

# PHYS-H-200 Physique quantique et statistique

## Chapitre 10: Les molécules et les solides

Jean-Marc Sparenberg

2011-2012

## 1 Approximation de Born-Oppenheimer

## 2 États électroniques et liaison chimique

- Ion moléculaire  $H_2^+$
- Molécules diatomiques
- Solides

## 3 Mouvement des noyaux

- Vibrations
- Rotations

# Séparation du mouvement des électrons et des noyaux

- Systèmes liés par l'**interaction coulombienne**
  - ▶ atome : **un** noyau (N) **lourd** et **plusieurs** électrons ( $e^-$ ) **légers**
  - ▶ molécule : **plusieurs** noyaux et plusieurs électrons
  - ▶ solide : **très grand nombre** de noyaux et d'électrons
- Mêmes ordres de grandeur pour les N et les  $e^-$  :  
**charges**  $\Rightarrow$  énergies potentielles  $\Rightarrow$  énergies cinétiques  $T_N \sim T_e$
- Ordres de grandeur des **masses** différents

$$\frac{v_N}{v_e} = \sqrt{\frac{2T_N}{m_N} \frac{m_e}{2T_e}} \sim \sqrt{\frac{m_e}{m_N}} \lesssim \frac{1}{40}$$

$\Rightarrow$  mouvement des noyaux **lent** devant celui des électrons

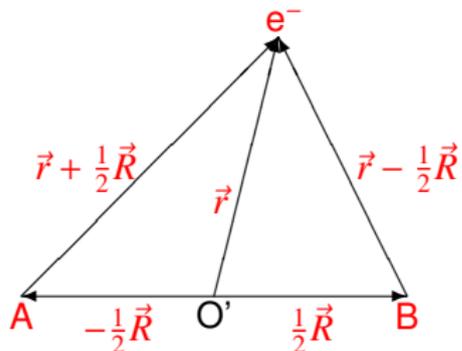
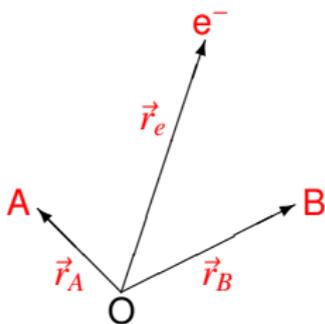
- Approximation de Born-Oppenheimer : **séparation** des mouvements
  - 1 noyaux **immobiles** ( $m_N \rightarrow \infty$ )  $\Rightarrow$  états **électroniques** (énergies  $E_e$ )  
 $\Rightarrow$  **potentiel moyen** dû aux électrons
  - 2 états **quantiques** (énergies  $E_N$ ) des noyaux dans ce potentiel  
(mouvements de **vibration** au voisinage des minima et de **rotation** autour du centre de masse)
- Résultat : ordres de grandeur des **énergies** différents :  $E_N \ll E_e$

- 1 Approximation de Born-Oppenheimer
- 2 États électroniques et liaison chimique
  - Ion moléculaire  $H_2^+$
  - Molécules diatomiques
  - Solides
- 3 Mouvement des noyaux
  - Vibrations
  - Rotations

## Ion moléculaire $H_2^+$ (chargé)

- Un électron ( $\vec{r}_e$ ), deux protons ( $\vec{r}_A, \vec{r}_B$ )  $\Rightarrow \psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_e)$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_p}\Delta_A - \frac{\hbar^2}{2m_p}\Delta_B - \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|} - \frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_e|} - \frac{1}{|\vec{r}_B - \vec{r}_e|} \right)$$



- Approximation de Born-Oppenheimer :  $m_p \rightarrow \infty, \vec{R}$  fixe  $\Rightarrow \psi_{BO}(\vec{r})$

$$\begin{aligned} H_{BO} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|} - \frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_e|} - \frac{1}{|\vec{r}_B - \vec{r}_e|} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{|\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}|} + \frac{1}{|\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}|} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \end{aligned}$$

## Solutions approchées pour l'électron

- But : solutions (dépendant de  $\vec{R}$ ) de  $H_{BO}\psi_{BO}(\vec{r}) = E_{BO}\psi_{BO}(\vec{r})$
- Si  $R \rightarrow \infty \Rightarrow$  **atome d'hydrogène**  $\Rightarrow$  fondamental ( $n = 1, l = m = 0$ ), énergie  $E_1 = -1$  Ryd, **dégénérée** deux fois (2 sites possibles pour  $e^-$ )

$$\psi_{1s}(\vec{r}_e - \vec{r}_A) \text{ ou } \psi_{1s}(\vec{r}_e - \vec{r}_B) \quad \text{avec} \quad \psi_{1s}(\vec{r}) = \pi^{-1/2} a_0^{-3/2} e^{-r/a_0}$$

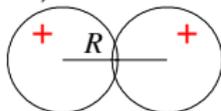
- Protons **identiques**  $\Rightarrow e^-$  a autant de chances de se trouver près de A que de B  $\Rightarrow$  fonctions approchées (pas très précises si  $R$  petit)

$$\phi_{\pm}(\vec{r}) \propto \psi_{1sA}(\vec{r}) \pm \psi_{1sB}(\vec{r}) \equiv \psi_{1s}\left(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}\right) \pm \psi_{1s}\left(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}\right)$$

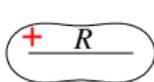
- Nombre quantique magnétique (autour de  $\vec{I}_R$ ) :  $m = 0$  ( $\sigma$ )

- Si  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ ,  $\left|\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}\right| \leftrightarrow \left|\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}\right|$ 
  - ▶  $\phi_+$  **paire** ( $\phi_{1s\sigma_g}$  « gerade »), orbitale **liante**
  - ▶  $\phi_-$  **impaire** ( $\phi_{1s\sigma_u}$  « ungerade »), orbitale **antiliante\***
  - ▶ densités  $|\phi_{\pm}|^2$  **paires**

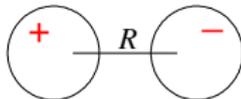
$$\psi_{1s}\left(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}\right) \quad \psi_{1s}\left(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}\right)$$



$$\phi_+(\vec{r})$$

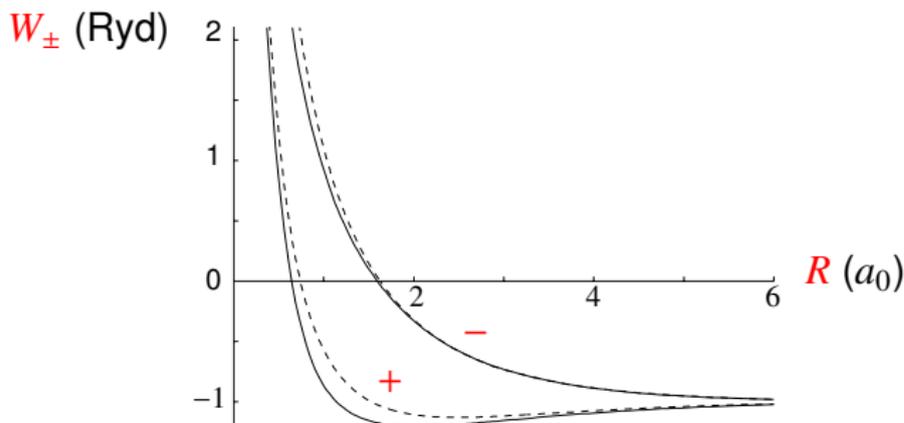


$$\phi_-(\vec{r})$$



# Énergie moyenne du système $W_{\pm}(R) = \langle \phi_{\pm}(\vec{r}) | H_{BO} | \phi_{\pm}(\vec{r}) \rangle$

- Approximation **variationnelle** basée sur  $\phi_{\pm}$  (tirets) > calcul exact



- $R \rightarrow \infty : W_{\pm} \rightarrow -1$  Ryd (**dégénérée** deux fois)
- $W_-$  : monotone décroissante  $\Rightarrow$  dissociation spontanée
- $W_+$  : **minimum**  $E_0$  **inférieur** à **-1 Ryd** (en  $R_0 \approx 2,5 a_0$ )  
 $\Rightarrow$  position d'équilibre pour les protons  $\Rightarrow$  **liaison chimique**
- Énergie de **dissociation** :  $D = [-1 - E_0]$  Ryd  $\approx 0,13$  Ryd  $> 0$
- Valeurs **expérimentales** :  $R_0 \approx 2,0 a_0$ ,  $D \approx 0,20$  Ryd  $\approx 2,7$  eV

# Molécules diatomiques : H<sub>2</sub> (neutre), NaCl, HF...

- Deux électrons  $\vec{r}_1, \vec{r}_2 \Rightarrow$  principe de **Pauli**  
 État fondamental (cf atome He) : même partie d'espace  
 $\Rightarrow$  partie d'espace **symétrique**  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$  (sinon nulle !)  
 $\Rightarrow$  partie de spin **antisymétrique**  $\chi_{00}$  (spin total des électrons  $S = 0$ )
- Approximations **variationnelles** des fonctions d'onde électroniques

- ▶ orbitales **moléculaires** : orbitales liantes  $\phi_+$  de H<sub>2</sub><sup>+</sup>  $\Rightarrow$

$$\Phi(1,2) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{00} = \phi_+(\vec{r}_1) \phi_+(\vec{r}_2) \chi_{00}$$

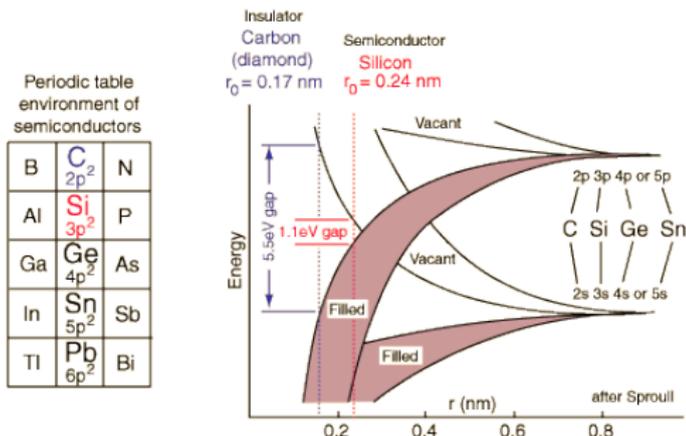
- ▶ développement en fonction des **orbitales atomiques**  $\psi_{1sA}(\vec{r})$  et  $\psi_{1sB}(\vec{r})$  :

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &\propto [\psi_{1sA}(\vec{r}_1) + \psi_{1sB}(\vec{r}_1)] [\psi_{1sA}(\vec{r}_2) + \psi_{1sB}(\vec{r}_2)] \\ &= \underbrace{\psi_{1sA}(\vec{r}_1)\psi_{1sB}(\vec{r}_2) + \psi_{1sB}(\vec{r}_1)\psi_{1sA}(\vec{r}_2)}_{\Psi_{\text{covalente}}} + \underbrace{\psi_{1sA}(\vec{r}_1)\psi_{1sA}(\vec{r}_2)}_{\Psi_{\text{ionique A}}} + \underbrace{\psi_{1sB}(\vec{r}_1)\psi_{1sB}(\vec{r}_2)}_{\Psi_{\text{ionique B}}} \end{aligned}$$

- ▶ meilleure approximation pour H<sub>2</sub> :  $\Psi_{\text{covalente}}$  (liaison **covalente**)
- ▶ meilleure approximation pour NaCl :  $\Psi_{\text{ionique Cl}}$  (liaison **ionique**)
- ▶ meilleure approximation pour HF :  $\Psi_{\text{covalente}} + \lambda \Psi_{\text{ionique F}}$   
 (liaison **covalente polaire**)

# Bandes d'énergies électroniques dans les solides

- Atomes séparés les uns des autres : niveaux électroniques **discrets** et **dégénérés**, électrons liés **localisés**
- Molécule : niveaux **discrets** mais **levée dégénérescence**, électrons liés un peu **moins localisés**
- Solide : potentiel **périodique**  $\Rightarrow$  électrons **totalemt délocalisés** et structure en **bandes** des niveaux : continus ou interdits
- Écart entre les bandes (**gap**) : dépend de la **distance interatomique** et des impuretés (**dopage**)



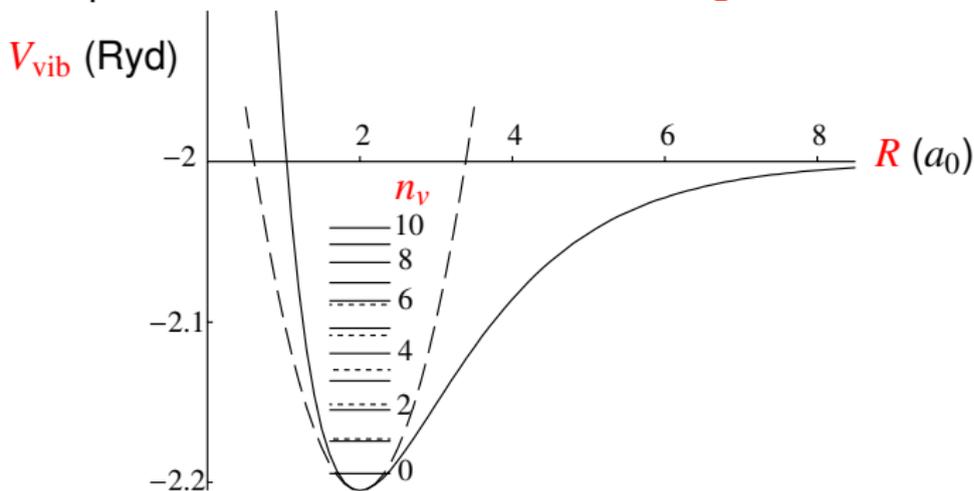
- 1 Approximation de Born-Oppenheimer
- 2 États électroniques et liaison chimique
  - Ion moléculaire  $H_2^+$
  - Molécules diatomiques
  - Solides
- 3 Mouvement des noyaux
  - Vibrations
  - Rotations

# Vibrations des molécules diatomiques

- Approximation de Born-Oppenheimer : noyaux **immobiles**
- Équation de Schrödinger du mouvement de **vibration** des noyaux :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_{\text{vib}}(R) - V_{\text{vib}}(R_0) \right] u(R) = E_{\text{vib}} u(R)$$

- ▶  $\mu$  : **masse réduite**  $m_A m_B / (m_A + m_B)$ ,  $E_{\text{vib}}$  : énergie de **vibration**
- ▶ potentiel de vibration :  $V_{\text{vib}}(R) \approx E_{\text{BO}}(R)$  (électronique + répulsion)
- Exemple : spectre de **vibration** de la molécule  $\text{H}_2$



## Approximation harmonique du potentiel de vibration

- Développement de Taylor autour du minimum  $R_0$  ( $V'_{\text{vib}}(R_0) = 0$ ) :

$$V_{\text{vib}}(R) \approx V_{\text{vib}}(R_0) + \frac{1}{2} V''_{\text{vib}}(R_0) (R - R_0)^2 \equiv V_{\text{vib}}(R_0) + \frac{1}{2} \mu \omega^2 (R - R_0)^2$$

- Énergies à l'**approximation harmonique** :  $E_{\text{vib},n_v} \approx \left(n_v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$
- Énergie de **point zéro** ( $n_v = 0$ ) :  $E_{\text{vib},0} \approx \frac{1}{2} \hbar \omega \neq 0$
- Ordre de grandeur : énergie / longueur<sup>2</sup>

$$V''_{\text{vib}}(R_0) = \mu \omega^2 \sim \frac{\text{Ryd}}{a_0^2} = \frac{2m_e}{\hbar^2} \text{Ryd}^2 \quad \Rightarrow \quad \hbar \omega \sim \sqrt{\frac{m_e}{\mu}} \text{Ryd}$$

- Exemples :  $\frac{1}{2} \hbar \omega = 0,010 \text{ Ryd}$  pour  $\text{H}_2^+$  et  $0,017 \text{ Ryd}$  pour  $\text{H}_2$   
 $\Rightarrow \frac{1}{2} \hbar \omega \ll D$  (énergie de dissociation légèrement réduite)
- Même principe pour les molécules plus complexes et les **solides** (**phonons** = vibrations collectives du réseau cristallin)  
 $\Rightarrow$  importance de l'**oscillateur harmonique** (spectre équidistant)

## Rotation des molécules (diatomiques)

- Molécule diatomique : **déformation** selon l'axe des noyaux  
 $\Rightarrow$  **moment d'inertie** des masses  $m_A$  et  $m_B$  :  $I = \mu R_0^2 = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} R_0^2$
- Règle de correspondance : hamiltonien de rotation :  $H_{\text{rot}} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$
- Énergies de rotation :  $E_{\text{rot},l} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) \Rightarrow E_{\text{rot},l+1} - E_{\text{rot},l} \propto l+1$
- Ordre de grandeur ( $R_0 \sim 2a_0$ ) :  $\frac{\hbar^2}{I} \sim \frac{\hbar^2}{4\mu a_0^2} = \frac{m_e}{2\mu} \text{Ryd}$
- **Hiérarchie** des énergies :

$$\frac{E_r}{E_v} \sim \frac{E_v}{E_e} \sim \left( \frac{m_e}{\mu} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow E_r \ll E_v \ll E_e$$

- Sur chaque niveau de **vibration**, spectre de rotation
- Sur chaque niveau **électronique**, spectre de rotation-vibration

