

Chapitre 1 : Rappels sur l'équation de Schrödinger

1.1 Introduction

La chimie quantique tient compte de la structure électronique d'un système et repose sur l'équation de Schrödinger.

L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est comme sous le nom de "Modélisation Moléculaire". Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible, pour la chimie expérimentale.

La chimie quantique consiste en l'utilisation de méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. En résolvant l'équation aux valeurs propres et vecteurs propres $\hat{H}\Psi = E\Psi$, où $\hat{H}$ est un opérateur hamiltonien, E l'énergie totale et Ψ la fonction d'onde du système, il sera alors possible de déterminer toutes les informations du système étudié.

Il n'est cependant pas possible de résoudre rigoureusement une telle équation, mis à part pour des systèmes mono-électroniques, et des approximations ont donc dû être introduites dans la théorie quantique proposée dès les années 20 afin de pouvoir résoudre cette équation de façon approchée.

1.2 Unités atomiques

Pour un système d'unités propre à l'électron, nous appliquant le système d'unités atomiques suivants:

- L'unité de longueur vaut $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$, rayon de Bohr
- L'unité de masse vaut $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$.
- L'unité de charge vaut $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.
- L'unité d'énergie s'appelle Hartree et vaut $1H = 2E_H = 27,2 \text{ eV} = 4,36 \cdot 10^{-18} \text{ J}$
- L'unité de moment angulaire vaut $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J.s/rad}$

1.3 Equation de Schrödinger

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule (électron) comme une onde. C-à-d distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une trajectoire bien définie.

Mécanique classique $\Leftrightarrow$ Trajectoire

$\Downarrow$

$\Downarrow$

Mécanique quantique $\Leftrightarrow$ Fonctions d'onde

En 1926, le physicien Autrichien Schrödinger proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système.

L'évolution au cours du temps t , l'état d'un système d'atomes constitué de N noyaux et de n électrons est décrit par une fonction d'onde ψ satisfaisant l'équation de Schrödinger suivante:

$$\hat{H}\Psi(\{r\}, \{R\}, \{t\}) = -i\hbar \left(\frac{\partial \Psi(\{r\}, \{R\}, \{t\})}{\partial t} \right) \quad (\text{S.1})$$

où les vecteurs $\{r\} = r_1, \dots, r_N$ et $\{R\} = R_1, \dots, R_K$, représentent respectivement les coordonnées électroniques et nucléaires du système.

Ce dernier équation est appliquée équation de Schrödinger dépendante du temps, avec un opérateur hamiltonien $\hat{H}$ du système.

Pour un système isolé, l'équation de Schrödinger ne dépend que des coordonnées des particules et sont indépendante du temps

$$\hat{H}\Psi(\{r\}, \{R\}, \{t\}) = \hat{H}\Psi(\{r\}, \{R\}) \cdot e^{-\left(\frac{iEt}{\hbar}\right)} \quad (\text{S.2})$$

Où E est l'énergie associée à la fonction d'onde ψ , obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps, on a:

$$\hat{H}\Psi(\{r\}, \{R\}) = E\Psi(\{r\}, \{R\}) \quad (\text{S.3})$$

où

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V \quad (\text{S.4})$$

où Δ désigne le Laplacien, E est l'énergie totale du système et V désigne l'énergie potentielle.

Résolution l'équation (S.3) qui n'est autre l'équation aux valeurs propre et vecteurs propre de l'hamiltonien.

1.4 Interprétation standard de la fonction d'onde

Ψ fonction d'onde ne signifie rien; fonction mathématique telle que $|\Psi^2|$ représente une densité de probabilité des particules. On ne peut pas mesurer Ψ , mais on peut calculer.

Les fonctions Ψ_i solution de l'équation de Schrödinger sont appelés états stationnaires du système associé aux énergies E_i

L'état Ψ_0 associé à l'énergie la plus basse E_0 est appelé état fondamental du système.

Voilà quelques conditions qui définissent cette fonction propre:

1/ La probabilité de trouver (d'observer) la particule dans un volume dV est donner par :

$$dP(\{r\}, \{R\}) = |\Psi^2(\{r\}, \{R\})| \cdot dV$$

$$dV(x, y, z) = dx \cdot dy \cdot dz, \text{ en coordonnées cartésiennes}$$

$$dV(r, \theta, \varphi) = r \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \cdot dr, \text{ en coordonnées sphériques}$$

et $|\Psi^2| = \Psi \cdot \Psi^*$ est comme une densité de probabilité.

2/ La fonction Ψ est dite de carré sommable, c'est-à-d:

$$dP = \int_V \Psi \cdot \Psi^* dV = 1$$

3/ Ψ doit être régulière en tout point .

1.5 Opérateur hamiltonien d'une molécule

L'hamiltonien H total d'une molécule comportant N noyaux et n électrons, est défini par la somme de cinq termes (terme cinétique des électrons, terme cinétique des noyaux, terme de répulsions électrons-électrons, terme de répulsions noyaux-noyaux et terme d'attractions électrons-noyaux).

$$\hat{H}\Psi(\{r\}, \{R\}) = E\Psi(\{r\}, \{R\})$$

Où:

$$\hat{H} = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN} \quad (S.5)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^n \frac{\Delta}{m_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{\Delta}{m_k} + K.e^2 \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + K.e^2 \sum_k^N \sum_{l>k}^N \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} - K.e^2 \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (S.6)$$

On peut simplifier le dernier équation en u.a comme suit:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_k^N \frac{\Delta_k}{m_k} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_k^N \sum_{l>k}^N \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (S.7)$$

La résolution exacte de l'équation (S.3) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes poly-électroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée.

Approximation Born-Oppenheimer

L'une des premières approximations que l'on peut effectuer afin de résoudre l'équation de Schrodinger d'un système mol éculaire complexe est l'approximation de Born-Oppenheimer. Elle est fondée sur le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus importante que celle des électrons. L'énergie cinétique des noyaux peut alors être négligée, ce qui revient à considérer que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux fixes dans l'espace.

L'opérateur hamiltonien électronique du système se définit par:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (S.8)$$

et la forme de la fonction d'onde comme suit:

$$\Psi(\{r\}, \{R\}) = \Psi_R^{el}(r). \Psi_N(R) \quad (S.9)$$

Où $\Psi_R^{el}(r)$ est une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire $\Psi_N(R)$

- il s'agit alors de résoudre l'équation suivante:

$$\hat{H}_{el} \Psi_R^{el}(r) = E_{el}(R) \Psi_R^{el}(r) \quad (S.10)$$

Où $\hat{H}_{el} = T_e + V_{ee} + V_{eN}$ et $\hat{H}_{BO} = \hat{H}_{el} + \sum_k^N \sum_{l>k}^N \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}$

- l'énergie Born-Oppenheimer $E_{BO}(R)$ est la somme de l'énergie électronique et du terme d'interaction répulsif entre les noyaux :

$$E_{BO} = E_{el} + \sum_k^N \sum_{l>k}^N \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} = E_{el} + V_{NN} \quad (S.11)$$

Approximation orbitale et déterminant de Slater :

L'approximation orbitale consiste à exprimer la fonction d'onde Ψ , solution de l'équation de Schrodinger limitée à l'hamiltonien électronique H décrit plus haut, par un produit de fonctions dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron:

$$\Psi(1;2;.....;n) = \Psi(1). \Psi(2)..... \Psi(n) \quad (S.12)$$

- conséquences sur $\hat{H}$

- chaque orbitale Ψ_i est solution d'une équation aux valeurs propres :

- conséquences sur E

avec ε_i ne dépend pas du spin,

Le système multiélectronique doit changer de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons quelconques. Dans

[illegible]

avec $\chi_i(r_i) = \varphi(r_i) \cdot \sigma$ ou $\chi_i(r_i) = \varphi(r_i) \cdot \beta$ sont les spinorbitales

$$\Psi_i = \sum_j c_{ij} \varphi_j \quad (\text{S.17})$$