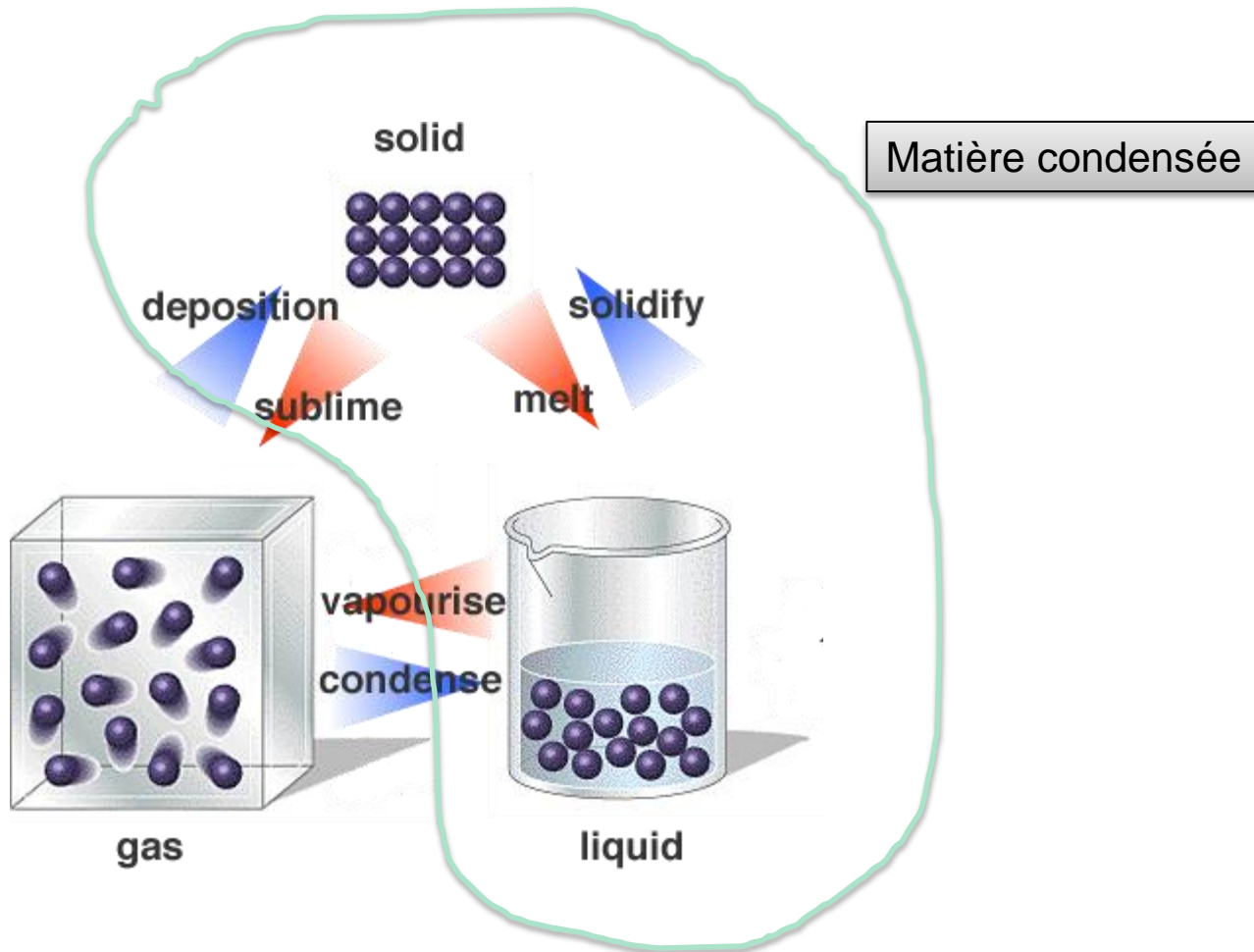


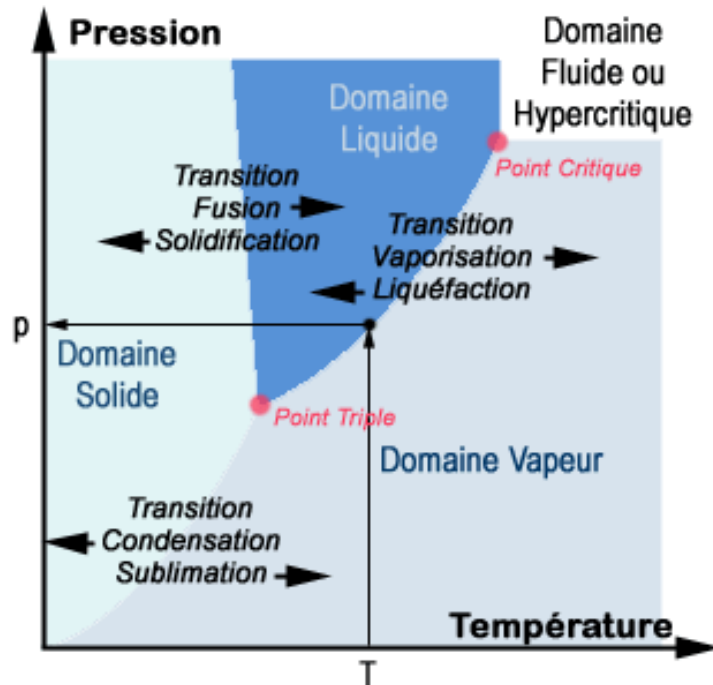
# 1) Introduction

## 1.1 Différents états de la matière



# 1) Introduction

## Diagramme de phase de l'eau



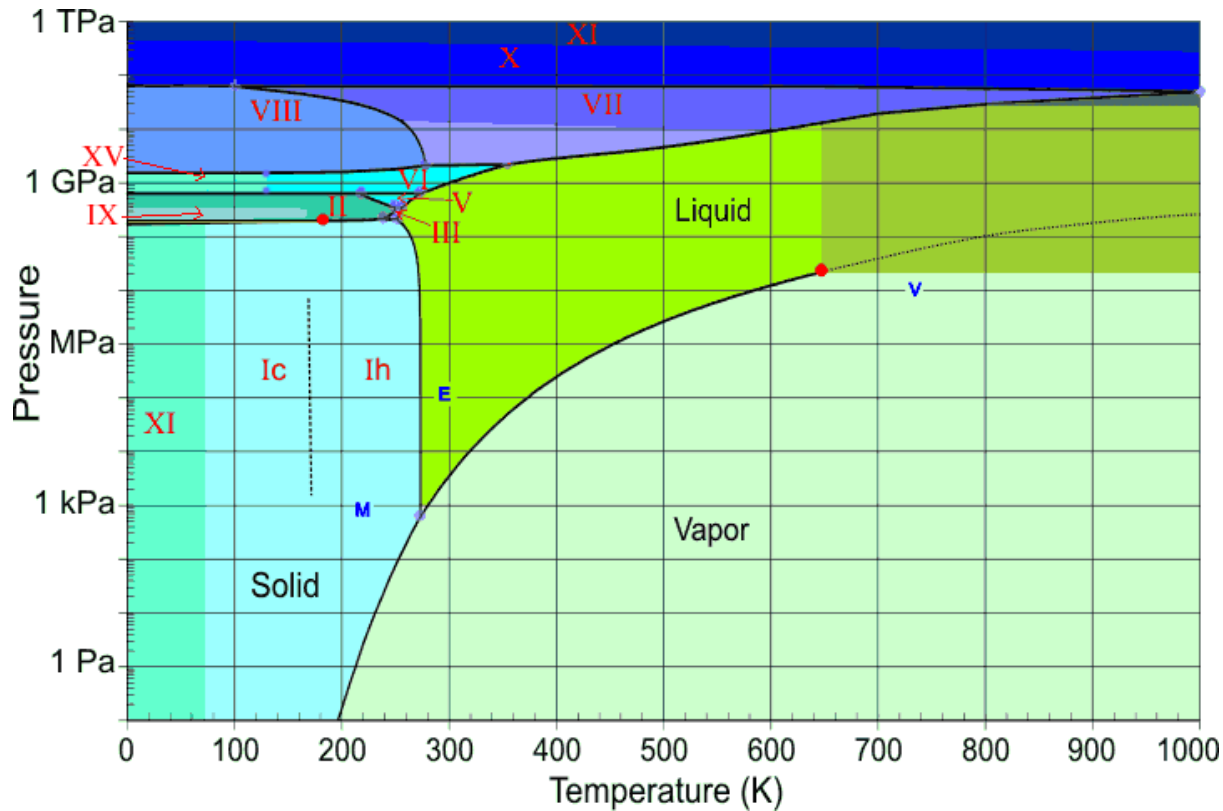
*Quand on presse un liquide on obtient généralement un solide, sauf pour l'eau: les glaçons flottent.*



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

# 1) Introduction

Le diagramme de phase de la glace est redoutable: 11 variétés différentes!



[Diagramme de phase de l'eau \(Cliquez\)](#)

# 1) Introduction

## 1.1.1 Classement par densité

Loi des gaz parfaits (Avogadro)

$$PV = Nk_B T$$

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

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

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

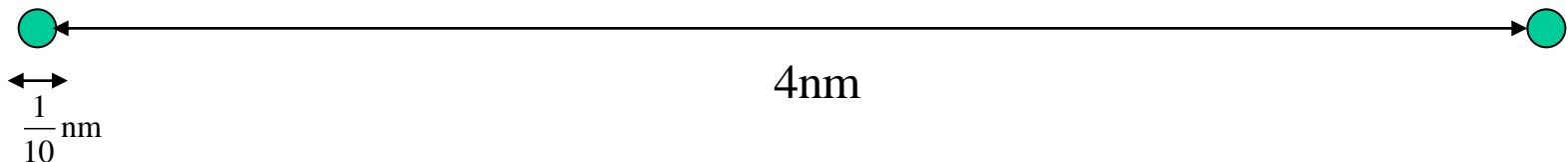
$$\left. \begin{array}{l} k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \\ T = 300 \text{ K} \\ P = 10^5 \text{ Pa} \end{array} \right\} n = \frac{N}{V} = \frac{P}{k_B T} \approx 2.4 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

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

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

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

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

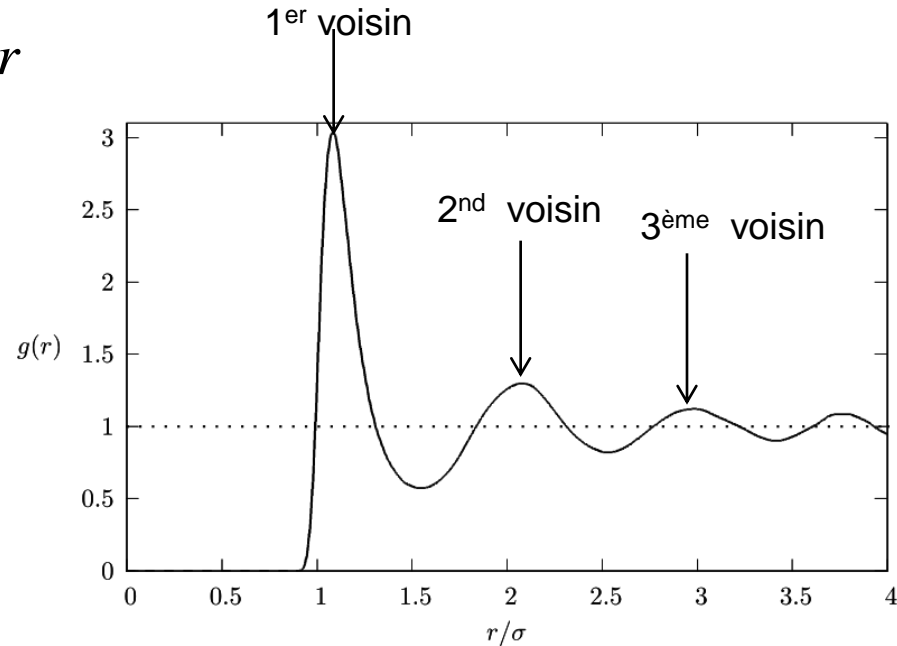
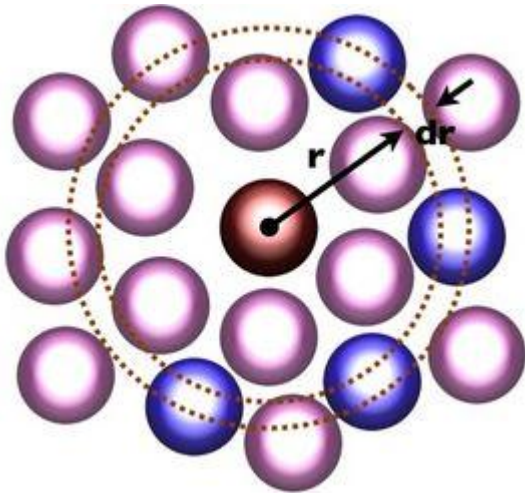
Peu de différence de densité entre les solides et les liquide par contre très grande chute de densité à la transition liquide-gaz

# 1) Introduction

## 1.1.2 Classement par type d'ordre

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

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

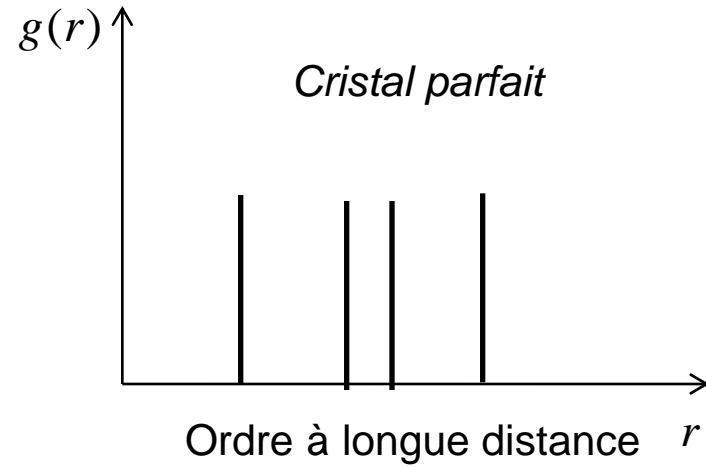
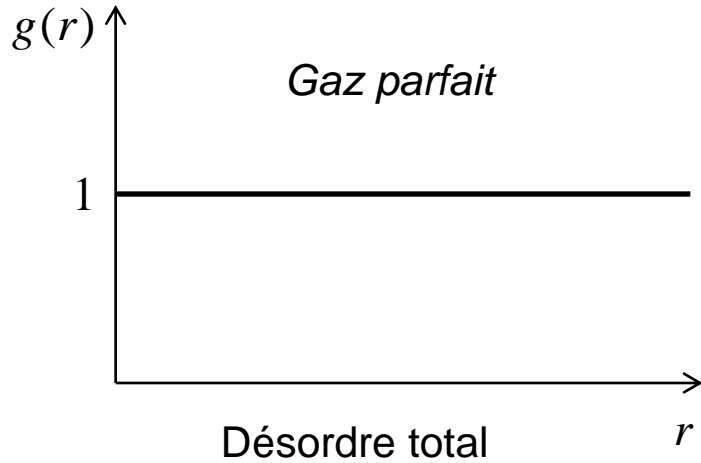


Ordre à courte distance

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

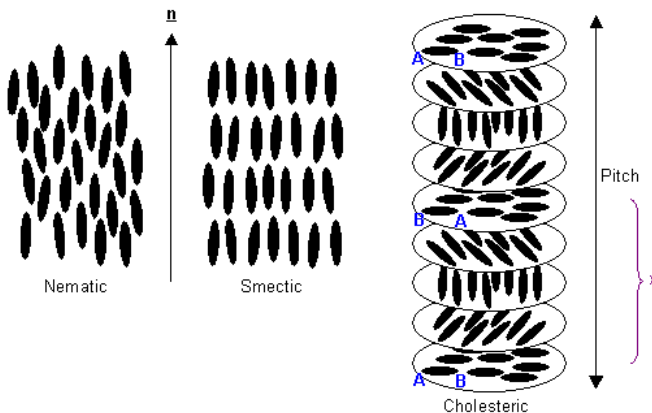
# 1) Introduction

- 2 cas extrêmes

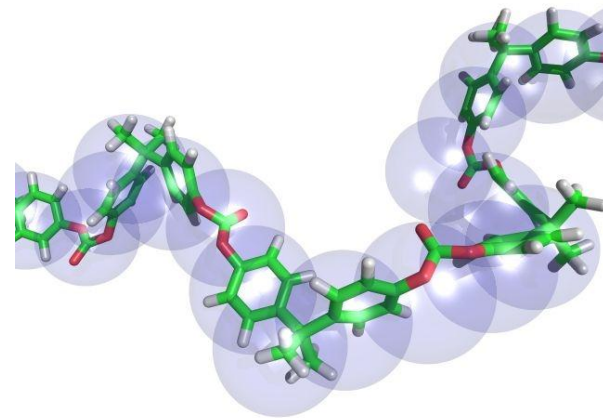


- De nombreux cas intermédiaires

## Cristaux liquides



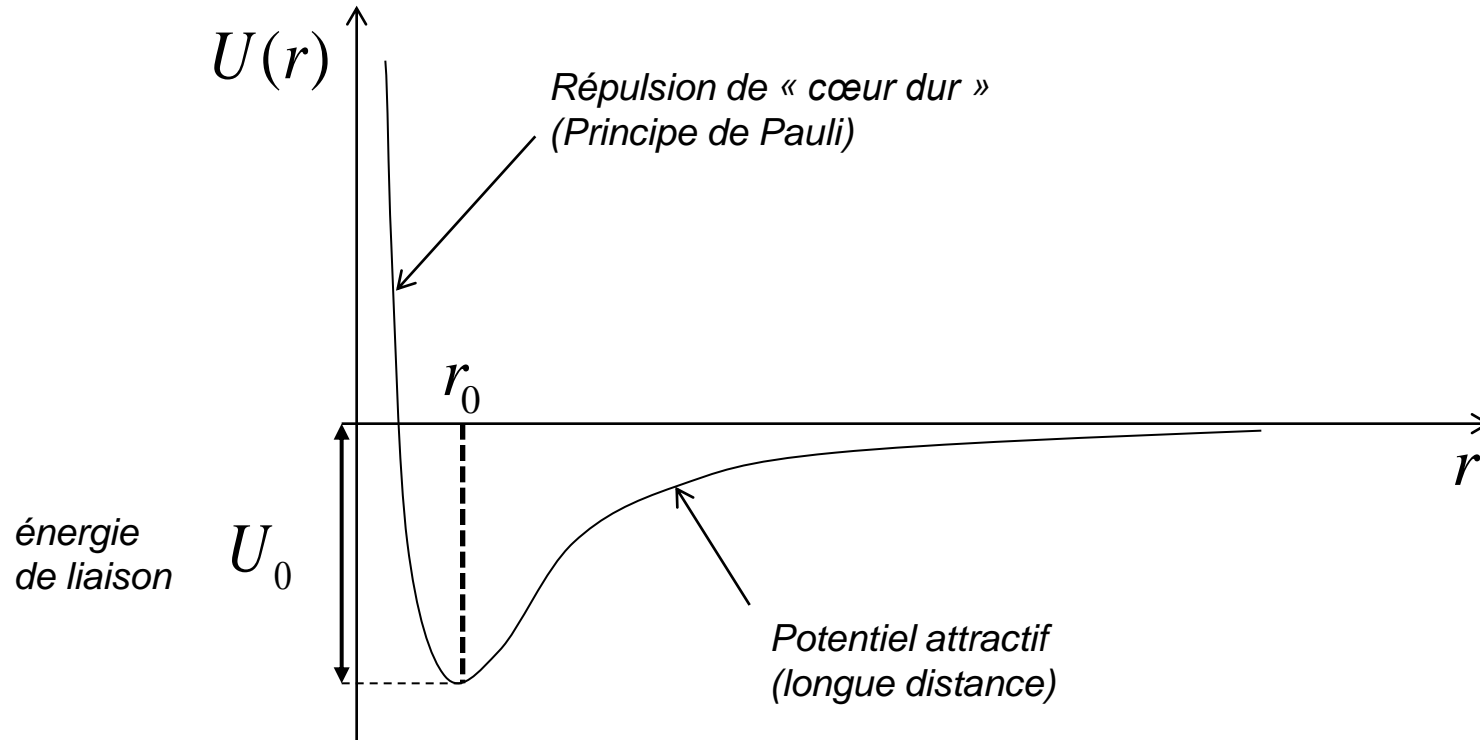
## Polymères



# 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  $D$   $U_{vdW}(D) = -\frac{C'}{D^2}$

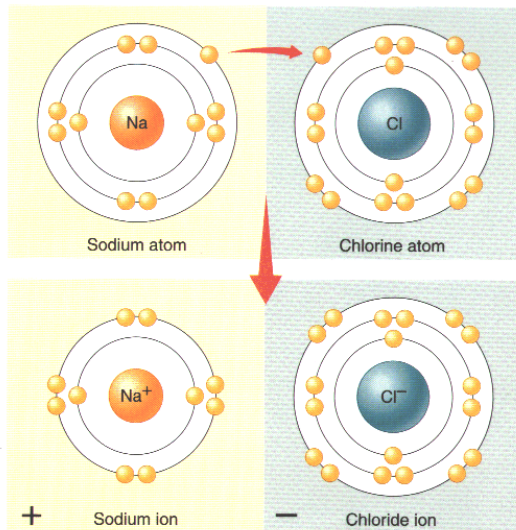
Ou comment le Gecko marche au plafond!!



# 1) Introduction

## 1.2.2 liaison ionique

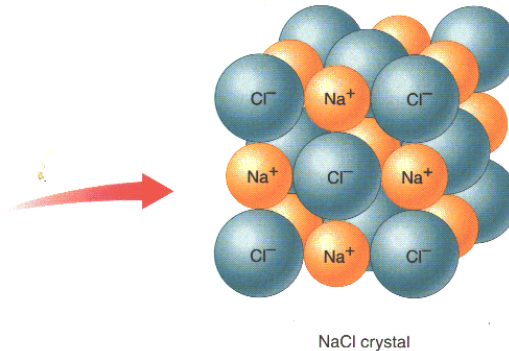
Interaction forte d'origine électrostatique



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

Cristaux ioniques

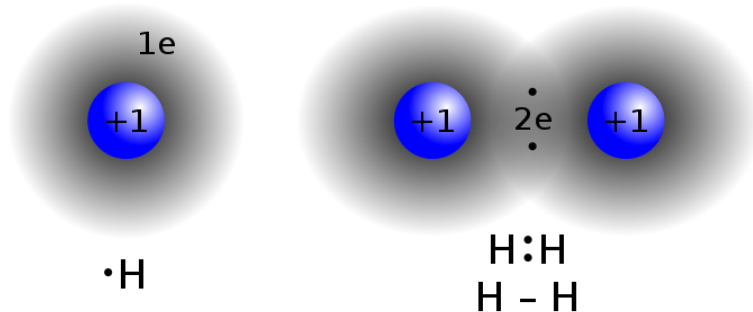
NaCl, céramiques, oxydes



# 1) Introduction

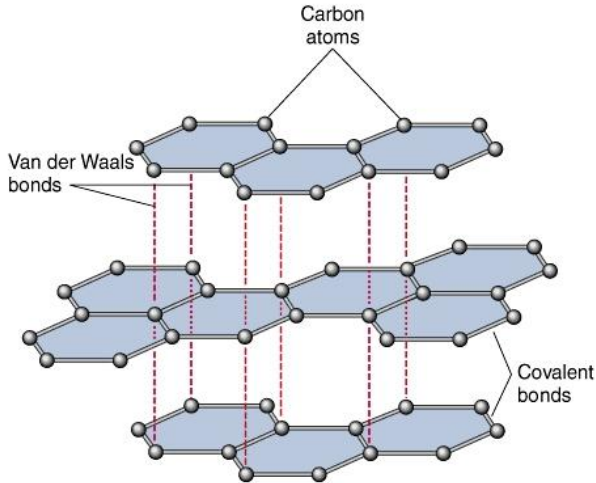
## 1.2.3 liaison covalente

Mise en commun d'électrons des couches externes



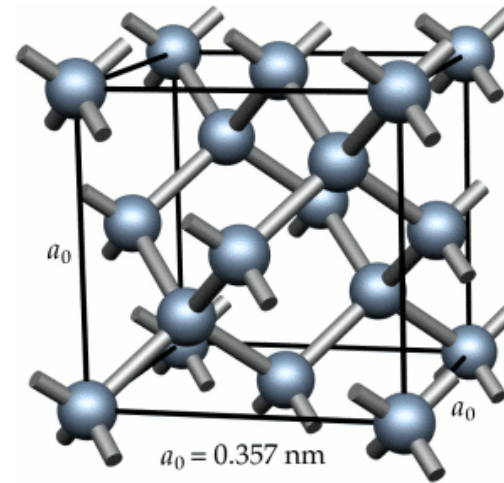
$$U_0^{Cov} = qqeV$$

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  $sp^2$

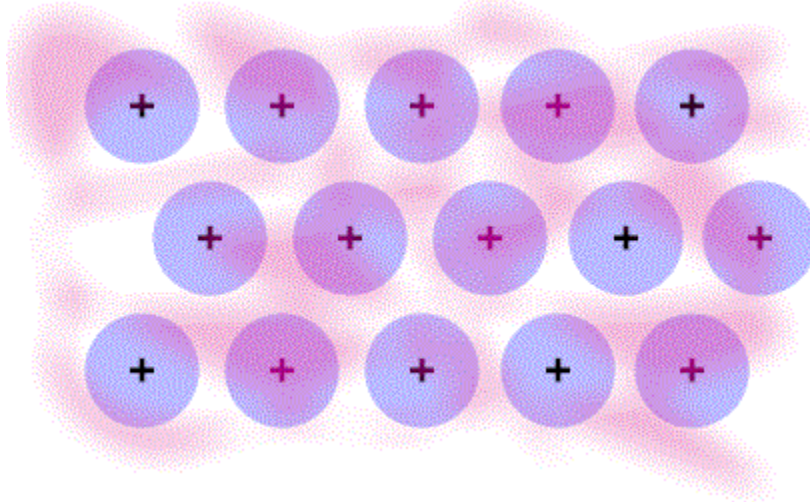


Diamant  $sp^3$

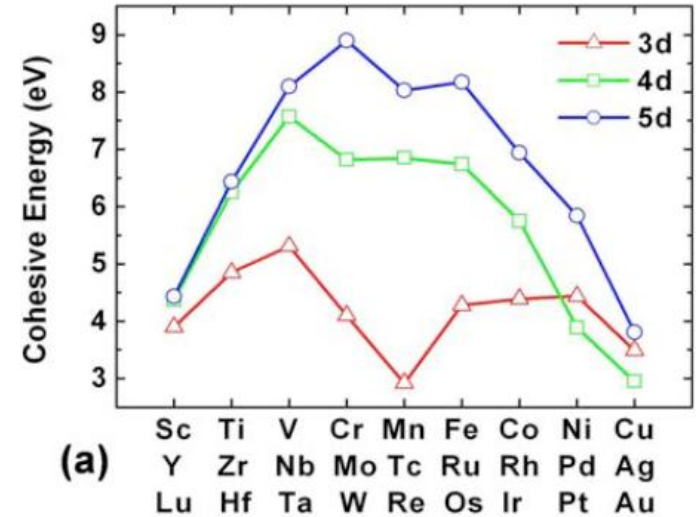
# 1) Introduction

## 1.2.4 liaison métallique

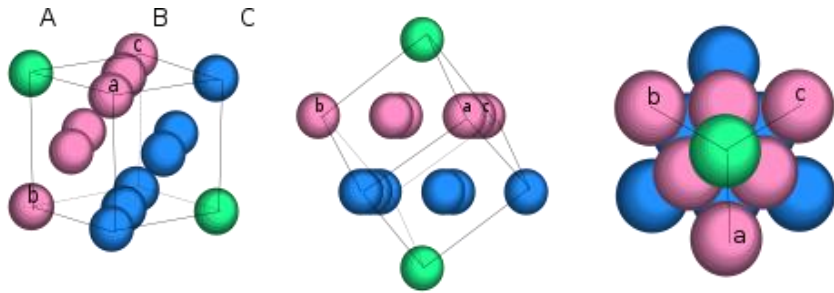
Glue électronique délocalisée



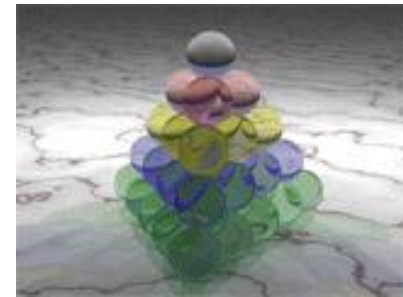
$$U_0^{Met} = qqeV$$



Liaison forte et isotrope. Conduit à des structures compacts



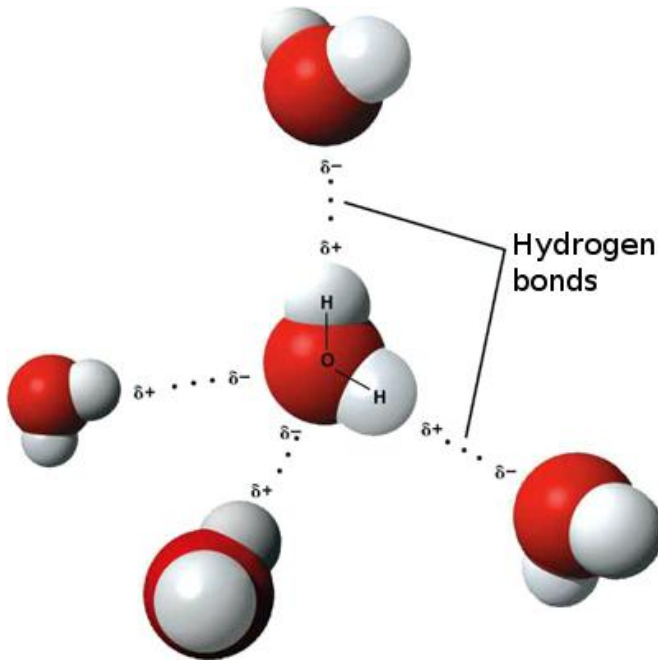
Empilement compact Cubique Faces Centrées  
(cubic close-pack CCP, ABC)



# 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

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

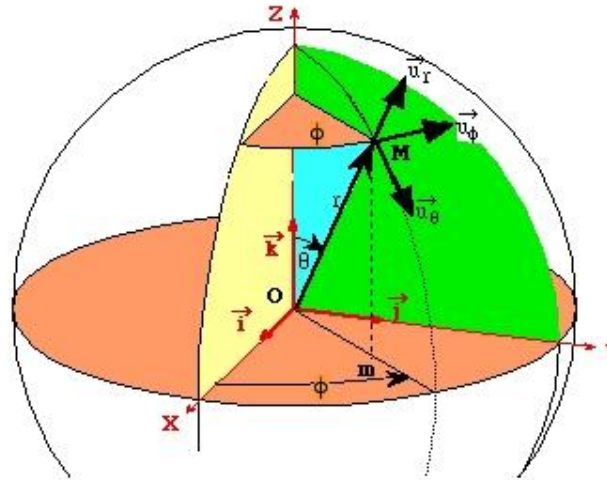
$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

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



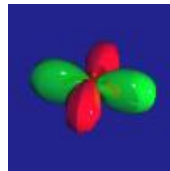
$p_x$



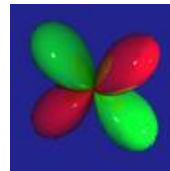
$p_y$



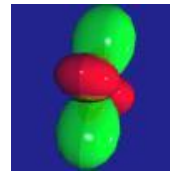
$p_z$



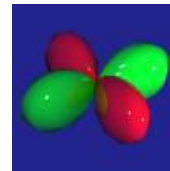
$d_{xy}$



$d_{yz}$



$d_{xz}$



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



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



# 1) Introduction

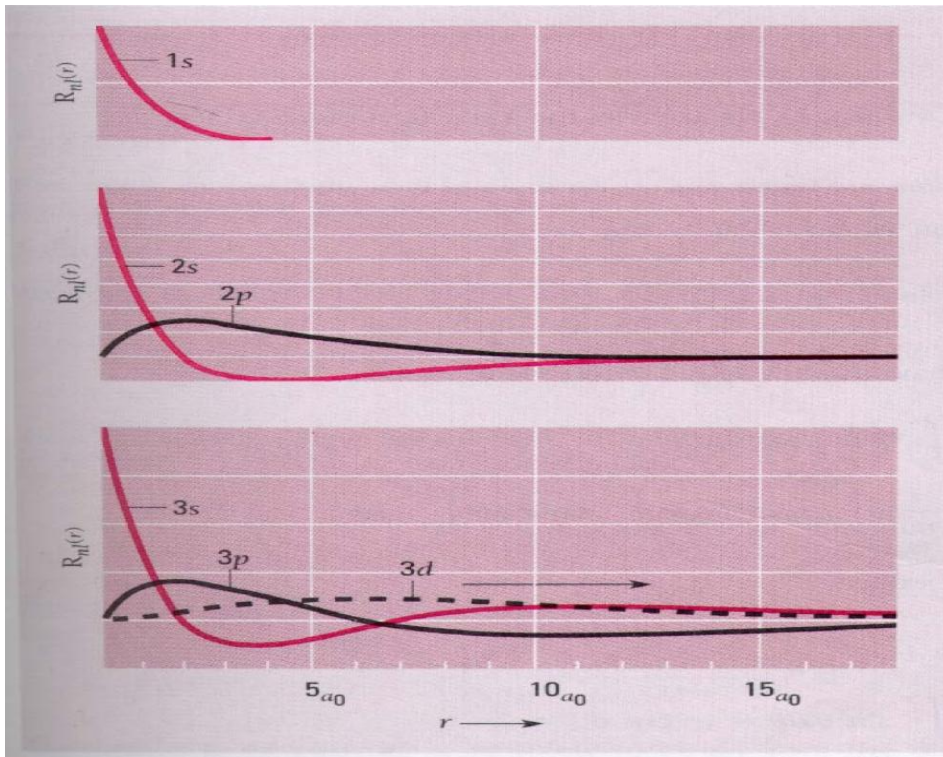
- Potentiel en  $1/r$  (atome d'hydrogène)

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

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

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

		Tableau Périodique																	
		1A											8A						
		1											18						
		1	2A											3A	4A	5A	6A	7A	2
		H	He											B	C	N	O	F	Ne
Core		$1s^1$	$1s^2$											$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^6$
[He]		3	4											5	6	7	8	9	10
[Ne]		Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
		$2s^1$	$2s^2$											$3s^2 3p^1$	$3s^2 3p^2$	$3s^2 3p^3$	$3s^2 3p^4$	$3s^2 3p^5$	$3s^2 3p^6$
[Ar]		11	12	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	13	14	15	16	17	18
		Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
		$3s^1$	$3s^2$											$3s^2 3p^1$	$3s^2 3p^2$	$3s^2 3p^3$	$3s^2 3p^4$	$3s^2 3p^5$	$3s^2 3p^6$
[Kr]		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
		$4s^1$	$4s^2$	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^9 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$	$3d^{10} 4s^2 4p^1$	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$
[Xe]		37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
		$5s^1$	$5s^2$	$4d^1 5s^2$	$4d^2 5s^2$	$4d^3 5s^2$	$4d^5 5s^1$	$4d^5 5s^2$	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10}$	$4d^{10} 5s^1$	$4d^{10} 5s^2$	$4d^{10} 5s^2 5p^1$	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	$4d^{10} 5s^2 5p^4$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$	$4d^{10} 5s^2 5p^6$
[Rn]		55	56	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
		Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
		$6s^1$	$6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^2 6s^2$	$4f^{14} 5d^3 6s^2$	$4f^{14} 5d^4 6s^2$	$4f^{14} 5d^5 6s^2$	$4f^{14} 5d^6 6s^2$	$4f^{14} 5d^7 6s^2$	$4f^{14} 5d^9 6s^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
[Rn]		87	88	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112		114		116		
		Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
		$7s^1$	$7s^2$	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	$5f^{14} 6d^2 7s^2$	$5f^{14} 6d^3 7s^2$	$5f^{14} 6d^4 7s^2$	$5f^{14} 6d^5 7s^2$	$5f^{14} 6d^6 7s^2$	$5f^{14} 6d^7 7s^2$									

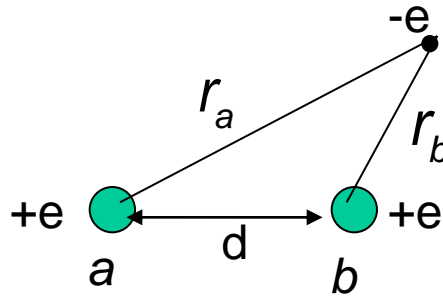
[Xe]	Lanthanide series													
	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
	$5d^1 6s^2$	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^3 6s^2$	$4f^7 6s^2$	$4f^5 6s^2$	$4f^6 6s^2$	$4f^7 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^9 6s^2$	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$
[Rn]	Actinide series													
	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
	$6d^1 7s^2$	$6d^2 7s^2$	$5f^2 6d^1 7s^2$	$5f^3 6d^1 7s^2$	$5f^4 6d^1 7s^2$	$5f^6 7s^2$	$5f^7 7s^2$	$5f^7 6d^1 7s^2$	$5f^9 7s^2$	$5f^{10} 7s^2$	$5f^{11} 7s^2$	$5f^{12} 7s^2$	$5f^{13} 7s^2$	$5f^{14} 7s^2$

Metals
  Metalloids
  Nonmetals

# 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)

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

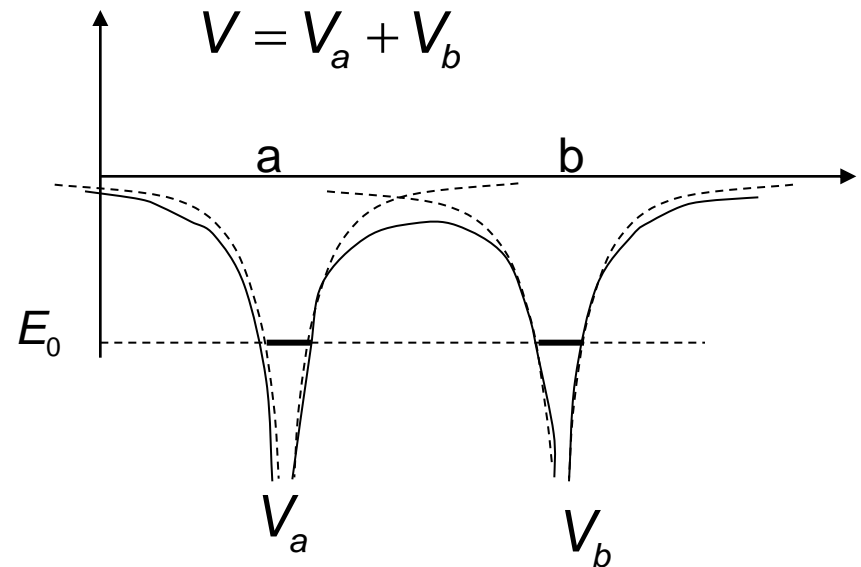
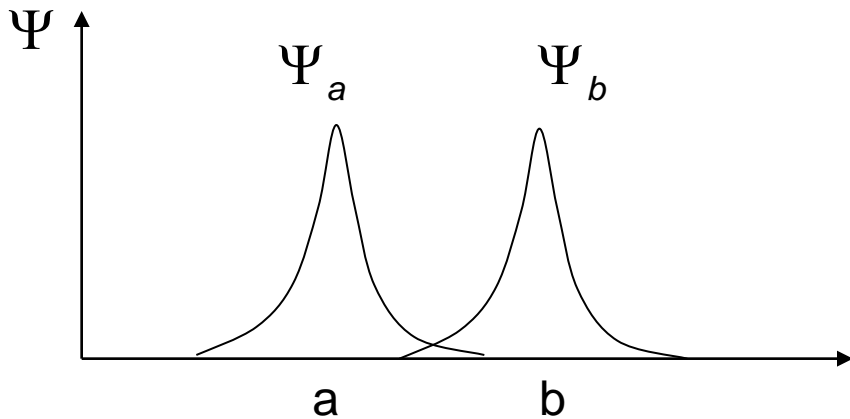
Problème soluble exactement en coordonnées elliptiques... (cf. Cohen-Tannoudji)

# 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)

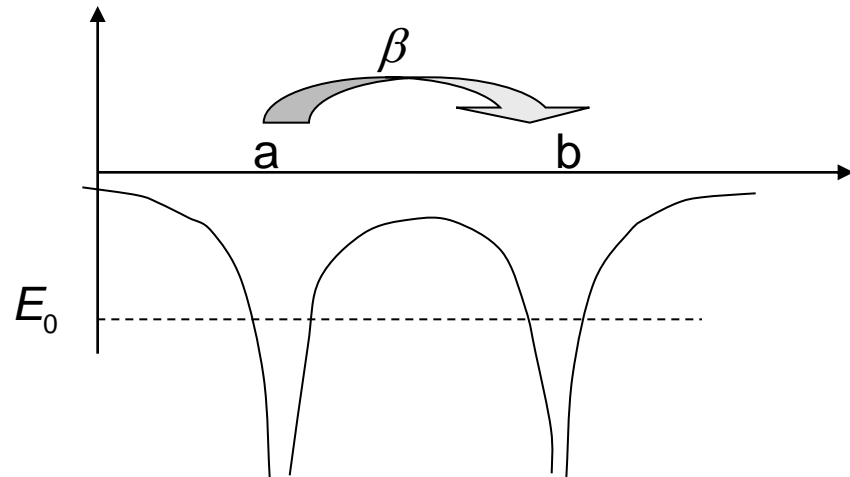
$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad \xrightarrow[\langle \Psi_a | \text{ et } \langle \Psi_b |]{\text{Projection sur}} \quad \begin{pmatrix} E_0 + \alpha & \beta \\ \beta & E_0 + \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_a \\ C_b \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_a \\ C_b \end{pmatrix}$$

Energie électrostatique

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

Intégrale de « saut »

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

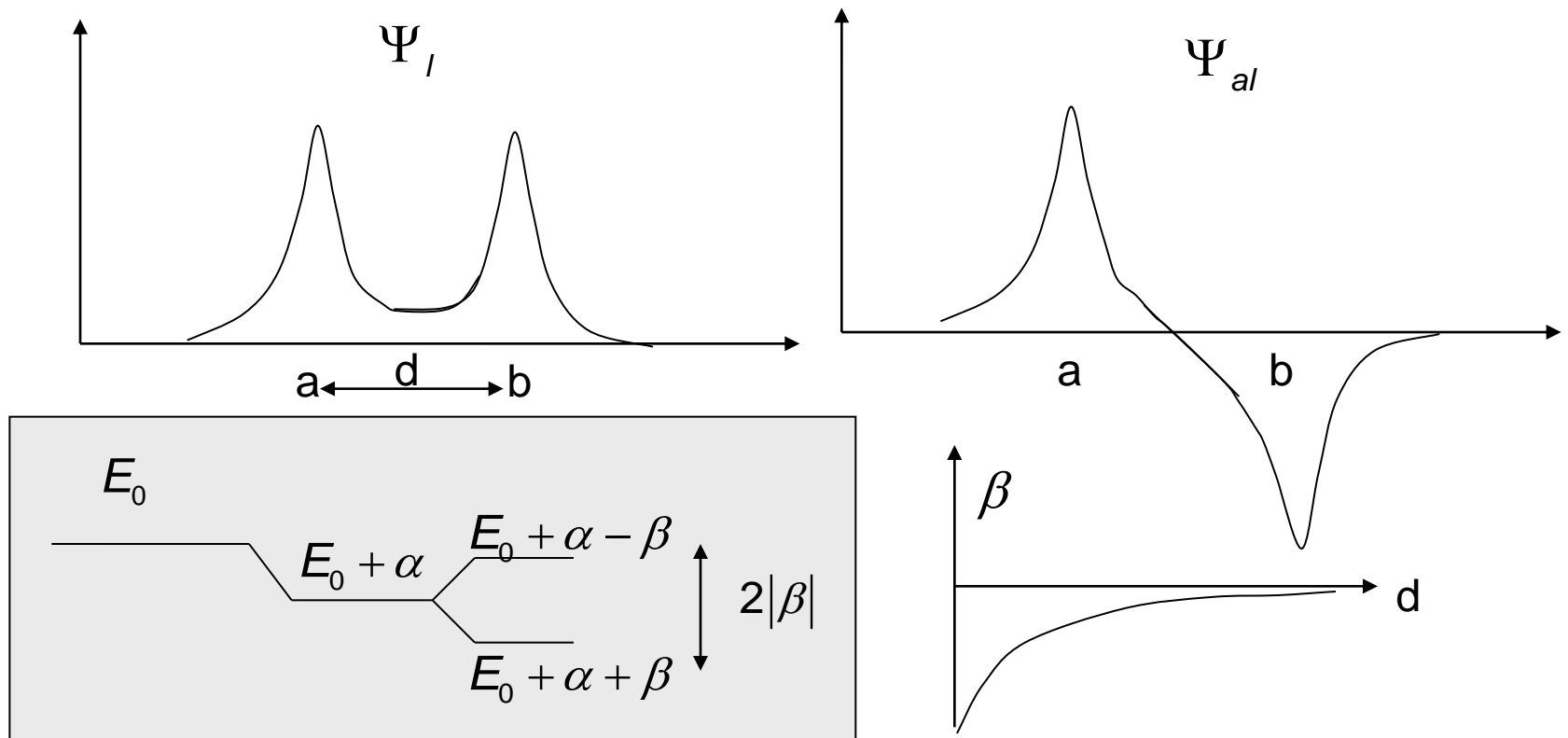


# 1) Introduction

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





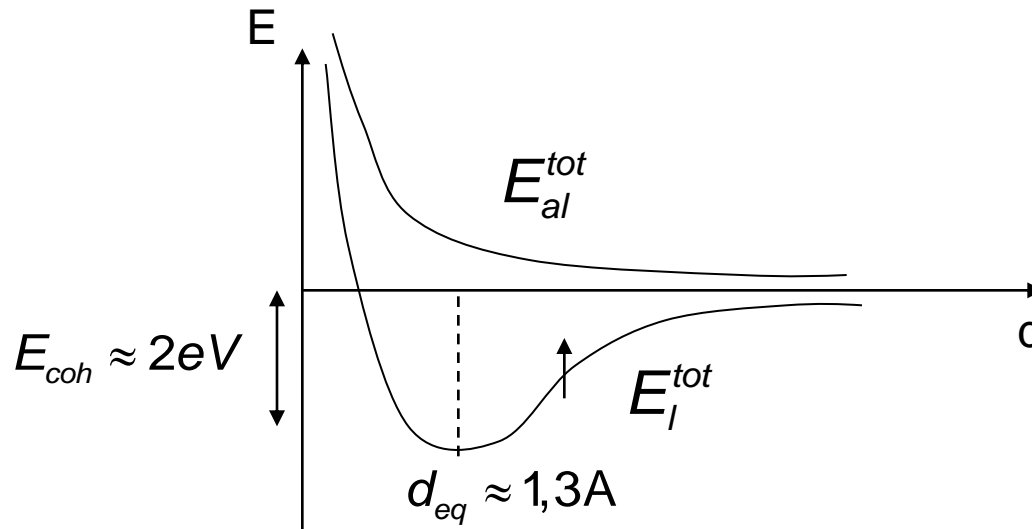
# 1) Introduction

- 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)

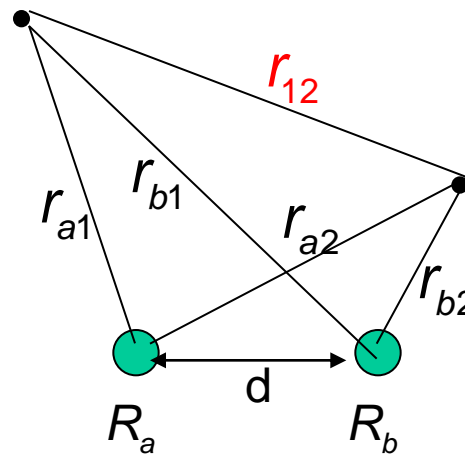


# 1) Introduction

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 »)

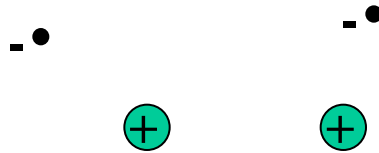
Orbitales moléculaires (LCAO)  
(valide pour  $d$  « petit »)

# 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

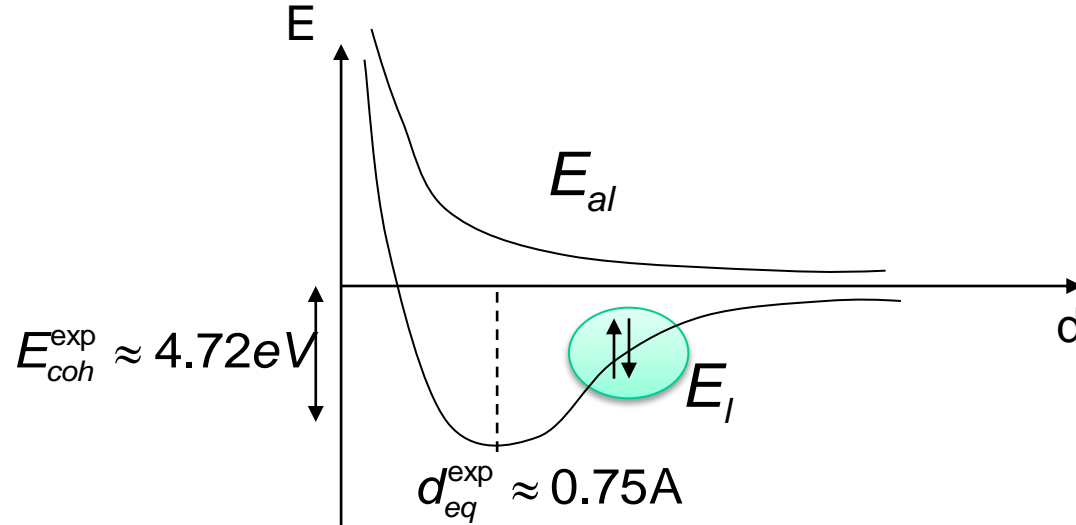
$$|\Psi_i\rangle = C_a |\Psi_a\rangle + C_b |\Psi_b\rangle \quad (\text{LCAO})$$



Même « artillerie » que pour  $H_2^+$

# 1) Introduction

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



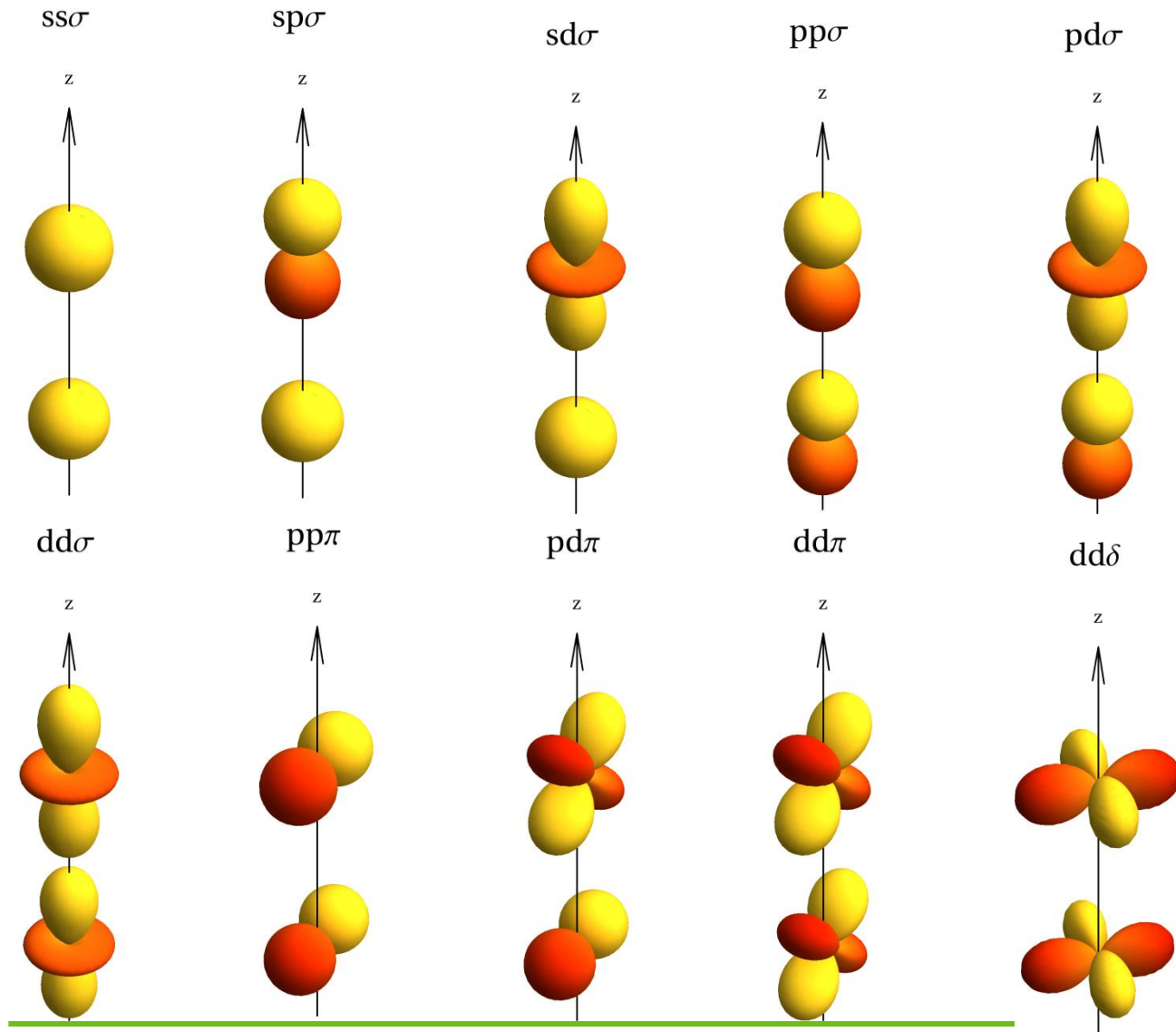
Heitler London:  $E_{coh} \approx 3.14 \text{ eV}$   $d_{eq} \approx 0.87 \text{ \AA}$

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

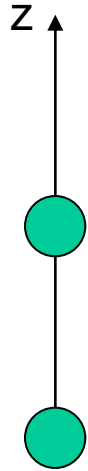
# 1) Introduction

## Les intégrales de « saut »



# 1) Introduction

## Les intégrales de « saut »



	$s$	$p_x$	$p_y$	$p_z$	$d_{xy}$	$d_{yz}$	$d_{xz}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{3z^2-r^2}$
$s$	$ss\sigma$	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	$dd\sigma$

