

Rappel

Le spin est un moment cinétique. Il est un **degré de liberté interne** des particules élémentaires.

Alors que les valeurs demi-entières du moment cinétique sont admise par la Physique Quantique non relativiste, on ne peut prévoir ces valeurs pour des particules élémentaires qu'en faisant intervenir la relativité.

Les atomes à plusieurs électrons constituent un problème à N-corps en physique quantique. Ce problème est **intraitable**.

On peut adopter une **approximation de champ moyen**, où un électron est soumis à l'effet «moyen» du noyau et de tous les autres électrons. Cette approche permet d'établir la structure électronique des atomes avec suffisamment de précision.

La configuration électronique des électrons dans un atome est régie par trois règles : **Le principe d'exclusion de Pauli, la règle de Hund, et le principe du Aufbau.** Les deux dernières sont des règles empiriques. Ces règles permettent d'établir la structure du tableau périodique des éléments à peu d'exceptions près.

Cours 12

Les liaisons moléculaires

Les degrés de liberté de rotation et de vibration des molécules

Les liaisons entre atomes

Les états des électrons dans les molécules et les solides sont décrits par les lois de la Physique Quantique.

En résolvant **l'équation de Schrödinger** pour les plusieurs électrons et noyaux interagissant, il est en principe possible de prévoir exactement les propriétés des molécules, des solides cristallins, et des solides amorphes.

$$\sum_{j=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 \right) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \sum_{j \neq k} U_{jk}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Malheureusement, **la solution de l'équation de Schrödinger pour le problème à N corps est une tâche non traitable sur un ordinateur**, car le nombre de ressources requises **croît exponentiellement avec le nombre de particules**.

En tant qu'exemple, la molécule Cr_2 est utilisée comme benchmark des méthodes numériques les plus avancées. On peut prévoir l'énergie des états électroniques à 1 Kcal/mol près, avec des super-ordinateurs.

Ici, nous allons donner des images simples des états électroniques des molécules, qui permettent de comprendre leurs propriétés générales, sans faire intervenir des grands calculs.

Les liaisons qui forment des molécules

Une liaison entre atomes s'établit quand, pour une certaine distance entre les atomes, l'état d'énergie plus favorable des électrons est celui où la fonction d'onde de certains électrons est étalée sur les deux atomes.

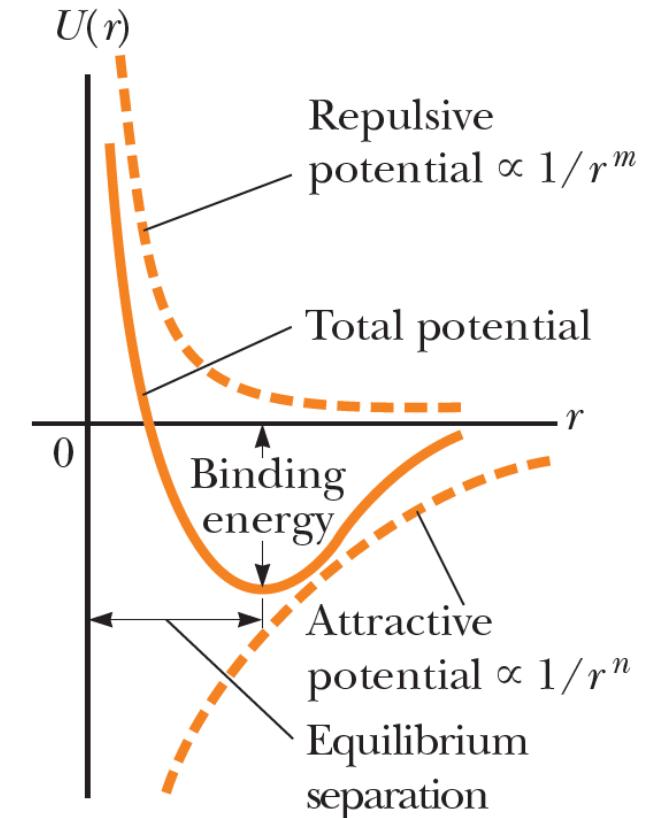
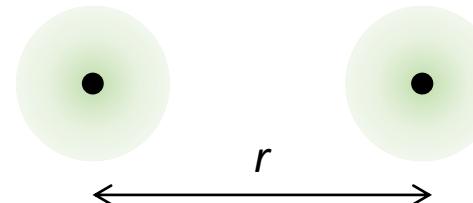
Deux atomes vont toujours se repousser à de très petites distances, car les nuages électroniques vont se recouvrir et causer une forte répulsion coulombienne.

A grande distance, les atomes ne vont pas s'influencer.

La liaison moléculaire peut avoir lieu pour des cas intermédiaires.

S'il existe des états électroniques d'énergie favorable pour établir une liaison, alors une image simple mais efficace est celle d'un potentiel $U(r)$ effectif, qui dépend de la distance r entre les atomes.

$$U(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}$$



La liaison covalente

La **liaison covalente** est celle qui s'établit **entre atomes du même élément ou entre atomes aux propriétés chimiques similaires**. Par exemple, les molécules H₂, O₂, F₂, etc.

On peut comprendre cette liaison avec la même approximation conceptuelle que pour les états des atomes à plusieurs électrons: **un électron est soumis au «champ moyen» des autres électrons**.

Dans le cas d'une molécule de deux atomes, ce seront plutôt deux électrons, un par atome, à être soumis au champ moyen.

Chaque électron peut se lier à un atome ou à l'autre. Le **principe de recouvrement** en Physique Quantique nous dit alors **qu'un état qui est combinaison linéaire des deux états, est encore un état possible**. En première approximation donc, un électron prend l'état

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_1(\mathbf{r}) + \psi_2(\mathbf{r})$$

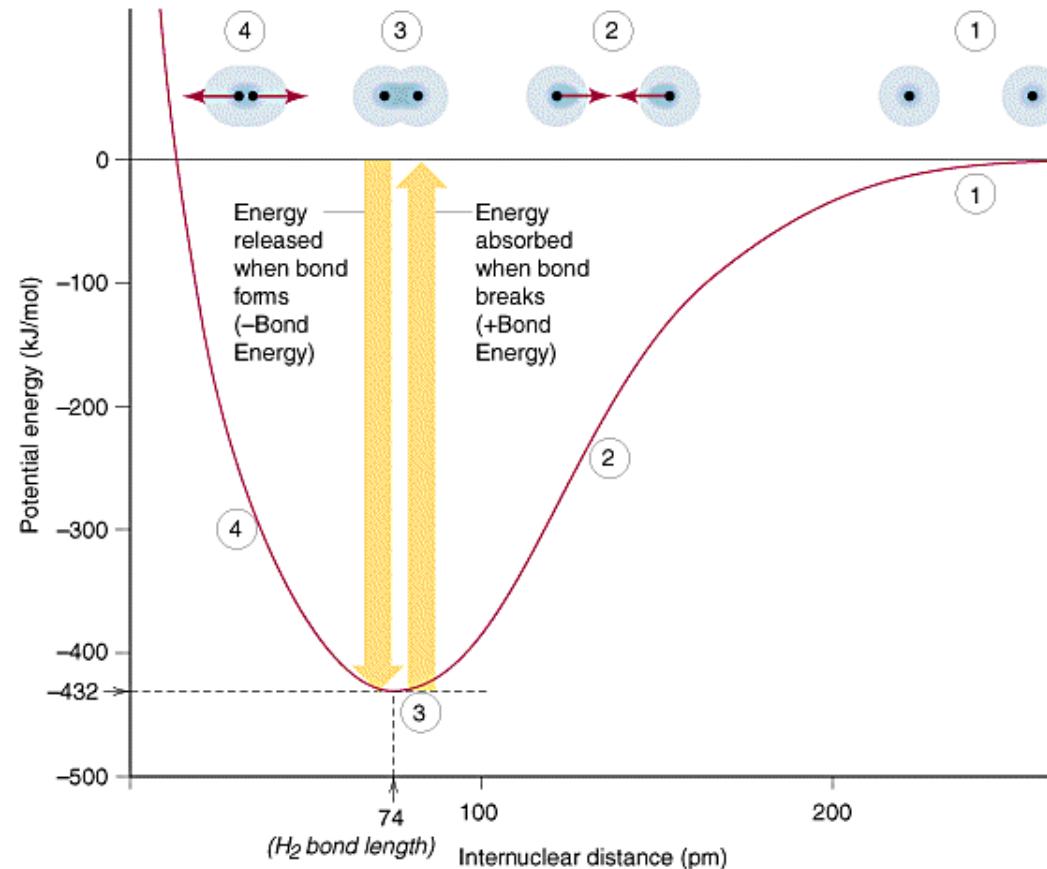
où les deux termes de la somme sont les fonctions d'onde d'un électron pour chaque atome isolé.

Les deux électrons – un par atome – devront remplir cette orbitale covalente. Il devront donc avoir spin opposé, à cause du **principe d'exclusion de Pauli**.

La liaison covalente

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_1(\mathbf{r}) + \psi_2(\mathbf{r})$$

La liaison covalente s'établit pour une distance entre les atomes, pour laquelle cette fonction d'onde est associée à **une énergie plus favorable que la fonction d'onde où chaque électron est confiné autour de son atome.**



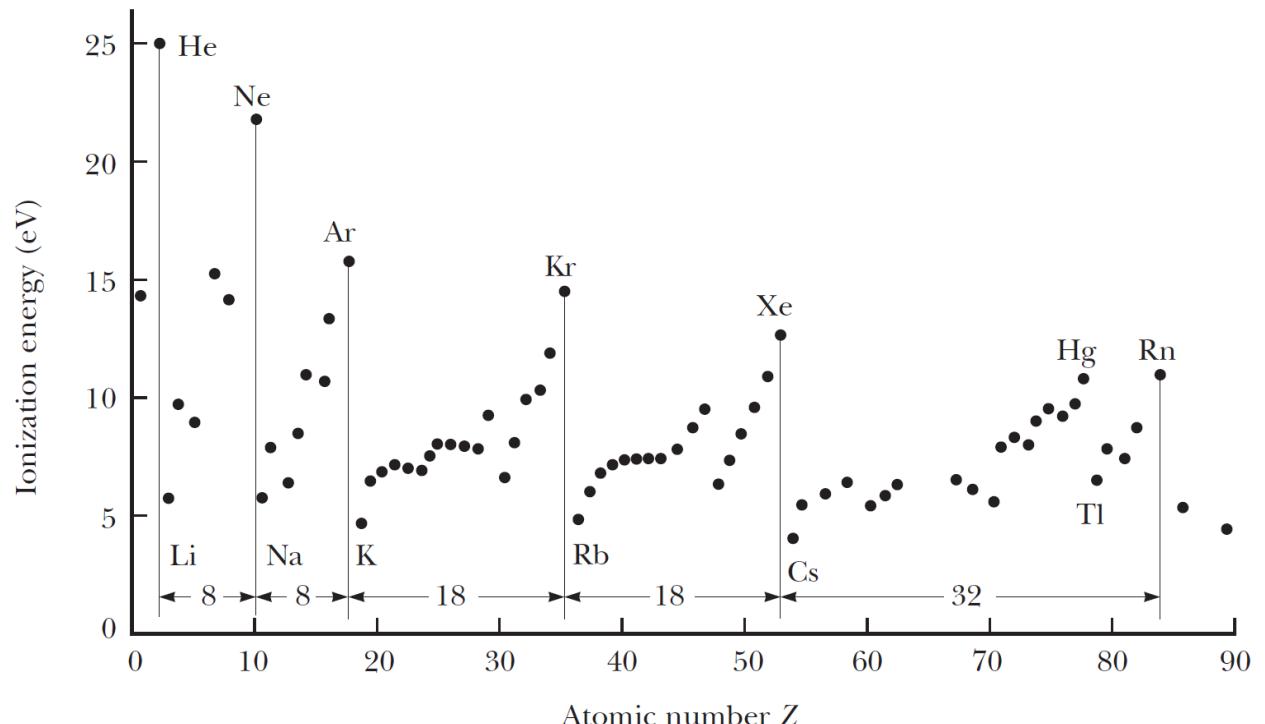
La liaison ionique

Une **liaison ionique** est une variante de la liaison covalente, entre atomes qui ont une **affinité électronique très différente**.

L'affinité électronique est une mesure de **l'énergie qu'on perd ou gagne en ajoutant un électron à un atome**. Nous pouvons avoir une intuition de l'affinité électronique à partir de la mesure des énergies de ionisation.

Un **métal alcalin** a une énergie de ionisation faible car il y a un seul électron dans la sous-couche externe. Pour la même raison, il ne gagne pas beaucoup d'énergie si un électron y est ajouté pour former un ion négatif.

Un **élément halogène** est caractérisé par une sous-couche presque remplie. L'élément qui suit, un gaz noble, a une énergie de ionisation très grande. On en déduit qu'un élément halogène gagne beaucoup d'énergie de l'ajout d'un électron. Il a une grande affinité électronique.



La liaison ionique

Un exemple de liaison ionique est celle de la molécule NaCl, le sel de cuisine.

Le sodium, Na, a une configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Il a une énergie de ionisation faible, de 5.1 eV.

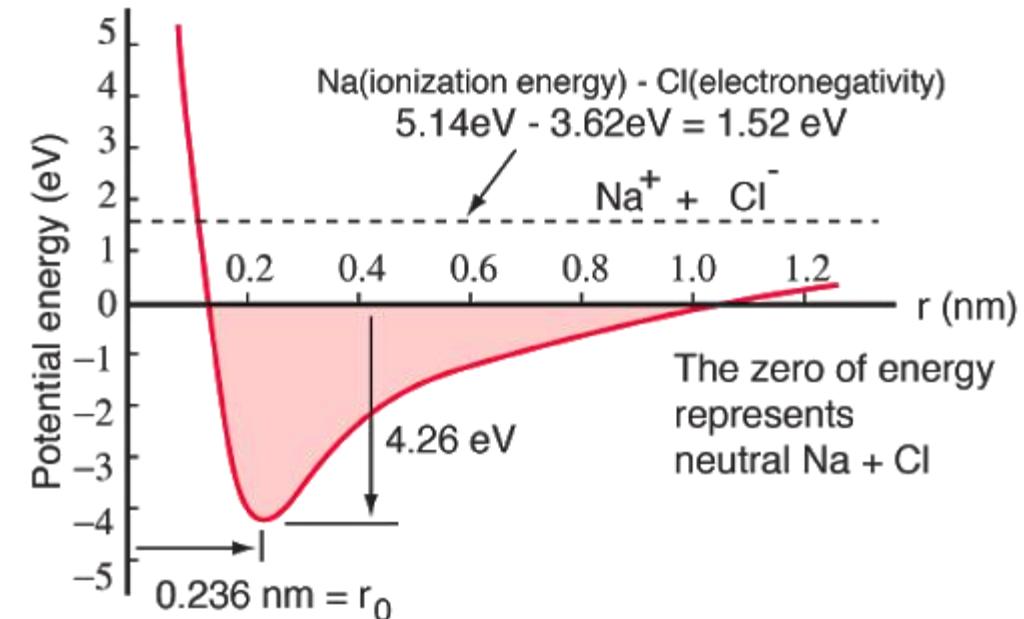
Le chlore, Cl, a une configuration $1s^2 2s^2 2p^5$. Il a une affinité électronique de 3.6 eV. En présence d'un électron donc, il gagne 3.6 eV en formant le ion Cl^- , au lieu de rester séparé de l'électron.

Donc créer deux ions séparés, Na^+ et Cl^- , coutre $5.1 - 3.6$ eV
= 1.5 eV.

Une fois que les deux ions sont créés, ils s'attirent car ils sont deux particules chargées de charge opposée.

A une très petite distance, cette attraction sera compensée par la répulsion des nuages électroniques.

A une distance optimale, l'énergie associée à l'attraction coulombienne est plus favorable des 1.5 eV dépensés pour déplacer un électron du Na au Cl. Comme résultat, la liaison ionique NaCl s'établit.



La liaison de van der Waals

La **liaison de van der Waals** indique une série de mécanismes de **liaison faible**, qui s'établissent typiquement entre différentes molécules.

A la base du mécanisme de van der Waals il y a l'**interaction entre dipôles électriques**.

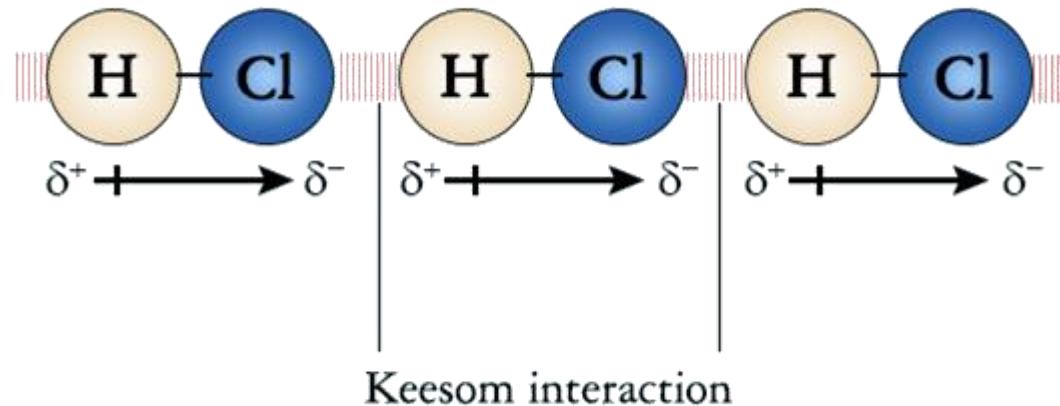


Il existe trois types de interactions de van der Waals, selon les propriétés dipolaires des molécules qui se lient.

1. **Interaction de Keesome:** les deux molécules ont un moment de dipôle permanent
2. **Interaction de Debye:** une molécule a un moment de dipôle permanent et induit un moment de dipôle dans l'autre
3. **Interaction de London:** aucune des molécules n'a un moment de dipôle permanent.

Le mécanisme de Keesome

Le **mécanisme de Keesome** caractérise la simple interaction électrostatique entre molécules qui ont un moment de dipôle permanent. L'exemple typique est la molécule de HCl.

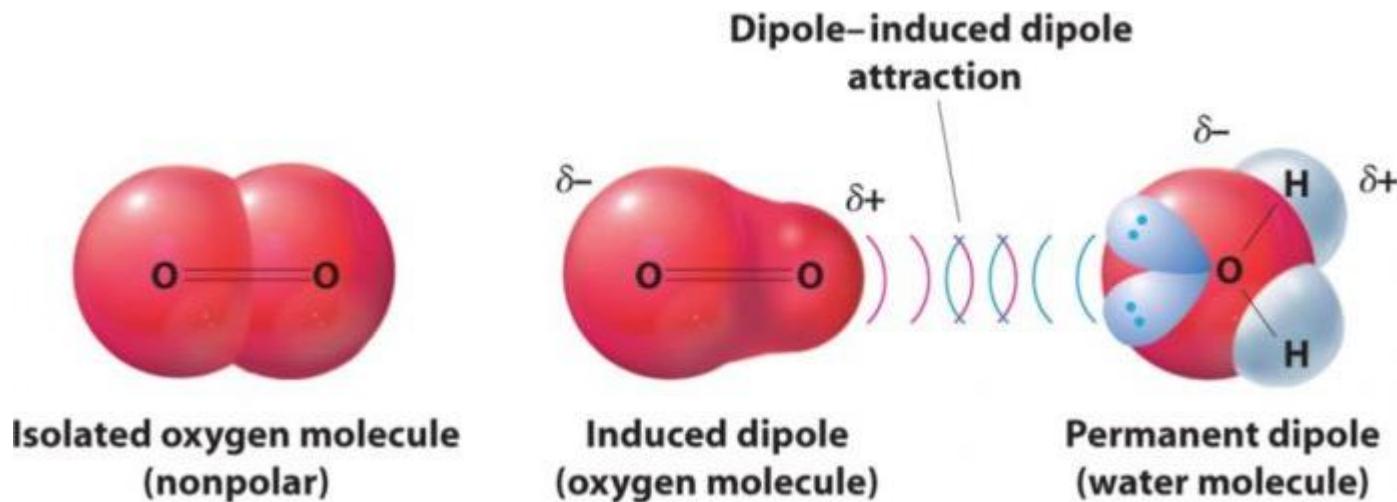


On pourrait observer que cette interaction est la même que celle à la base de la liaison hydrogène, qu'on verra par la suite. La remarque ne serait pas fausse. Cependant, on peut s'imaginer d'autres molécules avec un moment de dipôle permanent qui n'est pas associé à l'hydrogène.

Le mécanisme de Debye

Dans le cas de l'**interaction de Debye**, une molécule avec moment de dipôle permanent induit une polarisation dans une molécule ou atome qui, autrement, n'aurait pas de moment de dipôle permanent.

Le résultat est, comme dans le mécanisme de Keesom, que les deux moments de dipôle s'attirent en formant une liaison.



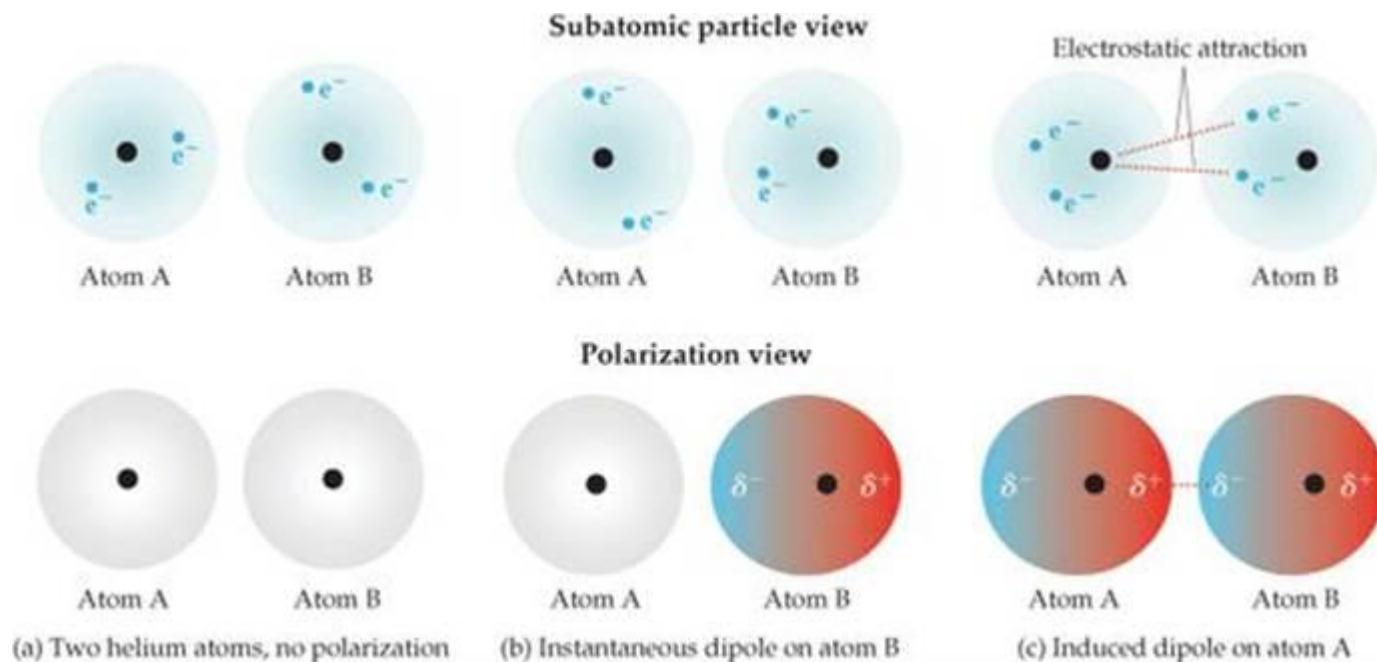
Il est important de souligner que ces images sont très qualitatives. Elles n'expliquent pas comment le mécanisme d'interaction s'établit à partir des lois fondamentales (eq. de Schrödinger) qui régissent le comportement des électrons dans les molécules.

Le mécanisme de London

Pour l'**interaction de London**, deux atomes ou molécules ne possèdent pas un moment de dipôle permanent.

L'incertitude implique que, pour un atome, il y a des **fluctuations dans la distribution dans l'espace du nuage d'électrons et du noyau**. A cause de ces fluctuations, à un instant dans le temps un atome peut acquérir un **moment de dipôle transitoire**.

A cause de l'interaction électrostatique, les **fluctuations de deux atomes proches ont tendance à se synchroniser**. Donc à chaque instant du temps, elles sont alignées de manière à produire une attraction.

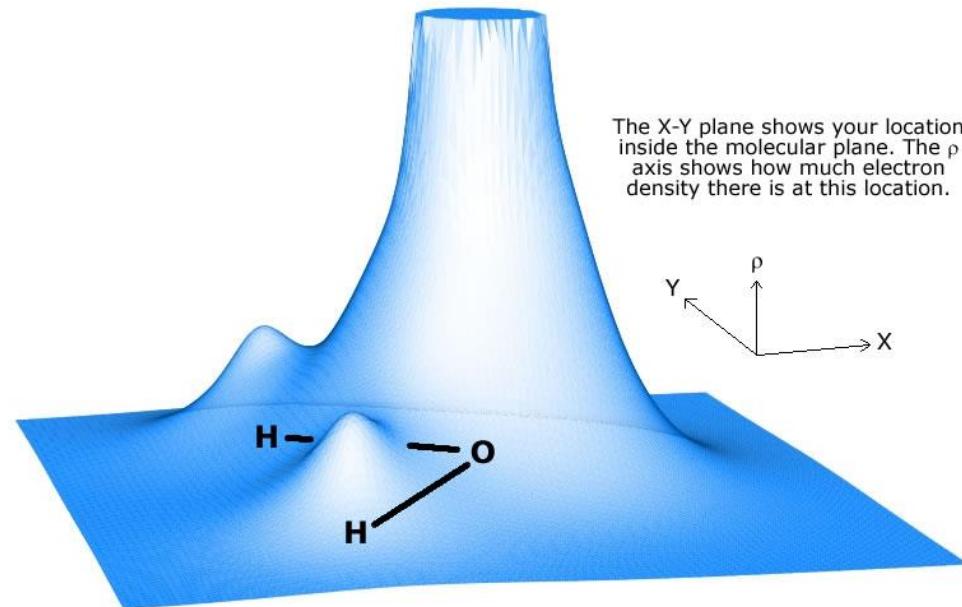
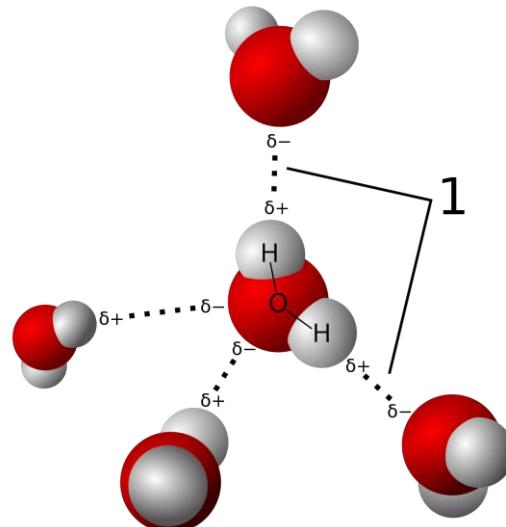


La liaison hydrogène

Un autre mécanisme de liaison moléculaire est la **liaison hydrogène**. Ce mécanisme se produit quand l'hydrogène est lié à d'autres éléments.

Puisque l'électron dans l'hydrogène est très faiblement lié, dans les molécules il aura la tendance à se déplacer vers les autres éléments formant la molécule. Il va donc laisser une extrémité avec une charge positive efficace. Cette charge peut produire une interaction avec d'autres molécules polarisées, comme dans le mécanisme de Keesome, ou même induire une polarisation comme dans le mécanisme de Debye.

L'exemple typique est celui de l'eau.

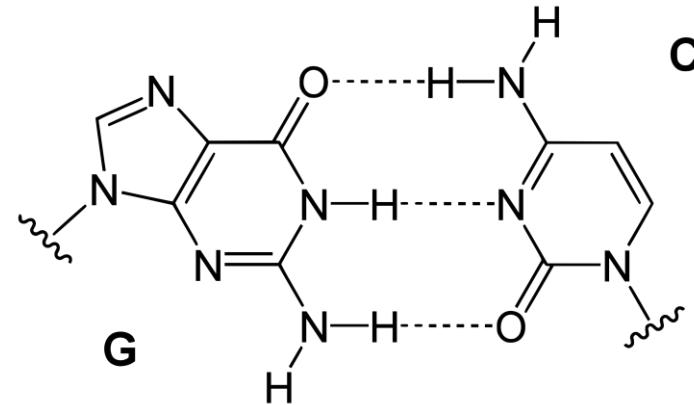
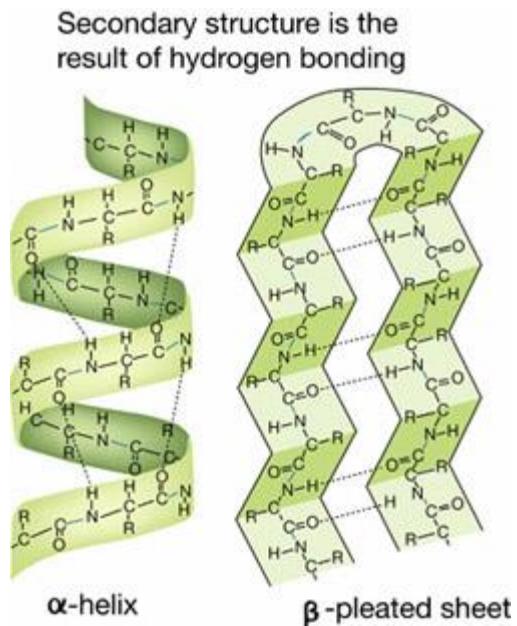


La liaison hydrogène

La liaison hydrogène est à la base de plusieurs mécanismes moléculaires et macromoléculaires. Il est par exemple **responsable des interactions entre les molécules d'eau** et donc du point d'ébullition très élevé de l'eau comparé à celui des autres molécules du groupe 16 (S, Se, etc.).

Elle est aussi à la base du mécanisme qui détermine **la structure secondaire et tertiaire des protéines**.

Elle est à l'origine de la liaison entre les deux moitiés de la **double hélice de l'ADN**.



La force des liaisons moléculaires

Les liaisons moléculaires qu'on vient de voir sont caractérisées par des échelles d'énergie différentes.

Les **liaisons covalentes et ioniques** sont caractérisées par une échelle d'énergie de **plusieurs eV**.

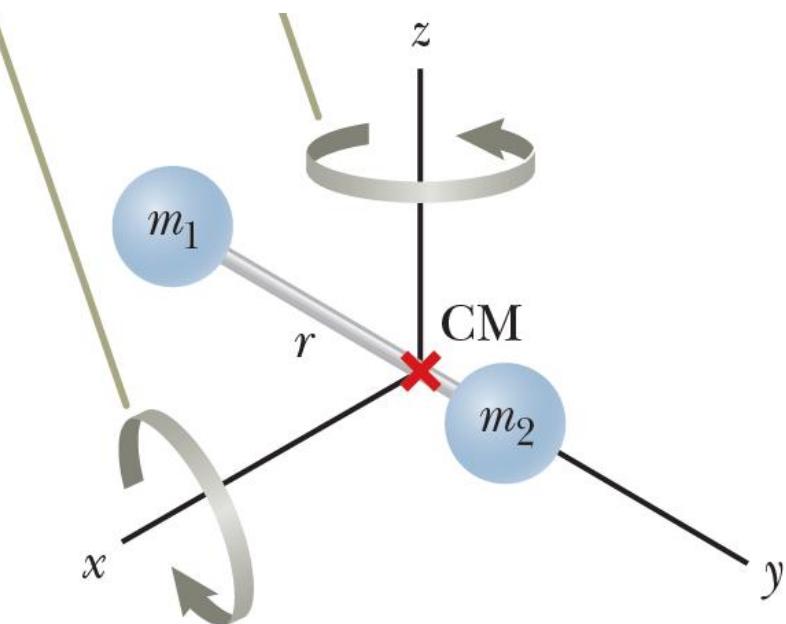
Les **liaisons hydrogène** sont caractérisées par une échelle d'énergie de **0.1 à 1 eV**.

Les **liaisons de van der Waals** sont caractérisées par une échelle d'énergie de **1 à 100 meV**.

Les rotations et vibrations des molécules

Une molécule est caractérisée par **des degrés de liberté de rotation et de vibration**. On les décrit, comme pour le reste, de manière approximée. S'agissant par contre de mécanismes plus simples que le mouvement de tous les électrons, l'approximation donne des prévisions très bonnes.

Considérons le cas le plus simple d'une **molécule à deux atomes**. Si on imagine que **la molécule est un objet rigide**, alors elle possède deux degrés de liberté de rotation: autour de l'axe qui joint les deux atomes, et autour de l'axe orthogonal à ce dernier.



La rotation des molécules

Un **rotateur rigide** est caractérisé par un moment d'inertie I . Pour le cas de deux masses sur un axe

$$I = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) r^2 = \mu r^2$$

Pour une rotation d'une fréquence angulaire ω , l'énergie est $E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2I} (I \omega)^2 = L^2 / 2I$

Le moment cinétique est donné par $L = I\omega$

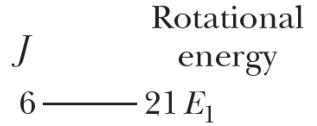
Or, en Physique Quantique le moment cinétique est quantifié. Nous avons (j est le **numéro quantique de rotation**)

$$L = \hbar \sqrt{j(j+1)} \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

L'énergie est donc quantifiée

$$E_{\text{rot}} = E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

La rotation des molécules



L'émission et absorption de photons sont permises entre niveaux qui diffèrent d'une unité j .

Pour l'absorption de photons nous avons

$$E_{\text{photon}} = \Delta E_{\text{rot}} = E_j - E_{j-1} = \frac{\hbar^2}{2I}(j(j+1) - (j-1)j) = \frac{\hbar^2}{I}j \quad j = 1, 2, 3, \dots$$

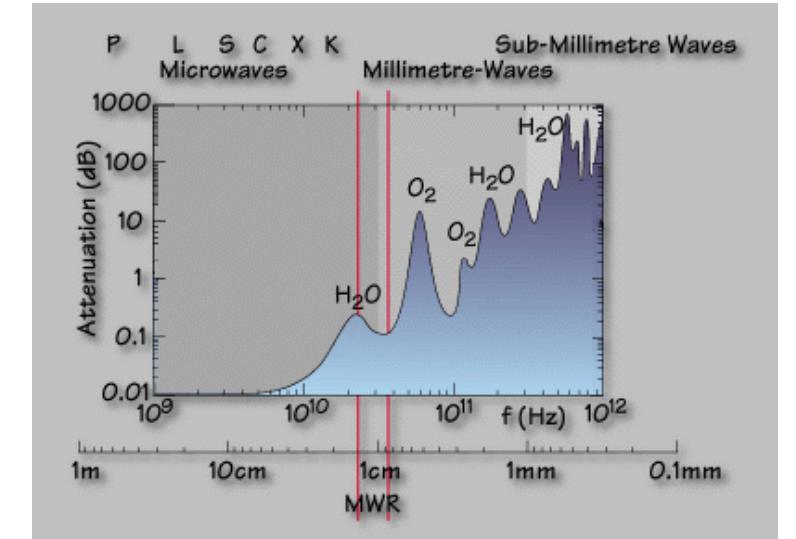
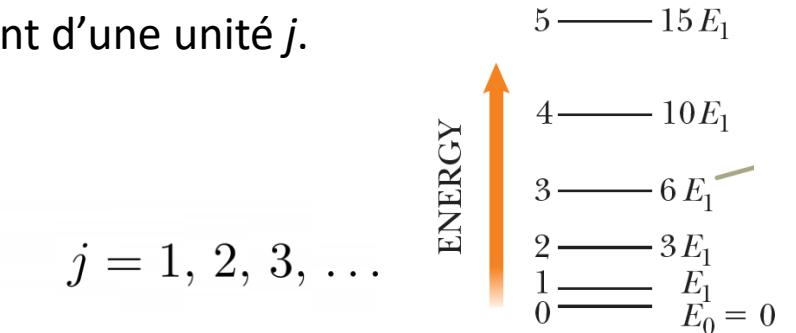
La fréquence typique associée à ces transitions est dans la **région des microondes** $\Delta E_{\text{rot}} = hf \quad f \sim 10^{11} \text{ Hz}$

Un four à microondes utilise des ondes de fréquence entre 2.4 et 2.5 GHz.

Le mécanisme du four consiste à exciter les degrés de liberté de rotation de l'eau. Cependant, on voit que l'eau absorbe à des fréquences bien plus élevées.

On a choisi la fréquence de 2.4-2.5 GHz principalement car on veut que la longueur de pénétration du rayonnement dans la nourriture soit grande (autrement on brûlerait la nourriture à la surface).

L'absorption se produit donc dans la «queue» à basse fréquence du spectre, où le taux d'absorption est bas.



Les vibrations des molécules

La liaison entre atomes qui forment une molécule ne définit pas une structure complètement rigide. **On peut déformer une molécule en appliquant une force** (et donc en effectuant un travail sur la molécule).

Pour des petites déformations, les molécules exercent une force de rappel, car elles souhaitent rejoindre la structure d'équilibre. **Si les déformations sont suffisamment petites, la force de rappel est élastique, $F=-kx$,** où x est un paramètre qui mesure la déformation (par exemple le changement de distance entre atome dans une molécule diatomique).

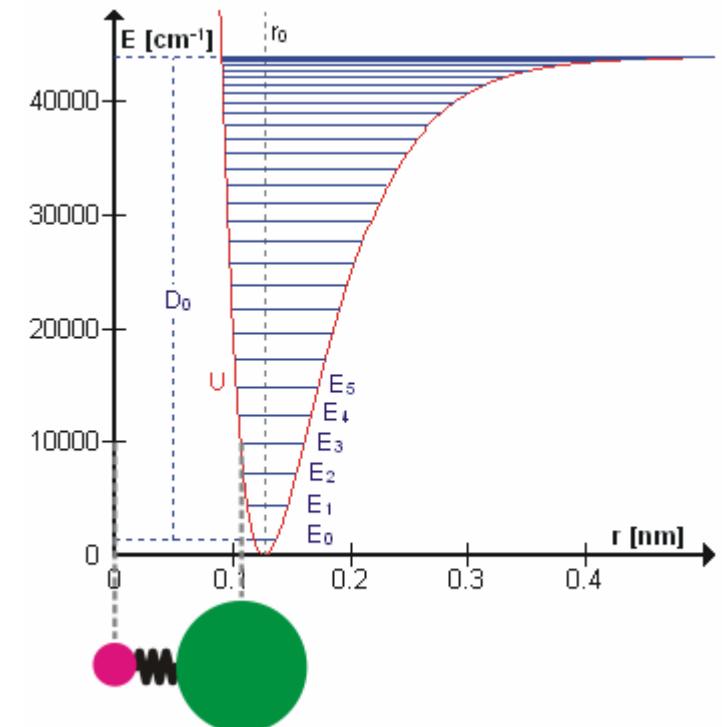
On a donc un **oscillateur harmonique quantique**.

En réalité, l'oscillateur est légèrement anharmonique, car pour des grands déplacements la force de rappel n'est plus simplement proportionnelle au déplacement.

Pour un oscillateur harmonique quantique, les énergies des états stationnaires sont

$$E_{\text{vib}} = E_v = hf(v + 1/2) \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

La fréquence f est déterminée par la constante élastique qui caractérise la molécule. Pour des molécules diatomiques, elle est de l'ordre de $f \sim 10^{13} \text{ Hz}$, dans la région spectrale de l'infrarouge.



Les spectres moléculaires

L'énergie totale, incluant les composantes rotationnelle et vibrationnelle, est

$$E = hf(v + 1/2) + \frac{\hbar^2}{2I}j(j + 1)$$

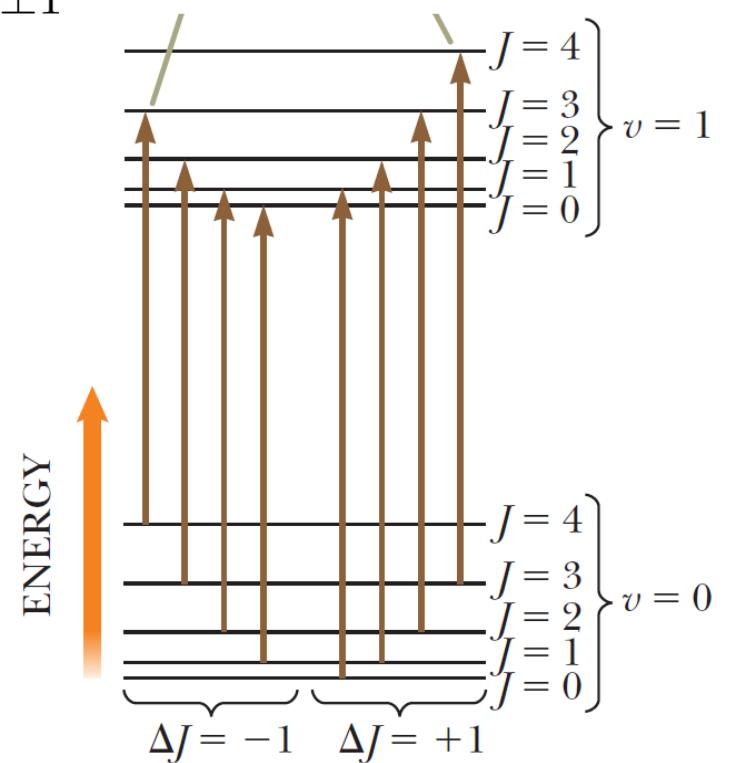
Les **transitions optiques** entre ces états sont permises pour $\Delta j = \pm 1$ et $\Delta v = \pm 1$

L'énergie des photons absorbés et émis est donc donnée par

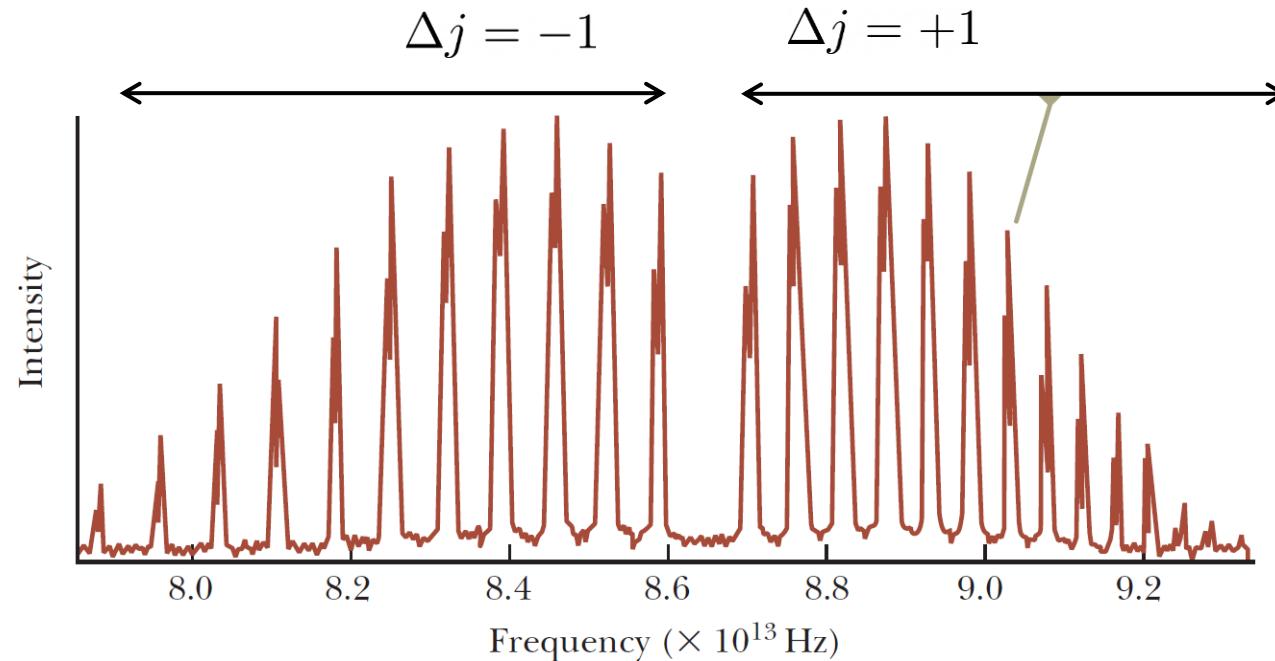
$$E_{\text{ph}} = \Delta E = hf + \frac{\hbar^2}{I}(j + 1) \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (\Delta j = +1)$$

$$E_{\text{ph}} = \Delta E = hf - \frac{\hbar^2}{I}j \quad j = 1, 2, 3, \dots \quad (\Delta j = -1)$$

On s'attend donc **un spectre avec des lignes espacées de manière uniforme**



Les spectres moléculaires



Le spectre d'une molécule biatomique (ici HCl) reproduit toutes ces caractéristiques.

On remarque que **chaque ligne est un doublet**. Ceci est dû au fait que **le chlore est présent en deux isotopes de masses différentes**, et donc avec deux moments d'inertie différents pour les molécules.

On remarque aussi que les lignes pour $\Delta j = +1$ sont légèrement moins espacées que celles avec $\Delta j = -1$. Ceci est dû au fait que les rotations et les vibrations ne sont pas découplées. Une plus ample vibration modifie le moment d'inertie, car la distance entre les molécules augmente, et donc change la fréquence de rotation.

La forte absorption du CO₂ dans l'infrarouge est à l'origine de l'effet de serre et du réchauffement climatique.

Questions ouvertes

Comment la Physique Quantique régit les liaisons entre atomes pour former des solides? Comment détermine-t-elle les propriétés électroniques de ces solides (conduction, propriétés structurales, supraconductivité, etc.)?

La solution exacte du problème à N-corps en Physique Quantique est infaisable sur les ordinateurs. Quelles approches approximées sont efficaces pour décrire solides et molécules et prévoir leurs propriétés?