Une algèbre pour comprendre les structures électroniques des atomes et des molécules

Patrick Cassam-Chenaï
Laboratoire J. A. Dieudonné,
UMR 6621 du CNRS, Faculté des Sciences,
Parc Valrose, 06108 Nice cedex 2, France.

1. L'algèbre extérieure: du côté des mathématiciens



Hermann G. Grassmann (1809 - 1877)

L'algèbre de Grassmann ou "algèbre extérieure d'un espace vectoriel" est une algèbre un peu inhabituelle car son produit, appelé "produit de Grassmann" ou "produit extérieur" et noté $\wedge$, est non-commutatif, c'est-à-dire que $a \wedge b$ n'est pas nécessairement égal à $b \wedge a$, pour deux éléments a et b de cette algèbre. En fait, si E désigne l'espace vectoriel à partir duquel on va construire l'algèbre extérieure, et si $\vec{x_1}, \vec{x_2}$ sont deux vecteurs de E, on a la relation,

$$\vec{x_1} \wedge \vec{x_2} = -\vec{x_2} \wedge \vec{x_1}.$$

Nous allons considérer des espaces vectoriels dont les vecteurs ont pour coordonnées des nombres réels ou complexes. Prenons par exemple dans E des vecteurs $\vec{x_1}, \vec{x_2}, \vec{x_3}, \ldots, \vec{x_n}$, le produit extérieur permet de construire de nouveaux objets mathématiques appelés bivecteurs, trivecteurs, et plus généralement multivecteurs, en posant $\vec{x_1} \wedge \vec{x_2}$, $\vec{x_1} \wedge \vec{x_2} \wedge \vec{x_3}$, $\ldots$, $\vec{x_1} \wedge \vec{x_2} \wedge \vec{x_3} \wedge \cdots \wedge \vec{x_n}$. Ces objets appartiennent à de nouveaux espaces vectoriels notés $\wedge^2 E, \wedge^3 E, \ldots, \wedge^n E$, et appelés puissance extérieure deuxième, troisième, $\ldots$, n-ième de E. On dénote E, lui-même, par $\wedge^1 E$, et l'ensemble des nombres réels ou complexes par $\wedge^0 E$. En sommant toutes les puissances extérieures de E, on obtient un ensemble appelé algèbre extérieure, $\wedge E := \bigoplus_{n \geq 0} \wedge^n E$, qui a la propriété d'être stable par le produit extérieur, c'est-à-dire que le produit extérieur de deux éléments de $\wedge E$ est encore un élément de $\wedge E$, si par convention, le produit extérieur d'un élément de $\wedge E$ par un élément de $\wedge^0 E$ est défini de manière analogue à la multiplication d'un vecteur par un nombre réel ou complexe en multipliant toutes ses coordonnées par ce nombre.

Un des premiers intérêts des mathématiciens pour les multivecteurs a été leur relation avec le volume délimité par un ensemble de vecteurs dans un espace euclidien, c'est-à-dire, un espace pouvant avoir un nombre arbitraire m de dimensions mais dont les propriétés géométriques sont fondamentalement les mêmes que celles de l'espace à trois dimension dans lequel nous pensons vivre. Ainsi l'aire (équivalent du volume à 2D) du parallélogramme défini par deux vecteurs $\vec{x_1}, \vec{x_2}$ est égal à la norme du bivecteur $\vec{x_1} \wedge \vec{x_2}$ dans l'unité d'aire correspondant au carré formé par deux vecteurs orthonormés. De même le volume du parallélépipède défini par trois vecteurs $\vec{x_1}, \vec{x_2}, \vec{x_3}$ vaut $\|\vec{x_1} \wedge \vec{x_2} \wedge \vec{x_3}\|$ dans l'unité de volume correspondant au cube formé par trois vecteurs orthonormés. Plus généralement, la notion de volume s'étend à n dimensions, et le volume du parallélotope défini par n-vecteurs $\vec{x_1}, \vec{x_2}, \vec{x_3}, \ldots \vec{x_n}$ est $\|\vec{x_1} \wedge \vec{x_2} \wedge \vec{x_3} \wedge \cdots \wedge \vec{x_n}\|$ dans l'unité correspondant au parallélotope droit formé par n vecteurs orthonormés.

Les multivecteurs sont intimement liés à la notion de "déterminant" très utile pour résoudre des systèmes de m équations à n-inconnues. Considérons le problème suivant, la molécule d'eau H_2O a pour masse 18 gramme par mole (g.mol^{-1}) et peut être considérée comme formée de deux atomes d'hydrogène H pour un atome d'oxygène O. La molécule d'eau oxygénée, H_2O_2 a pour masse 34 gramme par mole (g.mol^{-1}) et sa formule chimique révèle qu'elle est formée de deux atomes d'hydrogène pour deux atomes d'oxygène. Trouver les masses, m_H et m_O, des atomes d'hydrogène et d'oxygène. Pour obtenir la réponse, il faut

résoudre le système d'équations:

$$2m_H + m_O = 18 \quad (1)$$

$$2m_H + 2m_O = 34 \quad (2)$$

Ce système est du type

$$a_1 x + b_1 y = c_1 \quad (3)$$

$$a_2 x + b_2 y = c_2 \quad (4)$$

où $(a_1, a_2), (b_1, b_2), (c_1, c_2)$ peuvent être considérés comme les coordonnées de trois vecteurs, $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ de l'espace euclidien à deux dimensions dans une base de vecteurs orthonormés $(\vec{e_1}, \vec{e_2})$, et où (x, y) sont deux inconnues à déterminer. Une solution générale à ce type de problèmes existe en termes de nombres appelés "déterminants". Le déterminant de deux vecteurs, $\vec{a}, \vec{b}$, de l'espace euclidien à deux dimensions, $det(\vec{a}, \vec{b})$, est par définition $a_1 b_2 - b_1 a_2$. On remarque que le déterminant de deux vecteurs est antisymmétrique comme leur produit extérieur:

$$det(\vec{a}, \vec{b}) = -det(\vec{b}, \vec{a}).$$

En fait, les deux notions sont liées par:

$$\vec{a} \wedge \vec{b} = det(\vec{a}, \vec{b}) \vec{e_1} \wedge \vec{e_2}.$$

Ceci se démontre aisément en écrivant $\vec{a} = a_1 \vec{e_1} + a_2 \vec{e_2}, \vec{b} = b_1 \vec{e_1} + b_2 \vec{e_2}$ et en développant, car pour tout vecteur $\vec{v}$, par antisymmétrie, $\vec{v} \wedge \vec{v} = -\vec{v} \wedge \vec{v}$, et donc

$$\vec{v} \wedge \vec{v} = 0. \quad (5)$$

Nous verrons dans la partie suivante l'importance de cette propriété mathématique en chimie quantique.

Pour en revenir au système des équations (3) et (4), une solution générale unique existe quand $det(\vec{a}, \vec{b}) \neq 0$ et vaut:

$$x = \frac{det(\vec{c}, \vec{b})}{det(\vec{a}, \vec{b})} \quad (6)$$

$$y = \frac{det(\vec{a}, \vec{c})}{det(\vec{a}, \vec{b})}. \quad (7)$$

Nous laissons au lecteur, à titre d'exercice, le soin d'appliquer ces formules au système des équations (1) et (2).

En mathématiques, le produit extérieur joue un rôle important en algèbre mais aussi en géométrie différentielle. Toutefois, nous allons à présent nous tourner vers son application en chimie quantique.

Encart: notion d'orbitales atomiques

La chimie est la science bâtie sur le principe de Lavoisier de transformation de la matière. Rappelons que la matière est formée d'atomes et de molécules. Les atomes sont constitués d'un noyau chargé positivement et d'électrons chargés négativement. Le noyau est lui-même constitué de protons, positifs et de neutrons, neutres comme leur nom l'indique. L'atome neutre le plus simple est l'atome d'hydrogène formé d'un proton et d'un seul électron.

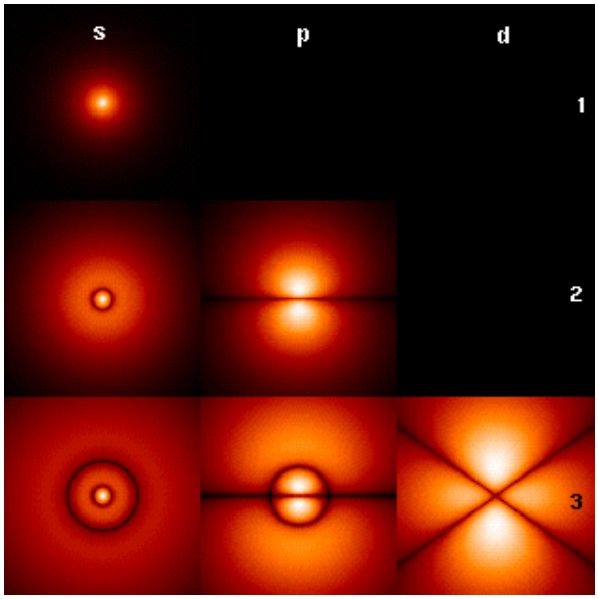
Les propriétés des électrons dans les atomes et les molécules sont prédites par la mécanique quantique si on sait résoudre la célèbre équation de Schrödinger. Toutefois, on ne sait résoudre analytiquement cette équation que pour des systèmes à un électron comme l'atome d'hydrogène. Voici un résumé des concepts quantiques et des résultats mathématiques permettant de comprendre la structure électronique de l'atome d'hydrogène.

l'électron a des propriétés ondulatoires mais n'est ni une onde, ni une particule classique. Pour le chimiste, c'est une particule quantique décrite par une "fonction d'onde", ψ qui est une fonction des coordonnées d'espace et du temps: $\psi : (x, y, z, t) \longmapsto \psi(x, y, z, t)$. Nous nous intéresserons dans cet article, uniquement aux fonctions d'onde normalisées sur l'espace à trois dimension, $\mathbb{R}^3$, c'est-à-dire, telles que $\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(x, y, z, t)|^2 dxdydz = 1$, de sorte que l'intégrale $P(V) = \int_V |\psi(x, y, z, t)|^2 dxdydz$ est la probabilité de présence de l'électron dans le volume $V \subseteq \mathbb{R}^3$ selon l'interprêtation du physicien Max Born, prix Nobel 1954. Les états stationnaires (fonctions périodiques du temps) de l'atome d'hydrogène sont décrits par des fonctions d'onde telles que $\psi(x, y, z, t) = \chi(x, y, z) e^{-iEt}$, où E est l'énergie de l'état stationnaire en question, et où la fonction $\chi : (x, y, z) \longmapsto \chi(x, y, z)$ est appelée une "orbitale atomique".

Les couples (E, χ) s'obtiennent en résolvant l'équation de Schrödinger stationnaire:

$$H\chi = E\chi,$$

où H est un opérateur, appelé hamiltonien, agissant linéairement sur les orbitales. Les solutions à fonction d'onde normalisable qui nous intéressent $(E_n, \chi_{n,l,m})$ sont indicées par trois nombres entiers relatifs n, l, m appelés nombres quantiques. Le nombre n appelé "nombre quantique principal" est un entier naturel strictement positif qui détermine l'énergie de l'orbitale atomique. Cette dernière est une fonction croissante de n. Le nombre l appelé "nombre quantique secondaire" est un entier naturel compris entre 0 et $(n-1)$ qui définit le type de l'orbitale: orbitale de type "s" pour $l = 0$, de type "p" pour $l = 1$, de type "d" pour $l = 2$ ... (cf figure). Enfin, le nombre m appelé "nombre quantique magnétique" est un entier relatif compris entre $-l$ et $+l$. L'énergie de l'atome isolé ne dépend pas de m, par contre, l'énergie de l'atome en présence d'un champ magnétique extérieur en dépend linéairement, d'où son nom.



Classification des types d'orbitales en fonction de leurs surfaces nodales (surfaces où la fonction s'annule): La valeur absolue des orbitales est d'autant plus grande que le point sur la figure est brillant. Les surfaces nodales apparaissent donc en noir sur ces sections de l'espace. A droite est indiqué la valeur de n (jusqu'à $n = 3$), en haut le type d'orbitale (jusqu'au type d). Pour les orbitales de type ns les surfaces nodales sont sphériques et au nombre de $(n-1)$. Les orbitales de type np présentent $(n-2)$ surfaces nodales sphériques plus une surface nodale plane. Les orbitales de type nd présentent $(n-3)$ surfaces nodales sphériques plus deux surfaces nodales planes, et ainsi de suite.

2. L'algèbre extérieure: du côté des chimistes

Les propriétés des atomes et des molécules constituant la matière ne peuvent être comprises sans l'aide de la mécanique quantique (cf. encadré). Or dans cette théorie physique, l'algèbre extérieure apparaît de façon naturelle pour décrire les systèmes de particules identiques de type fermioniques. Rappelons que les particules élémentaires sont de deux types: les bosons et les fermions. C'est le physicien Wolfgang Pauli qui a d'abord rationalisé sous forme d'un principe, "le principe d'exclusion", le fait que la fonction d'onde d'un système de fermions devait avoir les propriétés d'antisymmétrie qu'ont les éléments d'une algèbre extérieure. En particulier, d'après ce principe, les fonctions d'onde de deux fermions ne peuvent avoir tous leurs nombres quantiques égaux sous peine de voir la fonction d'onde totale du système des deux fermions identiquement nulle, en d'autres termes, deux fermions ne peuvent occuper le même état quantique. Or c'est précisément, ce que signifie l'équation (5).

Plus tard, Pauli ravalera son principe d'exclusion au rang de simple théorème, le remarquable "théorème spin-statistique". Les particules quantiques, outre les degrés de liberté d'espace et de temps, ont un degré de liberté supplémentaire, interne, appelé "spin". Ce spin contrairement aux coordonnées d'espace et de temps ne varie pas continuement, mais prends les valeurs: $-S, -S+1, -S+2, \ldots, +S-1, +S$, où S est un entier, ou un demi-entier (entier divisé par deux). Le théorème de Pauli montre que les particules de spin demi-entier sont nécessairement des fermions, et donc ont une fonction d'onde élément d'une algèbre extérieure.



Wolfgang Ernst Pauli (1900 - 1958)

Or le spin d'un électron vaut $\pm\frac{1}{2}$, $(S = \frac{1}{2})$, (ce qui signifie physiquement qu'il faut s'imaginer la particule quantique qu'est l'électron comme ayant la symétrie d'un ruban de Moëbius: elle pas n'est pas invariante sous une rotation de 2π, mais seulement après rotation de 4π (deux tours)). Les fonctions d'onde des électrons d'un atome ou d'une molécule appartiennent donc d'après le théorème spin-statistique à une algèbre extérieure. Nous allons voir à présent comment certaines propriétés des atomes et des molécules sont liées à cette structure d'algèbre extérieure.

On ne sait résoudre exactement l'équation de Schrödinger d'un système à k-électron que pour $k = 1$. Dans le cas $k > 1$, on peut approcher la fonction d'onde de plus basse énergie d'un atome en formant le produit extérieur de k solutions de plus basses énergie de l'atome hydrogénoïde (atome à 1 électron comme l'hydrogène). Pour que le principe d'exclusion soit respecté c'est-à-dire pour que le produit extérieur soit non nul, il faut n'utiliser que des spin-orbitales, $\chi^A_{n,l,m,\gamma}$ (orbitales atomiques dépendant aussi du spin de l'électron $\gamma = \pm\frac{1}{2}$), ayant des jeux de nombres quantiques deux à deux distincts. Par exemple, pour $k = 2$, la fonction d'onde électronique approchée de l'atome d'hélium, He, est le bivecteur, $\chi^{He}_{1,0,0,-\frac{1}{2}} \wedge \chi^{He}_{1,0,0,+\frac{1}{2}}$.

Pour former ce bivecteur, on remarque que nous avons utilisé toutes les spin-orbitales distinctes du niveau $n = 1$, dit "niveau K", c'est-à-dire ayant la même énergie, E_1, dans l'atome hydrogénoïde, et uniquement ces spin-

orbitales. On dit que l'hélium est à niveau K saturé. Il est naturel de se poser le problème de trouver le nombre d'électrons nécessaire pour remplir les couches successives $n = 2, 3, \ldots$. Pour n donné, l prend toutes les valeurs entre 0 et $(n-1)$ et pour l donné, m peut prendre $(2l+1)$ valeurs distinctes. Le nombre de jeux de nombres quantiques distincts sans considérer le spin est donc $\sum_{l=0}^{n-1} 2l+1 = n^2$. Le spin pouvant prendre deux valeurs, on peut caser $k = 2n^2$ électrons dans la couche de nombre quantique principal n. On retrouve bien pour $n = 1$ la valeur $k = 2$ correspondant à l'atome d'hélium. Puis pour $n = 2$ on obtient $k = 8$. L'atome aux deux premièrs niveaux saturés a donc $2+8 = 10$ électrons. C'est l'atome de Néon, dont le décavecteur,

$$\chi^{Ne}_{1,0,0,-\frac{1}{2}} \wedge \chi^{Ne}_{1,0,0,+\frac{1}{2}} \wedge \chi^{Ne}_{2,0,0,-\frac{1}{2}} \wedge \chi^{Ne}_{2,0,0,+\frac{1}{2}} \wedge$$
$$\chi^{Ne}_{2,1,-1,-\frac{1}{2}} \wedge \chi^{Ne}_{2,1,-1,+\frac{1}{2}} \wedge \chi^{Ne}_{2,1,0,-\frac{1}{2}} \wedge \chi^{Ne}_{2,1,0,+\frac{1}{2}} \wedge$$
$$\chi^{Ne}_{2,1,+1,-\frac{1}{2}} \wedge \chi^{Ne}_{2,1,+1,+\frac{1}{2}},$$

est une approximation de la fonction d'onde électronique. Ces deux atomes à niveaux saturés apparaissent dans le groupe des gaz rares à l'extrême droite de la classification périodique des éléments. Ce groupe ne contient que des éléments particulièrement inertes chimiquement du fait de la saturation partielle ou totale de leurs couches électroniques.

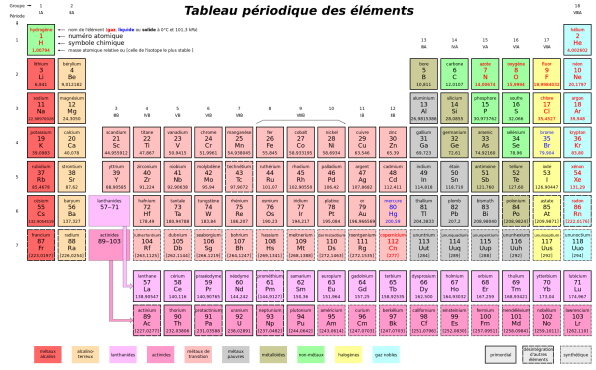


Tableau périodique des éléments

Les contraintes que le principe d'exclusion impose sur le remplissage des spin-orbitales par les électrons sont fondamentales pour expliquer la structure électronique des atomes et des molécules. Mais si l'on considère à présent l'atome d'oxygène qui possède 8 électrons, il y a plusieurs octovecteurs possibles que l'on peut construire à partir de spin-orbitales de même énergie E_2. Une fois la couche K saturée, nous admettrons qu'il convient de saturer aussi la sous-couche des spin-orbitales 2s: $n = 2, l = 0$. Cependant, il reste encore 4 électrons à caser dans les 6 spin-orbitales 2p: $\chi^O_{2,1,-1,-\frac{1}{2}}$, $\chi^O_{2,1,-1,+\frac{1}{2}}$, $\chi^O_{2,1,0,-\frac{1}{2}}$, $\chi^O_{2,1,0,+\frac{1}{2}}$, $\chi^O_{2,1,+1,-\frac{1}{2}}$, $\chi^O_{2,1,+1,+\frac{1}{2}}$. Faut-il plutôt choisir pour la fonction d'onde de l'oxygène le produit extérieur du quadrivecteur $\chi^O_{1,0,0,-\frac{1}{2}} \wedge \chi^O_{1,0,0,+\frac{1}{2}} \wedge \chi^O_{2,0,0,-\frac{1}{2}} \wedge \chi^O_{2,0,0,+\frac{1}{2}}$ par un quadrivecteur du type $\chi^O_{2,1,-1,-\frac{1}{2}} \wedge \chi^O_{2,1,-1,+\frac{1}{2}} \wedge \chi^O_{2,1,0,-\frac{1}{2}} \wedge \chi^O_{2,1,0,+\frac{1}{2}}$ ayant autant de spin-orbitales de spin $+\frac{1}{2}$ que de spin-orbitale de spin $-\frac{1}{2}$ ou par quadrivecteur du type $\chi^O_{2,1,-1,-\frac{1}{2}} \wedge \chi^O_{2,1,-1,+\frac{1}{2}} \wedge \chi^O_{2,1,0,+\frac{1}{2}} \wedge \chi^O_{2,1,+1,+\frac{1}{2}}$ ayant autant de spin-orbitales de même spin (ici $+\frac{1}{2}$) que possible? La règle de Hund (physicien allemand) nous dit que c'est le deuxième cas qui est le bon choix. Or cette règle est encore une conséquence de l'antisymmétrie de la fonction d'onde, élément de l'algèbre extérieure. En effet, l'antisymmétrisation des spin-orbitales de même spin donne une contribution à l'énergie du système qui abaisse cette dernière et donc stabilise le système. Cette contribution n'existe pas pour des spin-orbitales de spins différents. Notons que le fait que deux électrons de l'oxygène soient dans des spin-orbitales de même spin sans partenaire dans des spin-orbitales de spin opposés explique les propriétés paramagnétiques de cet atome.

Le principe d'exclusion et la règle de Hund, qui sont des conséquences de la nature fermionique des électrons et donc du fait qu'une fonction d'onde électronique doit appartenir à une algèbre extérieure, restent aussi pertinents pour construire des fonctions d'onde électroniques moléculaires. Considérons par exemple le fluorure d'hydrogène, HF, qui a dix électrons et tend à avoir la structure saturée du néon. On peut combiner les spin-orbitales atomiques 1s de l'hydrogène, $\chi^H_{1,0,0,\pm\frac{1}{2}}$ avec des spin-orbitale 2p du fluor, par exemple $\chi^F_{2,1,0,\pm\frac{1}{2}}$ avec des coefficients réels a, b, appropriés, pour former des spin-orbitales moléculaires,

$$\sigma_{\pm\frac{1}{2}} = a\chi^H_{1,0,0,\pm\frac{1}{2}} + b\chi^F_{2,1,0,\pm\frac{1}{2}}. \tag{8}$$

Le décavecteur,

$$\chi^F_{1,0,0,-\frac{1}{2}} \wedge \chi^F_{1,0,0,+\frac{1}{2}} \wedge \chi^F_{2,0,0,-\frac{1}{2}} \wedge \chi^F_{2,0,0,+\frac{1}{2}} \wedge$$
$$\chi^F_{2,1,-1,-\frac{1}{2}} \wedge \chi^F_{2,1,-1,+\frac{1}{2}} \wedge \chi^F_{2,1,+1,-\frac{1}{2}} \wedge \chi^F_{2,1,+1,+\frac{1}{2}} \wedge$$
$$\sigma_{-\frac{1}{2}} \wedge \sigma_{+\frac{1}{2}},$$

sera alors une première approximation de la fonction d'onde de la molécule HF. En développant dans l'algèbre extérieure, l'expression (8) des spin-orbitales moléculaires $\sigma_{+\frac{1}{2}}$ et $\sigma_{-\frac{1}{2}}$, on voit que cette fonction d'onde est la somme de 4 décavecteurs, produits extérieurs de spin-orbitales atomiques. Deux de ces termes sont constitués de 9 spin-orbitales du fluor et d'une de l'hydrogène et ont un coefficient égal à ab. Ils représentent une structure électronique dite "covalente", symbolisée par H:F , où les deux points matérialisent les deux électrons mis en commun par les deux atomes, selon la théorie de Lewis de la liaison chimique. Un autre terme avec un coefficient a^2 a 2 spin-orbitales de l'hydrogène, il représente une structure électronique dite "ionique" H^-F^+. Enfin, un dernier terme avec un coefficient b^2 n'a aucune spin-orbitale de l'hydrogène, il représente la structure électronique ionique H^+F^-. Ainsi, une fonction

d'onde moléculaire quantique apparaît comme la superposition de plusieurs structures électroniques à caractère classique.

References

[1] R. Deheuvels, *Formes quadratiques et groupes classiques* (PUF, Paris, 1981).

[2] J.-C. Chottard, J.-C. Depezay, J.-C. Leroux, *CHIMIE FONDAMENTALE, Études biologiques et médicales, II. STRUCTURE MOLÉCULAIRE* (Hermann, Paris, 1984).

[3] http://fr.wikipedia.org