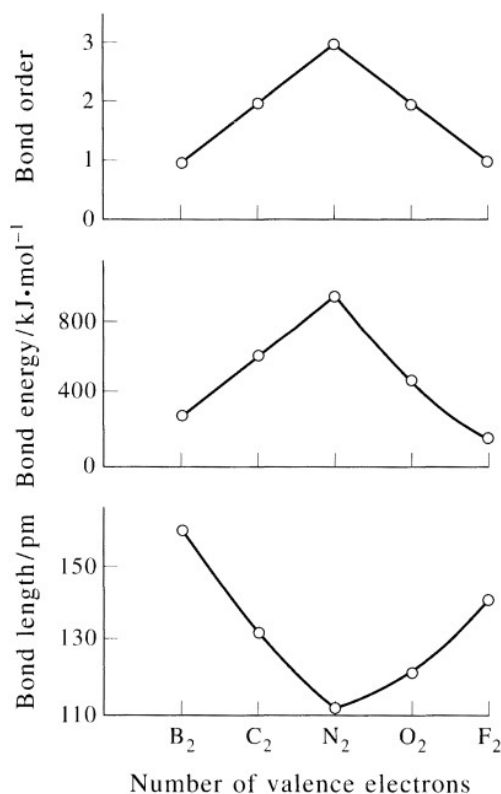
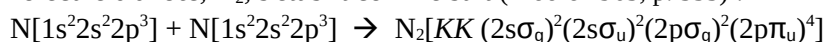


Fig. 52. "Graphe de propriétés variées de liaisons pour les molécules diatomiques homonucléaires, de  $B_2$  à  $F_2$  (McQuarrie et Simon 1997, p. 345)

### • Diazote, $N_2$

La formation de la molécule d'**azote**,  $N_2$ , s'établit comme suit (Moore 1963, p. 533) :



Ici,  $KK$  signifie que les électrons du niveau  $K$  n'ont pas besoin d'être considérés, seuls les électrons de valence du niveau extérieur sont à prendre en compte = ce qui est écrit à la suite de " $KK$ ".

"Puisqu'il y a six électrons net de liaison, on peut dire qu'il y a une triple liaison entre les deux  $N$ . L'un de ces liens est un lien  $\sigma$ ; les deux autres sont des liens  $\pi$  à angle droit l'un par rapport à l'autre (il est possible cependant, de former trois orbitales de liaison équivalente identiques qui peuvent être considérées comme ayant un mélange des caractères  $\sigma$  et  $\pi$ )." (Moore 1963, p. 533). Voir aussi Fig. 56.

▪ Burrows et al. (2017, p. 201-2) : "... Fig. 52-bis. Chaque atome d'azote a la configuration électronique  $2s^2 2p^3$ , donc il y a  $(2 \times 5) = 10$  électrons à mettre dans les orbitales moléculaires. Le mélange s-p est figuré par des lignes en pointillé qui connectent les orbitales atomiques s et p avec toutes les orbitales moléculaires  $\sigma_g$  et  $\sigma_u^*$ . Bien que chaque orbitale atomique s et p contribue maintenant à plus d'orbitales moléculaires qu'avant, le nombre total d'orbitales moléculaires est toujours égal au nombre total d'orbitales atomiques. Dans le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de  $N_2$ , il y a quatre orbitales de liaison remplies et une orbitale d'anti-liaison remplie, et donc l'ordre de liaison est  $(4 - 1) = 3$ , en accord avec le modèle de Lewis. Les deux théories, de liaison de valence, et d'orbitales moléculaires impliquent les orbitales atomiques 2s et 2p dans la description de la liaison dans  $N_2$  : la théorie de liaison de valence utilise l'hybridation alors que la théorie d'orbitale moléculaire utilise le mélange s-p."

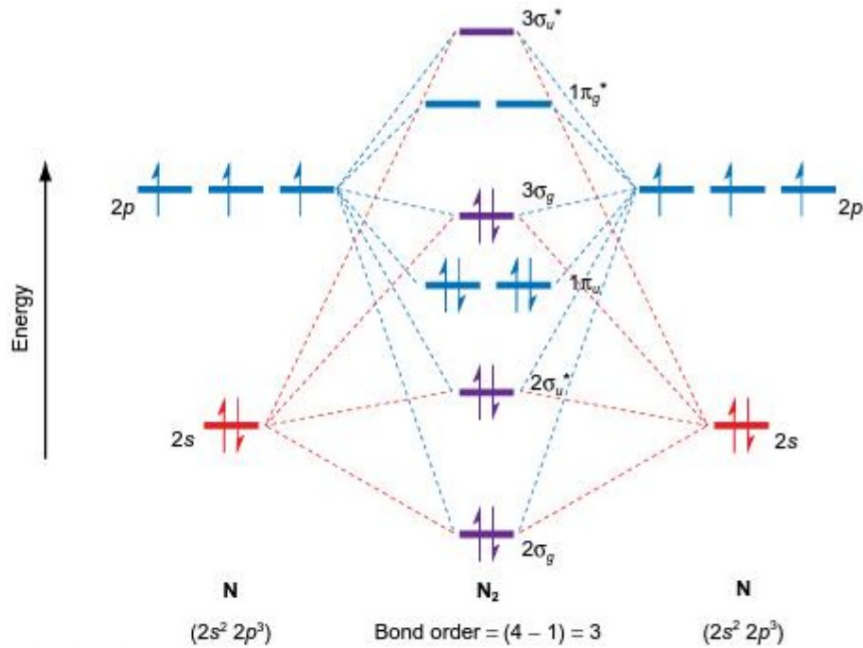


Fig. 52-bis. "Le diagramme d'énergie d'orbitales moléculaires pour  $N_2$ . Le mélange s-p pousse l'orbitale  $3\sigma_g$  au dessus de l'orbitale  $1\pi_u$  en énergie" (Burrows et al. 2017, p. 202).

### • Dioxygène $O_2$

- Moore (1963, p. 533) : "L'**oxygène** moléculaire est un cas intéressant :



Il y a quatre électrons de liaison net, ou un double lien qui consiste en un lien  $\sigma$  et un lien  $\pi$ . Un lien simple est généralement un lien  $\sigma$ , mais un lien double n'est pas formé de deux liens  $\sigma$ , mais d'un  $\sigma$  plus un lien  $\pi$ . Dans  $O_2$ , l'orbitale  $2p\pi_g$ , qui peut tenir 4 électrons, n'est qu'à moitié remplie. A cause de la répulsion électrostatique entre les électrons, l'état le plus stable sera celui dans lequel les électrons occupent des orbitales séparées et ont des spins parallèles. Aussi les deux électrons sont mis comme  $(2p_y\pi_g)^1 (2p_z\pi_g)^1$ . Le spin total de  $O_2$  est donc  $S = 1$  et sa multiplicité  $2S + 1 = 3$  [triplet]. L'état stable de l'oxygène est  ${}^3\Sigma^*$ . A cause de ses spins d'électron qui ne sont pas en paire,  $O_2$  est paramagnétique." (Moore 1963, p. 533-4).

\* cf. notation termes moléculaires en §VII-1-4.

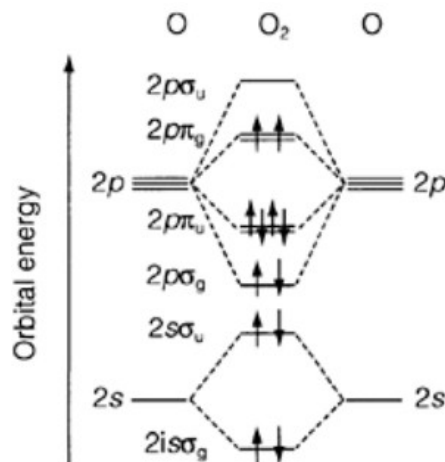


Fig. 53. "Diagramme d'OM pour  $O_2$ " (Cox 2004, p. 70)

- Cox (2004, p. 70) : "La Fig. 53 montre le diagramme d'O.M. pour le dioxygène  $O_2$ ... elle montre les énergies d'O.A. 2s et 2p des atomes séparés, et entre eux les O.Ms. formées par le chevauchement. Celles les plus basses en énergie sont respectivement  $2S\sigma_g$  et  $2S\sigma_u$ , les combinaisons de liaison et d'anti-liaison des O.As.

2s. A des énergies plus hautes sont les O.Ms. qui résultent des 2p des O.As.. La Fig. 53 montre les occupations des O.Ms. dans O<sub>2</sub> (12 électrons de valence)."

▪ McQuarrie et Simon (1997, p. 344) : "La configuration électronique de l'état stable prédite de O<sub>2</sub> est  $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\pi_g 2p_x)^1(\pi_g 2p_y)^1$ . Parce que les orbitales  $\pi_g 2p_x$  et  $\pi_g 2p_y$  sont dégénérées, selon la règle de Hund, nous plaçons un électron dans chaque orbitale de telle manière que les spins soient parallèles. L'occupation des autres orbitales,  $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2$ , ne génère pas de spin net parce que toutes ces orbitales moléculaires occupées contiennent deux électrons en paire de spin, aussi nous prédisons que O<sub>2</sub> dans son état stable a deux électrons célibataires. Ainsi, la configuration orbitale moléculaire rend compte correctement du comportement paramagnétique de la molécule O<sub>2</sub>." (il doit y avoir autant orbitales moléculaires que d'orbitales atomiques; il y a 3+3 O.A. p, on voit en Fig. 53 que deux O.Ms.  $2p\pi_g$  ont chacune un seul électron)

### VII-1-4 Nombres quantiques et Symboles de Termes moléculaires

(voir également Annexe A-IV)

▪ Karplus et Porter (1970 p. 330; **on met en gras**), On définit pour les O.M. un **nombre quantique  $\lambda$**  qui est analogue au nombre quantique  $l$  de l'atome d'hydrogène. "Juste comme le nombre de nœuds angulaires dans l'atome d'hydrogène est égal au nombre quantique  $l$ , **le nombre de plan nodulaires qui contiennent l'axe moléculaire est égal au nombre quantique  $\lambda$** . De plus, comme pour les atomes, les propriétés nodulaires sont liées au moment angulaire. Puisqu'on choisit l'axe z comme axe moléculaire, nous sommes concernés avec  $M_z$ , la composante z du moment angulaire [=  $L_z = M_L$ ]; c'est-à-dire, pour les molécules diatomiques,  $M_z = m\hbar$ , ou  $\lambda = |m|$  (ou  $|m_l|$ ).

Les désignations O.A. et les désignations correspondantes pour O.M. sont données en table 11."

Table 11. Désignations orbitales atomiques et moléculaire

atome		→ molécule diatomique		
$l$	désignation	$\lambda$	désignation	$m$
0	s	0	$\sigma$	0
1	p	1	$\pi$	$\pm 1$
2	d	2	$\delta$	$\pm 2$

Les orbitales anti-liaison sont désignées avec un astérisque, les orbitales de liaison n'ont pas d'astérisque (exemple : respectivement  $\sigma^*$  et  $\sigma$ , l'autre écriture voulant dire la même chose étant respectivement  $\sigma_u$  et  $\sigma_g$ )

$m_l$  reste le moment angulaire (pour l'atome d'hydrogène  $l$  donnait la forme et  $m$  l'orientation de cette forme). Le nombre quantique *principal* reste  $n$ .

▪ McQuarrie et Simon (1997, p. 355). "Les symboles de termes moléculaires se trouvent être plus faciles à déduire que les symboles de termes atomiques... on calcule en premier les valeurs possibles pour le moment angulaire orbital total,  $M_L$ , qui est la somme des moments orbitaux des électrons qui occupent les orbitales moléculaires :

$$M_L = m_{l1} + m_{l2} + \dots$$

où  $m_l = 0$  pour une orbitale  $\sigma$ ,  $m_l = \pm 1$  pour une orbitale  $\pi$ , et ainsi de suite (Rappelez vous que  $m_l$  est la projection en unités de  $\hbar$  du moment angulaire orbital sur l'axe z). Des configurations différentes d'électrons donnent lieu à différentes valeurs permises de  $M_L$ . Les valeurs variées de  $|M_L|$  (=  $\Lambda$  selon une nomenclature internationale) sont associées à des lettres grecques capitales comme :

$$\begin{array}{l} |M_L| = \Lambda = \quad 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad \dots \\ \text{lettre} = \quad \Sigma \quad \Pi \quad \Delta \quad \Phi \quad \dots \end{array}$$

Une fois que  $M_L$  a été déterminé, on détermine alors les valeurs possibles du moment angulaire de spin total  $M_S$  :

$$M_S = m_{s1} + m_{s2} + \dots$$

Les valeurs de  $M_S$  correspondent aux projections du spin total,  $S$ , de la molécule le long de l'axe de liaison [en général pris comme axe z] Pour  $S = 0$ ,  $M_S = 0$ ; pour  $S = 1/2$ ,  $M_S = \pm 1/2$ ; pour  $S = 1$ ,  $M_S = \pm 1, 0$ , et ainsi de suite. Ainsi, comme pour les atomes, le spin total peut être déterminé des valeurs obtenues de  $M_S$ . Pour un ensemble particulier de  $M_L$  et  $S$ , le symbole de terme moléculaire est alors représenté par :

$$^{2S+1} |M_L|$$

L'exposant  $2S+1$  est la multiplicité de spin et indique le nombre de valeurs de  $M_S$  pour une valeur particulière de  $S$ ... doublet, triplet et ainsi de suite."

Exemple.  $H_2$ , l'état stable est  $(1\sigma_g)^2$  donc  $m_l = 0$  pour chaque électron dans les orbitales  $\sigma$  occupées. Donc  $M_L = 0 + 0 = 0$ . Les spins doivent être mis pour satisfaire le principe d'exclusion de Pauli et donc  $M_S = +1/2 - 1/2 = 0$ . Parce que  $M_S = 0$ ,  $S$  doit être égal à zéro. Par conséquent le symbole de terme pour la configuration électronique stable de  $H_2$  est  $^1\Sigma$  (un état *sigma singulet*).

- Pour les méthodes de calculs numériques pour un nombre important d'orbitales, les appellations comme  $\sigma 2s$  et  $\pi 2p$  perdent de leur signification et est apparues une deuxième notation dite SCF-LCAO, McQuarrie et Simon (1997, p. 351) :

Table. 12. Correspondance entre notations pour les orbitales moléculaires diatomiques

	$\sigma 1s$	$\sigma^* 1s$	$\sigma 2s$	$\sigma^* 2s$	$\pi 2p_x$	$\pi 2p_y$	$\sigma 2p_z$	$\pi^* 2p_x$	$\pi^* 2p_y$	$\sigma^* 2p_z$
LCAO-MO	$\sigma_g 1s$	$\sigma_u 1s$	$\sigma_g 2s$	$\sigma_u 2s$	$\pi_u 2p_x$	$\pi_u 2p_y$	$\sigma_g 2p_z$	$\pi_g 2p_x$	$\pi_g 2p_y$	$\sigma_u 2p_z$
SCF-LCAO-MO	$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$1\pi_u$	$1\pi_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_g$	$1\pi_g$	$3\sigma_u$

Ainsi McQuarrie et Simon (1997, p. 360) donnent pour les états stables les configurations suivantes :

$H_2$	$(1\sigma_g)^2$	terme $^1\Sigma_g^+$
$N_2$	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^2$	terme $^1\Sigma_g^+$
$O_2$	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^1(1\pi_g)^1(1\pi_g)^1$	terme $^3\Sigma_g^-$

qui paraissent très différentes de formules données plus avant mais sont la même chose.

La constante de force (le "ressort" entre les deux atomes qui vibrent) pour  $N_2$  est  $\sim 2240 \text{ k/N}\cdot\text{m}^{-1}$ , pour  $O_2 \sim 1140 \text{ k/N}\cdot\text{m}^{-1}$  pour  $H_2 \sim 570 \text{ k/N}\cdot\text{m}^{-1}$  (McQuarrie et Simon 1997, p. 169).

### • Cas de $O_2$

• Atkins et Friedman (1996, p. 253) : "Pour déterminer la valeur de  $\Lambda$  [ $|M_L|$ ], le moment angulaire orbital total autour de l'axe internucléaire, nous ajoutons ensemble tous les  $\lambda$ s individuels. Pour les orbitales  $\sigma$  (et chaque électron qu'elles contiennent),  $\lambda = 0$ . Pour les orbitales  $\pi$ ,  $\lambda = \pm 1$  parce que chaque orbitale correspond à un sens différent de rotation autour de l'axe. Il s'en suit que une configuration  $\pi^4$  nécessairement contribue 0 à  $\Lambda$  parce qu'elle a des nombres égaux d'électrons en orbite dans les sens des aiguilles d'une montre et dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Une configuration  $\pi^2$ , comme dans  $O_2$ , cependant, peut contribuer 0 ou  $\pm 2$  parce que les deux électrons peuvent être dans des orbitales différentes ou dans la même orbitale, respectivement. Par conséquent la configuration peut donner naissance à un terme  $\Sigma$  et à un terme  $\Delta$ , respectivement. Parce que nous nous attendons à ce que deux électrons occuperont des orbitales différentes (pour minimiser leur répulsion mutuelle), il suit que nous nous attendons à ce que l'état stable soit  $\Sigma$ , avec un  $\Delta$  de plus haute énergie.

De plus, parce que les électrons sont dans des orbitales  $\pi$  différentes, ils peuvent avoir soit  $S = 0$  ou  $S = 1$ , aussi nous nous attendons aux termes  $^1\Sigma$  et  $^3\Sigma$ , avec le dernier plus bas en énergie. D'un autre côté, le terme  $\Delta$  doit avoir des spins en paire parce que les deux électrons occupent la même orbitale  $\pi$  et ainsi doivent avoir  $S = 0$  donnant une terme  $^1\Delta$ . La Fig. 54 montre les courbes expérimentales d'énergie potentielle moléculaire pour  $O_2$  et ces termes peuvent être identifiés."

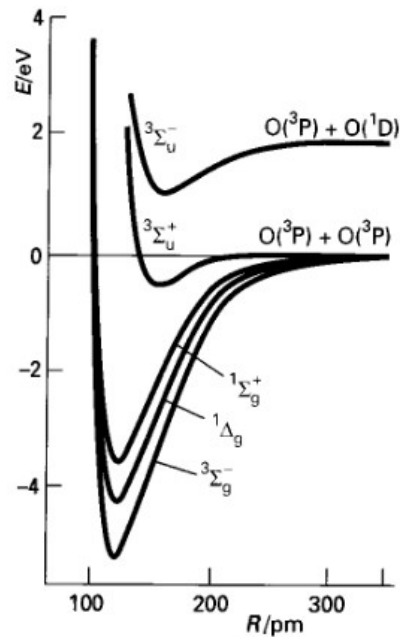


Fig. 54. "Les courbes d'énergie potentielle moléculaire déterminées expérimentalement pour certains des états de plus basse énergie du dioxygène. (Atkins et Friedman 1996, p. 253).

▪ Karplus et Porter (1970 p. 342) ; "La configuration électronique la plus basse de  $O_2$  est  $(2p\pi)^4 (2p\pi^*)^2$ . D'après les règles de Hund, à l'état de base, l'électron supplémentaire (par rapport à  $O_2^+$ ) va dans l'autre des deux orbitales  $2p\pi_g$  dégénérées avec son spin parallèle à celui du premier électron. Par conséquent,  $S = 1$  et l'état est un triplet... Le nombre quantique  $\Lambda = 0$  parce qu'un électron  $2p\pi_g$  a  $m=1$  et l'autre  $m=-1$ . Le symbole terme est  ${}^3\Sigma_g^-$ . Il y a cependant une propriété de symétrie additionnelle qui doit être prise en compte pour spécifier complètement les états  $\Sigma$  des molécules linéaires, notamment, si la fonction d'onde change de signe (-) ou ne change pas de signe (+) par réflexion dans un plan passant par les noyaux (e.g. un plan vertical comme (Fig. 55).

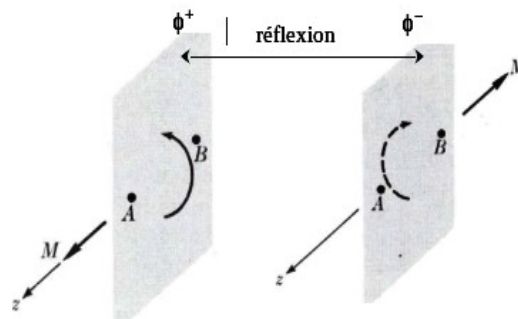


Fig. 55. "La réflexion dans un plan passant par les noyaux d'une molécule linéaire convertit une orbitale avec un nombre quantique de moment angulaire  $m > 0$  ( $\phi^+$ ) en son partenaire dégénéré avec  $m < 0$  ( $\phi^-$ ) et vice-versa (Karplus et Porter 1970 p. 342)

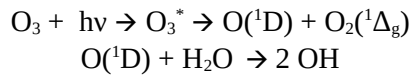
... S'il y a un moment angulaire non nul par rapport à l'axe  $z$  associé à une orbitale (e.g.  $\pi$ ,  $\delta$ , ...), la réflexion dans un plan passant par l'axe  $z$  convertit l'orbitale en sa partenaire dégénérée... Dans le cas d'une orbitale  $\sigma$ , la réflexion laisse l'orbitale inchangée. La fonction d'onde du triplet d'état de base  $O_2$  doit, bien sûr, être antisymétrique en respect à l'échange de coordonnées de toute paire d'électrons; de plus, la partie spatiale de la fonction d'onde doit être antisymétrique, puisque pour l'état de triplet, la partie spin est symétrique... Puisque la réflexion dans un plan vertical interchange les orbitales  $(2p\pi_g)_{+1}$  et  $(2p\pi_g)_{-1}$ , où l'indice indique le nombre quantique  $m$ , l'effet est le même qu'un changement d'appellation des deux électrons qui occupent ces orbitales, et la fonction d'onde globalement antisymétrisée change de signe. Ainsi, le terme symbole complet de l'état de base de  $O_2$  est  ${}^3\Sigma_g^-$ . Notez que la symétrie  $\pm$  n'a besoin d'être prise en compte que pour les états  $\Sigma$ , puisque pour les états avec  $\Lambda \neq 0$ , la réflexion de la fonction d'onde dans un plan passant par les noyaux change le signe de  $M$ ; c'est-à-dire, un membre de la paire d'états dégénérée est transformé en l'autre.

En plus du terme d'état de base  $^3\Sigma_g^-$ , la configuration  $(2p\pi_g)^2$  en produit deux autres. Si les deux électrons occupent la même orbitale dégénérée, la valeur de  $\Lambda$  est 2 et l'état est  $^1\Delta_g$ . Si les électrons occupent des orbitales dégénérées différentes et ont la fonction singlet spin antisymétrique... la fonction d'onde coordonnée est symétrique en respect à l'échange d'électrons entre les deux orbitales... et le symbole de terme est  $^1\Sigma_g^+$ ."

▪ McQuarrie et Simon (1997, p. 359) "... état stable... le symbole de terme moléculaire de  $O_2$  sans la désignation  $\pm$  est  $^3\Sigma_g$ . La configuration électronique est (orbitales remplies) $(1\pi_g 2p_x)^1(1\pi_g 2p_y)^1$ , aussi la symétrie en respect à une réflexion à travers le plan x-z est (+)(-) = (-). Donc le terme symbole moléculaire complet de  $O_2$  est  $^3\Sigma_g^-$ ."

▪ Exemple, formes de l'oxygène rencontrées dans l'atmosphère

On lit pour la stratosphère (et troposphère) dans Brasseur et Solomon (1986, p. 27) la réaction productrice de OH :



et la forme stable de l'oxygène est écrite  $O_2(^3\Sigma_g^-)$ . Il y a aussi  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ . De plus la lettre X est ajoutée devant pour indiquer que c'est l'état stable (Brasseur et Solomon 1986, p. 27), remplacée par A puis B pour les états excités. On lit donc aussi dans ce livre :  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ , ou  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ , ou  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ , ou encore en polyatomique :  $OH(X^2\Pi)$  ou  $NO(X^2\Pi)$ ,...;

et  $J = L + S$ , devient pour les molécules diatomiques :  $\Omega = \Lambda + \Sigma$  (il y a deux fois la lettre  $\Sigma$ , comme *terme* ou nombre quantique, il faut savoir duquel il est question).

## • Spectroscopie photoélectronique

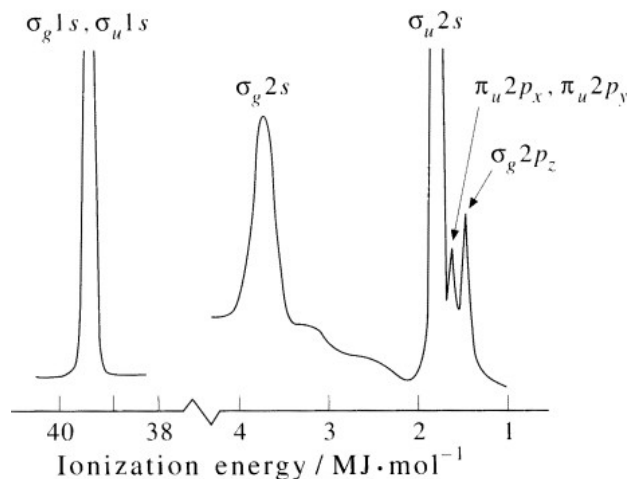


Fig. 56. "Le spectre photoélectronique de  $N_2$ . Les pics dans ce diagramme sont générés par l'éjection d'électrons d'orbitales moléculaires variées." (McQuarrie et Simon 1997, p. 347).

Les orbitales sont quelque chose d'abstrait mais qui peuvent être mises en évidence par spectroscopie électronique (PES, PhotoElectron Spectroscopy). Un gaz atomique ou moléculaire (donc état stable/fondamental) est excité par un rayonnement électromagnétique monochromatique d'énergie connue. Les atomes/molécules du gaz sont excités. Le spectre photoélectronique enregistre le nombre de photoélectrons ayant une certaine énergie. A cause de la quantification des états d'énergie, le spectre photoélectronique a une structure en bandes discrètes.

"D'après la Fig. 56, la configuration stable de  $N_2$  est  $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\sigma_g 2p_z)^2$ . Les pics du spectre correspondent aux énergies des orbitales moléculaires occupées." (McQuarrie et Simon 1997, p. 346).

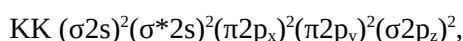
## VII-2. Molécules polyatomiques

Les orbitales moléculaires des espèces polyatomiques sont LCAO comme celles homonucléaires. Comme pour les molécules diatomiques, seules les orbitales atomiques qui ont la symétrie appropriée apportent une contribution, parce qu'elles seules ont un chevauchement net les unes avec les autres. Les orbitales de liaison qui sont symétriques et non polaires lorsque deux mêmes atomes se lient, deviennent asymétriques et à composante polaire si les atomes sont différents.

▪ McQuarrie et Simon (1997, p. 347) : "Il est important de réaliser que les énergies des orbitales atomiques des deux atomes avec lesquels les orbitales moléculaires sont construites seront maintenant différentes. Cette différence doit être vue à la lumière des approximations faites auparavant que seules les orbitales d'énergie similaires se combinent pour donner des orbitales moléculaires. Pour des petits changements dans le nombre atomique, la différence d'énergie pour une même orbitale atomique des deux atomes liés est petite (eg. CO, NO). Pour beaucoup de molécules diatomiques hétéronucléaires (e.g. HF, HCl), cependant, les énergies des orbitales atomiques respectives peuvent être différentes de manière significative, et nous aurons à repenser quelles orbitales atomiques sont impliquées dans la construction des orbitales moléculaires de telles molécules."

### • CN<sup>-</sup>

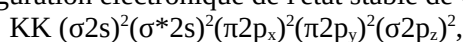
McQuarrie et Simon (1997, p. 347) : "Considérez l'ion CN<sup>-</sup>. Les nombres atomiques du carbone (6) et azote (7) ne diffèrent que d'une unité, aussi l'ordonnancement sur même énergie peut encore être valide. Le nombre total d'électrons de valence est 10 (le carbone a 4 électrons et l'azote a 5 électrons dans la couche n= 2), et la charge globale de l'ion est -1. En accord avec cela, on prédit que la configuration électronique de l'état stable de CN<sup>-</sup> soit :



avec une liaison d'ordre 3 [lien triple]. Notez que nous n'utilisons pas les indices *g* et *u* ici parce que les molécules hétéro-nucléaires ne possèdent pas d'inversion de symétrie."

### • CO

▪ McQuarrie et Simon (1997, p. 347) : "La molécule **CO** a un total de 10 électrons de valence. Notez que CO est isoélectrique avec N<sub>2</sub>. La configuration électronique de l'état stable de CO est donc



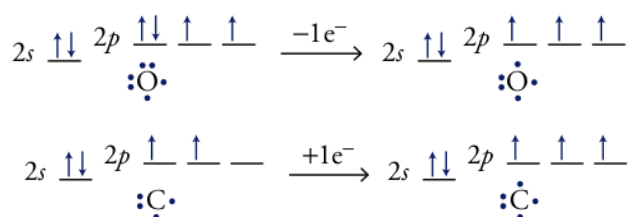
aussi l'ordre de liaison est trois [= triple liaison].

Parce que N<sub>2</sub> et CO ont des liaisons triples et parce que les trois atomes (N, O, C) sont approximativement de la même taille, nous nous attendons à ce que les longueurs de liaisons et énergies de liaison de CO soient comparables avec celles de N<sub>2</sub>. Les valeurs expérimentales sont :

	longueur de liaison, pm	Énergie de liaison, KJ·mole <sup>-1</sup>
N <sub>2</sub>	110	942
CO	113	1071

L'énergie de liaison de CO est l'une des plus grande connue pour les molécules diatomiques."

▪ Bishop (2001, p. 453) : c'est l'un des rares cas où les atomes de carbone et oxygène peuvent former une liaison triple. "D'après le modèle de liaison de valence, c'est "comme si" un électron est transféré de l'atome d'oxygène à l'atome de carbone quand se fait la liaison. Cela donne à chaque atome trois électrons solitaires pour faire le lien triple, avec une *lone pair* qui reste" :



▪ Burrows et al. (2017, p. 210) : " La Figure 56-bis montre le diagramme d'énergie d'orbitales moléculaires pour le monoxyde de carbone. L'oxygène est plus électronégatif que le carbone, aussi les orbitales 2p de l'oxygène sont plus basses en énergie que les orbitales 2p du carbone. L'orbitale 2s de l'oxygène interagit avec l'orbitale 2s du carbone pour donner des orbitales moléculaires  $\sigma$  de liaison et d'anti-liaison. L'ensemble de trois orbitales 2p de l'oxygène interagit avec les trois orbitales 2p du carbone, donnant des orbitales moléculaires  $\sigma$  de liaison et anti-liaison (des orbitales  $p_z$ ) et des orbitales moléculaires  $\pi$  de liaison et anti-liaison (des orbitales  $p_x$  et  $p_y$ ). Le mélange s-p en général est grand dans les di-atomes hétéronucléaires à cause de la proximité en énergie de certaines orbitales atomiques, dans ce cas les orbitales 2s du carbone et 2p<sub>z</sub> de l'oxygène.

Il y a quatre orbitales de liaison pleines et une orbitale anti-liaison pleine, et donc l'ordre de liaison dans CO est (4 - 1) = 3. Cela est en accord avec le modèle de Lewis, bien que la description de Lewis une des liaison est une liaison dative avec les électrons du même atome."

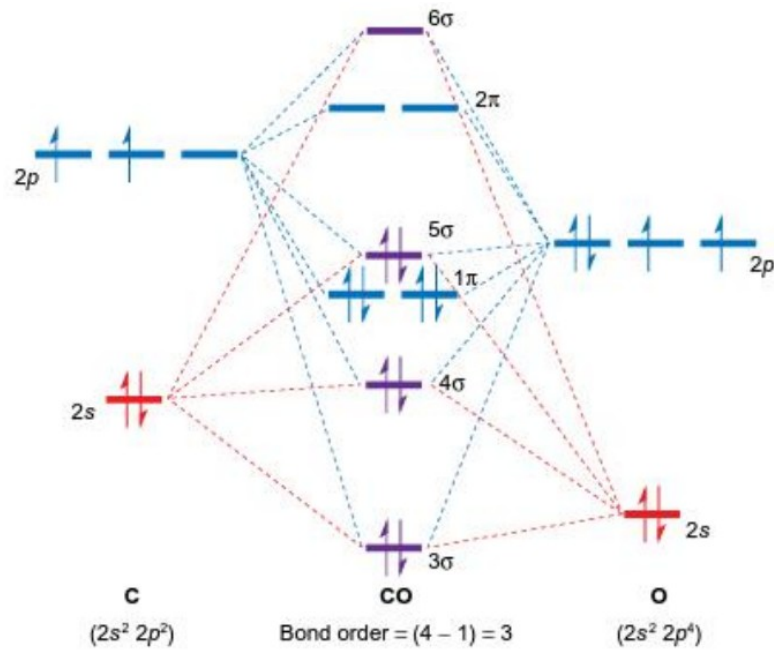


Fig. 56-bis. "Le diagramme d'énergie d'orbitales moléculaires pour CO" (Burrows et al. 2017, p. 210)

• NO

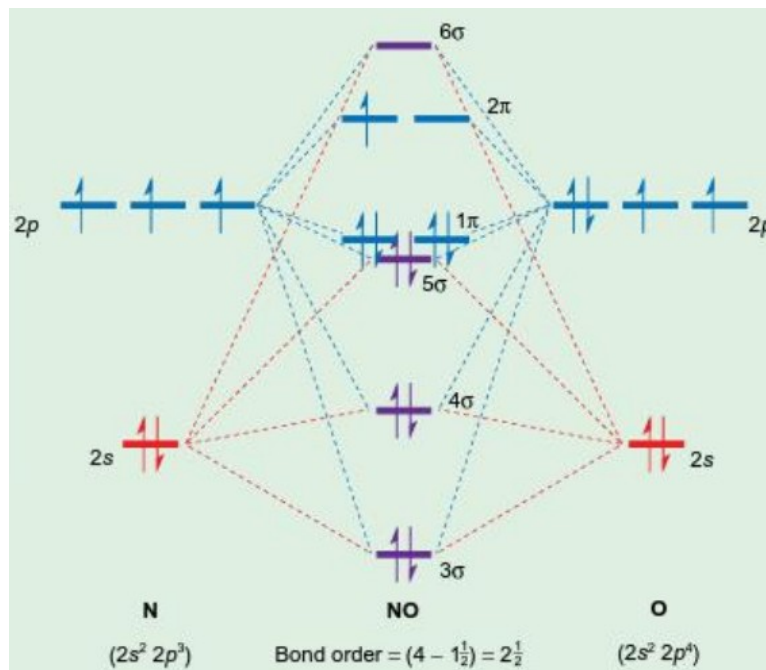


Fig. 56-bis. Diagramme d'énergie d'orbitales moléculaires pour NO (Burrows et al. 2017, p. 211)

Burrows et al. (2017, p. 211) : " Le diagramme de niveaux d'énergie d'orbitale moléculaire pour NO contient un arrangement d'orbitales similaire à celui dans CO, bien que moins de mélange s-p signifie que l'orbitale 5σ se trouvent très proche en énergie des orbitales 1π et dans certains traitements est montrée au dessus. Pour NO il y a un électron de plus à accommoder que pour CO.

NO a quatre orbitales de liaison remplies et 1,5 orbitales anti-liaison remplies, ce qui donne une liaison d'ordre  $(4 - 1,5) = 2,5$ ."

### VII-2-1. La molécule d'eau, H<sub>2</sub>O

"L'eau est un *mot* composé de deux *lettres*, nommées *hydrogène* et *oxygène*. L'expérience quotidienne nous rappelle que l'eau possède des propriétés remarquables. C'est, par exemple, un excellent solvant. Mais l'hydrogène (H) et l'oxygène (O) ne possèdent pas cette propriété. C'est la juxtaposition de deux atomes d'H et d'un atome d'O, dans une géométrie appropriée, qui l'engendre. Le peroxyde d'hydrogène (deux H et deux O) a des propriétés fort différentes. Il est déconseillé de substituer, distraitement, l'un à l'autre..." (Reeves 2000, p. 56)

▪ McQuarrie et Simon (1997, p. 378) : "La configuration électronique de l'état stable d'un atome d'oxygène est  $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ . Parce que les orbitales  $2p_y$  et  $2p_z$  contiennent un électron, elles peuvent former des liens chimiques avec l'électron  $1s$  de l'hydrogène. On pourrait former des orbitales de liaison en formant les combinaisons linéaires :

$$\phi_1 = c_1 1s_{HA} + c_2 2p_{y0}$$

$$\phi_2 = c_3 1s_{HB} + c_4 2p_{z0}$$

Cependant ce modèle prédit que l'angle de liaison dans l'eau est  $90^\circ$ , comparé avec l'angle de liaison observé de  $104,5^\circ$ . Bien que l'atome d'oxygène contient les électrons nécessaires dans des orbitales à demie remplies pour rendre compte du nombre de liens chimiques dans l'eau, la géométrie de la molécule nécessite de prendre en considération les orbitales hybrides sur l'oxygène central de la molécule. L'angle de liaison dans l'eau ( $104,5^\circ$ ) est entre celui prédit en utilisant des orbitales hybrides  $sp^3$  ( $120^\circ$ ) et des orbitales  $2p$  ( $90^\circ$ ). Ce résultat n'est pas surprenant... Dans l'eau, deux des électrons de valence sur l'atome d'oxygène sont impliqués dans les liens avec les atomes d'hydrogène alors que quatre restent en tant que deux lots de paires libres sur l'atome d'oxygène. Nous nous attendons à ce que la paire d'orbitales de liaison soient équivalentes et que la paire des orbitales à paires libres soient équivalentes, mais on n'a pas à attendre que les orbitales de liaison soient équivalentes aux orbitales à paire libre. ... la forme générale des orbitales hybrides sur l'atome d'oxygène est donnée par

$$\psi = c_1 2s + c_2 2p_y + c_3 2p_z$$

Nous avons besoin de déterminer les coefficients  $c_1$ ,  $c_2$  et  $c_3$  de telle manière que deux orbitales orthogonales soient dirigées à un angle de  $104,5^\circ$ . Les détails de ce calcul sont laissés comme exercice.. Les résultats pour les deux orbitales hybrides de liaison  $\psi_1$  et  $\psi_2$  sont donnés par

$$\psi_1 = 0,45 \cdot 2s + 0,71 \cdot 2p_y + 0,55 \cdot 2p_z$$

$$\psi_2 = 0,45 \cdot 2s - 0,71 \cdot 2p_y + 0,55 \cdot 2p_z$$

Exercice : Montrer que les orbitales hybrides  $\psi_1$  et  $\psi_2$  sont dirigées à un angle de  $104,5^\circ$  l'une par rapport à l'autre.

Solution : Parce que l'orbitale  $2s$  est de symétrie sphérique, les directions de  $\psi_1$  et  $\psi_2$  sont déterminées par les contributions relatives de  $2p_y$  et  $2p_z$ . La figure 57. illustre cette directionnalité.

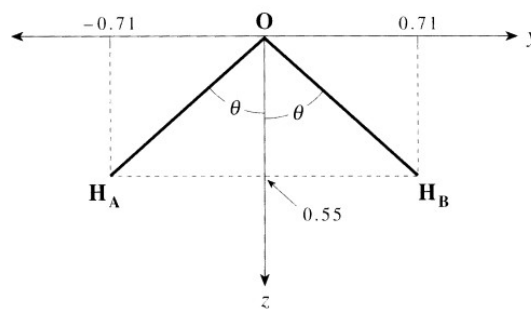


Fig. 57.

Notez que  $\psi_1$  et  $\psi_2$  peuvent être dessinées comme vecteurs dont les composantes sont les coefficients de  $2p_y$  et  $2p_z$ ; Les orbitales atomiques  $2p_y$  et  $2p_z$  sont les vecteurs unités (orthonormaux). L'angle dans la Fig. 57 est donné par

$$\tan \theta = \frac{0,71}{0,55} = 1,29$$

ou  $\theta = 52,24^\circ$ . Donc l'angle de liaison est  $2\theta$ , ou  $104,5^\circ$ .

- fin exercice -

(McQuarrie et Simon 1997, p. 381), "Les orbitales hybrides données par les équations ci-dessus sont *normalisées* (voir § IV-3-3). Parce que les orbitales  $2s$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$  sont orthonormales [= orthogonales et normalisées; cf. § IV-3-3], la conditions de normalisation dit que  $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$ . On peut donner une interprétation physique à ce résultat en disant que  $c_1^2$ , le carré du coefficient de l'orbitale  $2s$  dans l'orbitale hybride, est la fraction du caractère  $s$  dans l'orbitale hybride, avec une interprétation correspondante pour  $c_2^2$  et  $c_3^2$ . Par conséquent, nous pouvons dire que les orbitales hybrides sur l'atome d'oxygène pour l'eau ont un caractère  $s$  de 0,20 ( $0,45^2$ ) et un caractère  $p$  de 0,81 ( $0,55^2 + 0,71^2$ ). La contribution quantitative des orbitales  $s$  et  $p$  à un type particulier d'orbitales atomiques hybride est une fonction de l'angle du lien et du nombre d'électrons de valence sur l'atome central.

Les deux orbitales hybrides de liaison que nous avons construites consistent des orbitales  $2s$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$  de l'oxygène. Parce que nous utilisons trois orbitales atomiques, il doit y avoir une troisième orbitale hybride  $\psi_3$ . Ainsi, nous avons une orbitale hybride non utilisée et une orbitale  $2p_x$  non utilisée pour accommoder les deux paires isolées d'électrons sur l'atome d'oxygène. Parce que nous demandons que les orbitales des deux paires libres soient équivalentes, nous formons deux telles orbitales en prenant des combinaisons linéaires de  $\psi_3$  et l'orbitale d'oxygène  $2p_x$ ...

(McQuarrie et Simon 1997, p. 384-6), "... parce qu'il y a un net chevauchement des orbitales  $1s$  avec seulement une des orbitales  $2p$ , la dégénérescence des orbitales  $\pi$  est levée sur ces molécules non linéaires. Ce qui a été une orbitale de non-liaison dans une molécule linéaire devient une orbitale de liaison dans une molécule coudée.

Les orbitales moléculaires pour une molécule triatomique coudée seront représentées par des combinaisons linéaires différentes des orbitales atomiques de celles trouvées pour une structure linéaire. En résolvant pour l'énergie en fonction de tous les angles de liaison de la géométrie linéaire à la géométrie à  $90^\circ$ , on peut déterminer comment évoluent les orbitales moléculaires pour une molécule linéaire jusqu'à celles caractéristiques de la géométrie  $90^\circ$ . On appelle *diagramme de corrélation de Walsh* le diagramme de l'énergie d'une orbitale moléculaire, fonction d'un changement systématique de la géométrie de la molécule. La Fig. 58 (a) montre le diagramme de corrélation de Walsh pour une molécule triatomique  $AH_2$ , pour laquelle les énergies de toutes les six orbitales moléculaires... sont tracées comme fonction de l'angle de liaison. Notez que les noms désignant les orbitales pour la géométrie  $90^\circ$  sont différents de ceux utilisés pour la molécule linéaire. De par leurs définitions, les désignations  $\sigma$  et  $\pi$  ne peuvent être utilisées que pour les molécules linéaires. Pour une molécule coudée les labels  $a_1$ ,  $b_1$  et  $b_2$  représentent les propriétés de symétries spécifiques et sont discutées... [plus loin dans leur livre]. On les utilisera ici simplement comme notation brève pour les orbitales moléculaires de la molécule coudée.

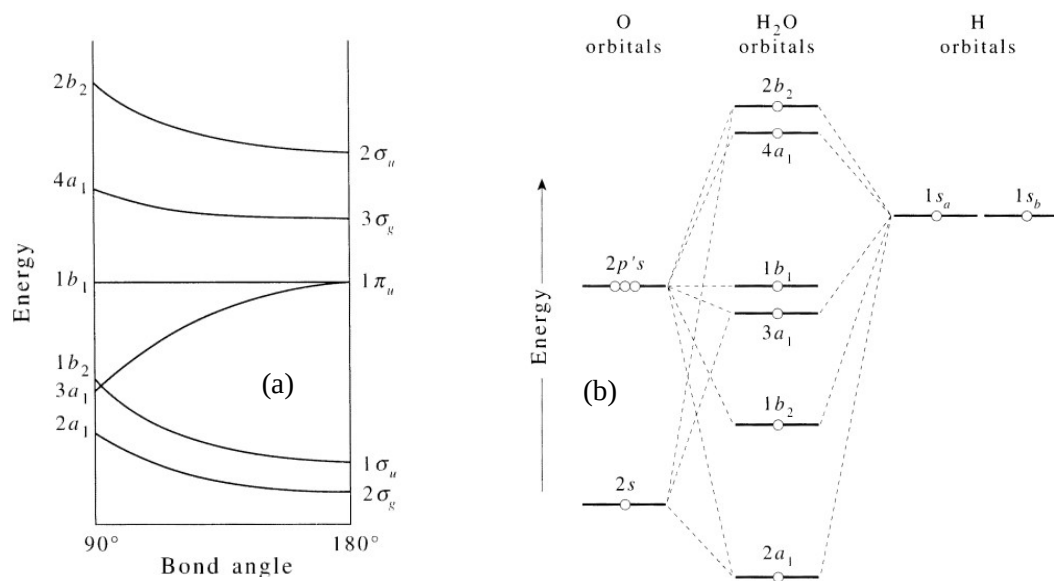


Fig. 58. (a) "Diagramme de corrélation de Walsh pour les électrons de valence d'une molécule  $AH_2$ . La partie droite du diagramme (a) donne l'ordonnancement des énergies des orbitales moléculaires pour une liaison H-A-F de  $180^\circ$ . La partie gauche donne l'ordonnancement d'énergie des orbitales moléculaires pour un lien H-A-H de

90°. Les lignes nous disent comment les énergies des orbitales moléculaires dépendent sur l'angle de liaison H-A-H entre 90 et 180°."

(b) "Un diagramme de niveau d'énergie d'orbitale moléculaire pour les électrons de valence dans HB<sub>2</sub>. (L'angle de liaison est 104,5°, la valeur d'équilibre). Notez que l'orbitale 1b<sub>1</sub> est une orbitale de non-liaison." (McQuarrie et Simon 1997, p. 385 et 386)

Savoir si la géométrie d'une molécule est linéaire ou coudée (à un angle particulier) dépend de laquelle des structures est la plus basse en énergie, ce qui peut être déterminé en utilisant le diagramme de corrélation de Walsh. Les données de la Fig. 58 (a) montrent que le ploieement d'une molécule affecte l'énergie des six orbitales moléculaires de manières différentes. La géométrie dépendra donc de quelles orbitales sont occupées. Le diagramme de corrélation de Walsh montre que les liaisons 2σ<sub>g</sub> et 1σ<sub>u</sub> [les deux du bas] sont déstabilisées par le ploieement. Le ploieement lève la dégénérescence des orbitales 1π<sub>u</sub> [celle du milieu] de la structure linéaire, stabilisant la 3a<sub>1</sub> sans affecter l'énergie de l'orbitale 1b<sub>1</sub> (voir Fig. 58 (a)). Pour des grands angles de ploieement, l'énergie de l'orbitale 3a<sub>1</sub> descend en dessous de l'orbitale 1b<sub>2</sub> [un tout petit peu]. Ce diagramme de corrélation d'énergie peut être utilisé pour prédire les caractéristiques principales de géométrie moléculaire... considérons la molécule d'eau, qui a huit électrons de valence. Chacune des quatre orbitales moléculaires de l'énergie la plus basse donnée dans le diagramme de Walsh sera peuplée de deux électrons... Une structure coudée pourrait avoir la configuration (2a<sub>1</sub>)<sup>2</sup>(3a<sub>1</sub>)<sup>2</sup>(1b<sub>2</sub>)<sup>2</sup>(1b<sub>1</sub>)<sup>2</sup> ou (2a<sub>1</sub>)<sup>2</sup>(1b<sub>2</sub>)<sup>2</sup>(3a<sub>1</sub>)<sup>2</sup>(1b<sub>1</sub>)<sup>2</sup> dépendant de l'angle de liaison H-O-H. Dans la géométrie coudée l'énergie de l'orbitale 1b<sub>1</sub> est la même que la 1π<sub>u</sub> dans la géométrie linéaire, par conséquent la contribution de ces électrons à l'énergie totale est indépendante de la géométrie de la molécule. Le problème important à regarder est comment la stabilisation en énergie de une des orbitales 1π<sub>u</sub> avec la courbure (correspondant à l'orbitale 3a<sub>1</sub> dans la molécule coudée) se compare avec la déstabilisation en énergie qu'accompagne la génération de la configuration électronique (2a<sub>1</sub>)<sup>2</sup>(1b<sub>2</sub>)<sup>2</sup> à partir de la configuration électronique (2σ<sub>g</sub>)<sup>2</sup>(1σ<sub>u</sub>)<sup>2</sup> de la molécule linéaire... Le diagramme de corrélation de Walsh prédit que l'eau est une molécule coudée, ce qui est en accord avec les mesures... La Fig. 58 (b) montre le diagramme de niveau d'énergie des orbitales moléculaires pour H<sub>2</sub>O. L'eau a huit électrons de valence, et donc la Fig. 58 (b) montre que la configuration état stable de H<sub>2</sub>O est (2a<sub>1</sub>)<sup>2</sup>(1b<sub>2</sub>)<sup>2</sup>(3a<sub>1</sub>)<sup>2</sup>(1b<sub>1</sub>)<sup>2</sup>."

▪ Engel et Reid (2014 p. 639) sur un raisonnement de théorie d'orbitale moléculaire qualitative donnent le diagramme Fig. 60 (certaines appellations différentes de McQuarrie et Simon 1997 et les combinaisons ne sont pas toutes identiques). L'orbitale 2p qui est à angle droit avec le plan de la molécule H-O-H (Fig. 59) n'a pas de chevauchement et donne une non liaison (1b<sub>1</sub>). L'angle de la molécule est important parce que cela change l'énergie des orbitales moléculaires : rapprochement des deux H et rapport à la directionnalité des orbitales p. C'est tout le domaine des vibrations (symétriques, antisymétriques, de courbure...) qui a à voir notamment avec l'effet de serre.

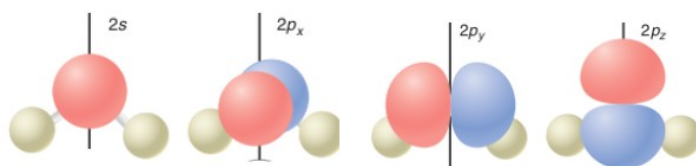


Fig. 59. Orbitales de l'oxygène atomique qui contribuent aux liaisons moléculaires dans H<sub>2</sub>O (in Engel et Reid 2014, p. 762).

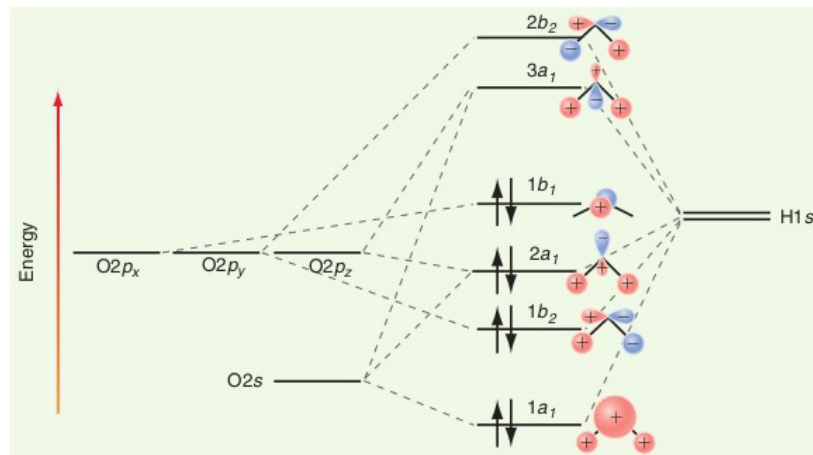


Fig. 60. "Diagramme de niveau d'énergie d'orbitales moléculaires pour H<sub>2</sub>O dans sa géométrie d'équilibre." (Engel et Reid 2014 p. 639). L'orbitale 1b<sub>1</sub> est une orbitale de non liaison.

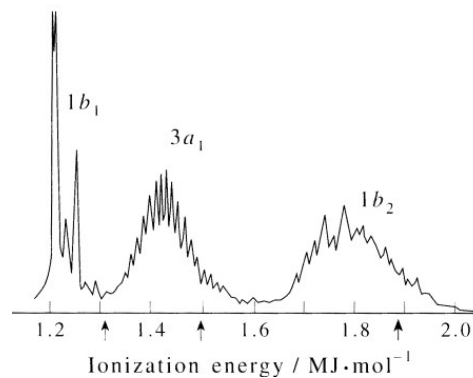


Fig. 61. "Le spectre photoélectronique pour l'eau. Les 3 bandes correspondent à l'ionisation des 3 énergies les plus hautes occupées par les orbitales moléculaires. Les structures fines sur chaque bande indiquent l'ionisation des niveaux vibrationnels différents. Les flèches indiquent les énergies d'ionisation calculées des états vibrationnels  $\nu = 0$  (McQuarrie et Simon 1997, p. 387) .

▪ McQuarrie et Simon (1997, p. 387), "La Fig. 61. montre le spectre photoélectronique pour l'eau-vapeur. La configuration électronique  $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$  suggère que l'ionisation de chacune des orbitales occupées sera observée, et les trois bandes montrées en Fig. 61 correspondent à l'ionisation des électrons des orbitales 1b<sub>1</sub>, 3a<sub>1</sub> et 1b<sub>2</sub> (l'ionisation du niveau 2a<sub>1</sub> est hors d'échelle de la figure)."

#### ▪ Viscosité-fluidité de l'eau liquide

Dans l'eau liquide, chaque molécule est connectée à ses voisines en moyenne par 3,5 liaison hydrogène. Le réseau qui en découle a un haut degré de connectivité. Qui plus est, ces liaisons sont plutôt fortes ( $8kT = 8$  fois l'énergie de l'agitation thermique). A première vue, ces faits pourraient sembler rendre particulièrement difficile pour les molécules d'eau de bouger et se détacher des voisines.

Bien sûr des liaisons fortes ne durent pas nécessairement indéfiniment aussi doit-on examiner la durée de vie des ces liaisons H. La spectroscopie indique que ces durées de vie sont plutôt courte, de l'ordre de 1 ps. Cette observation pose une autre question : comment des liaisons fortes peuvent-elles avoir des durées de vie si courtes ?

Une manière de répondre à cette question est d'examiner la distribution des énergies des liaisons. Comme on peut s'y attendre, cette distribution a un pic à l'énergie moyenne par liaison, c'est à dire  $8kT$ . Cependant il y a de grands nombres de liaisons courbées ou tendues avec des énergies plus petites (3 à 5  $kT$ ). Toute liaison peut fréquemment passer par des configurations tendues dans lesquelles elle a beaucoup plus de chance d'être cassée, ouvrant la voie à une nouvelle liaison avec des partenaires différents. Ainsi, le coût énergétique de passer de liaisons à d'autres peut ne pas être aussi haut que l'énergie de liaison moyenne (Cabane et Vuilleumier 2005).

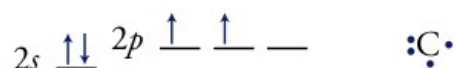
## VII-2-2. Carbone et hydrogène, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>...

▪ Burrows et al (2017, p. 70) : "La chimie organique se concentre sur l'étude des composés qui contiennent du carbone. Cela peut sembler bizarre qu'une branche majeure de la chimie soit basée sur un seul élément, alors, qu'y a-t-il de spécial avec le carbone ?

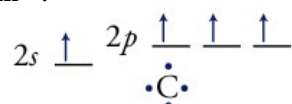
La réponse se trouve dans le partage d'électrons pour former des liaisons covalentes. L'atome de carbone est capable de partager des électrons avec d'autres atomes de carbone aussi bien qu'avec beaucoup d'autres éléments. Ce qui est important est que les atomes de carbone peuvent se lier ensemble pour former des chaînes, des anneaux et des branches. De telles structures forment un châssis carbone pour la molécule... Le carbone est unique à être capable de faire un tel éventail de liaisons covalentes fortes. Cela signifie que les composés qui contiennent du carbone sont de loin les plus grands et en nombre et en variété."

▪ Nous avons vu plus avant (§ VII-1-2) que, contrairement à ce qu'on pourrait attendre de son état fondamental, le carbone forme des orbitales sp<sup>3</sup>, en géométrie tétraèdre, à partir d'un état légèrement excité (1s<sup>2</sup> 2s<sup>1</sup> 2p<sub>x</sub><sup>1</sup> 2p<sub>y</sub><sup>1</sup> 2p<sub>z</sub><sup>1</sup>).

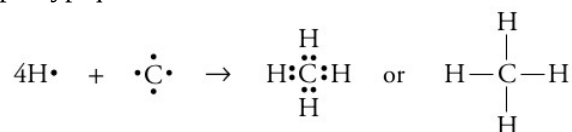
▪ En terme de la représentation de Lewis en effet, le carbone étant du groupe IV<sub>B</sub> (Fig. 31) ou colonne n°14, on pourrait s'attendre à ce que avec 4 électrons de valence, il forme deux liaisons de covalence et une "lone pair" :



Mais il est très rare que des atomes de carbone montre ce modèle de liaison. Dans la plupart des cas ils forment 4 liaisons et n'ont pas de "lone pair" :



Le méthane, CH<sub>4</sub> est un exemple typique :



▪ McQuarrie et Simon (1997, p. 375-6) "Les quatre orbitales hybrides impliquent les combinaisons linéaires de quatre orbitales atomiques. Pour le carbone, cela implique l'orbitale 2s et les trois orbitales 2p, ainsi générant les orbitales hybrides sp<sup>3</sup>. Les orbitales sp<sup>3</sup> normalisées sont données par :

$$\psi_1 = \frac{1}{2} (2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2} (2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} (2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2} (2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z)$$

La Fig. 62 illustre la géométrie associée avec les orbitales sp<sup>3</sup>.

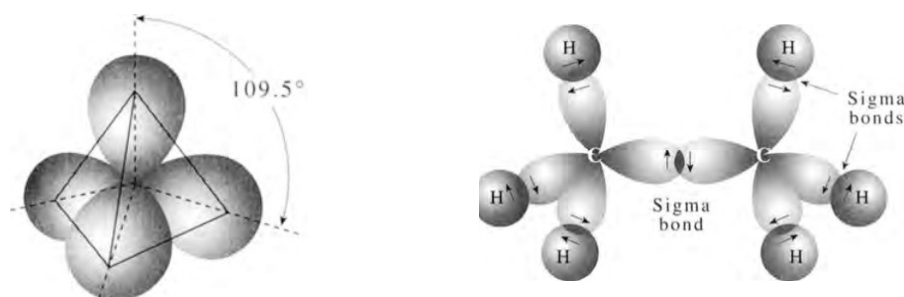


Fig. 62. A gauche, pour le **méthane** CH<sub>4</sub>, "les quatre orbitales sp<sup>3</sup> pointent vers les quatre points d'un tétraèdre. Dans cette structure, l'angle entre les lignes centrales de toute paire de sp<sup>3</sup> est 109,5°."

A droite, "représentation schématique de l'éthane  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ . Six des sept liaisons dans l'éthane résultent du chevauchement d'orbitales  $\text{sp}^3$  sur l'atome de carbone et les orbitales  $1s$  des atomes d'hydrogène. La septième liaison implique le chevauchement d'une  $\text{sp}^3$  sur chaque atome de carbone. Il y a 14 électrons de valence dans l'éthane. Chacune de ces sept orbitales de liaison est occupée par deux électrons de valence de signe opposés. Les électrons sont représentés par des flèches dans la figures. (McQuarrie et Simon 1997, p. 376-7) .

- "Les orbitales hybrides  $\text{sp}^3$  sur l'atome de carbone sont utilisées pour décrire les liaisons dans les hydrocarbures saturés. La Fig. 62 l'illustre avec une représentation des liaisons dans l'**éthane**  $\text{C}_2\text{H}_6$ ."

- Dans le cas de l'**éthylène**,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , il n'y a que deux H par carbone, Fig. 63 (a). Burns (1985, p. 161) : "Chaque atome de carbone est lié à trois voisins : deux atomes d'hydrogène et un atome de carbone. La Fig 47-b montre les orbitales hybride  $\text{sp}^2$ . Avec ces trois orbitales, des liaisons- $\sigma$  peuvent être formées avec les trois voisins de chaque carbone; chacune de ces orbitales est remplie avec deux électrons de spin opposés. Ce schéma de liaison laisse une électron- $p_z$  sur chaque carbone. La Fig. 63 (b) montre comment ces orbitales  $p_z$  peuvent se chevaucher pour former une liaison  $\pi$ . L'addition d'une liaison  $\pi$  aux liaisons- $\sigma$  baissera l'énergie de toute la molécule. Les atomes connectés par des liaisons  $\sigma$  et en même temps par des liaisons  $\pi$  sont dit à double liaison et la formule est habituellement écrite  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ . Parce que les carbone à liaison double sont plus fortement liés que deux carbones qui sont juste à liaison- $\sigma$ , l'énergie potentielle est plus basse et la distance internucléaire des premiers que celle des seconds."

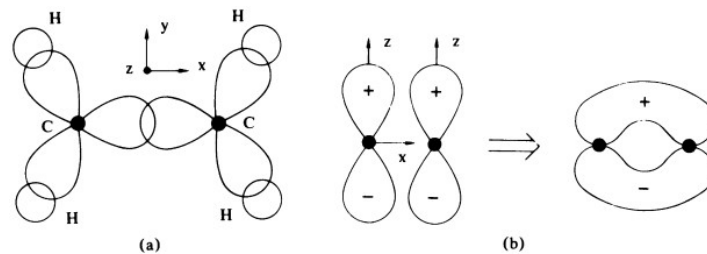


Fig. 63. (a) "Vue de haut d'une molécule d'éthylène qui montre les liaisons- $\sigma$   $\text{sp}^2$  mais pas les liaisons  $\pi$ . (b) le chevauchement des deux orbitales pour former une liaison  $\pi$ ." (Burns 1985, p. 161).

- Burns (1985, p. 161) : "Ces idées peuvent être étendues à la molécule linéaire **acétylène** ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), qui a une liaison triple entre les carbones. Chaque carbone peut avoir deux liaisons- $\sigma$ , une à un atome de carbone et une à un d'hydrogène. Celles-là sont formées de fonctions hybrides  $s \pm p_x$ . Puis les orbitales  $p_y$  et  $p_z$  peuvent chevaucher et se lier aux mêmes orbitales sur l'autre atome de carbone. Chaque orbitale contiendra des spins en paires opposées. La formule pour l'acétylène peut être écrite  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ . Parce que les liaisons simple, double et triple sont progressivement plus fortes (puits d'énergie plus profond) les distances internucléaires sont progressivement plus courtes (1,54 Å, 1,33 Å, et 1,20 Å) et les fréquences de vibration sont plus élevées."

- Agulló-López et al. (1994, p. 162) : "Il est utile donc de distinguer entre les molécules saturées qui ont exclusivement des lien  $\sigma$  (e.g. hydrocarbures saturés) et les molécules à lien  $\pi$  avec des carbones insaturés liés par des liens double ou triple (l'un à caractère  $\sigma$  et un ou deux à caractère  $\pi$  respectivement). Les molécules qui ont des chevauchements étendu de liaison  $\pi$  sont désignées comme *conjuguées*. Leurs électrons  $\pi$  ne sont pas localisés sur une liaison particulière mais se déplacent à travers le système entier comme des électrons dans une boîte. Un exemple typique est la molécule plane du benzène (Fig. 64). Une molécule linéaire  $\pi$  constituée de  $N$  atomes a une série de  $N$  niveaux d'énergie. A l'état de base, la moitié d'entre eux sont entièrement occupés par des paires d'électrons avec un spin antiparallèle. La transition des niveaux occupés (liaison) aux niveaux non occupés (antiliason) provoque une forte absorption optique. L'initiation de cette absorption se produit à une longueur d'onde qui s'accroît avec  $N$ , i.e. la longueur de conjugaison. C'est un comportement général, quelque soit le type de molécule et du modèle spécifique pour s'occuper de la structure électronique."

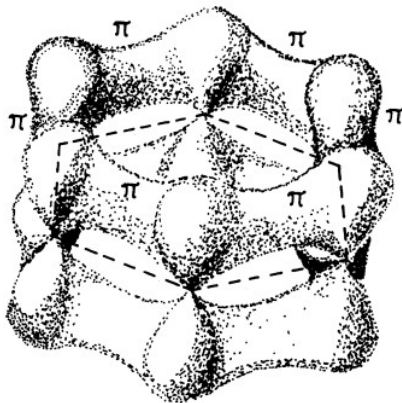


Fig. 64. "Orbitales  $\pi$  conjuguées du benzène" (Agulló-López et al. (1994, p. 163)

## Annexes

### A-I. Dériver l'équation de Schrödinger par la voie classique

- Engel et Reid 2014 (p. 364-9) -

#### A. Ondes classiques et l'équation d'onde non dispersive

"Mathématiquement, l'amplitude d'une onde peut être décrite par une fonction d'onde. La fonction d'onde décrit comment l'amplitude d'une onde dépend des variables  $x$  et  $t$ . La variable  $x$  est mesurée le long de la direction de propagation. Pour plus de simplicité on ne prendra que les ondes sinusoïdales de longueur d'onde  $\lambda$  et la fréquence  $\nu = 1/T$ , où  $T$  est la période. La vitesse  $v$ , la fréquence  $\nu$  et la longueur d'onde  $\lambda$  sont reliées par  $v = \lambda \nu$ . L'amplitude de l'onde pic à pic est  $2A$  :

$$\Psi(x, t) = A \sin 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T} \right) \quad (4)$$

Dans cette équation, nous avons choisi arbitrairement notre temps et distance zéro de telle manière que  $\Psi(0,0) = 0$ . Cette équation représente **une onde qui se déplace** dans la direction des  $x$  positifs. On peut le prouver en considérant comment une caractéristique spécifique de cette onde change avec le temps.

L'amplitude de l'onde est zéro pour :

$$2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T} \right) = n\pi \quad (4)$$

où  $n$  est un nombre entier. En en sortant  $x$ , on obtient la localisation des nœuds.

$$x = \lambda \left( \frac{n}{2} + \frac{t}{T} \right) \quad (6)$$

Notez que  $x$  s'accroît quand  $t$  s'accroît, montrant que l'onde se déplace dans la direction des  $x$  positifs. La Figure A-I-3 montre un graphique de la fonction d'onde donnée en Équation 4. Pour dessiner cette fonction en deux dimensions, une des variable est gardée constante.

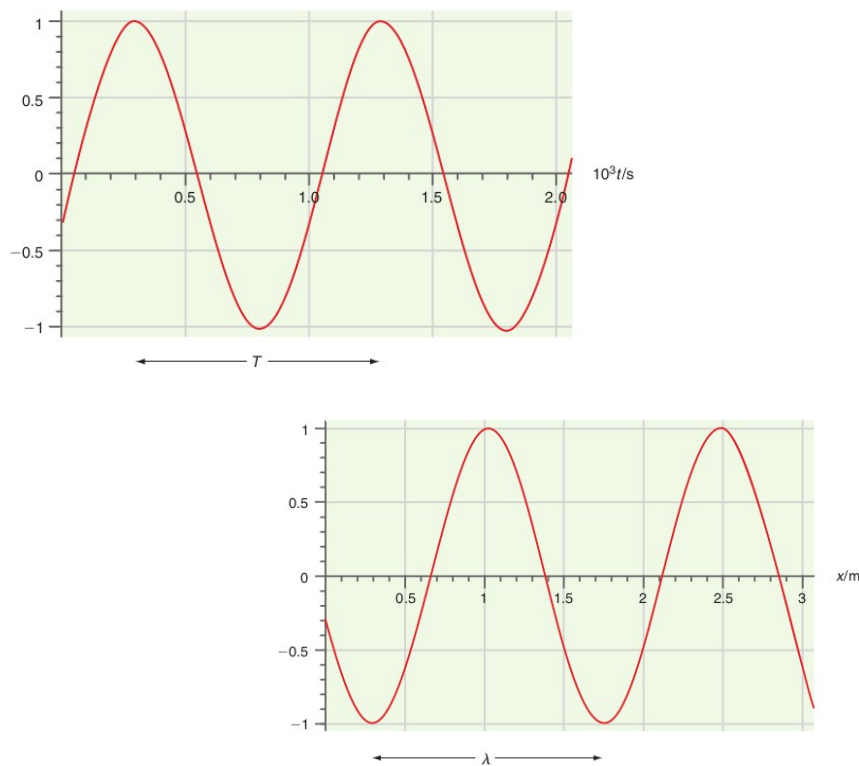


Figure A-I-3. Le panneau du haut montre l'amplitude de l'onde comme fonction du temps à un point fixe. L'onde est complètement définie par la période, l'amplitude maximum, et l'amplitude au temps  $t=0$ . Le panneau du bas montre une information analogue quand l'amplitude de l'onde est dessinée comme une fonction de la distance pour un temps fixé.  $\lambda = 1,46$  m et  $T = 1 \cdot 10^{-3}$  s.

La forme fonctionnelle dans l'équation (4) apparaît si souvent qu'il est approprié de combiner certaines des constantes et variables pour écrire l'amplitude d'onde comme

$$\Psi(x, t) = A \sin(kx - \omega t) \quad (7)$$

La quantité  $k$  est appelée **vecteur d'onde** et est définie par  $k = 2\pi/\lambda$  [nous avons parlé de cela [ici](#), annexe O.P.]. La quantité  $\omega = 2\pi\nu$  est appelée **fréquence angulaire**.

Parce que l'amplitude d'onde est une simple fonction sinus dans notre cas, elle a la même valeur quand l'argument change par  $2\pi$ . Le choix d'un zéro en position ou temps est arbitraire et est choisi à notre convenance. Pour illustrer cela, voyez l'équation (7) ré-écrite sous la forme

$$\Psi(x, t) = A \sin(kx - \omega t + \phi) \quad (8)$$

dans laquelle la quantité  $\phi$  a été ajouté à l'argument dans la fonction sinus. Cela est approprié quand  $\Psi(0,0) \neq 0$ . L'argument de la fonction d'onde est appelé **la phase**, et un changement dans la phase initiale  $\phi$  bouge la fonction d'onde vers la droite ou la gauche par rapport à l'axe des  $x$  en Figure A-I-3 suivant le signe de  $\phi$ .

(...)

L'interférence peut aussi résulter en une dépendance du temps très différente de l'amplitude d'onde que nous avons discuté pour l'onde de propagation, nommément, la formation de nœuds fixes spatialement où l'amplitude est zéro tout le temps. Considérez la superposition de deux ondes de même fréquence et amplitude qui se déplacent dans des direction opposées. L'amplitude d'onde résultante est la somme des amplitudes individuelles :

$$\Psi(x, t) = A[\sin(kx - \omega t) + \sin(kx + \omega t)] \quad (9)$$

En utilisant l'identité trigonométrique standard  $\sin(\alpha \pm \beta) = \sin \alpha \cos \beta \pm \cos \alpha \sin \beta$ , l'équation (9) peut être simplifiée en

$$\Psi(x, t) = 2A \sin kx \cos \omega t = \psi(x) \cos \omega t \quad (10)$$

Cette fonction de  $x$  et  $t$  est le produit de deux fonctions, chacune qui ne dépend que d'une des variables. Par conséquent la position des nœuds, qui est déterminée par  $\sin kx = 0$ , est la même tout le temps. **Cette propriété distingue les ondes tenues** des ondes de propagation, dans lesquelles toute l'onde, incluant les nœuds, se déplace avec la même vitesse.

La forme que prend l'amplitude des ondes tenues et montrée en Figure A-I-4.

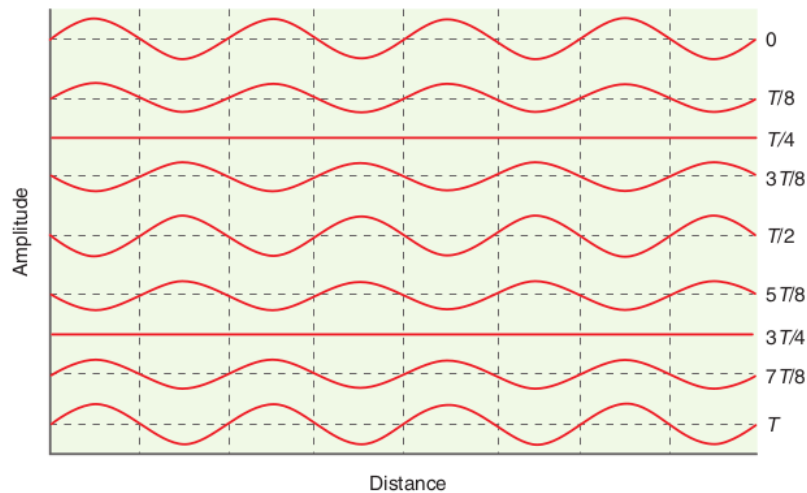


Figure A-I-4. Evolution dans le temps d'une onde tenue à un point fixe. Les intervalles de temps sont montrés comme fonction de la période  $T$ . Les lignes verticales indiquent les positions nodales  $x_0$ . Notez que la fonction d'onde a des nœuds temporaires pour  $T/4$  et  $3T/4$ .

Les ondes tenues se forment si l'espace dans lequel les ondes se propagent est clôturé. Par exemple, pincer des cordes de guitare donne naissance à une onde tenue parce que la corde est fixée aux deux extrémités. Les ondes tenues ont un rôle important en mécanique quantique parce que comme cela sera démontré plus loin, elles représentent des ondes stationnaires, qui sont les états du système dans lesquels les propriétés mesurables du système ne changent pas avec le temps.

Nous retournons aux dépendances fonctionnelles de l'amplitude d'onde sur le temps et la distance pour une onde de propagation. Pour une onde de propagation dans un matériau pour lequel toutes les fréquences se

déplacent avec la même vitesse (un matériau non dispersif), la variation de l'amplitude avec le temps et la distance sont liés par

$$\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial t^2} \quad (11)$$

L'équation (11) est connue comme la classique équation d'onde sans dispersion, et  $v$  désigne la vitesse à laquelle l'onde progresse. Cette équation donne un point de départ pour justifier l'équation de Schrödinger, qui est l'équation d'onde fondamentale de la mécanique quantique."

- Problème : montrez que l'onde de propagation  $\Psi(x, t) = A \sin(kx - \omega t + \phi)$  est une solution l'éq. (11). Quel est le lien entre la vitesse et  $k$  et  $\omega$  dans ce cas ?

Solution, on regarde à quoi chaque membre pris séparément est égal :

$$\frac{d}{dx} \sin u = \cos u \frac{du}{dx} \quad \frac{d}{dx} \cos u = -\sin u \frac{du}{dx} \quad (\text{propriétés trigo,})$$

$$\frac{\partial^2 A \sin(kx - \omega t + \phi)}{\partial x^2} = -k^2 A \sin(kx - \omega t + \phi)$$

$$\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 A \sin(kx - \omega t + \phi)}{\partial t^2} = \frac{-\omega^2}{v^2} A \sin(kx - \omega t + \phi)$$

les deux sont bien égal à la même chose donc sont égaux parce que  $v = \omega/k$ . Cela respecte l'équation d'onde non dispersive.

On peut aussi bien utiliser le cosinus à la place du sinus, voilà comment eux présentent la chose... "élégamment"..., et s'ils le font c'est pour passer en notation complexe

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= A \sin(kx - \omega t + \phi) = A \cos(kx - \omega t + \phi - \pi/2) \\ &= A \cos(kx - \omega t + \phi') \end{aligned} \quad (12)$$

où  $\phi' = \phi - \pi/2$ , et du coup...

Utilisant la formule d'Euler  $e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha$  [vue là, § IV], l'équation (12) peut être écrite comme

$$\Psi(x, t) = \text{Re}(A e^{i(kx - \omega t + \phi')}) \quad (13)$$

dans laquelle la notation Re indique que nous ne considérons que la partie réelle de la fonction complexe qui suit... Ne travailler que avec la partie réelle des fonctions rend certains des traitements mathématiques plus difficiles, aussi il est plus facile de travailler avec toute la fonction complexe, sachant qu'on peut toujours extraire la partie réelle si on le souhaite.

La fonction d'onde de l'équation (13) peut alors être écrite sous la forme

$$\Psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t + \phi')} \quad (14)$$

où  $A$  est constant. Toutes les quantités qui caractérisent complètement l'onde, nommément l'amplitude maximale, la longueur d'onde, la période d'oscillation et l'angle de phase pour  $t=0$  et  $x=0$ , sont contenus dans l'équation (14)

## B. Les ondes de la mécanique quantique et l'équation de Schrödinger

(p. 368) "... pour des ondes tenues classiques on a montré en équation (10) que la fonction d'onde est un produit de deux fonctions, l'une desquelles dépend seulement des coordonnées spatiales, et l'autre ne dépend que du temps

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \cos \omega t \quad (10) \quad (15)$$

Si on substitue cette fonction dans l'équation (11) nous obtenons

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) = 0 \quad (16)$$

car on sait que  $\frac{d}{dx}(uv) = u \frac{dv}{dx} + v \frac{du}{dx}$ , et la dérivée de  $\cos \omega t/dx = 0$  et la dérivée de  $\psi(x)/dt = 0$ ,

on sait aussi que  $\frac{d}{dx} \cos u = -\sin u \frac{du}{dx}$  (i.e.  $d(\cos \omega t)/dt = -\omega \sin \omega t$ ); de même  $d(\sin \omega t)/dt = \omega \cos \omega t$

dérivant deux fois pour  $x$ , sur le premier membre (sur eq. 11) ça donne  $\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} \cos(\omega t)$

et dérivant deux fois pour  $t$  dans le deuxième membre (sur eq. 11) ça fait :  $-\psi(x) \omega^2 \cos \omega t$

On peut diviser les deux membres par  $\cos \omega t$ .

La partie dépendante du temps  $\cos \omega t$  s'annule parce qu'elle apparaît des deux cotés de l'équation après avoir pris la dérivée par rapport au temps. En utilisant la relation  $\omega = 2\pi\nu$  et  $v\lambda = v$ , l'équation (16) devient

$$\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \varphi(x) = 0 \quad (17)$$

Jusque là, tout ce que nous avons écrit est pour les ondes classiques. On introduit la mécanique quantique en utilisant la relation de de Broglie,  $\lambda = h/p$ , pour la longueur d'onde. Le moment cinétique est relié à l'énergie totale  $E$  et l'énergie potentielle  $V(x)$  par

$$\frac{p^2}{2m} = E - V(x) \quad \text{ou} \quad p^2 = 2m(E - V(x)) \quad (18)$$

Introduisant cette expression pour le moment dans la relation de Broglie, et substituant l'expression obtenue pour  $\lambda$  dans l'équation (17), nous obtenons

$$\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - V(x)] \varphi(x) = 0 \quad (19)$$

Utilisant l'abréviation  $\hbar = h/2\pi$  et ré-écrivant l'équation (19), nous obtenons l'équation de Schrödinger indépendante du temps à une dimension (*idem* Thornton et Rex 2010 p. 206) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (20)$$

C'est l'équation fondamentale utilisée pour étudier les ondes stationnaires des systèmes de la mécanique quantique. Les orbitales familières  $1s$  et  $2p_z$  de l'atome d'hydrogène sont des exemples d'états stationnaires obtenus avec l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

Il y a une forme analogue de la mécanique quantique pour l'équation d'onde classique non dispersive, dépendante du temps. On l'appelle l'équation de Schrödinger dépendant du temps et a la forme suivante (*idem* Thornton et Rex 2010 p. 201) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t) \Psi(x,t) = i \hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \quad (21)$$

Cette équation relie les dérivées temporelles et spatiales de  $\Psi(x,t)$  avec la fonction d'énergie potentielle  $V(x,t)$ . Elle est appliquée dans les systèmes dans lesquels l'énergie change avec le temps. Par exemple, l'équation dépendante de temps est utilisée pour modéliser les transitions, dans lesquelles l'énergie d'une molécule change quand elle absorbe un photon.

Ces deux équations qui ont été formulées par Schrödinger sont la base de tous les calculs de mécanique quantique. Leur validité a été confirmée par des expériences sans nombre réalisées lors des dernières 80 années."

## A-II. Opérateurs, fonctions et valeurs "propres" (eigenvalues), commutateur, notation *bra-ket*

### A-II-1. Opérateurs et fonctions-valeurs propres

Voyons le sens du terme opérateur dans un contexte de mécanique classique (explications pédagogiques de Engel et Reid 2014, p. 370 et de McQuarrie et Simon 1977, p. 75-77).

Comment pourrait-on décrire l'évolution d'un système qui consisterait d'une particule sur laquelle agit une force. C'est la seconde loi de Newton, accélération proportionnelle à la force :

$$\vec{F} = m\vec{a} \text{ et donc } \vec{v} = \frac{1}{m} \int F dt$$

Si la vitesse est connue au temps  $t_1$ , on veut connaître la vitesse à un temps postérieure  $t_2$  on écrit

$$\vec{v}(t_2) = \vec{v}(t_1) + \frac{1}{m} \int_{t_1}^{t_2} F(x, t) dt$$

"En mots, on pourrait décrire ce processus comme une série d'opération :

- Intégrer la force qui agit sur la particule sur l'intervalle  $t_1$  à  $t_2$ .
- Multiplier par l'inverse de la masse.
- Ajouter cette quantité à la vitesse au temps  $t_1$ .

Ces actions ont les noms, *intégrer*, *former l'inverse*, *multiplier* et *ajouter*, et elles sont toutes appelées opérateurs. Remarquez que nous avons commencé du côté droit de l'équation et fait fait notre chemin vers la gauche.

Comment les opérateurs sont-ils utilisés en mécanique quantique ?

A toute quantité mesurable ("*observable*"), telle que l'énergie, le moment, ou la position, il y a un opérateur correspondant en mécanique quantique. Les opérateurs de mécanique quantique impliquent généralement une différentiation par rapport à une variable telle que  $x$ , ou une multiplication par  $x$ , ou une fonction d'énergie telle que  $V(x)$ . Les opérateurs sont écrits avec un accent circonflexe,  $\hat{O}$  (ou bien  $\hat{H}$  qui est l'opérateur  $H$ ).

Un opérateur est donc un symbole qui vous dit de faire quelque chose sur ce qui suit le symbole. Par exemple on peut considérer  $\frac{d}{dx}$  être l'opérateur qui opère sur la fonction  $y(x)$ .

"The" problème de la mécanique quantique, avec un  $\hat{A}$  donné, trouvez une fonction  $\psi(x)$  et une constante  $a$  tel que :

$$\hat{A} \psi(x) = a \psi(x)$$

Le résultat d'opérer sur la fonction  $\psi(x)$  par  $\hat{A}$  renvoie la fonction  $\psi(x)$ , multipliée par un facteur constant. Il est clair que  $\hat{A}$  et  $\psi(x)$  ont une relation très spéciale. Cette fonction spéciale  $\psi(x)$  est appelée une **fonction "propre"** (eigenfunction) de l'opérateur  $\hat{A}$ , et  $a$  est appelée une **valeur "propre"** (eigenvalue). Le problème de déterminer  $\psi(x)$  et  $a$  pour un  $\hat{A}$  donné est appelé un **problème de valeur propre** (eigenvalue problem). En allemand *eigen* = *propre*, *personnel*.

Les problèmes de valeurs propres ne sont pas spécifiques à la mécanique quantique, on les rencontre dans toutes sortes de domaines. C'est un type de problème bien développé de l'algèbre linéaire avec les matrices : [la](#) § IV-16. On le trouve aussi par exemple pour l'orientation du champs électrique de la lumière dans les cristaux ([la](#)).

La physique quantique n'utilise que des **opérateurs linéaires**, i.e. qui répondent à l'égalité suivante :

$$\hat{A} [c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] = c_1 \hat{A} f_1(x) + c_2 \hat{A} f_2(x)$$

Les valeurs propres des opérateurs de mécanique quantique sont toujours des nombres réels parce qu'ils correspondent à des valeurs d'*observables*, qui sont mesurées en expériences.

L'opérateur  $\hat{C}$  est la somme des opérateurs  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  si :

$$\hat{C} \psi = \hat{A} \psi + \hat{B} \psi \quad \text{ou symboliquement} \quad \hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$$

L'opérateur  $\hat{C}$  est un produit de deux opérateurs  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  si :

$$\hat{C} \psi = \hat{A} \hat{B} \psi \quad \text{ou} \quad \hat{C} = \hat{A} \hat{B}$$

- Le produit de deux opérateurs est dépendant de l'ordre des multiplieurs. Exemple, si  $\hat{A} = i \frac{\partial}{\partial x}$  et  $\hat{B} = x$ ,

alors (Ivanov 2006 p. 235) :

$$\hat{C} \psi = \hat{A} (\hat{B} \psi) = i \frac{\partial}{\partial x} (x \psi) = i \psi + i x \frac{\partial \psi}{\partial x} = \left( i + i x \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi$$

$$\text{car } \frac{d}{dx}(uv) = u \frac{dv}{dx} + v \frac{du}{dx}$$

$$\hat{C}' \psi = \hat{B}(\hat{A} \psi) = i x \frac{\partial}{\partial x} \varphi = \left( i x \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi$$

$\hat{C} \neq \hat{C}'$  i.e.  $\hat{A} \hat{B} \neq \hat{B} \hat{A}$ , le produit de deux opérateurs en général ne commute pas.

▪ **Exemple 1**

Montrez que  $e^{\alpha x}$  est une fonction propre de l'opérateur  $d^n/dx^n$ . Quelle est la valeur propre ?

Solution : on différencie  $e^{\alpha x}$  n fois et on obtient (**propriété notoire de la fonction exponentielle**)

$$\frac{d^n}{dx^n} e^{\alpha x} = \alpha^n e^{\alpha x}$$

et donc la valeur propre est  $\alpha^n$

L'opérateur peut aussi bien être complexe :

▪ **Exemple 2**

Montrez que  $e^{ikx}$  est une fonction propre de l'opérateur  $\hat{P}_x = -i \hbar \frac{\partial}{\partial x}$ . Quelle est la valeur propre ?

Solution : On applique  $\hat{P}_x$  à  $e^{ikx}$  et on trouve (**toujours propriété exponentielle et  $i \times i = -1$** )

$$\hat{P}_x e^{ikx} = -i \hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{ikx} = \hbar k e^{ikx}$$

et donc on voit que  $e^{ikx}$  est une fonction propre et  $\hbar k$  est la valeur propre (eigenvalue) de l'opérateur  $\hat{P}_x$ .

▪ **Exemple 3**

Considérez les opérateurs  $d/dx$  et  $d^2/dx^2$ . Est-ce que  $\psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}$  est une fonction propre de ces opérateurs ? Si oui, quelles sont les valeurs propres ? A, B et k sont des nombres entiers.

Solution : Pour tester si une fonction est une fonction propre d'un opérateur, nous faisons l'opération et voyons si le résultat est la même fonction multipliée par une constante. Avec le premier opérateur :

$$\frac{d(A e^{ikx} + B e^{-ikx})}{dx} = ik A e^{ikx} - ik B e^{-ikx} = ik(A e^{ikx} - B e^{-ikx})$$

Dans ce cas, le résultat n'est pas  $\psi(x)$  multiplié par une constante, aussi  $\psi(x)$  n'est pas une fonction propre de l'opérateur  $d/dx$  à moins que A et B soit zéro. Considérons le deuxième opérateur :

$$\frac{d^2(A e^{ikx} + B e^{-ikx})}{dx^2} = (ik)^2 A e^{ikx} + (-ik)^2 B e^{-ikx} = -k^2(A e^{ikx} + B e^{-ikx}) = -k^2 \psi(x)$$

Ce résultat montre que  $\psi(x)$  est une fonction propre de l'opérateur  $d^2/dx^2$  avec la valeur propre  $-k^2$ .

## Application à l'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger indépendante du temps peut-être présentée sous la forme :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x)$$

Si on appelle le contenu du crochet : opérateur  $\hat{H}$ , qui est pour l'énergie totale, alors l'équation peut être écrite :

$$\hat{H} \psi(x) = E \psi(x)$$

et l'équation de Schrödinger est formulée en terme de problème de valeurs propres, avec un opérateur.

Ce terme entre crochet pour raisons historiques est appelé **opérateur Hamiltonien**, la fonction d'onde est une *fonction propre* (eigenfunction) et l'énergie est une *valeur propre* de l'opérateur Hamiltonien (et présente annexe A-III).

L'opérateur Hamiltonien qui représente l'énergie totale de l'électron n'est autre que l'addition de son énergie cinétique et de son énergie potentielle (cf. Table A-II-1).

"Résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps est équivalent à trouver une série de fonctions propres et de valeurs propres qui sont les solutions de ce problème de valeurs propres....

Il y a en général un nombre infini de fonctions propres pour un opérateur donné pour le système spécifique considéré. Par exemple, les fonctions propres pour l'opérateur d'énergie totale pour l'atome d'hydrogène sont les fonctions d'onde qui décrivent les orbitales que nous connaissons comme 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, ... La série de ces fonctions propres est de taille infinie. Les valeurs propres correspondantes sont les énergies d'orbitales 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, ..." (Engel et Reid 2014, p. 371).

▪ Engel et Reid (2014, p. 383) : "Pour chaque propriété mesurable d'un système, telle que la position, le moment et l'énergie, en mécanique quantique, il existe un opérateur correspondant. Une expérience en laboratoire pour mesurer une valeur pour de tels *observables* est simulée dans la théorie en opérant sur la fonction d'onde du système avec l'opérateur correspondant.

Tout opérateur de la mécanique quantique appartient à une classe nommée *opérateurs Hermitiens\** qui ont des valeurs propres réelles. Pour un *opérateur hermitien*  $\hat{A}$  :  $\int \psi^*(x) [\hat{A} \psi(x)] dx = \int \psi(x) [\hat{A} \psi(x)]^* dx$

La Table A-II-1 donne les observables les plus importants en mécanique classique, les opérateurs correspondants de mécanique quantique, et les symboles pour ces opérateurs.

Table A-II-1. Observables et leur opérateurs de mécanique quantique  
(Engel et Reid 2014, p. 383)

Observable	opérateur	symbole de l'opérateur
Moment	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$	$\hat{P}_x$
Énergie cinétique	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$	$\hat{E}_{cinétique} = \frac{1}{2m} (\hat{P}_x)(\hat{P}_x)$
Position (peut être $r$ )	(multiplier par) $x$ [ou $r$ ]	$\hat{x}$
Énergie potentielle	$V(x)$	$\hat{E}_{potentielle}$
Énergie totale	$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right]$	$\hat{H}$
moment angulaire	$-i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$	$\hat{I}_x$
	$-i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$	$\hat{I}_y$
	$-i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$	$\hat{I}_z$

"Pour simplifier la notation, seul une coordonnée spatiale est considérée\*\* sauf pour le moment angulaire. Des dérivées partielles ont été retenues parce que la fonction d'onde dépend et de la position et du temps... Pour les opérateurs de position et d'énergie potentielle, l'opération est "multiplier sur la gauche par la position ou l'énergie potentielle". Les opérateurs agissent sur la fonction d'onde de la gauche, et l'ordre des opérations est important. Par exemple,  $\hat{p}_x \hat{x}$  opérant sur la fonction d'onde sinus donne  $-i\hbar(\sin x + x \cos x)$ , alors que  $\hat{x} \hat{p}_x$  opérant sur la même fonction d'onde donne  $-i\hbar x \cos x$  ." (fin Engel et Reid 2014, p. 384).

\* Le terme mathématique Hermitien réfère à des propriétés exposées/traitées facilement via les matrices carrées, telle que : "les éléments de la diagonale principale d'une matrice Hermitienne sont toujours réels". C'est tout simplement : i) une matrice *symétrique* si les éléments sont tous réels, ii) une *matrice Hermitienne* (= généralisation) s'il y a des éléments complexes. Les propriétés sont : "les valeurs propres d'une matrice hermitienne sont réelles", "Les vecteurs propres qui appartiennent à des valeurs propres différentes d'une matrice Hermitienne sont orthogonaux" (la § IV-7 et § IV-16-5).

\*\* Ainsi, en 3D l'énergie cinétique, par exemple, devient  $-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$

▪ **Récapitulatf pratique** (Harrison 1989, p. 3) :

- une fonction d'onde donne toutes les informations qui peuvent exister sur un électron en dehors du spin;
- les observables physiques sont représentés par des opérateurs linéaires (donnés dans la table A-II-1) de la fonction d'onde
- le fonctionnement est simplement la multiplication de la fonction d'onde par l'opérateur
- enfin, car c'est la connexion indispensable avec les valeurs expérimentales, "la valeur moyenne de mesures d'un observable O pour un électron avec une fonction d'onde  $\psi$  est :

$$\langle O \rangle = \frac{\int \psi^*(\mathbf{r}) O \psi(\mathbf{r}) d^3 r}{\int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3 r} \quad "$$

(pour les molécules, les fonctions à gauche et droite de l'opérateur seront en général différentes)

La probabilité de trouver un électron dans une petite région de l'espace,  $d^3r$ , est :  $\psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3r$ . Ainsi  $\psi^*\psi$  (i.e. sans l'opérateur) est la densité de probabilité pour l'électron.

## A-II-2. Relations de Commutation

▪ Engel et Reid (2014, p. 436) : "Les valeurs de deux observables différents  $a$  et  $b$ , qui correspondent aux opérateurs  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$ , peuvent être simultanément déterminés seulement si le processus de mesure utilisé ne change pas l'état du système. Sinon le système sur lequel la deuxième mesure est faite n'est pas le même que pour la première mesure. Soit  $\psi_n(x)$  la fonction d'onde qui caractérise le système. Comment peut-on décrire les mesures des observables qui correspondent aux opérateurs  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  ? Faire la mesure de l'observable correspondant d'abord à l'opérateur  $\hat{A}$ , et par la suite de l'opérateur  $\hat{B}$  est équivalent à évaluer  $\hat{B}[\hat{A}\psi_n(x)]$ . Si  $\psi_n(x)$  est une fonction propre de  $\hat{A}$ , alors  $\hat{B}[\hat{A}\psi_n(x)] = \alpha_n \hat{B}\psi_n(x)$ .

Le seul cas dans lequel la seconde mesure ne change pas l'état du système est si  $\psi_n(x)$  est aussi une fonction propre de  $\hat{B}$ . Dans ce cas  $\hat{B}[\hat{A}\psi_n(x)] = \beta_n \alpha_n \psi_n(x)$ . Renverser l'ordre des deux opérations donne

$\hat{A}[\hat{B}\psi_n(x)] = \alpha_n \beta_n \psi_n(x)$ . Parce que les valeurs propres  $\beta_n$  et  $\alpha_n$  sont de simples constantes,

$\beta_n \alpha_n \psi_n(x) = \alpha_n \beta_n \psi_n(x)$  et par conséquent  $\hat{B}[\hat{A}\psi_n(x)] = \hat{A}[\hat{B}\psi_n(x)]$ .

... l'acte de mesurer change l'état du système, à moins que la fonction d'onde du système soit une fonction propre (eigenfunction) des deux opérateurs différents. Par conséquent, c'est une condition pour être en mesure de connaître simultanément les observables correspondant à ces opérateurs. Comment peut-on savoir si deux opérateurs ont une série commune de fonctions propres ? L'exemple qu'on vient juste de voir suggère qu'on peut réaliser un test simple. Si et seulement si

$$\hat{A}[\hat{B}f(x)] - \hat{B}[\hat{A}f(x)] = 0$$

pour  $f(x)$ , fonction arbitraire,  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  auront une série commune de fonctions propres, et seulement dans ce cas, les observables correspondants pourront être connus simultanément.

Si deux opérateurs ont une série commune de fonctions propres, on dit qu'ils **commutent**. La différence

$\hat{A}[\hat{B}f(x)] - \hat{B}[\hat{A}f(x)] = 0$  est abrégée  $[\hat{A}\hat{B}]f(x)$  et l'expression dans des crochets,  $[\hat{A}\hat{B}]$ , est appelée le **commutateur** des opérateurs  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$ . Si la valeur du commutateur n'est pas zéro pour une fonction arbitraire  $f(x)$ , les observables correspondants ne peuvent pas être déterminés simultanément et exactement."

Si l'opérateur  $[\hat{A}\hat{B}]$  est égal à zéro,  $[\hat{A}\hat{B}] = 0$ , i.e. si le commutateur est zéro,  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  sont des opérateurs **commutatifs**, dans le cas contraire ils sont non commutatifs. Tout opérateur commute avec lui-même

$\hat{A}\hat{A} = 0$ , et tout commutateur commute avec une constante.

- Exemple, *la particule dans une boîte* à son état d'énergie le plus bas. La fonction d'onde est fonction propre de l'opérateur d'énergie totale mais n'est pas fonction propre de l'opérateur de moment. Leurs deux opérateurs ne commutent pas. Si l'on connaît son énergie totale, on ne peut rien savoir sur son énergie cinétique à un moment précis (pour un grand nombre de mesures le résultat sera zéro indiquant qu'il y a le même nombre de valeurs positives et négatives, il est impossible de savoir ce qu'il sera sur une mesure individuelle).

## A-II-3. Notation bra-ket de Dirac (Aperçu)

On est vite confronté dans la littérature mécanique quantique à une notation introduite par l'anglais Paul Dirac en 1939 pour les états quantiques (équivalents à des vecteurs et fonctions vectorielles). Ce n'est pas une notation nécessaire, c'est un choix.

Les quantités vectorielles ne sont pas écrites avec une flèche  $\vec{V}$ , ou en gras  $\mathbf{V}$ , comme il est coutume, mais,

- via le symbole  $|\mathbf{V}\rangle$  : une barre verticale à gauche, un chevron ">" à droite vers la droite, appelé **ket**. Le but est toujours de différencier clairement l'objet mathématique vecteur de ses composantes (comme par exemple,  $x, y, z$ ), qui, pour ce **ket**, sont par définition disposées en colonnes, i.e. verticalement, i.e. c'est une matrice-colonne.

- un deuxième symbole,  $\langle \mathbf{V} |$  : chevron "<" à gauche vers la gauche, et barre verticale à droite, est appelé **bra**. Il est le vecteur transposé, c'est-à-dire ses éléments sont disposés en rangée, du ket, i.e. c'est une matrice rangée, et dont les parties complexes sont conjuguées ( $i$  remplacé par  $-i$ ).

Le bra est donc fabriqué à partir du ket ou vice-versa.

Ces binômes de symboles sont à ne pas confondre avec les valeurs entre deux chevrons :  $\langle x \rangle$  de cette même littérature. Ceux-là indiquent une moyenne, la moyenne de nombreuses mesures d'un *observable*.

▪ Exemple, ce **ket** :

$$ket V = |V\rangle = \begin{bmatrix} 2 - 3i \\ 6 + 4i \\ 3 - i \end{bmatrix}$$

a comme bra :

$$\langle V| = [2 + 3i \quad 6 - 4i \quad 3 + i]$$

▪ Les bra-ket servent essentiellement à des opérations de produits scalaires. Un produit scalaire, qui s'écrit  $V_1 \cdot V_2$  en algèbre vectoriel, produit un nombre, un scalaire (ce n'est plus un vecteur).

▪ [Rappel produit scalaire

(dot product, inner product) de deux vecteurs :  $A \cdot B$  est par définition un nombre algébrique  $= A B \cos \theta$

Si  $A = A_1i + A_2j + A_3k$  et  $B = B_1i + B_2j + B_3k$ , alors  $A \cdot B = A_1B_1 + A_2B_2 + A_3B_3$  ]

▪ En calcul matriciel (là) on prend les vecteurs comme des vecteurs-colonnes, i.e. des matrices d'une colonne :

$$A = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}$$

d'où :

$$A^T B = a_1b_1 + a_2b_2 + a_3b_3 \quad (\text{ou } x_j^T x_k)$$

qui conduit à définir le produit scalaire des vecteurs colonne réels  $A$  et  $B$  comme  $A^T B$ , où  $A^T$  est la transposée de  $A$  (i.e.  $A$  mis en rangée).

exemple :

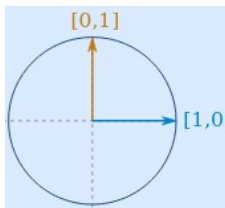
$$[1 \quad 2 \quad 3] \begin{bmatrix} 7 \\ 9 \\ 11 \end{bmatrix} = 1 \times 7 + 2 \times 9 + 3 \times 11 = 58$$

Dans la notation de Dirac ce produit scalaire s'écrit  $\langle V_1 | V_2 \rangle$ , i.e. Dirac a retiré une des deux barres du centre, et cela se lit donc : bra (devant), ket (derrière), bra-ket, clin d'oeil phonétique au mot anglais bracket (parenthèses, crochets).

Lorsque  $|\psi\rangle$  représente la fonction  $\psi(x)$ , alors  $\langle \psi|$  représente  $\psi^*(x)$ , sa fonction conjuguée.

Et en mécanique quantique  $\psi^*(x)\psi(x) dx$  est interprété depuis M. Born comme la probabilité que la particule soit située entre  $x$  et  $x+dx$ . En mathématique des nombres complexes, ce facteur produit une grandeur réelle, et c'est cette expression qui lie la théorie mathématique quantique aux monde réel des expériences. En notation de Dirac c'est donc écrit  $\langle \psi | \psi \rangle$ .

▪ Et  $\langle V_1 | V_2 \rangle = 0$ , en tant que produit scalaire, signifie que les vecteurs sont perpendiculaires.



$$|a\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad |b\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$\langle a|b\rangle = [1 \quad 0] \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = 1 \times 0 + 0 \times 1 = 0$$

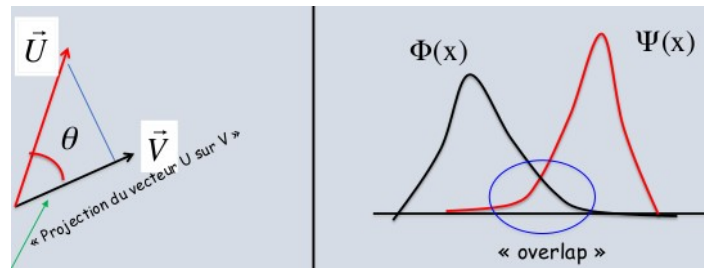
▪ Un ket représente un état quantique par ex. de la fonction d'onde  $\psi(x)$ , écrit :  $|\psi\rangle$ , ses composantes peuvent être des nombres complexes ou réels. Et son conjugué (hermitien) est donc le bra :  $\langle \psi|$  pour  $\psi^*(x)$ ,

▪ Griffiths et Schroeter (2004 p. 152). "Le ket est un vecteur, mais qu'est exactement le bra ? C'est une fonction linéaire de vecteurs, dans le sens que lorsqu'il frappe un vecteur (sur sa droite), il produit un nombre (complexe) - le produit scalaire. (Quand un opérateur frappe un vecteur, il délivre un autre vecteur; quand un bra frappe un vecteur, il délivre un nombre). Dans un espace de fonction, on peut voir le bra comme l'instruction d'intégrer :

$$\langle f| = \int f^*[\dots] dx$$

avec l'entre-crochet [...] qui attend d'être rempli par quelque fonction que le bra rencontre dans le ket sur sa droite."

- Signification de ces produits scalaires, de vecteurs, de fonction d'onde, S. Carniato (Sorbonne, cours LC-3C001, [ici](#), diap 14) :



- à gauche produit scalaire de vecteur d'algèbre linéaire :  $\langle V_1|V_2\rangle = \vec{U} \cdot \vec{V} = |\vec{U}| \cdot |\vec{V}| \cos \theta$
- à droite produit scalaire de la mécanique quantique : c'est l'"intégrale de recouvrement" dans l'espace des positions = produit scalaire dans l'espace des états  $\langle \Phi|\Psi\rangle : \int \Phi^*(\vec{r})\Psi(\vec{r}) d^3r$

Ce produit scalaire de la mécanique quantique a comme propriété :  $\langle \Psi|\Phi\rangle = \langle \Phi|\Psi\rangle^*$  .

- Harrison (1989, p. 5) : "Il est coutumier de choisir l'échelle des états de base de telle manière qu'ils soient normalisés; c'est-à-dire,  $\langle \psi_1|\psi_1\rangle = \langle \psi_2|\psi_2\rangle = 1$ .

puisque les fonctions d'onde ont une interprétation probabiliste, l'intégrale sur tout l'espace des densités doit être unité, la particule doit être quelque part :  $\int \psi^*(x) \psi(x) dx = 1$

De plus nous assumerons que les états de base sont orthogonaux :  $\langle \psi_1|\psi_2\rangle = 0$ ." (avec  $1 \neq 2$ )

- Quelques propriétés ( $\alpha$  et  $\beta$  scalaires complexes ou réels) :

$$\begin{aligned} \alpha(\beta|\psi\rangle) &= (\alpha\beta)|\psi\rangle \\ (\alpha + \beta)|\psi\rangle &= \alpha|\psi\rangle + \beta|\psi\rangle \\ \alpha(|\phi\rangle + |\psi\rangle) &= \alpha|\phi\rangle + \alpha|\psi\rangle \\ \langle \psi|\psi\rangle &= \|\psi\|^2 \quad (\text{carré de la norme du vecteur}) \end{aligned}$$

### • Avec un opérateur

Juste comme un opérateur qui agit sur une fonction d'onde donne une autre fonction d'onde, un opérateur qui agit sur un ket (vecteur) donne un autre ket (vecteur) :  $\hat{A}|\alpha\rangle = |\beta\rangle$ .

Opérateurs linéaires (on voit à peine les chevrons à droite de  $\psi$ , ce sont des kets) :

$$\hat{A}(\alpha|\phi\rangle + \beta|\psi\rangle) = \alpha\hat{A}(|\phi\rangle) + \beta\hat{A}(|\psi\rangle)$$

- Soit deux vecteurs complexes à  $n$  composantes exprimées comme kets :

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = |x\rangle \quad \text{et} \quad \mathbf{y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = |y\rangle \quad \in \mathbb{C}^n$$

En faisant la conjugaison complexe et la transpose de ces matrices-colonne on obtient les bras :

$$\mathbf{x}^* = [\bar{x}_1 \quad \bar{x}_2 \quad \dots \quad \bar{x}_n] = \langle x| \quad \text{et} \quad \mathbf{y}^* = [\bar{y}_1 \quad \bar{y}_2 \quad \dots \quad \bar{y}_n] = \langle y|$$

leur produit scalaire habituel est :

$$\bar{x}_1 y_1 + \bar{x}_2 y_2 + \dots + \bar{x}_n y_n = [\bar{x}_1 \quad \bar{x}_2 \quad \dots \quad \bar{x}_n] \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \langle \mathbf{x}|\mathbf{y}\rangle$$

Soit une matrice complexe  $n \times n$  (donc carrée),  $\mathbf{A}$  :

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{bmatrix}$$

l'écriture  $\langle \mathbf{x}|\mathbf{A}|\mathbf{y}\rangle$  est le produit scalaire des vecteurs  $\mathbf{x}$  et  $\mathbf{A}\mathbf{y}$  exprimé par matrices en :

$$\langle \mathbf{x} | \mathbf{A} | \mathbf{y} \rangle = \begin{bmatrix} \bar{x}_1 & \bar{x}_2 & \dots & \bar{x}_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}$$

Et, propriétés :

$$\langle \phi | \mathbf{A} | \psi \rangle = \langle \phi | (\mathbf{A} | \psi \rangle) = (\langle \phi | \mathbf{A} ) | \psi \rangle = c \quad (\text{un nombre})$$

Exemple :

$$|\Psi\rangle = \begin{bmatrix} 1 & +2i \\ 3 & +i \end{bmatrix}$$

et

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -2i & 3 \end{bmatrix}$$

$$A|\Psi\rangle = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -2i & 3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & +2i \\ 3 & +i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2+4i+3+i \\ -2i+4+9+3i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 5+5i \\ 13+i \end{bmatrix} = |\Psi'\rangle$$

dont le bra :  $\langle \Psi' | = |5-5i \quad 13-i|$  (un complexe conjugué est obtenu en remplaçant  $i$  par  $-i$ , [là](#))  
- fin exemple -

La *valeur attendue* d'un opérateur pour un système dans l'état  $|\psi\rangle$  est :

$$\langle A \rangle = \langle a \rangle = \langle \psi | \mathbf{A} | \psi \rangle$$

si par exemple  $\phi(x)$  est une fonction normalisée de  $\hat{A}$ , parce que  $\hat{A}\phi_j(x) = a_j\phi_j(x)$  (Engel et Reid 2014, p. 385) :

$$\langle a \rangle = a_j \int \phi_j^*(x) \phi_j(x) dx$$

- Harrison (1989, p. 4) lorsqu'il présente l'équation qui lie les mesures des *observables* et fonction d'onde,

$$\langle a \rangle = \frac{\int \psi^*(r) A \psi(r) d^3r}{\int \psi^*(r) \psi(r) d^3r}$$

Si  $\psi(x)$  est normalisée, et en général elles le sont, le dénominateur dans cette fonction a la valeur 1.

"L'intégrale du numérateur du coté droit de l'équation est un cas spécial d'éléments de matrice; en général la fonction d'onde qui apparaît à gauche de l'opérateur  $[\hat{A}]$  peut être différente de la fonction d'onde à sa droite [[lorsqu'il y a chevauchement de deux états comme vu plus haut](#)] Dans un tel cas, la notation de Dirac pour les éléments de matrice est :

$$\langle \psi_1 | \mathbf{A} | \psi_2 \rangle \equiv \int \psi_1^*(\mathbf{r}) A \psi_2(\mathbf{r}) d^3r$$

d'une manière similaire le dénominateur du coté droit de l'équation peut-être raccourci à  $\langle \psi | \psi \rangle$  ... Quand [[le bra et le ket](#)] sont combinés face à face, comme dans cette équation, il faut faire une intégration."

Ex. la position moyenne d'un électron sera donnée par :  $\langle r \rangle \equiv \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_i \rangle$

### A-III. Dériver l'équation de Schrödinger, notation complexe

- Mourier 2002 (p. 138) -

"Dans le cas d'une onde de de Broglie, de la forme générale

$$F = A e^{2\pi i \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right)}$$

Nota : il y a une coquille, et dans la version papier, et dans la version numérique, qui mettent  $\nu$ , vitesse, au lieu de  $\nu$ , nu, la fréquence, les deux termes dans la parenthèse doivent être sans dimension, m/m et sec/sec

L'équation la plus simple du mouvement harmonique s'écrit (Sutton 1954 p. 93; c'est en général en sinus pour une question d'origine, mais la fonction est la même en cosinus, seule la phase change) :

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

Elle s'écrit en notation complexe (via la formule d'Euler, cf. [n. complexes](#))

$$f(x, t) = \text{Re} \left[ A e^{i \left( \frac{2\pi}{\lambda} (x - \nu t) \right)} \right]$$

i.e. sa fonction (complexe/complète) est dans les crochets, sur laquelle démarre Mourier, ayant été pris en compte que  $\nu$  (vitesse) =  $\lambda/T$  (longueur d'onde sur période) et  $T = 1/\nu$  (1 sur nu) donc fréquence  $\nu = v/\lambda$  : et,

$$e^{2\pi i \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right)} = e^{2\pi i \frac{x}{\lambda}} e^{-2\pi i \nu t}$$

on peut remarquer que les dérivations se ramènent, grâce aux nombres complexes, à des multiplications :

$$\frac{\partial F}{\partial x} = i F \frac{2\pi}{\lambda} \qquad \frac{\partial F}{\partial t} = i F 2\pi \nu$$

on sait que  $\frac{d}{dx} e^x = e^x$  et  $\frac{d}{dx} e^{-x} = -e^{-x}$

Pour une onde plane, on peut écrire, en tenant compte des définitions de  $\nu$  (relation de Planck,  $\nu = E/h$ ) et de  $\lambda$  ( $=h/p$ ) qu'a données de Broglie :

$$\frac{\partial}{\partial x} = \left( \frac{2\pi i}{h} \right) p \qquad \frac{\partial}{\partial t} = - \left( \frac{2\pi i}{h} \right) E$$

Appliquons cette correspondance au cas général, sans la limiter aux ondes planes :

$$P_x \Leftrightarrow -i \hbar \frac{\partial}{\partial x} \qquad E \Leftrightarrow i \hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

$1/i = -i$ , car  $1/i \times i/i = i/i^2 = i/(-1)$

$h$  est la constante de Planck. Il est généralement plus commode d'utiliser le symbole suivant ("h" barré) :

$$\hbar = h/2\pi$$

Reprenons l'expression du Hamiltonien, supposé égal à l'énergie :

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

on a reproduit en § IV-3 que pour Schrödinger, dit Mourier : "*Les termes  $U$  et  $E$  de l'équation classique de l'énergie sont ici traités comme des opérateurs qui agissent sur la fonction  $\Psi$ . Ces opérateurs particuliers sont de simples multiplicateurs. Mais à la place de l'énergie cinétique  $p^2/2m$  se trouve un terme contenant l'opérateur laplacien déjà rencontré en acoustique, avec un multiplicateur contenant la constante de Planck [ $\hbar=h/2\pi$ ], la masse de l'électron et le symbole  $i$ , qui appartient à l'algèbre des nombres imaginaires et complexes.*"

Traduite en opérateurs, l'équation s'écrit :

$$\frac{1}{2m} \left( \hbar \frac{\partial}{i \partial x} \right)^2 + U = - \left( \hbar \frac{\partial}{i \partial t} \right)$$

Il faut en outre rendre compte de la symétrie des directions  $x, y, z$ , ce qui introduit le Laplacien  $\Delta$  et aboutit à l'équation de Schrödinger telle que nous l'avons donnée plus haut (§ IV-3), si  $E$  est une constante :

$$\frac{1}{2m} \left( \hbar \right)^2 \Delta \Psi + U \Psi = E \Psi$$

Le Laplacien, écrit  $\Delta$  en France,  $\nabla^2$  chez les anglo-saxons c'est :  $\nabla^2 = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

On a là l' "équation aux valeurs propres" de l'opérateur hamiltonien (cf. présente Annexe A-II.)

Pour la résoudre, il faut trouver à la fois E et la fonction  $\Psi$ . C'est ainsi que Schrödinger retrouva en 1926 la quantification de Bohr (1913) et de Broglie (1924) par sa théorie bien plus élaborée et bien plus générale.

Lorsque les atomes interagissent avec, par exemple, un rayonnement lumineux, leur énergie n'est pas constante, et il faut remplacer E dans le membre de droite par son opérateur (vu plus haut) :

$$\left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \Delta \Psi + U \Psi = -\left(\frac{\hbar}{i}\right) \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

C'est avec ces deux équations que l'on étudie les propriétés des solides, les puces qui peuplent tous les appareils électroniques, depuis nos montres jusqu'au calculatrices géantes."

## A-IV. Abrégé des nombres quantiques et termes : hydrogène, plusieurs électrons, et diatomes (tentative anegeo)

atome d'hydrogène		
caractère physique	Traitement analytique	
niveau d'énergie	$n$ , nombre quantique principal	
vecteur moment cinétique orbital = $\vec{L}$ $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = r m \vec{v}$ norme $ \vec{L}  = \sqrt{l(l+1)} \hbar$ (dû phénomène ondulatoire)  $L_z = m_l \hbar$ , i.e. entre $-l$ et $+l$ par pas de 1 $\rightarrow 2l + 1$  vecteur moment magnétique $\vec{\mu}$ proportionnel à $\vec{L}$	$l$ : nombre quantique orbital de 0 à $n - 1$ , (nombre de nœuds) $s, p, d, f, g$  $m_l$ : nombre quantique magnétique, Schrödinger dit (dû restrictions aux limites) : entier, de $-l$ à $+l \rightarrow (2l+1)$ valeurs; c'est selon $z$ (décrit la direction de $\vec{L}$ )	équations Schrödinger
vecteur de spin = $\vec{S}$ norme $ \vec{S}  = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \sqrt{3/4} \hbar$ "par analogie" : $2s + 1$ (comme $s = 1/2$ ) = 2 composantes  $S_z = m_s \hbar = \pm \hbar/2$  moment magnétique $\vec{\mu}_s$ proportionnel à $\vec{S}$	$s$ : nombre quantique de spin $s = 1/2$  $m_s$ : nombre magnétique quantique de spin $(2s + 1) = 2$ valeurs = $\pm 1/2$ : "haut" ou "bas", c'est selon $z$ .	ajout à Schrödinger
atomes à plusieurs électrons (uniquement sous-couches non pleines)		
sous-couches remplies ne contribuent pas ("fermées")		
vecteur moment orbital norme $ \vec{L}  = \sqrt{L(L+1)} \hbar$  $L_z = M_L \hbar$	$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ $S, P, D, F, G, H$  $M_L = \sum_i m_{li} = \sum_i l_{zi}$ , c'est selon $z$ (décrit la direction de $\mathbf{L}$ ) $M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L$ (= $2L+1$ )	
vecteur moment de spin norme $ \vec{S}  = \sqrt{S(S+1)} \hbar$  $S_z = M_S \hbar$	$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$  $M_S = \sum_i m_{si} = \sum_i s_{zi}$ , c'est selon $z$ $M_S = S, S-1, S-2, \dots, -S$ (= $2S+1$ )  un "terme" est un groupe d'états qui a les mêmes valeurs de $L$ et $S$ . Son symbole est $(2S+1)_L$	

Molécules diatomiques homonucléaires symétrie axiale sur l'axe z inter-noyaux (situation comparable à atome dans champ électrique fort) (inclut compléments de Herzberg 1963, p. 212-4)	
<p>vecteur moment angulaire orbital précession <b>L</b> peu défini, mais <math>L_z = M_L \hbar = \text{cte}</math></p> <p>vecteur composante du moment angulaire orbital vis-à-vis de l'axe inter noyaux : <math>\Lambda = \Lambda \hbar</math></p>	<p><math>\lambda</math> : nombre quantique orbital moléculaire (nombre de plans nodulaires qui contiennent l'axe moléculaire)</p> <p><math>\lambda =  m_l </math> <math>\sigma, \pi, \delta</math></p> <p><math>m_l</math> projection du moment angulaire orbital sur l'axe z</p> $M_L = \sum_i m_{li}$ <p><math>M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L \quad (= 2L+1)</math></p> <p>Dans un champs électrique, contrairement au champ magnétique, renverser la direction de mouvement ne change pas l'énergie du système mais change <math>M_L</math> en <math>-M_L</math>. Dans les molécules diatomiques, les états différant seulement par le signe de <math>M_L</math> ont la même énergie (sont dégénérés).</p> <p><math>\Lambda =  M_L </math> pour une valeur donnée de <math>L</math> (si défini) <math>\Lambda = 0, 1, 2, \dots, L \quad (= L+1)</math> <math>\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots</math></p> <p>états <math>\Pi, \Delta, \Phi</math> doublement dégénérés car <math>M_L</math> peut avoir les valeurs <math>+\Lambda</math> et <math>-\Lambda</math>; états <math>\Sigma</math> non dégénérés</p>
<p>vecteur résultante spin total <b>S</b></p> <p>états <math>\Sigma</math> : <b>S</b> (non affecté par champs électrique) = fixé</p> <p>états <math>\Lambda \neq 0</math> (<math>\Pi, \Delta, \dots</math>) : précession de <b>S</b> autour axe inter-noyaux avec :</p> <p><math>S_z = M_S \hbar = \Sigma \hbar = \text{cte}</math></p>	<p>S nb quantique</p> $M_S = \sum_i m_{si}$ <p>moment angulaire de spin total, projection du spin total sur axe de liaison</p> <p><math>\Sigma = M_S</math> (nb quantique à ne pas confondre avec le même signe pour <math>\Lambda = 0</math>)</p> <p><math>\Sigma = S, S-1, S-2, \dots, -S \quad (= 2S + 1)</math></p> <p>en contraste à <math>\Lambda</math>, <math>\Sigma</math> peut être positif ou négatif; Est non défini pour états <math>\Lambda = 0 =</math> (l'autre) <math>\Sigma</math>.</p>
	<p>Symbole de terme moléculaire : <math>(^{2S+1}) M_L </math></p>

## A-V. Unités atomiques

Les calculs atomiques et moléculaires sont exprimés dans un système qui soit pratique pour cette échelle, appelé *unités atomiques* dont les trois unités de base sont  $e$  (charge électronique),  $m_e$  (masse de l'électron) et  $\hbar$  (constante de Planck divisée par  $2\pi$ ), et aussi la permittivité  $4\pi\epsilon_0$  prises comme unités :

$$e = 1, \quad m_e = 1, \quad \hbar = 1, \quad 4\pi\epsilon_0 = 1$$

et les autres unités à partir de cela.

Cela permet d'écrire l'équation de Schrödinger sous sa forme la plus simple.

Par exemple,  $Z$  est la mesure numérique en unités atomiques de la charge ( $Ze$ ) et  $[l(l+1)]^{1/2}$  est la mesure numérique d'un moment angulaire  $[l(l+1)]^{1/2}\hbar$ .

A la fin des calculs, les résultats sont en unités atomiques. Si une énergie est calculée de 6,2, cela veut dire  $6,2 E_h$  où  $E_h$  est l'unité atomique d'énergie. Ces unités simplifient donc grandement la plupart des équations.

Table A-V-1. *Unités atomiques*, et leur S.I. équivalent, in McQuarrie et Simon (1997, p. 276)

Propriété	unité atomique (u.a.)	équivalent S.I.
masse	masse d'un électron, $m_e$	$9,1094 \cdot 10^{-31}$ kg
charge	charge sur un proton, $e$	$1,6022 \cdot 10^{-19}$ C
moment angulaire	cte de Planck $\hbar \div 2\pi$ , $\hbar$	$1,0546 \cdot 10^{-34}$ J·s
distance	<i>rayon de Bohr</i> , $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$	$5,2918 \cdot 10^{-11}$ m ( $\sim 0,5$ Å)
énergie	$\frac{m_e e^4}{16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = E_h =$ le <i>hartree</i>	$4,3597 \cdot 10^{-18}$ J (= 27,21 eV)
permittivité, $\epsilon$	$4\pi\epsilon_0$	$1,1127 \cdot 10^{-10}$ C <sup>2</sup> ·J <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup>

- On a mentionné dans § IV-4-3 que  $\hbar$  ( $=h/2\pi$ ) se montre comme unité naturelle du moment cinétique orbital à l'échelle atomique

- Permittivité électrique,  $\epsilon$ , mesure l'aptitude d'un matériau à "attraper" et stocker des charges électriques, sa *capacité [électrique]* sur la distance unité.

- Dans ces unités (u.a.) le rayon de l'orbitale 1s de l'hydrogène (état fondamental), le dit *rayon de Bohr* est lui-même unité comme le montre la Table A-V-1.

- Le Magnéton de Bohr :  $\mu_b$  ou  $\beta_B = e\hbar/2m_e$  vaut 1/2 en unités atomiques, donc l'unité vaut  $2\mu_b$  ( $9,274 \cdot 10^{-24}$  C·m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> en S.I.).

- Unité u.a. de vitesse de la première orbite de Bohr est  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} = 1$  ( $2,188 \cdot 10^6$  m/s en S.I.; 2000 km/sec)

- Unité u.a. de temps  $\frac{\hbar^3 16\mu^2 \epsilon_0^2}{m_e e^4} = 1$  ( $2,419 \cdot 10^{-17}$  s en S.I.)

- La vitesse de la lumière,  $c$  (qui est l'inverse de la dite constante de structure fine  $\alpha$ ) est  $\approx 137$  u.a.

- Unité u.a. du champs électrique, intérieur à l'atome H :  $\frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} = 1$  ( $5,142 \cdot 10^{11}$  V/m en S.I.)

▪ Dans les unités atomiques, l'énergie de l'état stable de l'atome d'hydrogène (noyau fixé) est  $E = -\frac{E_h}{2}$   
(McQuarrie et Simon 1997, p. 206 et 276).

▪ **Conversion** du *hartree*, en "par mole", en longueur d'onde  $\lambda$ , et en eV (McQuarrie et Simon 1997, p. 277)

a) par mole,

on convertit le *hartree* en joules en y substituant les valeurs en S.I., puis on multiplie par la constante d'Avogadro :

$$1 E_h = 4,3597 \cdot 10^{-18} \times 6,0221367 \cdot 10^{23} \approx 2625,5 \text{ kJ/mol}$$

b) Exprimer  $E_h$  en longueur d'onde ( $\mu\text{m}$  ou  $\text{nm}$ ),

Dans la théorie particulaire, le moment est l'énergie divisé par la vitesse et  $p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$  donc  $\lambda = \frac{hc}{E}$

$$\lambda = \frac{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \times 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{4,3597 \cdot 10^{-18} \text{ J}} = 0,04556 \text{ }\mu\text{m} = 45,56 \text{ nm}$$

et donc on peut écrire :

$$1 E_h = 45,56 \text{ nm} \text{ (où en nombre d'onde} = 2,1947 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}\text{)}$$

c)  $E_h$  en terme d'électron-volt,

1 eV =  $1,6022 \cdot 10^{-19}$  J, en utilisant la valeur de  $E_h$  convertie en Joules :

$$1 E_h = \frac{4,3597 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{1,6022 \cdot 10^{-19}} = 27,211 \text{ eV}$$

### ▪ Spectroscopie

Le Nombre d'onde ou "centimètre inverse" est souvent utilisé comme unité d'énergie en spectroscopie :

$$\begin{aligned} 1 \text{ cm}^{-1} &= \frac{hc}{\lambda} \text{ avec } \lambda = 1 \text{ cm} \\ &= 1,98658 \cdot 10^{-23} \text{ J} \\ &= 2,99792458 \cdot 10^{10} \text{ Hz (exactement)} \\ &= \frac{1}{8065,02} \text{ eV} \end{aligned}$$

## Bibliographie

- Agulló-López, F. - Cabrera J.M. - Agulló-Rueda, F. 1994, "Electrooptics", Academic Press, 345p.
- Atkins, P.W. - Friedman, R.S. 1996 (3<sup>rd</sup> ed), "Molecular Quantum Mechanics", Oxford University Press, 545p. (la 4<sup>th</sup> ed, [ici](#)).
- Atkins, P. - Overton, T. - Rourke, J. - Weller, M. - Armstrong, F. - Hagerman, M. 2010(5<sup>th</sup>ed), "Shriver and Atkins's Inorganic Chemistry", W.H. Freeman and Cie, 824p.
- Besson, J. 1976, "La chimie minérale", Qsj, Puf, 128p.
- Bishop, M. 2001, "An introduction to Chemistry", Chiral publishing cie, 776p.
- Brasseur, G. - Solomon, S. 1986, "Aeronomy of the middle Atmosphere", D. Reidel Publ., Dordrecht, 447p.
- Burns, G. 1985, "Solid State Physics", Academic Press inc, 810p.
- Burrows, A. - Holman, J. - Parsons, A. - Pilling, G. - Price, G. 2017 (3<sup>rd</sup> ed.), "Chemistry", Oxford Univ. Press, 1410 p.
- Cabane, B. - Vuilleumier, R. 2005, "The physics of liquid water", C.R. Geosciences 337: 159-171.
- Carimalo, C. n.d. "Champ et potentiel-vecteur magnétostatique", cours universitaires de physique, Paris, cours d'électromagnétisme, chap. 7: 153-197, [ici](#).
- Castellan, G.W. 1983 (3<sup>rd</sup> ed., 1964), "Physical Chemistry", Addison-Wesley Pub. Cie, 943p + 9 appendices.
- Catling, D.C. - Kasting, J.F. 2017, "Atmospheric Evolution on Inhabited and Lifeless Worlds", Cambridge Univ. Press, 592p.
- CFDT 1980 (collectif), "Le dossier électronucléaire", Seuil, 540p.
- Cohen-Tannoudji, G. 1995, "Les constantes universelles", Hachette, 142p.
- Comminellis, C. - Friedli, C.K.W. - Sahil, A. 2006, "Exercices de chimie générale", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 296p. [[consulté sur google-book...](#)]
- Cox, P.A. 1987, "The Electronic Structure and Chemistry of Solids", Oxford Univ. Press, 259p.
- Cox, P.A. 2004 (2<sup>nd</sup>ed), "Inorganic Chemistry", Garland Science/BIOS scientific Publishers, 283p.
- Engel, T. - Reid, P. 2014 (3<sup>rd</sup> ed.), "Physical Chemistry", Pearson, 1040p.
- Friedli, C.K.W. 2005 (2002), "Chimie générale pour ingénieur", Presse Polytechnique et Universitaire romandes, Lausanne, 747p.
- Griffiths, D.J. - Schroeter, D.F. 2004 (3<sup>rd</sup> ed.), "Introduction to Quantum Mechanics", Cambridge University Press, 644p.
- Harrison, W. A. 1989 (1980), "Electronic Structure and the Properties of Solids - The Physics of the Chemical Bond", Dover publications Inc., 586p.
- Harrison, W. A. 1999, "Elementary Electronic Structure", World Scientific Pub. co., 819p.
- Hecht, E. 2002 (4<sup>th</sup> ed.), "Optics", Addison Wesley, 698p.
- Herzberg, G. 1963 (2<sup>nd</sup>ed, 1950), "Molecular Spectra and Molecular Structure - I. Spectra of Diatomic Molecules", D. Van Nostrand Cie, Inc, 658p.
- Housecroft, C.E. - Constable, E.C. 2006 (3<sup>rd</sup> ed; 1997), "Chemistry", Pearson/Prentice Hall, 1285p.
- Ivanov, S. 2006, "Theoretical and Quantum Mechanics", Springer, 513p.
- Karplus, M. - Porter, R.N. 1970, "Atoms and Molecules - An Introduction For Students of Physical Chemistry", Benjamin/Dummings publ. Cie, 598p.
- McQuarrie, D.A. - Simon, J.D. 1977, "Physical Chemistry - A Molecular Approach", University Science Book, 1360p.
- Moore, W.J. 1963(1950; 4th Edit), "Physical Chemistry", Longmans Green edit., 473p.
- Mourier, G. 2002, "Les ondes en physique : de Pythagore à nos jours", Ellipses Ed., Paris : 190p.
- Murphy, B. - Murphy, C. - Hathaway, B.J. 1998, "Basic Principles of Inorganic Chemistry", RSC paperbacks, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 150p.
- Ortolí, S. - Pharabod, J.P. 2007 (1984), "Le cantique des cantiques", La Découverte, 152p.
- Reeves, H. 2000, "L'heure de s'enivrer", Seuil, 287p.

- Steinberg, M. - Touray, J.C. - Treuil, M. - Massard, P. 1979, "Géochimie : tome 2 : Cristallographie et Éléments en traces", Doin, p. 281 à 599.
- Sutton, O.G. 1954 (1984 ), "Mathematics in action", Dover Public.Inc, New York, 236p.
- Thornton, S.T. - Rex, A. 2010, "Physique moderne", De Boeck édit., 604p. + appendices