

UE 4TBX310U – Atomistique

« Structure électronique des atomes et molécules »

Jean-Christophe SOETENS

Département de Chimie
Université de Bordeaux

jean-christophe.soetens@u-bordeaux.fr

2024 / 2025

Theoretical Chemistry & Modeling Group


**Theoretical Chemistry
& Modeling Group**
[Home](#)[People](#)**[Research](#)**[Publications](#)[Seminar](#)[Events](#)[Links](#)
**Computer Center
"Pôle Modélisation"**
[Home page](#)[Theoretical chemistry](#)[Department of Chemistry](#)[Map](#)**Jean-Christophe SOETENS, Teaching**Contact: Bât A12, 3^{ème} étage Est, #B13☎ (+33) (0) 540 00 22 42 ✉ jean-christophe.soetens@u-bordeaux.fr**Academic year 2024 / 2025****Fall term****Chimie MP 3 - Atomistique (CPBx - 4TBX310U / 4TBX312U)****2^{ème} année du cycle préparatoire de Bordeaux****Planning :**

Cours (JCS): vendredi 9:30-10:50 - semaines 36-43 & 46-49

TD-A1 (JCS): vendredi 11:00-12:20 - semaines 38-43 & 46-51

TD-A2 (LT): mercredi 11:00-12:20 - semaines 38-43 & 46-51

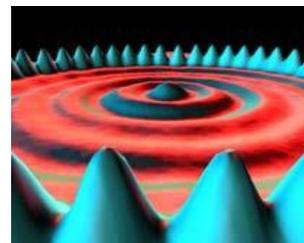
Contenu du cours :

Dualité onde-corpuscule, postulats de mécanique quantique, équation de Schrödinger, systèmes simples (particule dans la boîte et oscillateur harmonique), structure électronique des atomes hydrogénéoïdes et polyélectroniques, principe des variations, approximation de Born-Oppenheimer, structure électronique des molécules.

Documents :[Organisation de l'UE](#)[Document de cours \(DC\)](#)[Sujets des TD](#)[Chapitre 1](#)[Chapitre 2](#)**Avancement du cours :****A venir:****Exemples d'examens**2019-2020: [DS](#) [DST](#)2020-2021: [DS](#) [DST](#)2021-2022: [DS](#) [DST](#)2022-2023: [DS](#) [DST](#)2023-2024: [DS](#)

Objectifs : jusqu'où s'appliquent les concepts classiques ?

Physique newtonienne ou physique ondulatoire ?



- Introduire les notions de base d'atomistique
- Initiation au langage de la Mécanique Quantique
- Applications aux premiers systèmes « simples »

- Applications aux systèmes d'intérêt en chimie :
 - les atomes à 1 électron: atome d'hydrogène, ions hydrogénoïdes
 - les atomes polyélectroniques

- **Deux atomes en interaction**
=> concepts et outils pour traiter la liaison chimique, la molécule

12 cours / 12 TD

- 1) Rappels de mécanique et d'électromagnétisme classiques
- 2) Les limites des théories classiques
- 3) Les postulats de la mécanique quantique
- 4) Les atomes hydrogénoïdes
- 5) Les atomes polyélectroniques
- 6) La méthode des orbitales moléculaires (I) : théorie
- 7) La méthode des orbitales moléculaires (II) : applications

Conseils de lectures :

Peter Atkins, *Chimie-Physique* (Oxford UP)

Jean-Louis Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes* (CNRS ed.)

En mécanique classique,

l'état dynamique d'une particule i de masse m est défini par :

La position : $\vec{r}_i(t) \longrightarrow (x_i(t), y_i(t), z_i(t))$

La quantité de mouvement :

$$\vec{p}_i(t) = m_i \cdot \vec{v}_i(t) \longrightarrow (p_{x_i}(t), p_{y_i}(t), p_{z_i}(t))$$

$$\begin{cases} \vec{r}_i(t) \\ \vec{p}_i(t) \end{cases} \longrightarrow \text{trajectoire de la particule } i$$

Grandeurs physiques: **Energie cinétique** **T**

Pour une particule i de masse m :

$$T_i = \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{p_i^2}{2m} = \frac{1}{2m} \vec{p}_i \cdot \vec{p}_i = \frac{1}{2m} \left(p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2 \right)$$

Pour Z particules :

$$T = \sum_{i=1}^Z T_i$$

Grandeurs physiques: **Energie potentielle** V

1^{er} exemple :

Interaction entre deux charges q_i et q_j distantes de r_{ij}

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \cdot 10^9 \text{ USI} \right)$$

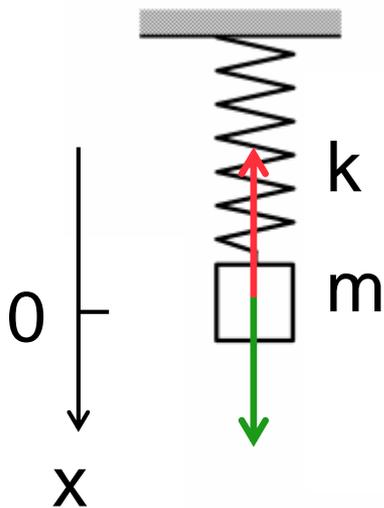
Pour un ensemble de Z particules chargées

$$V = \sum_{i=1}^{Z-1} \sum_{j>i}^Z V_{ij}$$

Grandeurs physiques: **Energie potentielle V**

2^d exemple :

Système masse **m** et ressort de constante de raideur **k**



$$V = \frac{1}{2} k \cdot x^2$$

Grandeurs physiques: **Energie potentielle V**

3^{ème} exemple :

Système de deux masse m_1 et m_2



Energie potentielle d'origine gravitationnelle

$$V = -G \cdot \frac{m_1 m_2}{r}$$

Grandeurs physiques: **Energie totale $E = T + V$**

1^{er} exemple : atome neutre de Z électrons (masse m , charges q_i de $-e$)
 + 1 noyau (masse M , charge q_A de $+Ze$)

Energies potentielles

$$V_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_i q_A}{r_i} \quad \text{Pour 1 électron } i \text{ en interaction avec le noyau } A$$

$$V_{Ne} = \sum_{i=1}^Z V_i \quad \text{Pour } Z \text{ électrons en interaction avec le noyau } A$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^{Z-1} \sum_{j>i}^Z V_{ij} \quad \text{Pour } Z \text{ électrons en interaction entre eux}$$

Energies cinétiques

$$T_e = \sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m} \quad \text{Pour les } Z \text{ électrons}$$

$$T_N = \frac{p_N^2}{2M} \quad \text{Pour le noyau}$$

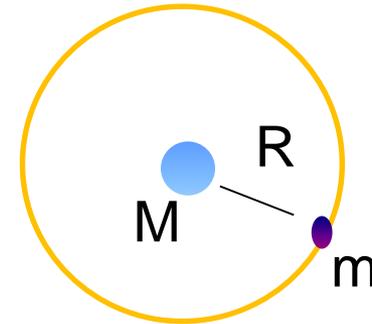
ENERGIE TOTALE $E = T_e + T_N + V_{Ne} + V_{ee}$

Grandeurs physiques: **Energie totale** $E = T + V$

2d exemple : système : soleil + planète

Energie potentielle gravitationnelle

$$V = -G \frac{M \cdot m}{R}$$



Energies cinétiques

$$T_S = \frac{1}{2} M \cdot V_S^2$$

$$T_t = \frac{1}{2} m \cdot V_t^2$$

ENERGIE TOTALE

$$E = T_S + T_t + V$$

Invariant du mouvement

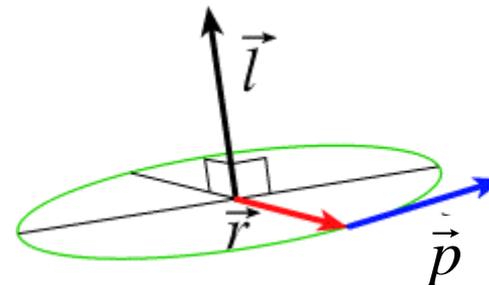
Certaines grandeurs physiques se conservent au cours du mouvement

On les appelle des **invariants** ou **constantes du mouvement**

Grandeur physique scalaire : dans le cas où les forces dérivent d'une énergie potentielle, **l'énergie totale ($T + V$) d'un ensemble de particules en mouvement est une constante.**

Grandeur physique vectorielle : dans le cas de forces centrales (quand les forces s'exerçant sur la particule ne dépendent que des distances à un point fixe), **le moment cinétique est une constante.**

$$\vec{l} = \vec{r} \wedge \vec{p} \quad \begin{cases} l_x = yp_z - zp_y \\ l_y = zp_x - xp_z \\ l_z = xp_y - yp_x \end{cases}$$



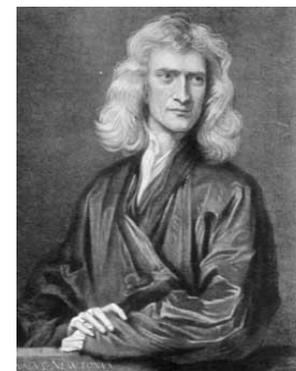
Equation fondamentale de la dynamique: équation de Newton

Détermine l'état dynamique et donc la trajectoire des particules

Forces conservatives:

Les forces dérivent du potentiel

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i V \quad \left\{ \begin{array}{l} F_{x_i} = -\frac{\partial V}{\partial x_i} \\ F_{y_i} = -\frac{\partial V}{\partial y_i} \\ F_{z_i} = -\frac{\partial V}{\partial z_i} \end{array} \right.$$



Isaac Newton
1643 - 1727

Equation de Newton

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i V = m \frac{d \vec{v}_i}{dt} = m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = m \vec{\Gamma}_i$$

Soit pour chaque composante dans le repère cartésien

$$N \text{ particules } \left\{ \begin{array}{l} F_{xi} = -\frac{\partial V}{\partial x_i} = m \frac{d^2 x_i}{dt^2} = m \Gamma_{xi} \\ F_{yi} = -\frac{\partial V}{\partial y_i} = m \frac{d^2 y_i}{dt^2} = m \Gamma_{yi} \\ F_{zi} = -\frac{\partial V}{\partial z_i} = m \frac{d^2 z_i}{dt^2} = m \Gamma_{zi} \end{array} \right.$$

3N équations couplées si les particules sont en interaction

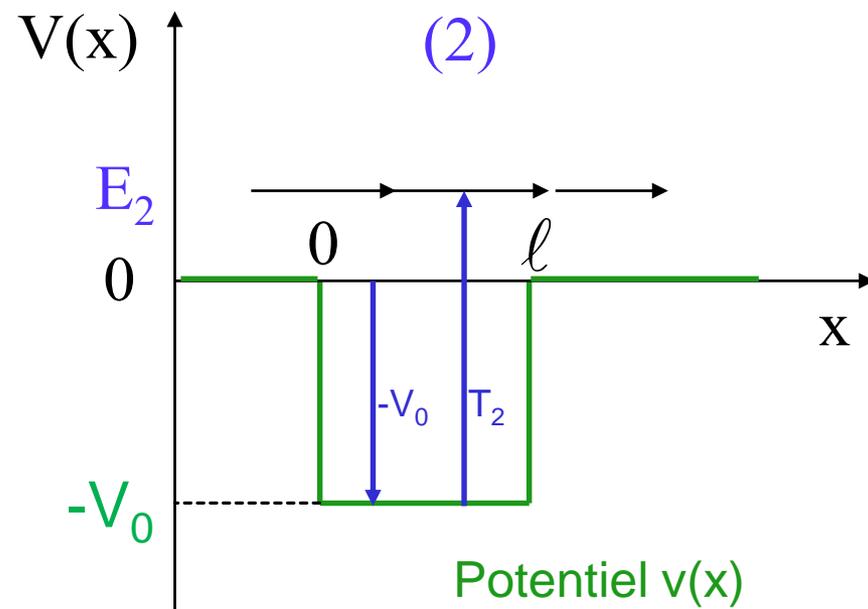
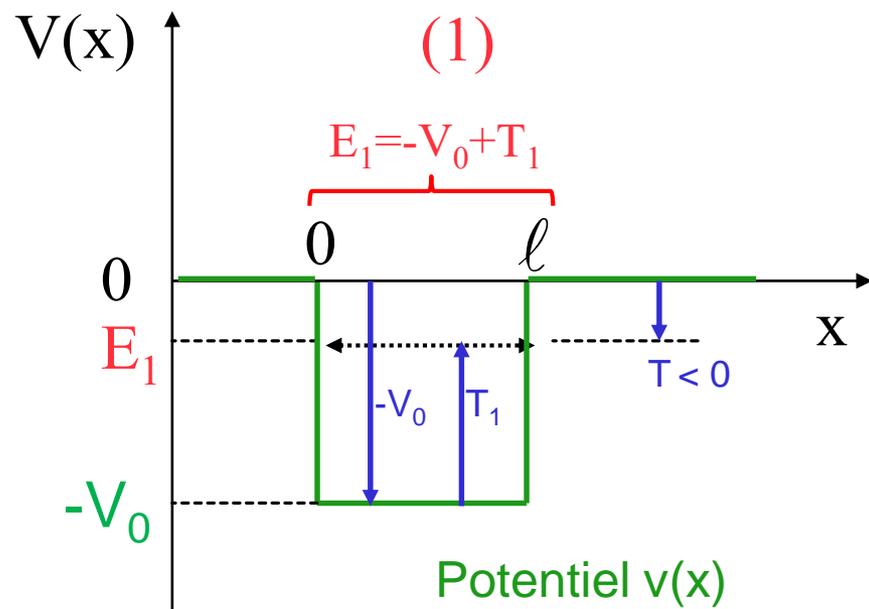
Nécessite de connaître des conditions initiales (positions et vitesses)
Problème à N corps, approximations...

Etats liés ou libres

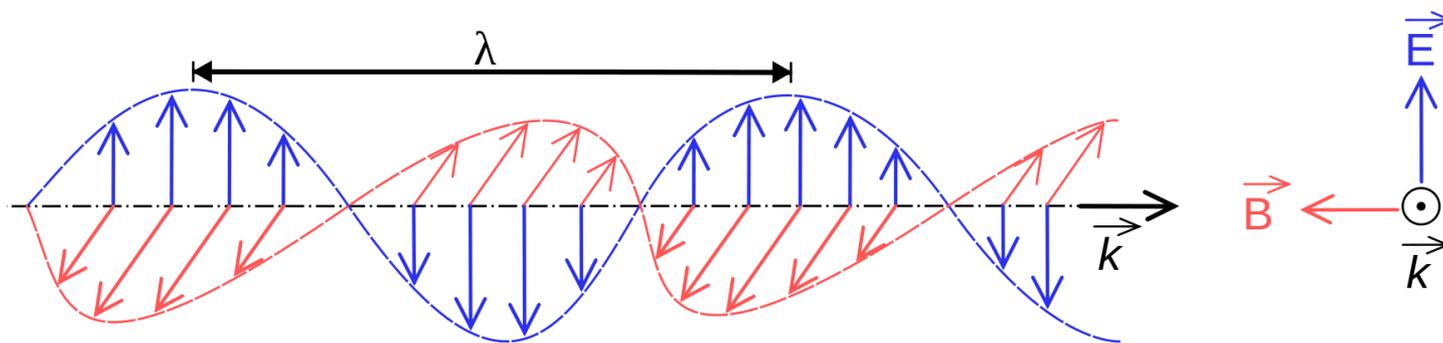
$E = T + V$ Détermine si une particule soumise à un potentiel extérieur est dans un état lié ou libre

(1) **Etat lié** : la particule est confinée dans une région de l'espace

(2) **Etat libre** : la particule peut se déplacer librement dans tout l'espace



Ondes électromagnétiques :



Longueur d'onde λ Vecteur d'onde $k = \frac{2\pi}{\lambda}$



 J. Clerk Maxwell
1831 - 1879

La propagation de l'onde est décrite par les **équations de Maxwell** :
résoudre pour chaque composante E ou B (notée Ψ)

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}$$

Pour une propagation suivant l'axe x ,
la solution est de la forme :

$$\Psi = \Psi_0 \exp^{i (k x - \omega t)}$$

Pulsation

$$\omega = 2 \pi \nu$$

Période

T

Vecteur d'onde

$$k = \frac{2 \pi}{\lambda}$$

Fréquence

ν

Nombre d'onde

$\bar{\nu}$

$$\lambda = c T = \frac{c}{\nu} = \frac{1}{\bar{\nu}}$$

Interférences

Caractère ondulatoire \longrightarrow interférences

Soit Ψ_1 et Ψ_2 les amplitudes (du champs électrique) de deux ondes qui se combinent

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$$

Intensité $I \propto |\Psi|^2$

$$|\Psi|^2 = |\Psi_1 + \Psi_2|^2$$

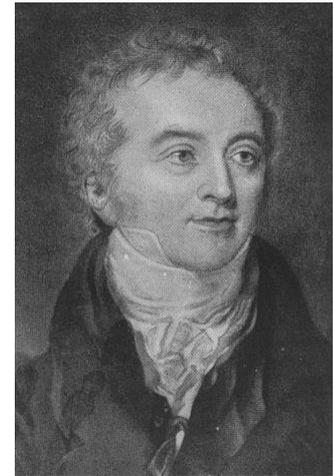
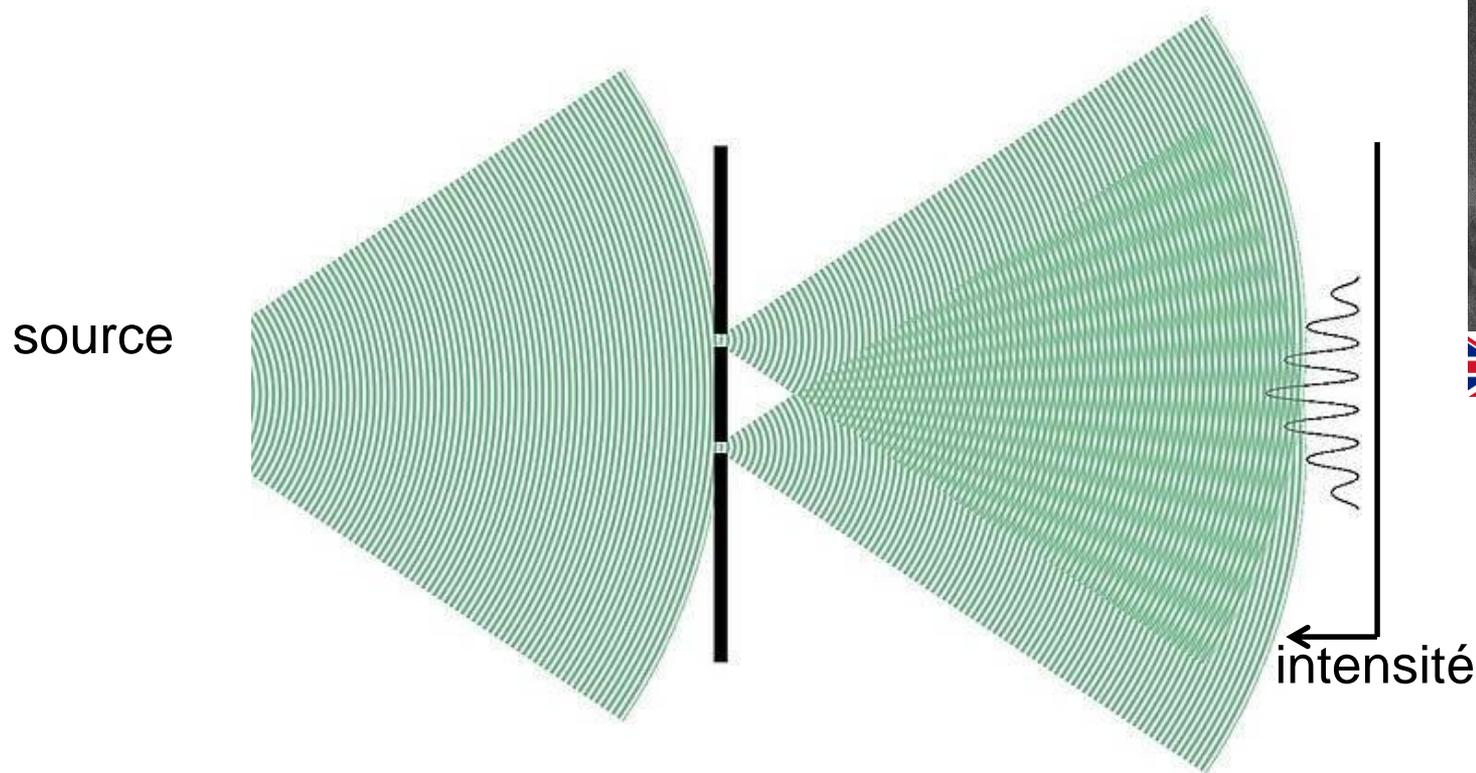
$$|\Psi|^2 = |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2 + \underbrace{(\Psi_1^* \Psi_2 + \Psi_2^* \Psi_1)}_{\text{Termes d'interférence}}$$

Termes d'interférence

Terme d'interférence < 0 \longrightarrow Interférence destructive

Terme d'interférence > 0 \longrightarrow Interférence constructive

Exemple: **L'expérience des fentes de Young (1801)**



 **Thomas Young**
1773-1829