

# Travail de chimie-physique.

Michel Fabrice  
1ere licence physique  
ULg.

Session Aout 2003

# Table des matières

# Chapitre 1

## Structure électronique du formaldéhyde :

### 1.1 Énoncé :

Etablir la structure électronique, en termes d'orbitales moléculaires de valence, du formaldéhyde. Préciser la représentation irréductible à laquelle appartient chaque orbitale moléculaire.

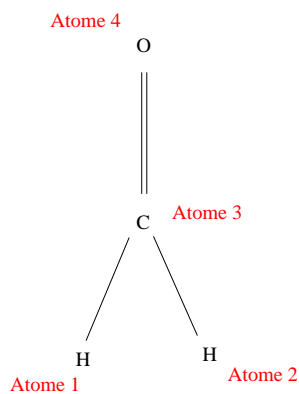


FIG. 1.1 – Représentation géométrique du formaldéhyde.

## 1.2 Base minimale :

Le formaldéhyde est constitué de deux atomes d'hydrogène <sup>1</sup>, un atome de carbone et un atome d'oxygène.

Ces atomes possèdent les structures électroniques suivantes :

- $H_1 : (1s)^1$ ;
- $H_2 : (1s)^1$ ;
- $C : (1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$ ;
- $O : (1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$ ;

Toutes les orbitales reprises ci-dessus constituent, par définition, la base minimale du formaldéhyde.

Cependant, au début de notre démarche, seules les orbitales de valence nous intéressent. Du coup, nous ne considérerons que :

- $H_1 : 1s$ ;
- $H_2 : 1s$ ;
- $C : 2s_c \ 2p_{cx} \ 2p_{cy} \ 2p_{cz}$ ;
- $O : 2s_o \ 2p_{ox} \ 2p_{oy} \ 2p_{oz}$ ;

Pour une question de facilité, renommons ces orbitales :

- $H_1 : s_1$ ;
- $H_2 : s_2$ ;
- $C : s_3 \ p_{31} \ p_{32} \ p_{33}$ ;
- $O : s_4 \ p_{41} \ p_{42} \ p_{43}$ ;

## 1.3 "Matrice F de Fock initiale" :

Dans notre base initiale qu'est  $\{s_1, \dots, s_4, p_{31}, p_{32}, \dots, p_{43}\}$ , la matrice de Fock ne sera pas diagonale. Du coup, il faut réaliser un changement de base qui la bloc-diagonalisera. Ce changement de base est dicté par la symétrie de la molécule (SALC)

---

<sup>1</sup>Ces atomes d'hydrogène notés  $H_1$  et  $H_2$ .

## 1.4 Symétrie de la molécule :

La molécule de formaldéhyde appartient au groupe de symétrie  $C_{2v}$ . Ce groupe possède la table de caractères  $\chi$  suivante :

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

On peut noter que ce groupe est d'ordre  $h = 4$ .

On peut compléter cette table par les caractères de la représentation  $\Sigma_{orb}$  dont la base est l'ensemble des 10 orbitales considérées.

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1
$\Sigma_{orb}$	10	0	4	6

Après réduction en représentations irréductibles, on a :

$$\Sigma_{orb} = 5A_1 + 2B_1 + 3B_2 \quad (1.1)$$

## 1.5 Changement de base :

Pour savoir quelle base considérer pour obtenir une matrice F bloc-diagonale, utilisons les opérateurs <sup>2</sup> de projection  $\hat{P}$  des différentes représentations irréductibles. Cependant, seuls les opérateurs  $\hat{P}$  relatifs aux représentations  $A_1, B_1$  et  $B_2$  donneront un résultat non nul (en vertu de la relation 1).

Les opérateurs de projection des représentations irréductibles  $A_1, B_1$  et  $B_2$  donnent pour les 10 orbitales de valence :

$$\hat{P}^{A_1} s_1 = \frac{1}{4}(E s_1 + C_2 s_1 + \sigma_v s_1 - \sigma'_v s_1) = \frac{1}{2}(s_1 + s_2)$$

<sup>2</sup>L'opérateur de projection correspondant à la R.I i du groupe d'ordre h est défini par :  $\hat{P}^i(\cdot) = \frac{1}{h} \sum_R \chi_i(R) \hat{R}(\cdot)$  Où R, représente l'opération de symétrie et  $\chi$ , le caractère.

$$\hat{P}^{B_2} s_1 = \frac{1}{2}(s_1 - s_2)$$

$$\hat{P}^{A_1} s_2 = \frac{1}{2}(s_1 + s_2)$$

$$\hat{P}^{B_2} s_2 = \frac{1}{2}(s_2 - s_1)$$

$$\hat{P}^{A_1} s_3 = s_3$$

$$\hat{P}^{A_1} s_4 = s_4$$

$$\hat{P}^{B_2} p_{31} = p_{31}$$

$$\hat{P}^{B_1} p_{32} = p_{32}$$

$$\hat{P}^{A_1} p_{33} = p_{33}$$

$$\hat{P}^{B_2} p_{41} = p_{41}$$

$$\hat{P}^{B_1} p_{42} = p_{42}$$

$$\hat{P}^{A_1} p_{43} = p_{43}$$

Au total, on a donc obtenu 11 combinaisons linéaires des orbitales initiales. Cependant, nous n'en retiendrons que 10. En effet,  $\frac{1}{2}(s_1 - s_2)$  et  $\frac{1}{2}(s_2 - s_1)$  sont dépendantes.

Et du coup, nos nouveaux vecteurs de base sont, après normalisation et après avoir relié les vecteurs de même symétrie :

- $h_1 = s_3$  ;
- $h_2 = s_4$  ;
- $h_3 = p_{33}$  ;
- $h_4 = p_{43}$  et
- $h_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_1 + s_2)$  de symétrie  $A_1$ .

- $h_6 = p_{32}$  et
- $h_7 = p_{42}$  de symétrie  $B_1$ .

- $h_8 = p_{31}$  ;
- $h_9 = p_{41}$  et
- $h_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_1 - s_2)$  de symétrie  $B_2$ .

## 1.6 Nouvelle matrice de Fock : F' :

Pour déterminer la matrice F dans notre nouvelle base  $h_i$ , il suffit de la projeter dans cette base :  $F'_{ij} = \langle h_i^* | F | h_j \rangle$ .

De plus, il faut se rappeler qu'il ne peut y avoir de couplage entre orbitales moléculaires de symétrie différente :  $F'_{ij} = 0$  si  $h_i$  et  $h_j$  n'appartiennent pas à la même représentation irréductible du groupe ponctuel  $C_{2v}$ .

Du coup, on obtiendra une matrice F' constituée de 3 blocs diagonaux (5X5, 2X2 et 3X3). Chaque bloc correspondant à une représentation irréductible différente.

## 1.7 Equation séculaire :

Ayant notre matrice de Fock bloc-diagonalisée, il sera plus aisé de résoudre l'équation séculaire :

$$\det(F' - ES) = 0 \quad (1.2)$$

En effet, au lieu de résoudre une équation du 10<sup>eme</sup> degré en E, on résoudra trois équations en E (une du 5<sup>eme</sup> degré, une du 2<sup>eme</sup> et une du 3<sup>eme</sup> degré).

Finalement, on obtient 10 valeurs pour E.

## 1.8 Orbitales moléculaires : LCAO :

Nous devons construire 10 orbitales moléculaires en prenant des combinaisons linéaires adéquates des orbitales atomiques de même représentation irréductible. A chacune de ces OM, correspond une des énergies déterminées précédemment.

### 1.8.1 1<sup>ier</sup> bloc :

Le premier bloc de la matrice F' est de dimension 5. Du coup, il fournira 5 orbitales moléculaires :

$$\Psi_j = c_{1j}h_1 + c_{2j}h_2 + c_{3j}h_3 + c_{4j}h_4 + c_{5j}h_5; j = 1, \dots, 5 \quad (1.3)$$

Où les coefficients  $c_{ij}$  seront déterminés par :

$$\sum_{i=1}^5 c_{ij}(F_{ki} - E_j \cdot S_{ki}) = 0 \quad (1.4)$$

### 1.8.2 2<sup>ieme</sup> bloc :

Par analogie, le deuxième bloc (symétrie  $B_1$ ) fournira 2 OM :

$$\Psi_j = c_{6j}h_6 + c_{7j}h_7; j = 6, 7. \quad (1.5)$$

Les coefficients  $c_{ij}$  étant toujours déterminés par :

$$c_{6j}(F_{k6} - E_j \cdot S_{k6}) + c_{7j}(F_{k7} - E_j \cdot S_{k7}) = 0 \quad (1.6)$$

### 1.8.3 3<sup>ieme</sup> bloc :

Le dernier bloc fournira 3 OM :

$$\Psi_j = c_{8j}h_8 + c_{9j}h_9 + c_{10j}h_{10}; j = 8, 9, 10. \quad (1.7)$$

Les coefficients  $c_{ij}$  étant toujours déterminés de la même manière.

### 1.8.4 Orbitales moléculaires supplémentaires :

N'oublions pas de rajouter à notre liste d'orbitales moléculaires, les deux orbitales de coeur négligées précédemment :

$$\Psi_{11} = 1s_c \quad (1.8)$$

$$\Psi_{12} = 1s_o \quad (1.9)$$

# Chapitre 2

## Structure électronique $\pi$ du pyrrole :

### 2.1 Énoncé :

Etablir dans le cadre de la méthode de Hückel, la structure électronique  $\pi$  du pyrrole (groupe ponctuel  $C_{2v}$ ). Préciser la représentation irréductible à laquelle appartient chaque orbitale moléculaire. Résoudre l'équation séculaire et calculer les coefficients LCAO pour chaque orbitale moléculaire.

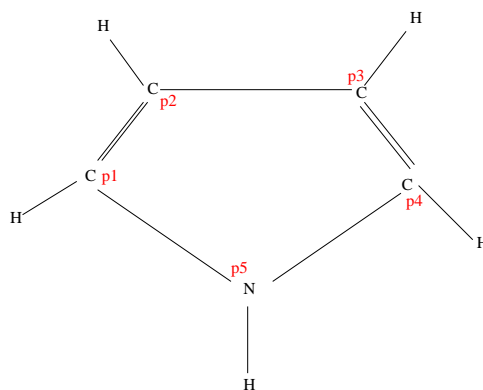


FIG. 2.1 – Représentation géométrique du pyrrole.

$$\begin{aligned}\alpha_N &= -14,5eV; \\ \alpha_C &= -11,4eV; \\ \beta &= \beta_{CC} = \beta_{CN} = -2,9eV.\end{aligned}$$

## 2.2 Orbitales atomiques considérées :

Voulant étudier la structure électronique  $\pi$  du pyrrole, nous ne considérons que les orbitales  $p_z$ , perpendiculaires au plan de la molécule, des atomes de carbone et de l'atome d'azote.

Pour une question de facilité, nous renommons ces orbitales  $p_1, p_2, \dots, p_5$  : cfr. figure *fig 2*.

## 2.3 "Matrice F de Fock initiale" :

Dans la base que constituent les 5 orbitales  $p_z$  et en ne considérant que les interactions entre premiers voisins, la matrice F s'écrit :

$$F = \begin{pmatrix} \alpha_C & \beta & \cdot & \cdot & \beta \\ \beta & \alpha_C & \beta & \cdot & \cdot \\ \cdot & \beta & \alpha_C & \beta & \cdot \\ \cdot & \cdot & \beta & \alpha_C & \beta \\ \beta & \cdot & \cdot & \beta & \alpha_N \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

Où les "." correspondent à des éléments  $F_{ij}$  nuls.

On constate que cette matrice H n'est pas diagonale. Du coup, comme dans l'exercice précédent, utilisons la symétrie de la molécule afin de réaliser un changement de base (SALC) qui diagonalisera, en blocs, la matrice. Ainsi, il sera plus aisé de résoudre l'équation séculaire.

## 2.4 Symétrie de la molécule :

La molécule de pyrrole appartient au groupe ponctuel  $C_{2v}$ . Ce groupe possède la table des caractères suivante :

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

On peut noter que ce groupe est d'ordre  $h = 4$ .

On peut compléter cette table par les caractères de la représentation  $\Gamma_{orb}$  dont la base est l'ensemble des 5 orbitales  $p_z$ .

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1
$\Gamma_{orb}$	5	-1	1	-5

Après réduction en représentations irréductibles, on a :

$$\Gamma_{orb} = 3B_1 + 2A_2. \quad (2.2)$$

## 2.5 Changement de base :

Pour savoir quelle base considérer pour obtenir une matrice F bloc-diagonale, utilisons les opérateurs de projection  $\hat{P}$  des différentes représentations irréductibles. Cependant, seuls les opérateurs  $\hat{P}$  relatifs aux représentations  $A_2$  et  $B_1$  donneront un résultat non nul (en vertu de la relation 11).

Les opérateurs de projection des représentations irréductibles  $A_2$  et  $B_1$  donnent pour les 5 orbitales  $p_z$  :

$$\begin{aligned} \hat{P}^{A_2} p_1 &= \frac{1}{h}(E p_1 + C_2 p_1 - \sigma_v p_1 - \sigma'_v p_1) = \frac{1}{4}(p_1 - p_4 - p_4 + p_1) = \frac{1}{2}(p_1 - p_4). \\ \hat{P}^{B_1} p_1 &= \frac{1}{2}(p_1 + p_4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{P}^{A_2} p_2 &= \frac{1}{2}(p_2 - p_3) \\ \hat{P}^{B_1} p_2 &= \frac{1}{2}(p_2 + p_3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{P}^{A_2} p_3 &= \frac{1}{2}(p_3 - p_2) \\ \hat{P}^{B_1} p_3 &= \frac{1}{2}(p_3 + p_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{P}^{A_2} p_4 &= \frac{1}{2}(p_4 - p_1) \\ \hat{P}^{B_1} p_4 &= \frac{1}{2}(p_4 + p_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{P}^{A_2} p_5 &= 0 \\ \hat{P}^{B_1} p_5 &= p_5 \end{aligned}$$

Du coup, nous avons obtenu 9 combinaisons linéaires des orbitales  $p_i$ . Cependant, on remarque que certaines d'entre elles sont dépendantes. Ce qui implique que nous ne les retiendrons pas toutes.

Finalement, on ne retient que les vecteurs de base suivants :

$$(p_1 - p_4);$$

$$(p_1 + p_4);$$

$$(p_2 - p_3);$$

$$(p_2 + p_3);$$

$$p_5.$$

Après normalisation :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_4);$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_4);$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 - p_3);$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 + p_3);$$

$$p_5.$$

$$\text{En effet, } \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_4) \middle| \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_4) \right\rangle = \frac{1}{2}(\langle p_1 | p_1 \rangle + \langle p_4 | p_4 \rangle) = 1.$$

Relions les vecteurs de base qui appartiennent aux mêmes représentations irréductibles et pour une question de facilité, renommons ces vecteurs :

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_4) \text{ et}$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 - p_3) \text{ de symétrie } A_2.$$

$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_4),$$

$$h_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 + p_3) \text{ et}$$

$$h_5 = p_5 \text{ de symétrie } B_1.$$

## 2.6 Nouvelle matrice de Fock : $F'$ :

Pour déterminer la matrice  $F$  dans notre nouvelle base  $\{h_i\}$ , projetons la dans cette base :  $F'_{ij} = \langle h_i^* | F | h_j \rangle$ .

De plus, il faut toujours se rappeler qu'il ne peut y avoir de couplage entre orbitales moléculaires de symétrie différente :  $F_{ij} = 0$  si  $h_i$  et  $h_j$  n'appartiennent pas à la même représentation irréductible du groupe ponctuel  $C_{2v}$ .

Finalement <sup>1</sup>, on obtient la matrice  $F'$  suivante :

$$F' = \begin{pmatrix} \alpha_C & \beta & \cdot & \cdot & \cdot \\ \beta & \alpha_C - \beta & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \alpha_C & \beta & \sqrt{2}\beta \\ \cdot & \cdot & \beta & \beta + \alpha_C & \cdot \\ \cdot & \cdot & \sqrt{2}\beta & \cdot & \alpha_C \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Où les "." correspondent à des éléments  $F'_{ij}$  nuls.

On constate donc que l'on a obtenu une matrice bloc-diagonale.

## 2.7 Equation séculaire :

Ayant bloc-diagonaliser notre matrice de Fock, il sera plus aisé de résoudre l'équation séculaire :

$$\det(F' - ES) = 0 \quad (2.4)$$

En effet, au lieu de résoudre une équation du 5ième degré en  $E$ , on résolvra deux équations (une du 2ième degré et une du 3ième degré).

### 2.7.1 1<sup>ier</sup> bloc :

La première équation à résoudre est l'équation séculaire liée à la représentation irréductible  $A_2$  :

$$\det \begin{pmatrix} \alpha_C - E & \beta \\ \beta & \alpha_C - \beta - E \end{pmatrix} = 0. \quad (2.5)$$

Ce qui est équivalent à résoudre :

$$E^2 + (1 - 2\alpha_C).E + (\alpha_C^2 - \alpha_C\beta - \beta^2) = 0 \quad (2.6)$$

En introduisant les valeurs données dans l'énoncé pour  $\alpha_C$  et  $\beta$ , on obtient :

$$E^2 + 23,8E + 88,49 = 0 \quad (2.7)$$

Polynôme qui fournit<sup>2</sup> les deux valeurs propres :

$$\begin{aligned} E_1 &= -19,188eV; \\ E_2 &= -4,612eV. \end{aligned} \quad (2.8)$$

---

<sup>1</sup>Exemple :  $F'_{11} = \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_4) | F | \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_4) \right\rangle = \frac{1}{2} (\langle p_1 | F | p_1 \rangle - \langle p_1 | F | p_4 \rangle - \langle p_4 | F | p_1 \rangle + \langle p_4 | F | p_4 \rangle) = \frac{1}{2}(\alpha_C - 0 - 0 + \alpha_C) = \alpha_C$

<sup>2</sup>Résolution numérique à l'aide de l'algorithme de Newton.

### 2.7.2 2<sup>ieme</sup> bloc :

La deuxième équation à résoudre est l'équation séculaire liée à la représentation irréductible liée à  $B_1$  :

$$\det \begin{pmatrix} \alpha_C - E & \beta & \sqrt{2}\beta \\ \beta & \beta + \alpha_C - E & . \\ \sqrt{2}\beta & . & \alpha_C - E \end{pmatrix} = 0. \quad (2.9)$$

Ce qui revient à résoudre, après avoir introduit les valeurs de  $\alpha_C$ ,  $\alpha_N$  et  $\beta$ , l'équation du 3ième degré :

$$-E^3 - 40,2E^2 - 510,44E - 2001,319 = 0. \quad (2.10)$$

Polynôme qui a pour racines<sup>3</sup> :

$$\begin{aligned} E_3 &= -18,165eV; \\ E_4 &= -14,366eV; \\ E_5 &= -7,669eV. \end{aligned} \quad (2.11)$$

## 2.8 Coefficients LCAO :

### 2.8.1 1<sup>ier</sup> bloc :

Trouvons<sup>4</sup> les orbitales moléculaires de symétrie  $A_2$  en choisissant les combinaisons linéaires adéquates liée aux vecteurs de base  $h_1$  et  $h_2$ .

C'est à dire, construisons :

$$\Psi_j = c_{1j}h_1 + c_{2j}h_2; j = 1, 2. \quad (2.12)$$

En posant :  $N = c_{1j}$  et  $N\lambda_j = c_{2j}$ , cela se réécrit :

$$\Psi_j = N(h_1 + \lambda_j h_2) \quad (2.13)$$

Or on a :

$$\sum_i c_{ij} (F_{ki} - E_j \cdot S_{ki}) = 0. \quad (2.14)$$

Du coup, on obtient pour  $k = 1$  :

$$N(\alpha_c - E_j) + N\lambda_j\beta_{cc} = 0 \quad (2.15)$$

---

<sup>3</sup>La recherche des différentes racines a été effectuée numériquement à l'aide de l'algorithme de Newton.

<sup>4</sup>Le 1<sup>er</sup> bloc étant de dimension 2, il fournira 2 OM.

La première valeur de E ( $E_1$ ) fournit :

$$\lambda_1 = \frac{E_1 - \alpha_c}{\beta_{cc}} \approx 2,686 \quad (2.16)$$

La deuxième valeur de E ( $E_2$ ) donne :

$$\lambda_2 = \frac{E_2 - \alpha_c}{\beta_{cc}} \approx -2,34 \quad (2.17)$$

On constate donc que les 2 orbitales moléculaires de symétrie  $A_2$  possèdent des coefficients  $\lambda$  de signe différent. On aura donc une orbitale moléculaire liante (liée à  $\lambda_1$ ) et une anti-liante (liée à  $\lambda_2$ ).

### 2.8.2 2<sup>ieme</sup> bloc :

Le 2<sup>ieme</sup> bloc va nous fournir 3 orbitales moléculaires. Reste à trouver les coefficients  $c_{ij}$  des combinaisons linéaires :

$$\Psi_j = c_{3j}h_3 + c_{4j}h_4 + c_{5j}h_5; j = 3, 4, 5. \quad (2.18)$$

En posant :  $M = c_{3j}$ ,  $M\lambda_j^4 = c_{4j}$  et  $M\lambda_j^5 = c_{5j}$ , les OM s'écrivent :

$$\Psi_j = M (h_3 + \lambda_j^4 h_4 + \lambda_j^5 h_5) \quad (2.19)$$

Or on sait que :

$$\sum_{i=3}^5 c_{ij} (F_{ki} - E_j S_{ki}) = 0 \quad (2.20)$$

Du coup, pour  $k = 3$ , on obtient :

$$M (\alpha_c - E_j + \lambda_j^4 \beta + \lambda_j^5 \sqrt{2} \beta) = 0 \quad (2.21)$$

Ce qui implique que :

$$\lambda_j^4 + \sqrt{2} \lambda_j^5 = \frac{E_j - \alpha_c}{\beta} \quad (2.22)$$

Ce qui représente une équation à deux inconnues. Ce qui est, d'un point de vue mathématique, impossible à résoudre. Du coup, tentons de déterminer les coefficients  $\lambda_j^4$  et  $\lambda_j^5$  pour  $k = 4$  et  $k = 5$ .

Pour  $k = 4$ , on a :

$$\beta + \lambda_j^4 (\beta + \alpha_c - E_j) = 0 \quad (2.23)$$

C'est à dire :

$$\lambda_j^4 = \frac{\beta}{E_j - \alpha_c - \beta} \quad (2.24)$$

Ce qui fournit, via  $E_3$ ,  $E_4$  et  $E_5$ , les coefficients :

- $\lambda_3^4 = 0,750$ ;
- $\lambda_4^4 = 43,939$ ;
- $\lambda_5^4 = -0,437$ .

Lorsque l'on considère  $k = 5$ , on obtient les coefficients :

- $\lambda_3^5 = 0,606$ ;
- $\lambda_4^5 = 1,383$ ;
- $\lambda_5^5 = -1,099$ .

Finalement, on en déduit que :

- $\lambda_3^4$  et  $\lambda_3^5$  sont de même signe (+) ;
- $\lambda_4^4$  et  $\lambda_4^5$  sont de même signe (+) ;
- $\lambda_5^4$  et  $\lambda_5^5$  sont de signe -.

Ceci a pour conséquence que les orbitales moléculaires  $\Psi_3$  et  $\Psi_4$  sont deux orbitales liantes. Par contre l'OM  $\Psi_5$  possède une surface nodale entre  $h_3$  et  $h_4$ .

## 2.9 Conclusion :

Nous avons obtenus pour la structure électronique  $\pi$  du pyrrole, 5 orbitales moléculaires dont trois liantes ( $\Psi_1$ ,  $\Psi_3$  et  $\Psi_4$ ) et deux antiliantes ( $\Psi_2$  et  $\Psi_5$ ) :

- $\Psi_1 = N.(h_1 + 2,686h_2)$  ;
- $\Psi_2 = N.(h_1 - 1,905h_2)$  ;
- $\Psi_3 = N.(h_3 + 0,750h_4 + 0,606h_5)$  ;
- $\Psi_4 = N.(h_3 + 43,939h_4 + 1,383h_5)$  ;
- $\Psi_5 = N.(h_3 - 0,437h_4 - 1,099h_5)$ .

Et les énergies respectives sont :

- $E_1 = -19,188eV$  ;
- $E_2 = -4,612eV$  ;
- $E_3 = -18,165eV$  ;
- $E_4 = -14,366eV$  ;

–  $E_5 = -7,669eV$ .

En les rangant par ordre croissant, on obtient :

- $E_1 = -19,188eV$ ;
- $E_3 = -18,165eV$ ;
- $E_4 = -14,366eV$ ;
- $E_5 = -7,669eV$ .
- $E_2 = -4,612eV$ ;

Et dès lors, la structure électronique  $\pi$  du pyrrole se présente de la manière suivante :

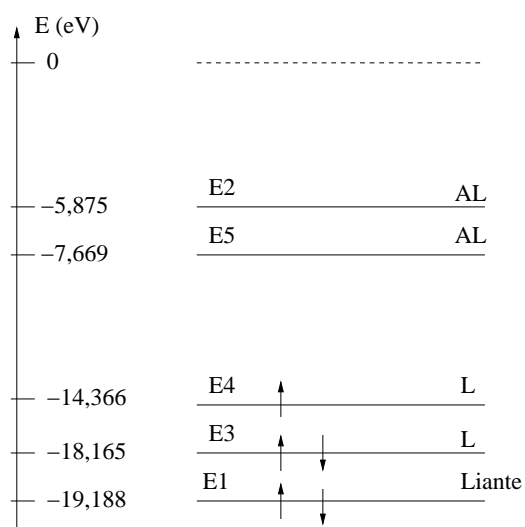


FIG. 2.2 – Structure électronique  $\pi$  du pyrrole. Attention : schéma non à l'échelle.

# Chapitre 3

## Chaîne idéale de segments à rotation libre ou gênée :

### 3.1 Enoncé :

Démontrer la relation [11] du chapitre 3 :

$$\langle R^2 \rangle_0 = Nl^2 \left( \frac{1 - \cos\gamma}{1 + \cos\gamma} \right) \quad (3.1)$$

### 3.2 Rappel :

La chaîne polymérique est vue comme une série de  $N$  segments  $\vec{r}_i$  linéaires jointifs de longueur  $l$ .

Les angles entre les segments, angles de valence, ne subissent que de faibles oscillations autour de leur valeur d'équilibre  $\gamma$ .

Et  $R_0 = \sqrt{\langle R^2 \rangle_0}$  représente la distance quadratique moyenne entre les extrémités de la chaîne ramassée en pelote. L'indice inférieur 0 indique que l'on considère une chaîne idéale.

### 3.3 Démonstration :

Tentons maintenant d'établir la relation demandée dans l'énoncé.

Pour ce faire, nous établirons le lien (relation de récurrence) entre <sup>1</sup>  $R_{0,N}$  et  $R_{0,N-1}$ .

Nous supposons que  $R_{0,N-1}$  suit la loi demandée et nous vérifierons que du coup,  $R_{0,N}$  suit la relation 34.

#### 3.3.1 Relation de récurrence :

Il a été démontré au cours théorique<sup>2</sup> que :

$$\langle R^2 \rangle_{0,N} = \langle \vec{R} \cdot \vec{R} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \sum_{j=1}^N \vec{r}_j \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{r}_i \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1; j \neq i}^N \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \right\rangle \quad (3.2)$$

Les segments  $\vec{r}_i$  étant de longueur  $l$ , ceci se réécrit :

$$\langle R^2 \rangle_{0,N} = Nl^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1; j \neq i}^N \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle \quad (3.3)$$

Cette dernière relation peut aussi se décomposer en :

$$\langle R_{0,N}^2 \rangle = (N-1)l^2 + l^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1; j \neq i}^{N-1} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle + \sum_{i=1; i \neq N}^N \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_N \rangle \quad (3.4)$$

$$\langle R_{0,N}^2 \rangle = (N-1)l^2 + l^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1; j \neq i}^{N-1} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle + \sum_{i=1}^{N-1} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_N \rangle \quad (3.5)$$

$$\langle R_{0,N}^2 \rangle = (N-1)l^2 + l^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1; j \neq i}^{N-1} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle + \sum_{j=1}^{N-1} \langle \vec{r}_N \cdot \vec{r}_j \rangle + \sum_{i=1}^{N-1} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_N \rangle \quad (3.6)$$

En renommant les indices (i,j) des deux dernières sommes, on obtient :

$$\langle R_{0,N}^2 \rangle = (N-1)l^2 + l^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1; j \neq i}^{N-1} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle + 2 \sum_{k=1}^{N-1} \langle \vec{r}_N \cdot \vec{r}_k \rangle \quad (3.7)$$

<sup>1</sup>L'indice  $N$  signifie que l'on considère la distance quadratique moyenne entre les extrémités d'une chaîne constituée de  $N$  segments. Tandis que l'indice  $N-1$  signifie que la chaîne considérée ne possède plus que  $N-1$  segments.

<sup>2</sup>Relation [2] du chapitre 3.

Et du coup, on obtient <sup>3</sup> la relation de récurrence suivante :

$$\langle R_{0,N}^2 \rangle = \langle R_{0,N-1}^2 \rangle + l^2 + 2 \sum_{k=1}^{N-1} \langle \vec{r}_k \cdot \vec{r}_N \rangle \quad (3.8)$$

### 3.3.2 Etude de la somme :

Il est possible de se convaincre trigonométriquement que pour tout j entier, on a :

$$\langle \vec{r}_j \rangle = \vec{r}_{j-1} \cdot \text{Cos}(\pi - \gamma) \quad (3.9)$$

Ceci a pour conséquence que :

$$\langle \vec{r}_N \rangle = \vec{r}_k \cdot \text{Cos}^{N-k}(\pi - \gamma) \quad (3.10)$$

Et du coup, en supposant  $\gamma$  constant, la somme se réécrit :

$$\sum_{k=1}^{N-1} \langle \vec{r}_k \cdot \vec{r}_N \rangle = \sum_{k=1}^{N-1} \langle \vec{r}_k \cdot \vec{r}_k \rangle \text{Cos}^{N-k}(\pi - \gamma) = l^2 \sum_{k=1}^{N-1} \text{Cos}^{N-k}(\pi - \gamma) \quad (3.11)$$

### 3.3.3 Hypothèse de récurrence :

Faisons maintenant l'hypothèse que  $R_{0,N-1}$  suit la relation demandée. C'est à dire :

$$\langle R_{0,N-1}^2 \rangle = (N-1)l^2 \frac{1 - \text{Cos}\gamma}{1 + \text{Cos}\gamma} \quad (3.12)$$

### 3.3.4 Expression de $R_{0,N}^2$ :

En vertu de la relation de récurrence, de l'étude de la somme et de l'hypothèse de récurrence, on a :

$$\langle R_{0,N}^2 \rangle = (N-1)l^2 \frac{1 - \text{Cos}\gamma}{1 + \text{Cos}\gamma} + l^2 + 2l^2 \sum_{k=1}^{N-1} \text{Cos}^{N-k}(\pi - \gamma) \quad (3.13)$$

Cela converge-t-il vers la limite :

$$Nl^2 \frac{1 - \text{Cos}\gamma}{1 + \text{Cos}\gamma} \quad (3.14)$$

---

<sup>3</sup>En effet, par analogie avec  $\langle R_{0,N}^2 \rangle$ , on a :

$$\langle R_{0,N-1}^2 \rangle = (N-1)l^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1; j \neq i}^{N-1} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle$$

Autrement dit, a-t-on :

$$\sum_{k=1}^{N-1} \text{Cos}^{N-k}(\pi - \gamma) \rightarrow \frac{-\text{Cos}\gamma}{1 + \text{Cos}\gamma} \quad (3.15)$$

Ou encore :

$$\sum_{k=1}^{N-1} \text{Cos}^{N-k-1}\gamma \rightarrow \frac{1}{1 + \text{Cos}\gamma} \quad (3.16)$$

### 3.3.5 Résultats obtenus et conclusion :

L'étude numérique de la convergence de notre série montre que celle-ci semble converger :

```

Session Édition Affichage Signets Configuration Aide
Limite attendue vaut: 1.4827261699281102
Pour N = 1 la série vaut: 0.0
Pour N = 6 la série vaut: 0.7571536584843845
Pour N = 11 la série vaut: 0.7543842725656672
Pour N = 16 la série vaut: 0.754394401947307
Pour N = 21 la série vaut: 0.7543943648978039
Pour N = 26 la série vaut: 0.7543943650333171
Pour N = 31 la série vaut: 0.7543943650328215
Pour N = 36 la série vaut: 0.7543943650328233
Pour N = 41 la série vaut: 0.7543943650328233
Pour N = 46 la série vaut: 0.7543943650328233
[xunil@62-197-105-60 Serie]$

```

FIG. 3.1 – Etude de la convergence de la série pour  $\gamma = 109$ . N varie de 1 à 50 par pas de 5.

On constate donc que notre série semble converger. Cependant, il y a un facteur 2 avec la limite attendue. Cela étant dû probablement à une erreur de calcul dans le développement de l'expression de  $\langle R_{0,N}^2 \rangle$ .

# Chapitre 4

## Structure électronique des polymères conjugués :

### 4.1 Enoncé :

Démontrer de manière détaillée toutes les équations apparaissant dans le chapitre 5.

### 4.2 Etude d'une chaîne linéaire - 1 atome par maille :

On suppose la chaîne constituée de  $N$  atomes équidistants. Chaque atome possédant un seul électron.

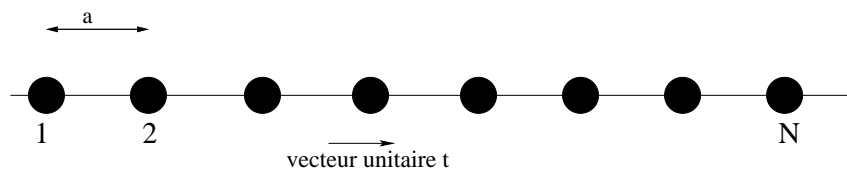


FIG. 4.1 – Représentation schématique de notre chaîne polymérique linéaire.

#### 4.2.1 Conditions BVK :

La théorie des groupes nous propose de remplacer la chaîne linéaire par un cycle (Born-VonKarman).

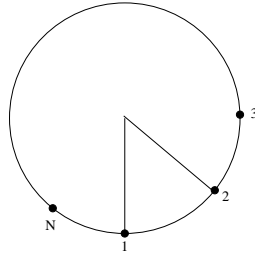


FIG. 4.2 – Représentation schématique du cycle correspondant à notre chaîne polymérique.

#### 4.2.2 "Matrice F de Fock initiale" :

Dans la base initiale que représentent les N orbitales atomiques, la matrice (N x N) de Fock, en regard avec la figure *fig 6*, s'écrit :

$$F = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & . & . & \dots & . & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & . & \dots & . & . \\ . & \beta & \alpha & \beta & \dots & . & . \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta & . & . & . & \dots & \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

Où les "." représentent des éléments de matrice nuls.

On constate que cette matrice n'est pas bloc diagonale. Du coup, comme d'habitude, basons nous sur la symétrie du polymère pour choisir une nouvelle base qui diagonalisera par blocs notre matrice de Fock. Ainsi, il sera plus aisé de résoudre l'équation séculaire.

#### 4.2.3 Symétrie de la chaîne :

La condition BVK nous permet d'affirmer que la chaîne (le cycle) appartient au groupe de symétrie  $C_N$ .

Groupe qui possède la table des caractères suivante :

	$E$	$C_N$	$C_N^2$	...	$C_N^p$	...	$C_N^{N-1}$
$\Gamma_0$	1	1	1	...	1	...	1
$\Gamma_1$	1	$e^{2i\pi/N}$	$e^{4i\pi/N}$	...	$e^{2i\pi p/N}$	...	$e^{2i\pi(N-1)/N}$
$\Gamma_2$	1	$e^{4i\pi/N}$	$e^{8i\pi/N}$	...	$e^{4i\pi p/N}$	...	$e^{4i\pi(N-1)/N}$
...	...	...	...	...	...	...	...
$\Gamma_m$	1	$e^{2i\pi m/N}$	$e^{4i\pi m/N}$	...	$e^{2i\pi m p/N}$	...	$e^{2i\pi m(N-1)/N}$
...	...	...	...	...	...	...	...
$\Gamma_{N-1}$	1	$e^{2i\pi(N-1)/N}$	$e^{4i\pi(N-1)/N}$	...	$e^{2i\pi p(N-1)/N}$	...	$e^{2i\pi(N-1)^2/N}$

m entier appartenant à l'intervalle  $[0, N - 1]$ .

#### 4.2.4 SALC : Changement de base :

Comme dans les chapitres 1 et 2, ce sont les opérateurs de projection qui vont nous dicter quelle nouvelle base choisir.

En vertu de la table des caractères, on a pour  $\phi_1$  :

- $\hat{P}^{\Gamma_0} \phi_1 = \phi_1 + \phi_2 + \dots + \phi_N$  ;
- $\hat{P}^{\Gamma_1} \phi_1 = \phi_1 + e^{2i\pi/N} \phi_2 + \dots + e^{2i\pi(N-1)/N} \phi_N$  ;
- ...
- $\hat{P}^{\Gamma_m} \phi_1 = \phi_1 + e^{2i\pi m/N} \phi_2 + \dots + e^{2i\pi m(N-1)/N} \phi_N$ .

On a l'analogie pour les autres orbitales  $\phi_2, \dots, \phi_N$ . Cependant, pour une question de dépendance entre les différents vecteurs de base obtenus, on ne retiendra que les vecteurs de base fabriqués à l'aide de  $\phi_1$ .

Et du coup, pour tout m entier de l'intervalle  $[0, N - 1]$ , notre nouvelle base normalisée est :

$$\Psi_m = \frac{1}{\sqrt{N}} \left( \phi_1 + e^{2i\pi m/N} \phi_2 + e^{4i\pi m/N} \phi_3 + \dots + e^{2i\pi m(N-1)/N} \phi_N \right) \quad (4.2)$$

Ce qui s'écrit également :

$$\Psi_m = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{2i\pi m(j-1)/N} \phi_j \quad (4.3)$$

En introduisant :

$$\vec{k} = \frac{2\pi m}{Na} \vec{t} \quad (4.4)$$

$$\vec{R}_j = (j - 1)a\vec{t} \quad (4.5)$$

on obtient :

$$\Psi_m = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \phi_j \quad (4.6)$$

#### 4.2.5 Nouvelle matrice de Fock : F' :

Projetons notre matrice de Fock dans notre nouvelle base en tenant compte que les vecteurs de base i et j donneront des éléments matriciels nuls s'ils ne possèdent pas la même symétrie.

Or tous les vecteurs de base sont de symétrie différente. Du coup, notre matrice F' ne sera pas simplement bloc-diagonale mais diagonale.

On a :

$$F'_{mm} = \langle \Psi_m^* | F | \Psi_m \rangle \quad (4.7)$$

$$F'_{mm} = \frac{1}{N} \langle \phi_1^* + e^{-2i\pi m/N} \phi_2^* + \dots | F | \phi_1 + e^{2i\pi m/N} \phi_2 + \dots \rangle \quad (4.8)$$

En tenant compte de la matrice F de Fock initiale, cela se réécrit <sup>1</sup> :

$$F'_{mm} = \frac{1}{N} \left( \alpha + \beta \left( e^{-2i\pi m/N} + e^{2i\pi m/N} \right) + \dots \right) \quad (4.9)$$

$$F'_{mm} = \frac{1}{N} \left( N\alpha + 2\beta \left( \text{Cos} \left( \frac{2\pi m}{N} \right) + \dots \right) \right) \quad (4.10)$$

$$F'_{mm} = \alpha + 2\beta \text{Cos} \left( \frac{2\pi m}{N} \right) \quad (4.11)$$

En introduisant l'expression du module de  $\vec{k}$  :

$$F'_{mm} = \alpha + 2\beta \text{Cos} (ka) \quad (4.12)$$

#### 4.2.6 Equations séculaires :

Notre nouvelle matrice F' de Fock étant diagonale, il nous faudra résoudre N équations du premier degré en E.

---

<sup>1</sup>Les "..." signifiant que l'on répète N fois l'expression  $\alpha + \beta \left( e^{-2i\pi m/N} + e^{2i\pi m/N} \right)$  précédente.

Les  $N$  équations à résoudre étant les équations séculaires liées aux  $N$  blocs  $(1 \times 1)$  de la matrice  $F'$  :

$$\det(F'_i - E_i S) = 0; i = 1, \dots, N. \quad (4.13)$$

Or le bloc  $i$  de  $F'$  correspond à l'élément  $(i,i)$  de la matrice diagonale  $F'$ .

Du coup, les équations séculaires s'écrivent :

$$\alpha_i + 2\beta_i \cos(ka) - E_i = 0; i = 1, \dots, N. \quad (4.14)$$

Equations qui ont pour solution :

$$E_i = \alpha_i + 2\beta_i \cos(ka). \quad (4.15)$$

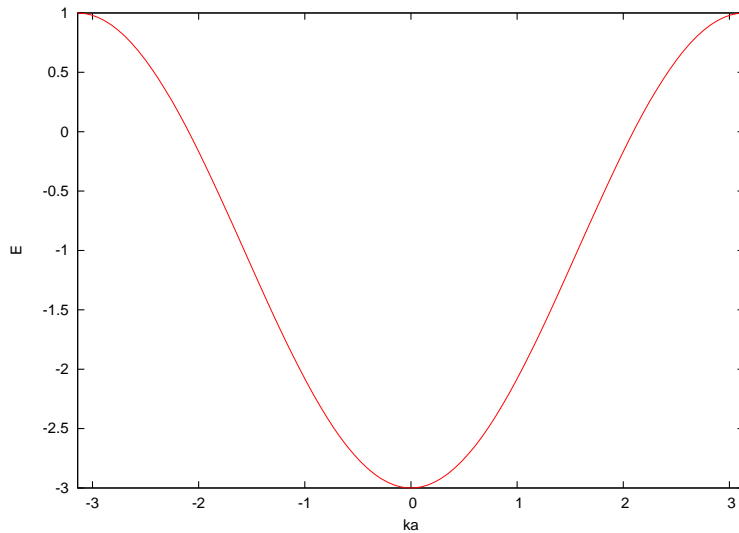


FIG. 4.3 – Représentation de l'énergie en fonction de  $ka$ . Schéma réalisé pour des valeurs de  $\alpha = -1$  et  $\beta = -1$ .

On constate que pour des valeurs de  $|ka|$  supérieures à  $\pi/2$ , l'énergie est positive.

### 4.2.7 Densité d'états électroniques : $n(E)$ :

Pour calculer la densité d'états électroniques, on part du fait que la densité  $g(k)$  des états en  $k$  est une constante  $C$ .

Or  $g(k)dk = 2n(E)dE$ .

C'est à dire :

$$n(E) = \frac{g(k)}{2} \frac{dk}{dE} \quad (4.16)$$

En vertu de la relation 64,  $\frac{dk}{dE} = -2a|\beta|\text{Sin}(ka)$ . Du coup, la densité d'états électroniques vaut :

$$n(E) = \frac{C'}{2|\beta|\sqrt{1 - \text{Cos}^2(ka)}} = \frac{C'}{\sqrt{4\beta^2 - 4\beta^2\text{Cos}^2(ka)}} \quad (4.17)$$

Et donc finalement :

$$n(E) = \frac{C'}{\sqrt{4\beta^2 - E^2}} \quad (4.18)$$

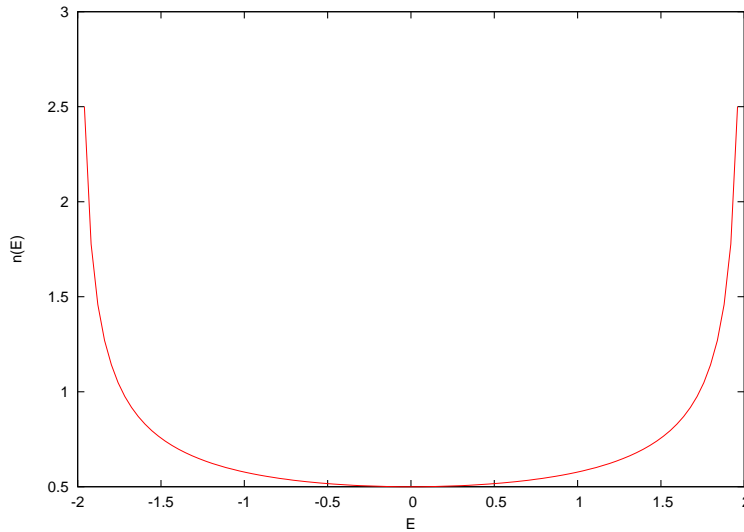


FIG. 4.4 – Représentation de la densité d'états électroniques  $n(E)$  en fonction de l'énergie  $E$ . Schéma réalisé pour des valeurs de  $C' = 1$  et  $|\beta| = 1$ .

### 4.3 Etude d'une chaîne linéaire - 2 atomes par maille :

Dans cette section, la chaîne considérée contiendra 2 atomes par maille. Elle peut être vue comme deux chaînes s'interpénétrant. Chaque chaîne contenant  $N/2$  atomes équidistants.

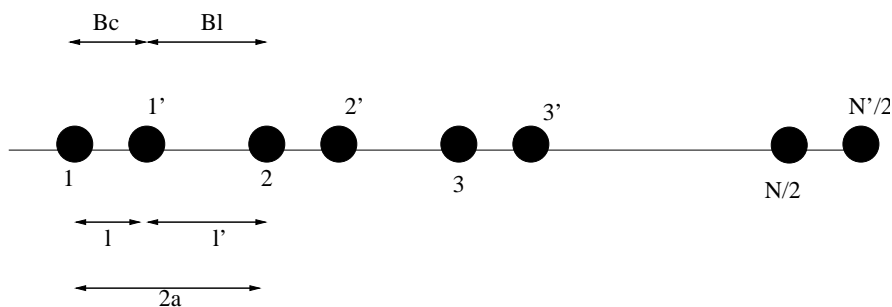


FIG. 4.5 – Représentation schématique de notre chaîne polymérique à 2 atomes par maille.

#### 4.3.1 Conditions BVK :

Comme précédemment, nous replierons la chaîne sur elle-même et nous la considérons du coup comme un cycle.

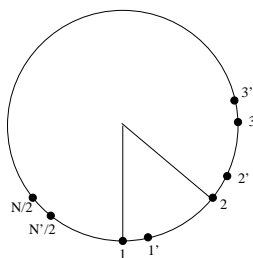


FIG. 4.6 – Représentation schématique du cycle correspondant à notre chaîne polymérique.

### 4.3.2 "Matrice F de Fock initiale :"

Dans la base que représentent les N orbitales atomiques  $(\phi_1, \phi'_1, \phi_2, \dots, \phi_{N/2}, \phi'_{N/2})$ , la matrice (NxN) de fock s'écrit :

$$F = \begin{pmatrix} \alpha & \beta_c & . & . & . & \dots & . & \beta_l \\ \beta_c & \alpha & \beta_l & . & . & \dots & . & . \\ . & \beta_l & \alpha & \beta_c & . & \dots & . & . \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta_l & . & . & . & . & \dots & \beta_c & \alpha \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

Où les "." constituent des éléments matriciels nuls.

Comme toujours, cette matrice n'est pas bloc-diagonale, donc plaçons nous dans une base qui diagonalisera en blocs notre matrice F.

Pour rappel, ce sont les opérateurs de projection (et donc la symétrie du cycle) qui vont nous dicter quelle base considérer.

### 4.3.3 Symétrie de la chaîne :

Le cycle considéré dans la condition BVK appartient au groupe de symétrie  $C_{N/2}$ .

La table des caractères de ce groupe est la suivante :

	$E$	$C_{N/2}$	$C_{N/2}^2$	...	$C_{N/2}^p$	...	$C_{N/2}^{\frac{N}{2}-1}$
$\Gamma_0$	1	1	1	...	1	...	1
$\Gamma_1$	1	$e^{4i\pi/N}$	$e^{8i\pi/N}$	...	$e^{4i\pi p/N}$	...	$e^{4i\pi(\frac{N}{2}-1)/N}$
$\Gamma_2$	1	$e^{8i\pi/N}$	$e^{16i\pi/N}$	...	$e^{8i\pi p/N}$	...	$e^{8i\pi(\frac{N}{2}-1)/N}$
...	...	...	...	...	...	...	...
$\Gamma_m$	1	$e^{4i\pi m/N}$	$e^{8i\pi m/N}$	...	$e^{4i\pi m p/N}$	...	$e^{4i\pi m(\frac{N}{2}-1)/N}$
...	...	...	...	...	...	...	...
$\Gamma_{\frac{N}{2}-1}$	1	$e^{4i\pi(\frac{N}{2}-1)/N}$	$e^{8i\pi(\frac{N}{2}-1)/N}$	...	$e^{4i\pi(\frac{N}{2}-1)p/N}$	...	$e^{4i\pi(\frac{N}{2}-1)^2/N}$

m entier de l'intervalle  $[0, \frac{N}{2} - 1]$

### 4.3.4 SALC : Changement de base :

Devant déterminer quelle base choisir, calculons les opérateurs de projections.

En vertu de la table des caractères, on obtient pour  $\phi_1$  :

$$\begin{aligned}
& - \hat{P}^{\Gamma^0} \phi_1 = \phi_1 + \phi_2 + \dots + \phi_3; \\
& - \hat{P}^{\Gamma^1} \phi_1 = \phi_1 + e^{4i\pi/N} \phi_2 + \dots + e^{4i\pi(\frac{N}{2}-1)/N} \phi_{N/2}; \\
& - \dots \\
& - \hat{P}^{\Gamma^m} \phi_1 = \phi_1 + e^{4i\pi m/N} \phi_2 + \dots + e^{4i\pi m(\frac{N}{2}-1)/N} \phi_{N/2}.
\end{aligned}$$

On a l'analogie pour les orbitales  $\phi_2, \dots, \phi_{N/2}$ . Mais les vecteurs de base que l'on obtiendra seront dépendants de ceux liés à  $\phi_1$ . Du coup, nous ne les retiendrons pas.

Par contre l'orbitale  $\phi'_1$  fournira  $N/2$  nouveaux vecteurs de base. Leur formulation est semblable aux vecteurs de base construit grâce à  $\phi_1$ . Il suffit d'y rajouter des apostrophes.

En conclusion, on a obtenu  $N$  nouveaux vecteurs de base qui s'expriment, après normalisation, par :

$$\Psi_m = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \left( \phi_m + e^{4i\pi m/N} \phi_2 + \dots + e^{4i\pi m(\frac{N}{2}-1)} \phi_{N/2} \right) \quad (4.20)$$

$$\Psi'_m = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \left( \phi'_m + e^{4i\pi m/N} \phi'_2 + \dots + e^{4i\pi m(\frac{N}{2}-1)} \phi'_{N/2} \right) \quad (4.21)$$

Ce qui s'écrit aussi :

$$\Psi_m = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \sum_{j=1}^{N/2} e^{4i\pi m(j-1)/N} \phi_j \quad (4.22)$$

$$\Psi'_m = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \sum_{j=1}^{N/2} e^{4i\pi m(j-1)/N} \phi'_j \quad (4.23)$$

En introduisant le module de  $\vec{k}$ , on a :

$$\Psi_m = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \sum_{j=1}^{N/2} e^{2ika(j-1)} \phi_j \quad (4.24)$$

$$\Psi'_m = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \sum_{j=1}^{N/2} e^{2ika(j-1)} \phi'_j \quad (4.25)$$

### 4.3.5 Nouvelle matrice de Fock : F' :

Projettons l'ancienne matrice F dans notre nouvelle base.

Pour ce faire, on peut tout d'abord se convaincre que :

$$\langle \Psi_m^* | F | \Psi_m \rangle = \frac{2}{N} \langle \phi_1^* | F | \phi_1 \rangle + \frac{2}{N} e^{-4i\pi m/N} e^{4i\pi m/N} \langle \phi_2^* | F | \phi_2 \rangle + \dots = \frac{2}{N} \frac{N}{2} \alpha = \alpha. \quad (4.26)$$

de même :

$$\langle \Psi_m'^* | F | \Psi_m' \rangle = \alpha. \quad (4.27)$$

Enfin, on a également :

$$\langle \Psi_m^* | F | \Psi_m' \rangle = \frac{2}{N} \langle \phi_1^* | F | \phi_1' \rangle + \frac{2}{N} e^{4i\pi m(\frac{N}{2}-1)/N} \langle \phi_1^* | F | \phi_{N/2}' \rangle + \frac{2}{N} e^{-4i\pi m/N} \langle \phi_2^* | F | \phi_1' \rangle + \frac{2}{N} \langle \phi_2^* | F | \phi_2' \rangle + \dots \quad (4.28)$$

$$\langle \Psi_m^* | F | \Psi_m' \rangle = \frac{2}{N} \frac{N}{2} (\beta_c + e^{-4i\pi m/N} \beta_l) = \beta_c e^{-4i\pi m/N} \beta_l \quad (4.29)$$

Et par analogie :

$$\langle \Psi_m'^* | F | \Psi_m \rangle = \beta_c + e^{4i\pi m/N} \beta_l \quad (4.30)$$

Quant aux intégrales  $\langle \Psi_i^* | F | \Psi_j \rangle$ ,  $\langle \Psi_i'^* | F | \Psi_j' \rangle$ ,  $\langle \Psi_i'^* | F | \Psi_j \rangle$  et  $\langle \Psi_i^* | F | \Psi_j' \rangle$ , elles sont nulles pour tout  $i \neq j$ , car seuls des vecteurs de base de même symétrie peuvent interagir.

Finalement, notre nouvelle matrice F' de Fock (NxN) s'écrit :

$$F' = \begin{pmatrix} \alpha & \beta_c + \beta_l & \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot & \cdot \\ \beta_c + \beta_l & \alpha & \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \alpha & \beta_c + e^{-4i\pi/N} \beta_l & \dots & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \beta_c + e^{4i\pi/N} \beta_l & \alpha & \dots & \cdot & \cdot & \cdot \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \alpha & \beta_c + e^{-4i\pi(\frac{N}{2}-1)/N} \beta_l & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \beta_c + e^{4i\pi(\frac{N}{2}-1)/N} \beta_l & \alpha & \cdot \end{pmatrix} \quad (4.31)$$

On constate donc que l'on a obtenu une matrice bloc-diagonale constituée de N/2 blocs 2x2. Chaque bloc  $B_m$  s'écrivant :

$$B_m = \begin{pmatrix} \alpha & \beta_c + e^{-4i\pi m/N} \beta_l \\ \beta_c + e^{4i\pi m/N} \beta_l & \alpha \end{pmatrix} \quad (4.32)$$

### 4.3.6 Equations séculaires :

Notre matrice F' bloc-diagonale a pour effet de nous simplifier la résolution de l'équation séculaire. En effet, au lieu de devoir résoudre une équation du  $N^{ieme}$  degré en E, nous devons résoudre N/2 équations d'ordre 2.

Les N/2 équations séculaires à résoudre étant :

$$\det \begin{pmatrix} \alpha - E_m & \beta_c + e^{-4i\pi m/N} \beta_l \\ \beta_c + e^{4i\pi m/N} \beta_l & \alpha - E_m \end{pmatrix} = 0 \quad (4.33)$$

Ce qui revient au même de résoudre les équations :

$$E_m^2 - 2\alpha E_m - \left( \beta_c^2 + \beta_l^2 - \alpha^2 + 2\beta_c \beta_l \text{Cos} \left( \frac{4\pi m}{N} \right) \right) = 0 \quad (4.34)$$

Equations qui ont pour solutions :

$$E_m = \alpha \pm \sqrt{(\beta_c - \beta_l)^2 + 4\beta_c \beta_l \text{Cos}^2 \left( \frac{2\pi m}{N} \right)} \quad (4.35)$$

En introduisant k :

$$E_m = \alpha \pm \sqrt{(\beta_c - \beta_l)^2 + 4\beta_c \beta_l \text{Cos}^2 (ka)} \quad (4.36)$$

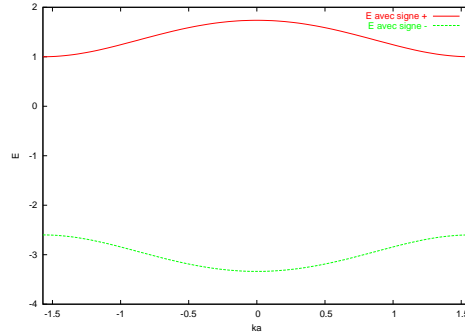


FIG. 4.7 – Représentation de l'énergie en fonction de ka. Schéma réalisé pour des valeurs de  $\alpha = -0,8$ ,  $\beta_c = -1$  et  $\beta_l = -0,8$ .

On constate qu'il existe des valeurs interdites pour E.

## 4.4 Conclusion :

En comparant les figures *fig.7* et *fig.11*, on constate qu'un abaissement de symétrie au sein de la structure linéaire induit l'apparition d'une bande énergétique interdite. C'est à dire, qu'il y a une perte du caractère métallique.

## 4.5 Etude de la structure électronique $\pi$ du polyacétylène : Avant distorsion de Peierls :

Maintenant, tentons d'établir la structure électronique  $\pi$  du polyacétylène.

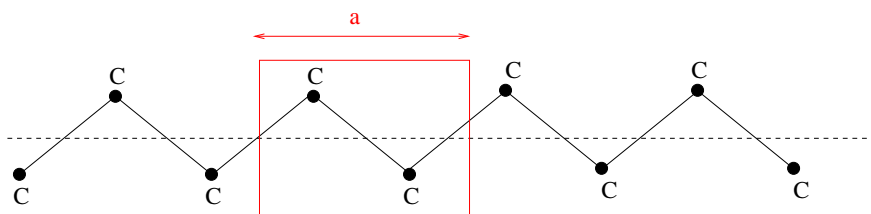


FIG. 4.8 – Représentation schématique du polyacétylène avant distorsion de Peierls

### 4.5.1 Configuration du polymère :

Nous considérons que chaque maille de longueur  $a$  contient deux atomes de carbone. Tous ces atomes étant équidistants.

Il faut noter aussi que s'intéressant à la structure électronique  $\pi$  de la chaîne, on ne prendra en considération que les orbitales  $2p_y$ , perpendiculaires au polyacétylène, de chaque atome.

### 4.5.2 Conséquences :

La configuration du polymère implique que nous pouvons utiliser les résultats du paragraphe relatif aux chaînes linéaires à 2 atomes par maille à condition d'y remplacer  $a$  par  $a/2$ .

Ayant remarqué que les atomes de carbone étant tous équidistants, on peut écrire :

$$\beta_c = \beta_l \quad (4.37)$$

### 4.5.3 Résultat :

Suite à ce qui vient d'être dit, on a :

$$E_m = \alpha \pm 2\beta \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \quad (4.38)$$

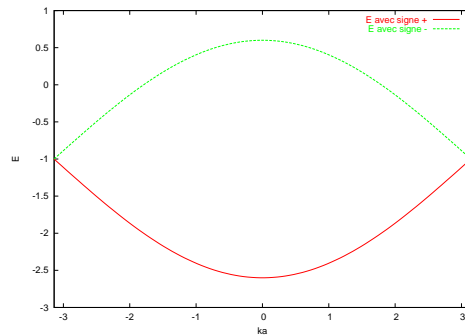


FIG. 4.9 – Représentation de l'énergie en fonction de  $ka$ . Schéma réalisé pour des valeurs de  $\alpha = -1$  et  $\beta = -0.8$ .

On constate ici que le polyacétylène présente une structure électronique  $\pi$  métallique.

## 4.6 Etude de la structure électronique $\pi$ du polyacétylène : Après distorsion de Peierls :

Maintenant, tentons d'établir la structure électronique  $\pi$  du polyacétylène après la distorsion de Peierls.

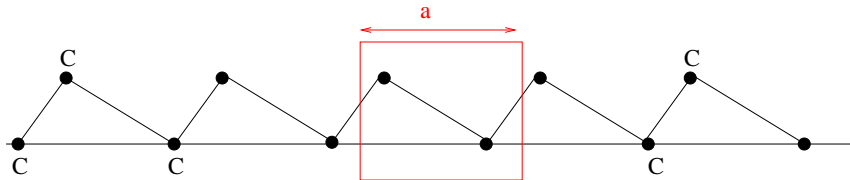


FIG. 4.10 – Représentation schématique du polyacétylène après distorsion de Peierls

Cette fois, les atomes de carbone n'étant plus équidistants que deux par deux, on ne pourra pas dire que  $\beta_c = \beta_l$ .

Du coup, l'étude<sup>2</sup> va nous fournir les résultats :

$$E_m = \alpha \pm \sqrt{(\beta_c - \beta_l)^2 + 4\beta_c\beta_l \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)} \quad (4.39)$$

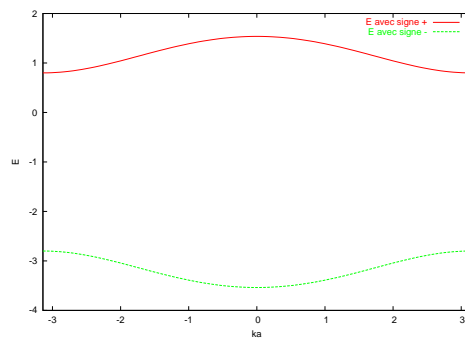


FIG. 4.11 – Représentation de l'énergie en fonction de  $ka$ . Schéma réalisé pour des valeurs de  $\alpha = -1$ ,  $\beta_c = -1$  et  $\beta_l = -0.8$ .

## 4.7 Conclusion :

De nouveau, on constate qu'une distorsion de Peierls induit une bande d'énergie interdite. Ce qui signifie une perte du caractère métallique du polyacétylène.

---

<sup>2</sup>Toujours par analogie avec les résultats du paragraphe concernant les chaînes linéaires à deux atomes par maille.

# Chapitre 5

## Relations de Hamaker :

### 5.1 Enoncé :

Entre deux objets mésoscopiques assimilés à des sphères de rayons respectifs  $a_1$  et  $a_2$  dont les centres sont distants d'une longueur  $R$ , Hamaker a montré que l'énergie d'attraction de type London s'exprime de la manière suivante :

$$V(R) = -\frac{A_{12}}{6} \left\{ \frac{2a_1a_2}{R^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1a_2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} + \ln \left[ \frac{R^2 - (a_1 + a_2)^2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} \right] \right\} \quad (5.1)$$

a) Montrer que, en termes de distance surface-surface,  $H = R - a_1 - a_2$ , cette équation devient :

$$V(H) = -\frac{A_{12}}{12h_1} \left\{ \frac{1}{1+h_2} + \frac{h_1}{1+h_1+h_3} + 2h_1 \ln \left[ h_1 \left( \frac{1+h_2}{1+h_1+h_3} \right) \right] \right\} \quad (5.2)$$

Avec  $h_1 = \frac{H}{\bar{a}}$ ,  $h_2 = \frac{H}{2(a_1+a_2)}$ ,  $h_3 = \frac{H^2}{4a_1a_2}$  et  $\bar{a} = \frac{2a_1a_2}{a_1+a_2}$ .

b) Etablir les comportements limites pour  $H \ll \bar{a}$  et  $H \gg \bar{a}$

c) Montrer que, si  $a_1 = a_2 = a$ , alors :

$$V(s) = -\frac{A_{12}}{6} \left[ \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \left( \frac{s^2 - 4}{s^2} \right) \right] \quad (5.3)$$

Avec  $s = \frac{R}{a}$ .

d) Représenter  $V$  en fonction de  $H/a = s - 2$  et vérifiez les comportements limites. Estimer le domaine de validité de ces comportements.

## 5.2 Potentiel en termes de distance surface-surface H :

Dans cette section, exprimons le potentiel en terme de la distance surface-surface H.

Pour ce faire, dans la relation 89, exprimons la relation :  $R = H + a_1 + a_2$ .

On obtient :

$$V(R) = -\frac{A_{12}}{6} \left\{ \frac{2a_1a_2}{(H+a_1+a_2)^2 - (a_1+a_2)^2} + \frac{2a_1a_2}{(H+a_1+a_2)^2 - (a_1-a_2)^2} + \ln \left[ \frac{(H+a_1+a_2)^2 - (a_1+a_2)^2}{(H+a_1+a_2)^2 - (a_1-a_2)^2} \right] \right\} \quad (5.4)$$

$$\text{Or } (H+a_1+a_2)^2 - (a_1+a_2)^2 = H^2 + 2(a_1+a_2).H$$

$$\text{Et } (H+a_1+a_2)^2 - (a_1-a_2)^2 = H^2 + 2(a_1+a_2).H + 4a_1a_2$$

Du coup, le potentiel s'écrit :

$$V(H) = -\frac{A_{12}}{6} \left\{ \frac{2a_1a_2}{H^2 + 2(a_1+a_2).H} + \frac{2a_1a_2}{H^2 + 2(a_1+a_2).H + 4a_1a_2} + \ln \left[ \frac{H^2 + 2(a_1+a_2).H}{H^2 + 2(a_1+a_2).H + 4a_1a_2} \right] \right\} \quad (5.5)$$

Quelques mises en évidence fournissent l'expression :

$$V(H) = -\frac{A_{12}}{6} \left\{ \frac{2a_1a_2}{a_1+a_2} \cdot \left( \frac{1}{\frac{H^2}{a_1+a_2} + 2H} + \frac{1}{\frac{H^2}{a_1+a_2} + 2H + \frac{4a_1a_2}{a_1+a_2}} \right) + \ln \left[ \frac{H^2 \left( 1 + \frac{2(a_1+a_2)}{H} \right)}{H^2 \left( 1 + \frac{2(a_1+a_2)}{H} + \frac{4a_1a_2}{H^2} \right)} \right] \right\} \quad (5.6)$$

En posant :  $\bar{a} = \frac{2a_1a_2}{a_1+a_2}$ ,  $h_2 = \frac{H}{2(a_1+a_2)}$  et  $h_3 = \frac{H^2}{4a_1a_2}$ , le potentiel devient :

$$V(H) = -\frac{A_{12}}{6} \left\{ \bar{a} \left( \frac{1}{H \left( \frac{H}{a_1+a_2} + 2 \right)} + \frac{1}{H \left( \frac{H}{a_1+a_2} + 2 + \frac{2\bar{a}}{H} \right)} \right) + \ln \left[ \frac{1 + \frac{1}{h_2}}{1 + \frac{1}{h_2} + \frac{1}{h_3}} \right] \right\} \quad (5.7)$$

En introduisant  $h_1 = H/\bar{a}$  :

$$V(H) = -\frac{A_{12}}{6} \left\{ \frac{\bar{a}}{H} \left( \frac{1}{2h_2 + 2} + \frac{1}{2h_2 + 2 + \frac{2}{h_1}} \right) + \ln \left[ \frac{\frac{h_2+1}{h_2}}{\frac{h_2h_3+h_3+h_2}{h_2h_3}} \right] \right\} \quad (5.8)$$

$$V(H) = -\frac{A_{12}}{6} \left\{ \frac{1}{h_1} \left( \frac{1}{2h_2 + 2} + \frac{h_1}{2h_1h_3 + 2h_1 + 2} \right) + \ln \left[ \frac{h_2 + 1}{h_2 + 1 + \frac{h_2}{h_3}} \right] \right\} \quad (5.9)$$

Il est possible, en utilisant les définitions de  $h_1, h_2, h_3$ , de se convaincre que  $h_2h_1 = h_3$ .

Du coup, on obtient :

$$V(H) = -\frac{A_{12}}{6} \left\{ \frac{1}{h_1} \left( \frac{1}{2h_2 + 2} + \frac{h_1}{2h_1 + 2h_3 + 2} \right) + \ln \left[ \frac{h_2 + 1}{1 + h_2 + \frac{1}{h_1}} \right] \right\} \quad (5.10)$$

$$V(H) = -\frac{A_{12}}{6} \left\{ \frac{1}{2h_1} \left( \frac{1}{h_2+1} + \frac{h_1}{1+h_1+h_3} \right) + \ln \left[ \frac{h_1(h_2+1)}{1+h_1+h_2h_1} \right] \right\} \quad (5.11)$$

Via la relation  $h_1h_2 = h_3$ , l'expression du potentiel peut s'écrire :

$$V(H) = -\frac{A_{12}}{6} \left\{ \frac{1}{2h_1} \left( \frac{1}{h_2+1} + \frac{h_1}{1+h_1+h_3} \right) + \ln \left[ \frac{h_1(1+h_2)}{1+h_2+h_3} \right] \right\} \quad (5.12)$$

Une dernière mise en évidence fournit :

$$V(H) = -\frac{A_{12}}{12h_1} \left\{ \frac{1}{1+h_2} + \frac{h_1}{1+h_1+h_3} + 2h_1 \cdot \ln \left[ \frac{h_1(1+h_2)}{1+h_1+h_3} \right] \right\} \quad (5.13)$$

### 5.3 Comportements limites du potentiel d'attraction en termes de H :

Tentons maintenant d'établir numériquement les comportements limites du potentiel  $V(H)$  pour  $H \ll \bar{a}$  et  $H \gg \bar{a}$ .

Pour ce faire, traçons le graphique de  $V(H)$  pour des valeurs <sup>1</sup> de  $a_1, a_2$  et  $A_{12}$  fixées. Ensuite, "fittons" les comportements limites.

---

<sup>1</sup>Cependant, prenons garde de ne pas nous placer dans un cas particulier tel que  $a_1 = a_2$  par exemple.

Pour  $a_1 = 1l.c$ ,  $a_2 = 2l.c$  et  $A_{12} = 12e.c$ , le potentiel  $V(H)$  se présente sous la forme :

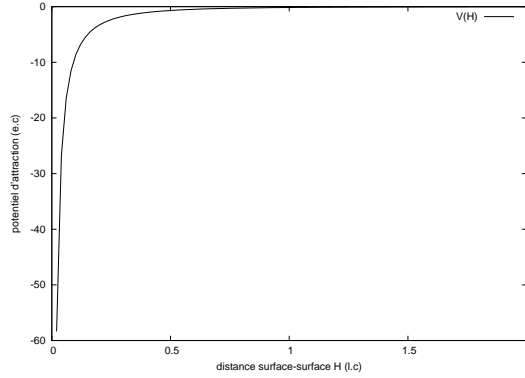


FIG. 5.1 – Potentiel d’attraction entre deux objets mésoscopiques sphériques de taille  $a_1 = 1l.c$ ,  $a_2 = 2l.c$  et de constante de Hamaker  $A_{12} = 12e.c$

$l.c$  étant l’unité de longueur caractéristique du système étudié<sup>2</sup> et  $e.c$  est l’unité d’énergie caractéristique du système.

On observe donc que le potentiel est fortement attractif pour  $H \ll \bar{a}$  ( $\bar{a} = 4/3$  dans ce cas-ci) et asymptotiquement nul pour  $H \gg \bar{a}$ .

Tentons maintenant de vérifier la formulation de Hamaker de ces comportements limites. C’est à dire, "fittons" :

\*  $V(H \ll \bar{a})$  par  $-\frac{A_{12}}{6H} \cdot \left(\frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2}\right)$  ;

\*  $V(H \gg \bar{a})$  par  $-\frac{16A_{12}a_1^3 a_2^3}{9H^6}$ .

---

<sup>2</sup> $1nm < l.c < 1\mu m$

Les "fits" fournissent :

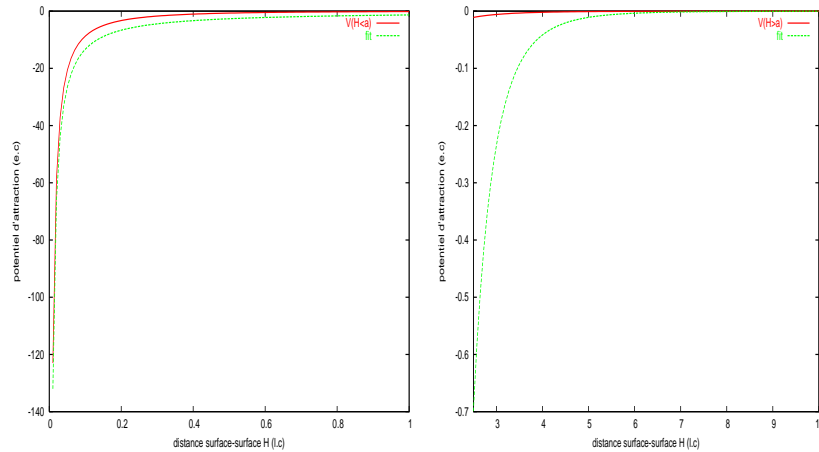


FIG. 5.2 – *A gauche* : comportement limite du potentiel pour  $H < \bar{a}$ . *A droite* : pour  $H > \bar{a}$

Pour  $H \ll \bar{a}$ , le potentiel semble donc bien suivre un polynôme en  $1/H$  comme le prédit Hamaker. Mais au fur et à mesure que  $H$  augmente, le potentiel s'écarte de cette loi.

Quant aux  $H \gg \bar{a}$ , le potentiel peut suivre une loi en  $H^{-6}$ . Cependant, un polynôme en  $H^{-8}$ , par exemple, ne pourrait il pas convenir aussi ?

FIG. 5.3 – "Fit" du potentiel  $V(H > \bar{a} >)$  par  $-\frac{16A_{12}a_1^3a_2^3}{9H^8}$ .

Mais un polynôme en  $H^{-8}$  ne trouverait peut-être pas de signification physique contrairement au polynôme en  $H^{-6}$ .

## 5.4 Potentiel d'attraction en termes de $s$ :

Maintenant exprimons le potentiel d'attraction en terme de  $s = \frac{R}{a}$  lorsque  $a_1 = a_2 = a$ .

Equation initiale :

$$V(R) = -\frac{A_{12}}{6} \left\{ \frac{2a_1a_2}{R^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1a_2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} + \ln \left[ \frac{R^2 - (a_1 + a_2)^2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} \right] \right\} \quad (5.14)$$

En exprimant  $a_1 = a_2 = a$  :

$$V(R) = -\frac{A_{12}}{6} \left\{ \frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \left[ \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right] \right\} \quad (5.15)$$

Après mises en évidence :

$$V(R) = -\frac{A_{12}}{6} \left\{ \frac{2a^2}{a^2 \left( \frac{R^2}{a^2} - 4 \right)} + 2 \frac{a^2}{R^2} + \ln \left[ 1 - \frac{4a^2}{R^2} \right] \right\} \quad (5.16)$$

En introduisant  $s = R/a$  :

$$V(s) = -\frac{A_{12}}{6} \left\{ \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \left[ 1 - \frac{4}{s^2} \right] \right\} \quad (5.17)$$

Une dernière manipulation donne :

$$V(s) = -\frac{A_{12}}{6} \left\{ \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \left[ \frac{s^2 - 4}{s^2} \right] \right\} \quad (5.18)$$

## 5.5 Comportements limites du potentiel en termes de $s$ :

Dans cette section, représentons le potentiel  $V$  en fonction de  $s-2$ . Ensuite, vérifions les comportements limites que nous avons déjà observés lors de l'étude du potentiel en termes de  $H$ . Enfin, estimons le domaine de validité de ces comportements.

### 5.5.1 Potentiel en fonction de $s-2$ :

A partir de la relation 106, on a :

$$V(s) = \frac{-A_{12}}{6} \left\{ \frac{2}{(s-2+2)^2 - 4} + \frac{2}{(s-2+2)^2} + \ln \left[ \frac{(s-2+2)^2 - 4}{(s-2+2)^2} \right] \right\} \quad (5.19)$$

Ou encore en posant  $y = s-2$  :

$$V(y) = \frac{-A_{12}}{6} \left\{ \frac{2}{(y+2)^2 - 4} + \frac{2}{(y+2)^2} + \ln \left[ \frac{(y+2)^2 - 4}{(y+2)^2} \right] \right\} \quad (5.20)$$

Ce qui se représente graphiquement par :

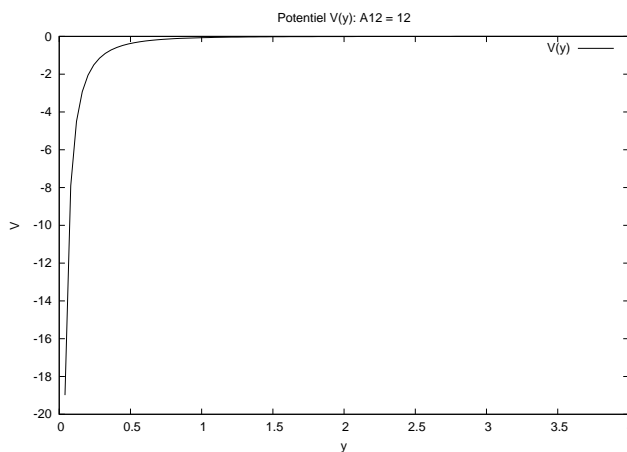


FIG. 5.4 – Représentation graphique de  $V(y)$  pour  $A_{12} = 12e.c.$

### 5.5.2 Comportements limites :

Précédemment, on a déjà signalé que :

- $V(H \ll \bar{a}) \approx -\frac{A_{12}}{6H} \cdot \left(\frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2}\right)$  ;
- $V(H \gg \bar{a}) \approx -\frac{16A_{12}a_1^3 a_2^3}{9H^6}$ .

Or  $H = ay = \bar{a}y$ . Du coup, on peut dire que :

- $V(y \ll 1) \approx \frac{-A_{12}}{12y}$  ;
- $V(y \gg 1) \approx \frac{-16A_{12}}{9} \frac{1}{y^6}$ .

Vérifions cela de manière numérique :

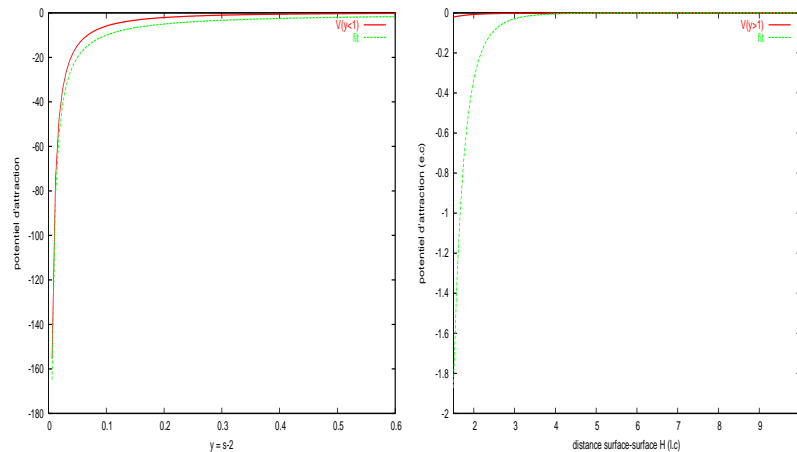


FIG. 5.5 – *A gauche* : comportement limite du potentiel pour  $y < 1$ . *A droite* : pour  $y > 1$

On constate donc que le potentiel  $V(y)$  semble bel et bien suivre les comportements limites prédits par Hamaker.

### 5.5.3 Domaine de validité des comportements limites :

Maintenant essayons d'estimer les domaines de validité des comportements limites.

Pour ce faire, il faut estimer à partir de quelle valeur de  $y$  l'écart entre la limite de Hamaker et la fonction  $V$  devient trop grand : cfr feuille annexe suivante ( $A_{12} = 12e.c$ ).

Contrairement à nos attentes et nos "conclusions visuelles", on constate que le potentiel se rapproche de la limite inférieure de Hamaker au fur et à mesure que  $y$  tend vers  $1^-$ .

Quant au comportement limite pour  $y \gg 1$ , on constate que le potentiel tend de plus en plus vers la limite supérieure de Hamaker au fur et à mesure que  $y$  augmente.

On prendra comme domaine de validité pour la limite supérieure :  
 $y \in [7, 5; +\infty[$ .

Ce qui correspond pour  $H$  à :  $H \in [7, 5\bar{a}; +\infty[$ .

Il faut évidemment noter que le domaine de validité de nos limites dépend de la précision que l'on désire.

# Chapitre 6

## Bibliographie :

- [1] Bernard Leyh, *Cours de chimie-physique*. Université de Liège, année académique 2002-2003.
  - [2] JP. Gaspard, *Cours de théorie des groupes*. Université de Liège, année académique 2001-2002.
  - [3] JP. Gaspard, *Cours de compléments de théorie des groupes*. Université de Liège, année académique 2001-2002.
-