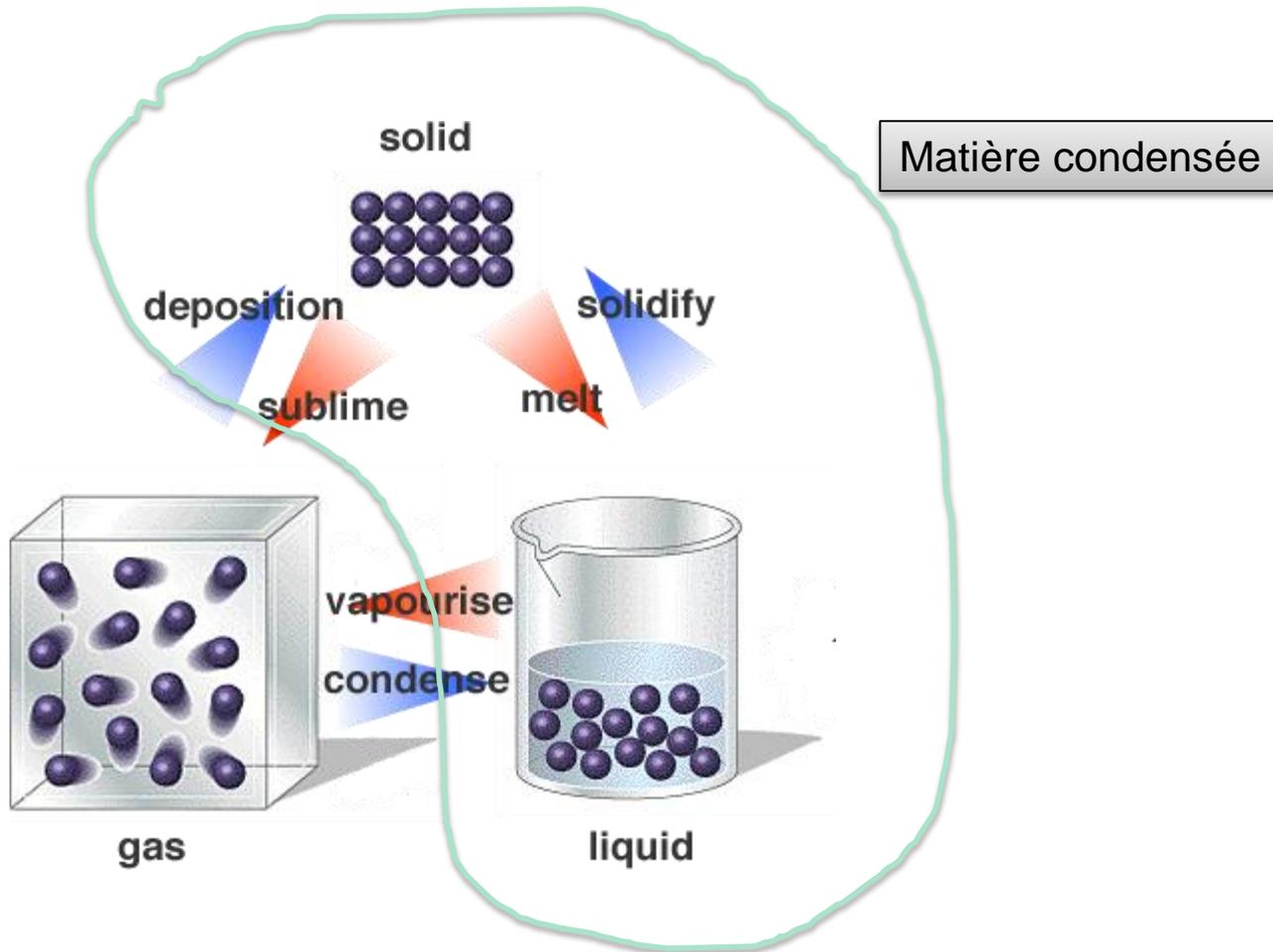


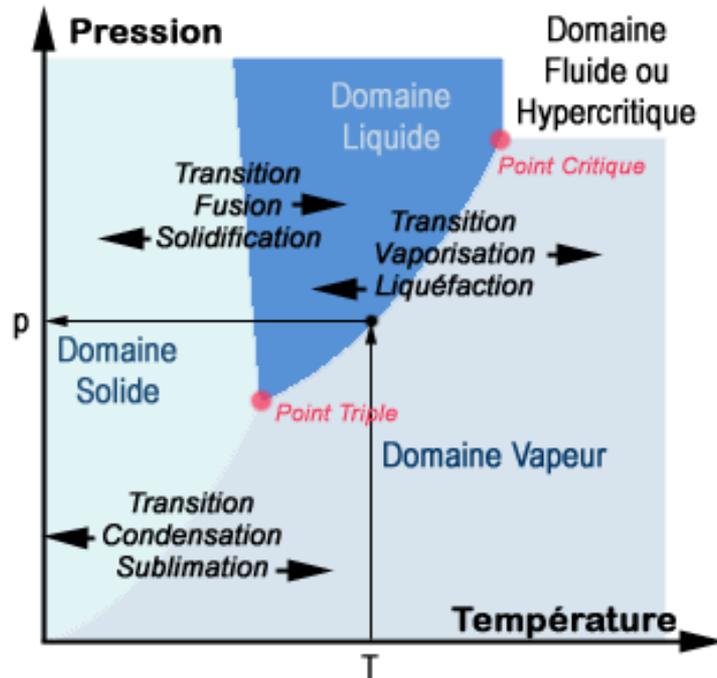
1) Introduction

1.1 Différents états de la matière



1) Introduction

Diagramme de phase de l'eau



Quand on presse un liquide on obtient généralement un solide, sauf pour l'eau: les glaçons flottent.



La température du point de fusion de l'eau s'abaisse avec la pression

1) Introduction

1.1.1 Classement par densité

Loi des gaz parfaits (Avogadro)

$$PV = Nk_B T$$

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

$$P = 10^5 \text{ Pa}$$

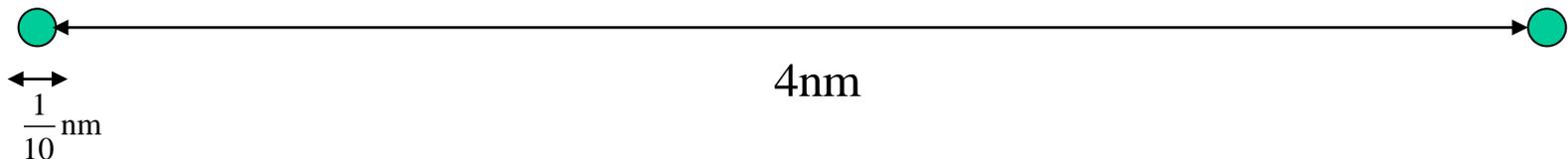
$$\left. \begin{array}{l} k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \\ T = 300 \text{ K} \\ P = 10^5 \text{ Pa} \end{array} \right\} n = \frac{N}{V} = \frac{P}{k_B T} \approx 2.4 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

$$v_{at} = \frac{V}{N} = \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{10^2}{2.4} 10^{-27} \text{ m}^3$$

$$R = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 10^2}{2.4 \times 4 \times \pi}} 10^{-9} \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ m} = \mathbf{2 \text{ nm}}$$

Pas beaucoup mais grand par rapport à la taille de l'atome (1/10 nm)

Schéma à l'échelle de 2 atomes d'un gaz parfait



Rq: le libre parcours moyen $l = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$ est de l'ordre de 100nm

1) Introduction

➡ Justification a posteriori de la loi des gaz parfaits (pas d'interaction)

Ultra vide (pompe turbo moléculaire + pompe ionique) 10^{-8} Pa

$$R \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ m} = 0.5 \text{ mm}!!!$$

Le libre parcours moyen est de plusieurs km: les particules vont se cogner contre les parois de nombreuses fois avant de rentrer en collision entre elles.

En matière condensée la distance interatomique est de l'ordre de 2Å

$$\frac{N}{V} = 10^{28} - 10^{29} \text{ m}^{-3}$$

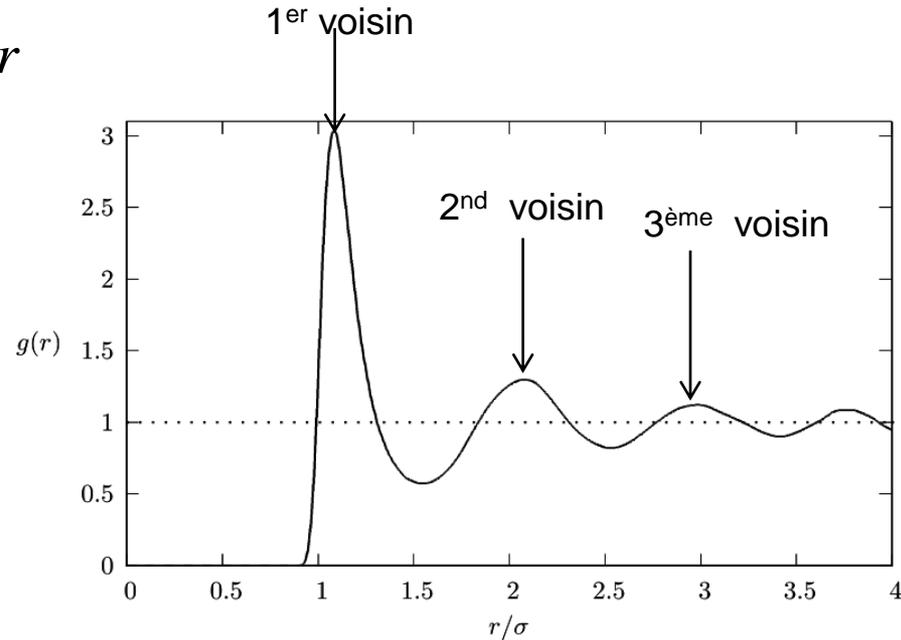
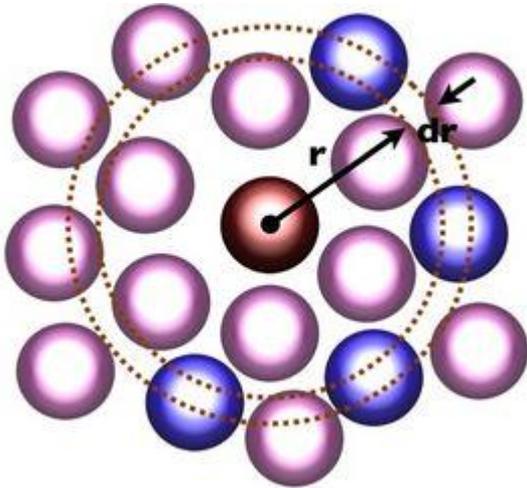
Peu de différence de densité entre les solides et les liquide par contre très grande chute de densité à la transition liquide-gaz

1) Introduction

1.1.2 Classement par type d'ordre

Fonction de distribution radiale: probabilité de trouver un atome à la distance r

$$P(\vec{r} | \vec{r}_1 = 0) d^3 r = \rho g(r) d^3 r$$

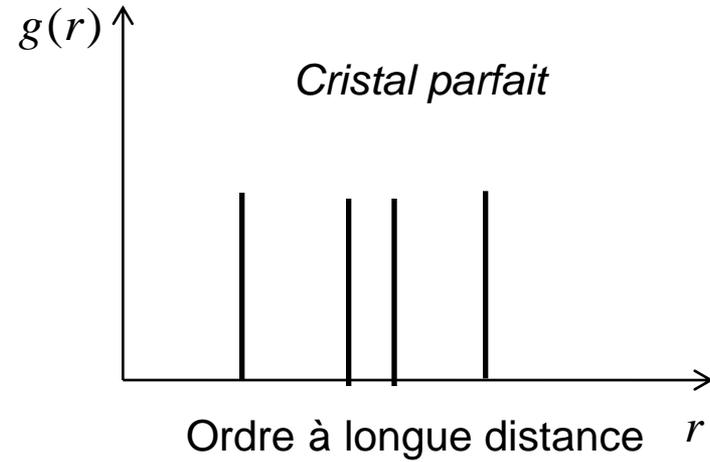
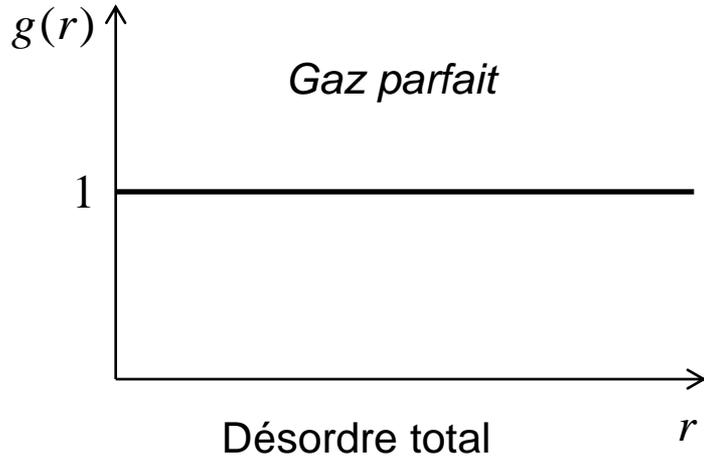


Ordre à courte distance

Cette fonction est mesurable expérimentalement
notamment par des méthodes de diffusion de la lumière, RX, neutrons

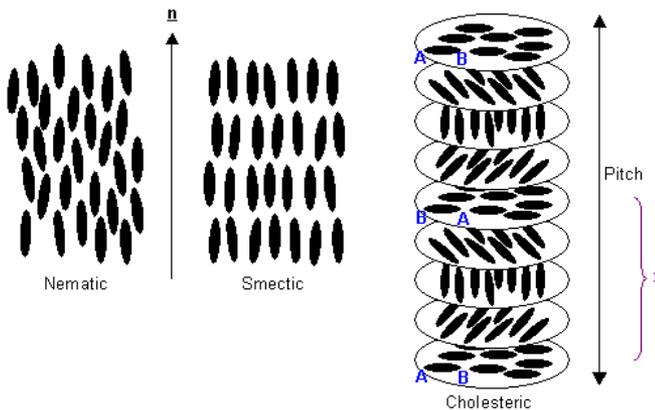
1) Introduction

- 2 cas extrêmes

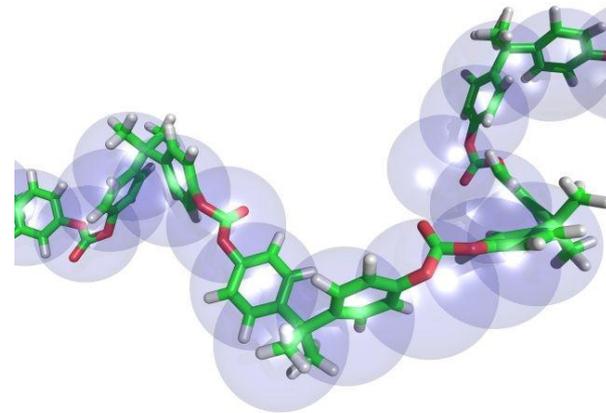


- De nombreux cas intermédiaires

Cristaux liquides



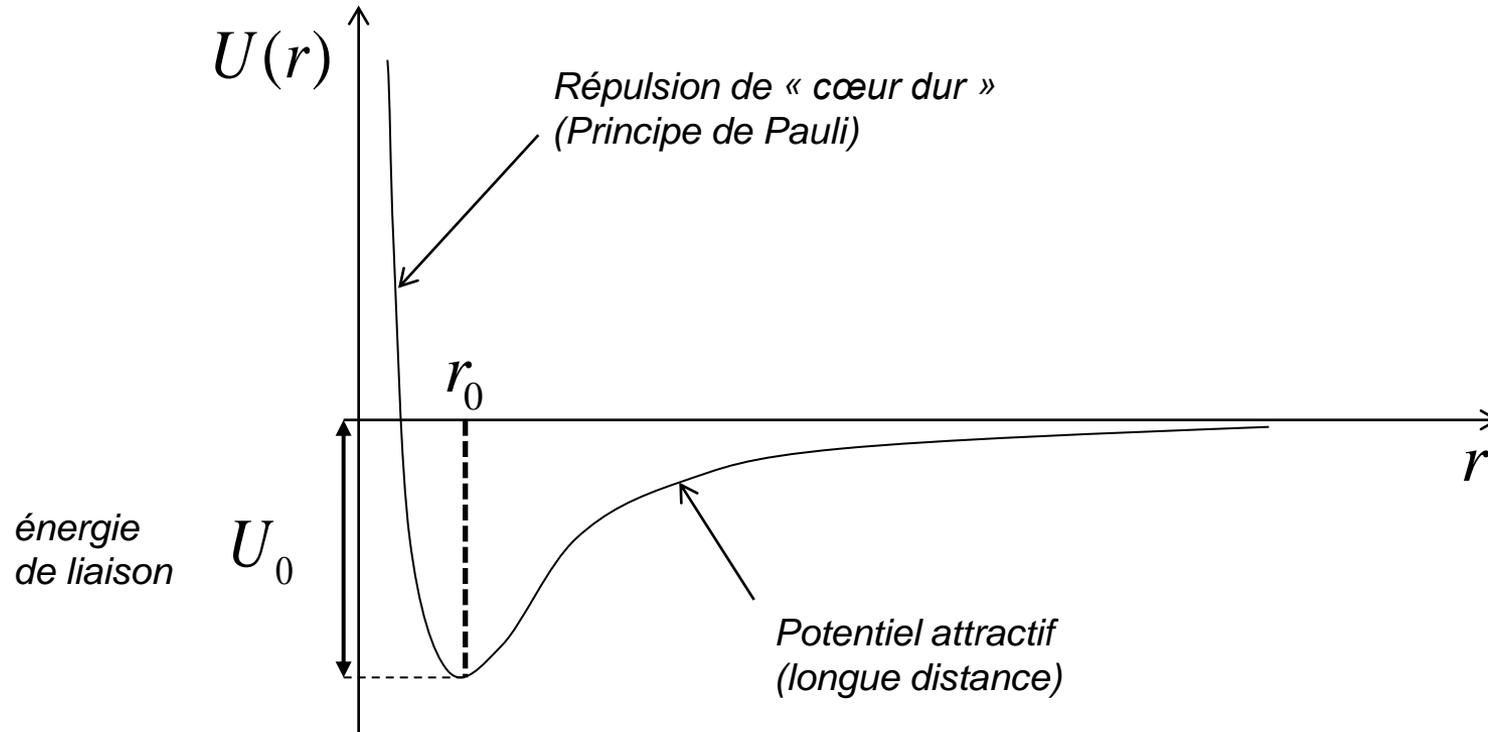
Polymères



1) Introduction

1.2 la liaison chimique

- Energie de liaison entre deux atomes (ou molécules)



1) Introduction

1.2.1 liaison de Van der Waals

Interaction d'origine essentiellement « dipolaire » qui peut faire intervenir différents mécanismes

$$U_{vdW}(r) = -\frac{C}{r^6} \quad \text{Faible mais assez longue portée} \quad U_0^{vdW} = 10^{-2} \text{ eV}$$

Force qui reste quand toutes les autres sont nulles: interaction entre atomes d'un gaz rare (Argon etc..)

Interaction entre deux plans séparés d'une distance D $U_{vdW}(D) = -\frac{C'}{D^2}$

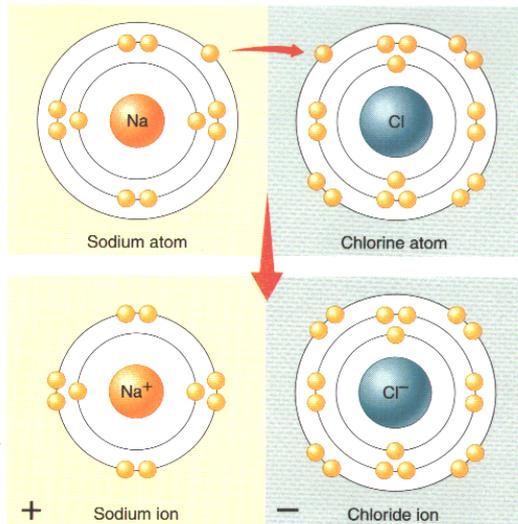
Ou comment le Gecko marche au plafond!!



1) Introduction

1.2.2 liaison ionique

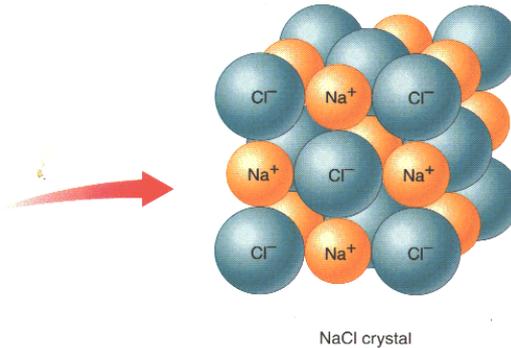
Interaction forte d'origine électrostatique



$$U_{Coul}(r) = -\frac{C}{r}$$
$$U_0^{Coul} = 5-10\text{eV}$$

Cristaux ioniques

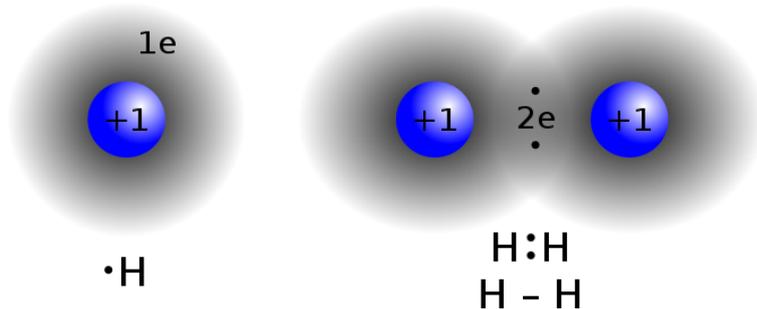
NaCl, céramiques, oxydes



1) Introduction

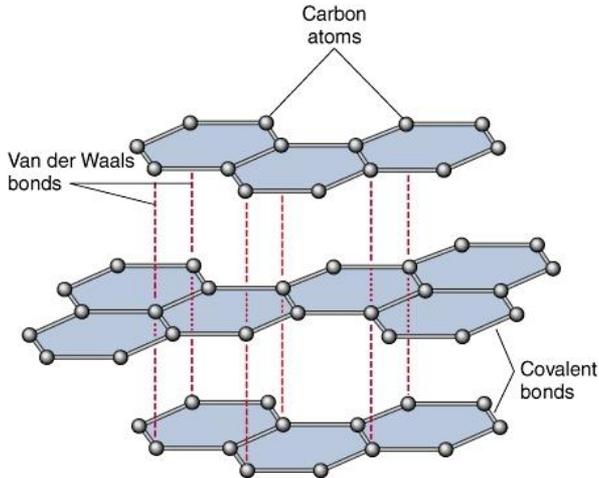
1.2.3 liaison covalente

Mise en commun d'électrons des couches externes



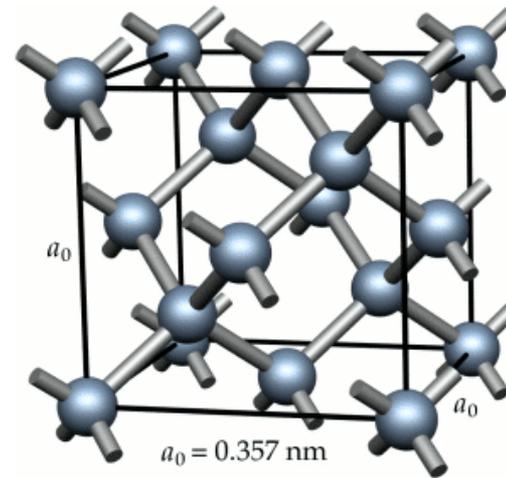
$$U_0^{Cov} = qqeV$$

Liaison forte directive et anisotrope. Ce n'est pas une interaction de « paires »: la force d'une liaison dépend de la position des autres



Copyright 1998 by John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.

Graphite sp^2

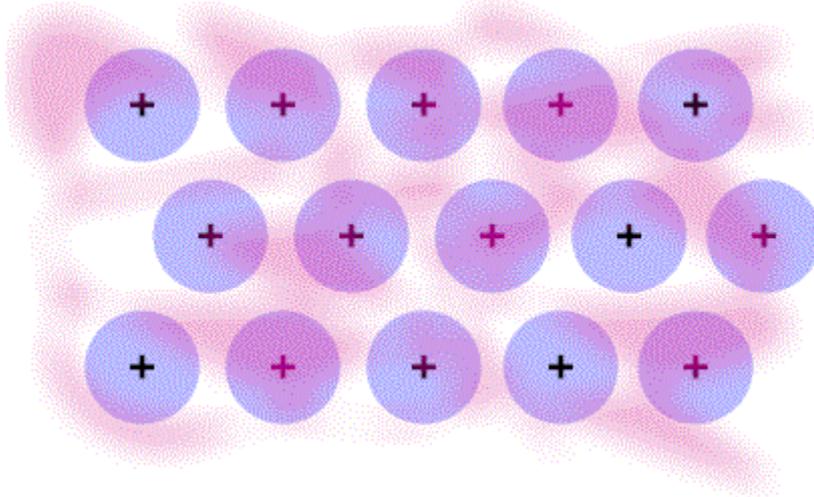


Diamant sp^3

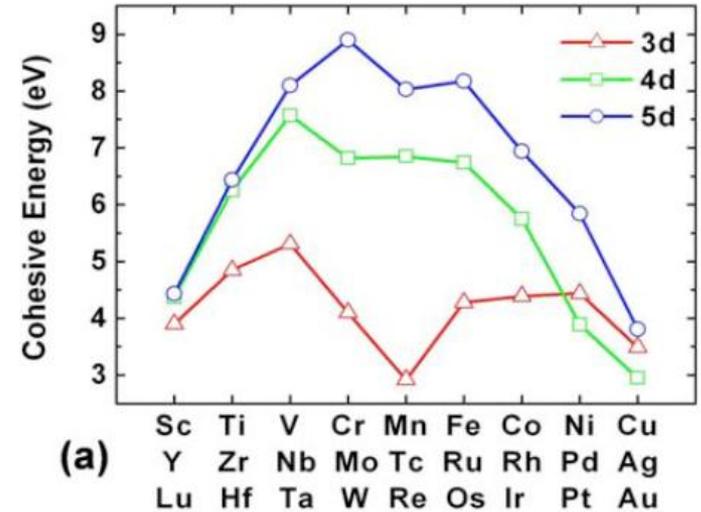
1) Introduction

1.2.4 liaison métallique

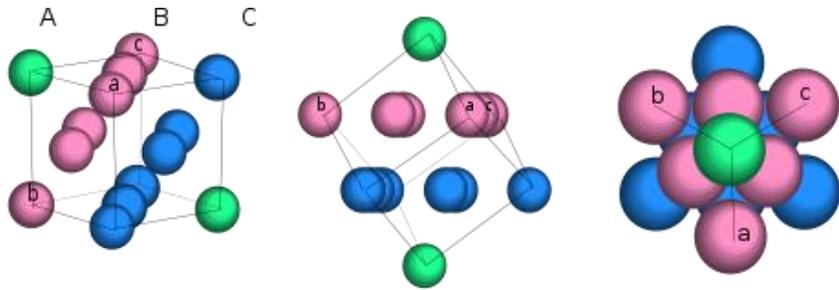
Glue électronique délocalisée



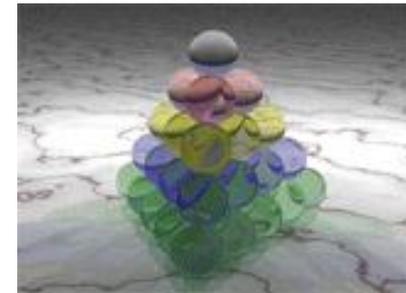
$$U_0^{Met} = qqeV$$



Liaison forte et isotrope. Conduit à des structures compacts



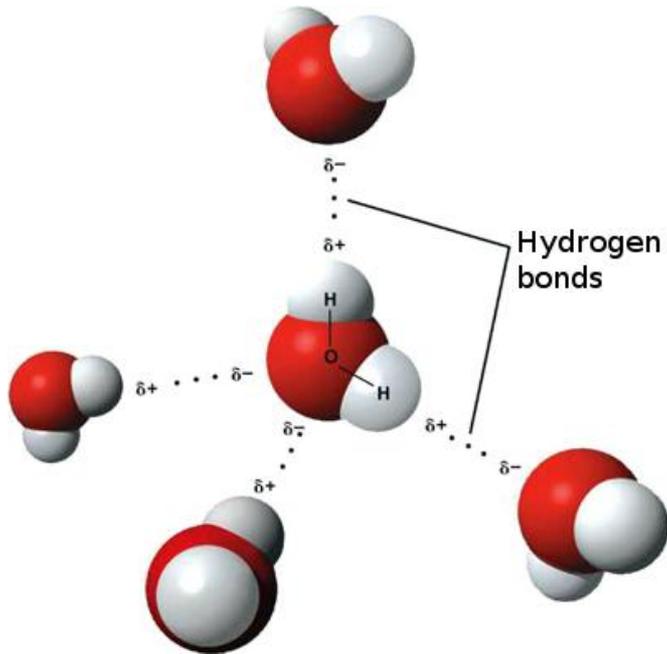
Empilement compact Cubique Faces Centrées
(cubic close-pack CCP, ABC)



1) Introduction

1.2.5 liaison hydrogène

Liaison d'origine électrostatique dipolaire entre un atome d'hydrogène et un atome électronégatif (F, O, N)



$$U_0^H = 0.1\text{eV}$$

Liaison de force « intermédiaire » très importante en biologie (les hélices d'ADN sont tenues par des liaisons hydrogènes)!!

1) Introduction

1.3 Rappels de physique atomique et moléculaire

1.3.1 Physique Atomique

Equation de Schrödinger

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r)$$

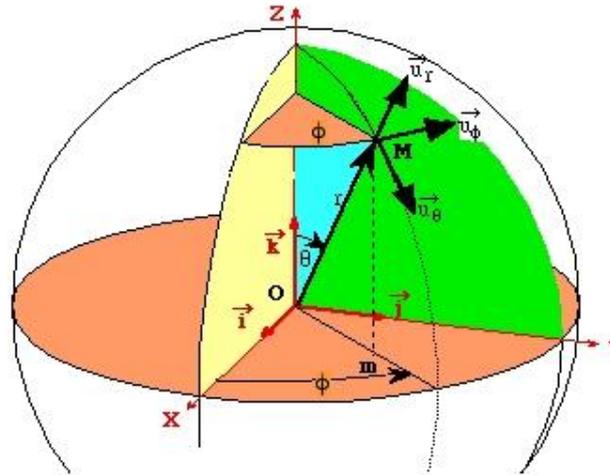
$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

Potentiel « moyen » à symétrie sphérique

$$V(\vec{r}) = V(\|\vec{r}\|) = V(r)$$

Coordonnées sphériques

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$



1) Introduction

• Coordonnées sphériques $\Delta(x, y, z) \rightarrow \Delta(r, \theta, \phi)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + V(r) \Psi + \frac{L^2}{2mr^2} \Psi = E \Psi$$

$$\Psi_{n,l,m_l} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

$$\frac{d^2 R_{n,l}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_{n,l}}{dr} + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E_{n,l} - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{n,l} = 0;$$

$$R_{n,l} = \frac{u_{n,l}(r)}{r}$$
$$\frac{d^2 u_{n,l}}{dr^2} + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E_{n,l} - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_{n,l} = 0$$

$$L^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) = l(l+1) \hbar^2 Y_{l,m}$$

$$L_z Y_{l,m}(\theta, \phi) = m \hbar Y_{l,m}$$

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = k P_{l,m}(\cos \theta) e^{im\phi}$$

n : nombre quantique principal (dépend du potentiel)

l : nombre quantique orbital

m : nombre quantique magnétique

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$-l \leq m \leq l$$

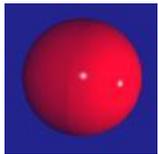
1) Introduction

- Notation spectroscopique

n/l	$l=0$	1	2	3	4	5	# états ($\times spin$)
$n=1$	1s						2
2	2s	2p					8
3	3s	3p	3d				18
4	4s	4p	4d	4f			32
5	5s	5p	5d	5f	5g		50
6	6s	6p	6d	6f	6g	6h	72
# états ($\times spin$)	2	6	10	14	18	22	

- Les orbitales réelles (combinaisons linéaires des Y_{lm})

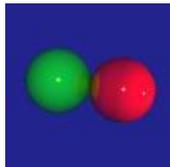
$$Y_{l,m}(\theta, \phi) \rightarrow \underbrace{s, p_x, p_y, p_z}_{l=1}, \underbrace{d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2}}_{l=2}$$



s



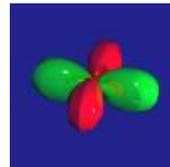
p_x



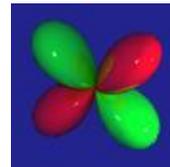
p_y



p_z



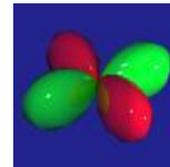
d_{xy}



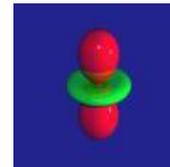
d_{yz}



d_{xz}



$d_{x^2-y^2}$



$d_{3z^2-r^2}$

1) Introduction

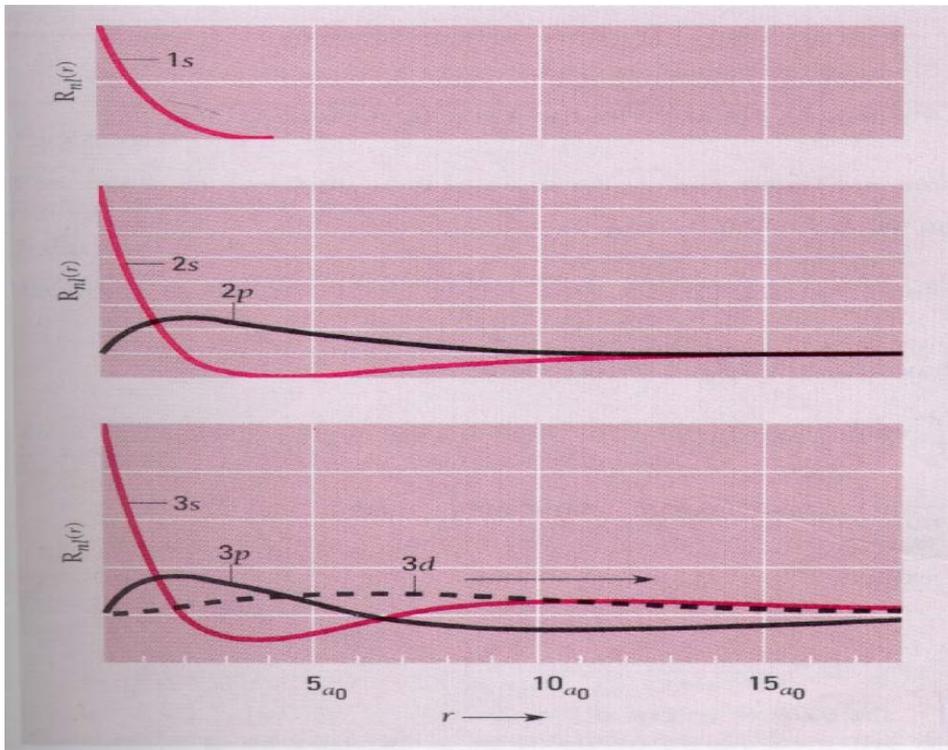
- Potentiel en $1/r$ (atome d'hydrogène)

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6058}{n^2} \text{ eV}$$

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Niveaux indépendants de l
Accident lié au potentiel en $1/r$

Hydrogen Atom Wave Functions (Cliquez)



$$R_{1,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} (4\pi\epsilon_0) = 0.529 \text{ \AA}$$

1) Introduction

- Les dégénérescences

→ Potentiel central général

Les énergies dépendent de (n, l) (indépendant de m): dégénérescence m

Origine: symétrie sphérique et conservation du moment angulaire

→ Potentiel Coulombien

Niveaux indépendants de l : dégénérescence $2 \times \sum_{l=0}^{2n-1} (2l+1) = 2n^2$ ($\times 2$: spin)

Origine: potentiel coulombien

Equivalent de la conservation du vecteur de Runge-Lenz en mécanique classique

$$\vec{M} = \frac{\vec{p} \times \vec{L}}{m} - \frac{\alpha}{r} \vec{r} \qquad \vec{F} = -\frac{\alpha}{r^2} \vec{r}$$

En mécanique quantique

$$\vec{M} = \frac{1}{2m} (\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p}) - \frac{Zq^2}{r} \vec{r} \qquad [\vec{M}, H] = 0$$

1) Introduction

• Les systèmes d'unité

SI

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

CGS

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{q^2}{r} \quad q^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

Unité atomique

$$H = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r} \quad m = e = \hbar = 1$$

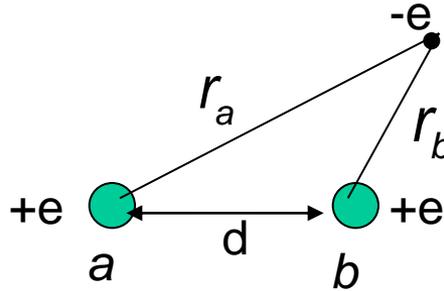
Unité de longueur: Bohr a_0 (0.5291A)

Unité d'énergie: Hartree $E_n = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2}$ (27,211 eV=2Ry)

1) Introduction

1.3.2 Physique Moléculaire

Molécule H_2^+



Approximation de Born Oppenheimer $M_N \gg m_e$

Seul l'électron est traité « quantiquement » (La distance d est fixée)

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta}_T - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a}}_{V_a} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b}}_{V_b} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

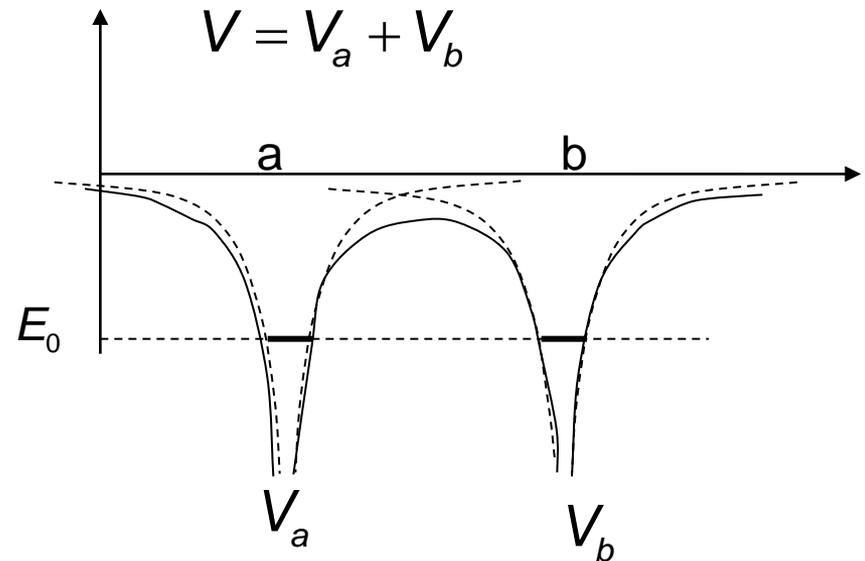
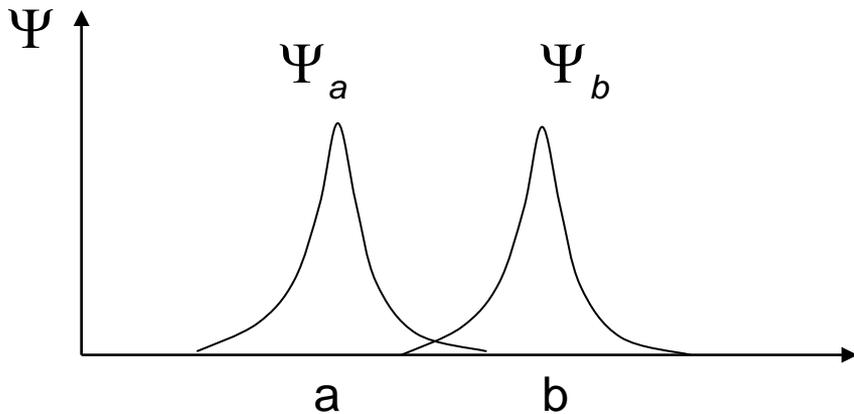
Problème soluble exactement en coordonnées elliptiques... (cf. Cohen-Tannoudji)

1) Introduction

Utilisation des orbitales atomiques comme « base »

$$\langle r | \Psi_a \rangle = \varphi_{1s}(r - R_a) \quad ; \quad \langle r | \Psi_b \rangle = \varphi_{1s}(r - R_b)$$

$$(T + V_a) | \Psi_a \rangle = E_0 | \Psi_a \rangle \quad ; \quad (T + V_b) | \Psi_b \rangle = E_0 | \Psi_b \rangle$$



1) Introduction

- Méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA → LCAO)

$$|\Psi\rangle = C_a |\Psi_a\rangle + C_b |\Psi_b\rangle$$

On suppose $\langle \Psi_a | \Psi_b \rangle = 0$ pas nécessaire mais plus simple (voir TD2)

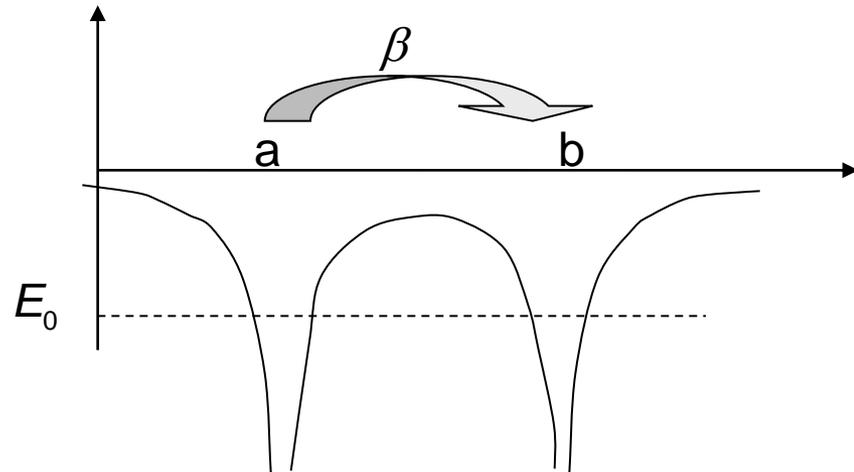
$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad \xrightarrow[\langle \Psi_a | \text{ et } \langle \Psi_b |]{\text{Projection sur}} \quad \begin{pmatrix} E_0 + \alpha & \beta \\ \beta & E_0 + \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_a \\ C_b \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_a \\ C_b \end{pmatrix}$$

Energie électrostatique

$$\alpha = \langle \Psi_a | V_b | \Psi_a \rangle < 0$$

Intégrale de « saut »

$$\beta = \langle \Psi_a | V_a | \Psi_b \rangle < 0$$

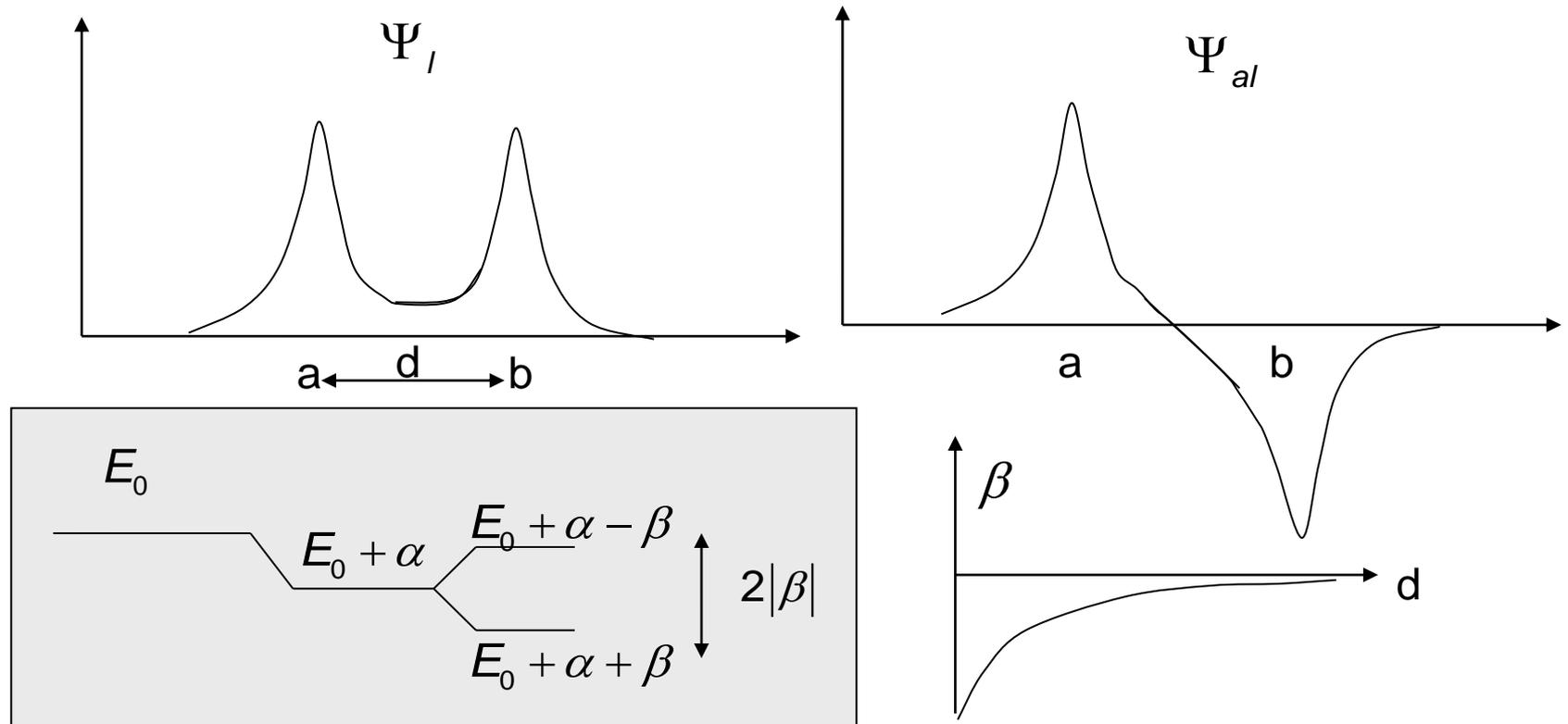


1) Introduction

• Les 2 solutions

liante $|\Psi_l\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Psi_a\rangle + |\Psi_b\rangle) \longrightarrow E_l = E_0 + \alpha + \beta$

anti-liante $|\Psi_{al}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Psi_a\rangle - |\Psi_b\rangle) \longrightarrow E_{al} = E_0 + \alpha - \beta$



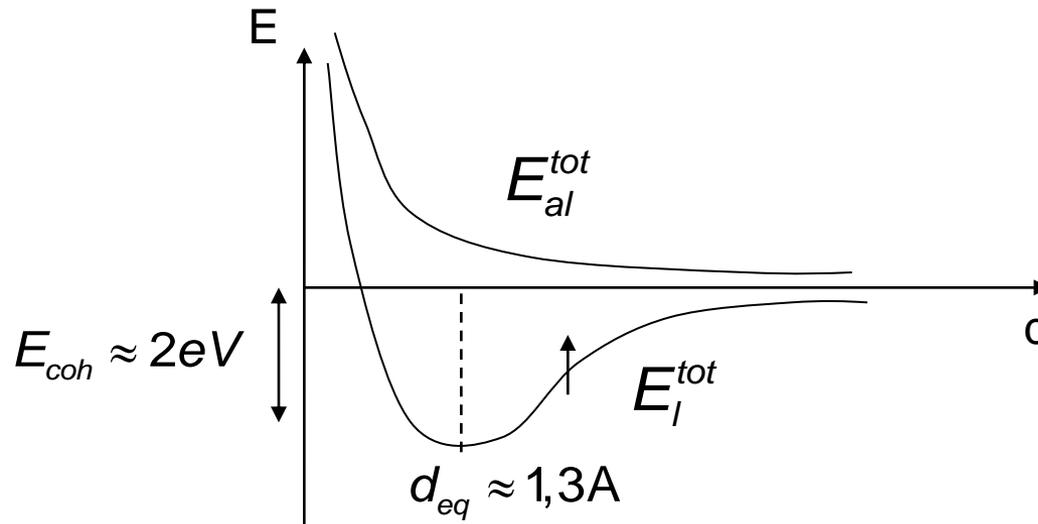
1) Introduction

- Energie de la molécule

$$E_I^{tot}(d) = E_I(d) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

$$E_{al}^{tot}(d) = E_{al}(d) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

La molécule H_2^+ est stable (dans son état fondamental)

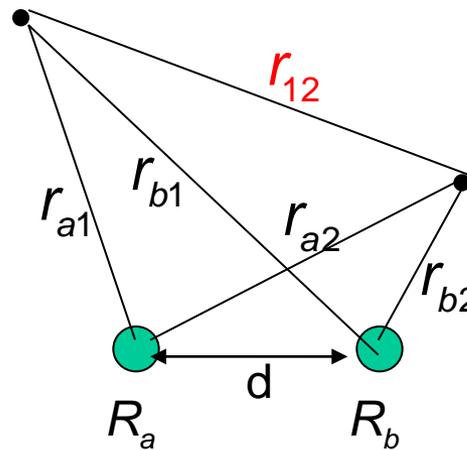


1) Introduction

La molécule H_2

$$H = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{d}$$

Problème compliqué
(non soluble exactement)



Historiquement intéressant
2 approches « opposées »

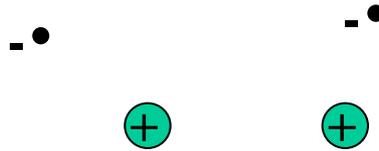
Heitler-London (orbitales atomique)
(valide pour d « grand »)

Orbitales moléculaires (LCAO)
(valide pour d « petit »)

1) Introduction

Principe de la Méthode LCAO (avec potentiel auto cohérent)

On se ramène à un problème à un électron en utilisant un potentiel effectif (en principe auto-cohérent)



$$H = H_1 + H_2 + \frac{1}{d}$$

$$H_i = T_i + V_a^{eff} + V_b^{eff}$$

V_a^{eff}, V_b^{eff} : potentiels effectifs

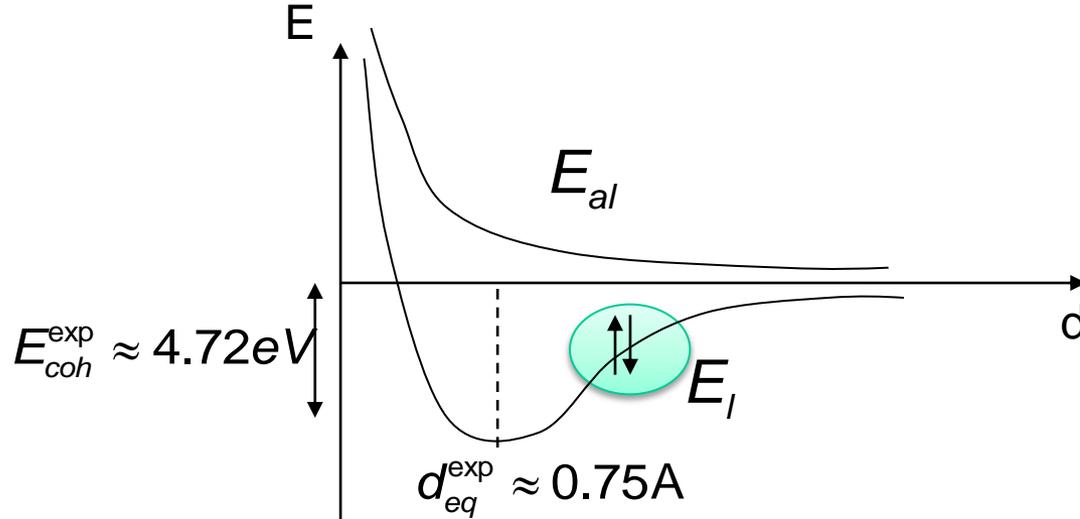
$$|\Psi_i\rangle = C_a |\Psi_a\rangle + C_b |\Psi_b\rangle \quad (\text{LCAO})$$



Même « artillerie » que pour H_2^+

1) Introduction

On met 2 électrons de spin opposé (singulet) dans l'état liant



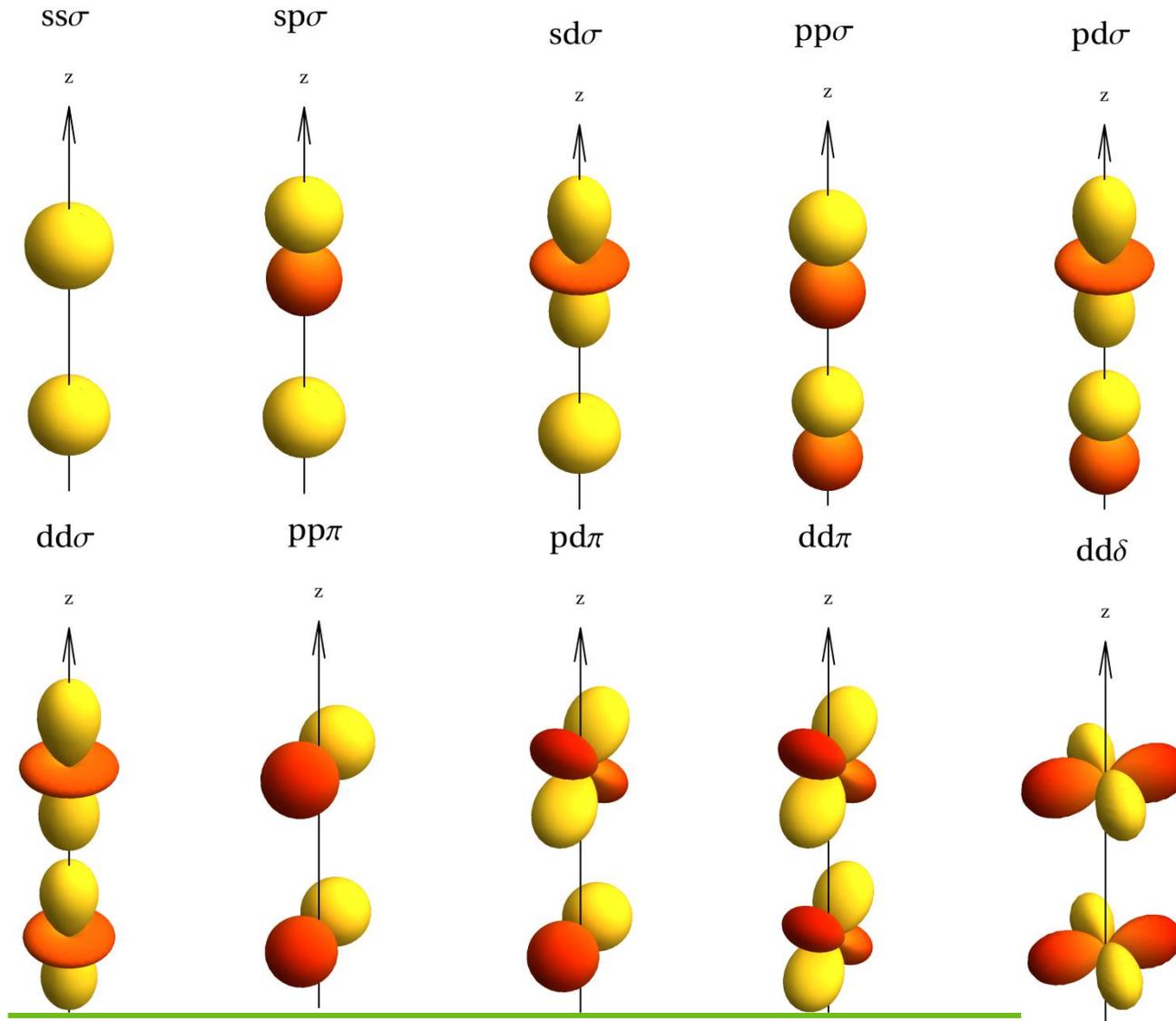
Heitler London: $E_{coh} \approx 3.14 \text{ eV}$ $d_{eq} \approx 0.87 \text{ \AA}$

Orbitales moléculaires: $E_{coh} \approx 2.68 \text{ eV}$ $d_{eq} \approx 0.85 \text{ \AA}$

LCAO auto cohérent: dépend de la qualité des approximations

1) Introduction

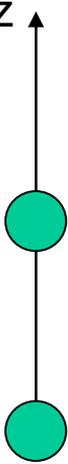
Les intégrales de « saut »



1) Introduction

Les intégrales de « saut »

Z ↑



	s	p_x	p_y	p_z	d_{xy}	d_{yz}	d_{xz}	$d_{x^2-y^2}$	$d_{3z^2-r^2}$
s	$ss\sigma$	0	0	$sp\sigma$	0	0	0	0	$sd\sigma$
p_x	0	$pp\pi$	0	0	0	0	$pd\pi$	0	0
p_y	0	0	$pp\pi$	0	0	$pd\pi$	0	0	0
p_z	$-sp\sigma$	0	0	$pp\sigma$	0	0	0	0	0
d_{xy}	0	0	0	0	$dd\delta$	0	0	0	0
d_{xz}	0	0	$-pd\pi$	0	0	$dd\pi$	0	0	0
d_{yz}	0	$-pd\pi$	0	0	0	0	$dd\pi$	0	0
$d_{x^2-y^2}$	0	0	0	0	0	0	0	$dd\delta$	0
$d_{3z^2-r^2}$	$sd\sigma$	0	0	0	0	0	0	0	$dd\sigma$