

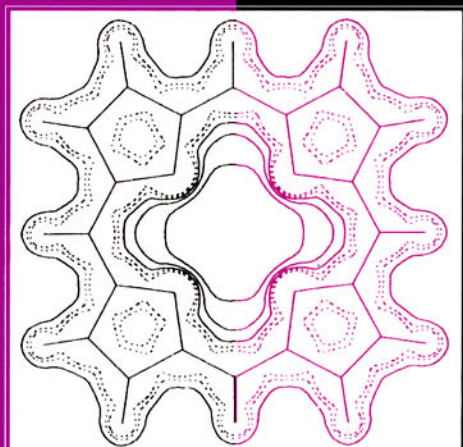
C H I M I E

Jean-Louis RIVAIL

Éléments de chimie quantique

à l'usage des chimistes

DEUXIÈME ÉDITION



SAVOIRS ACTUELS

 CNRS EDITIONS


EDP
SCIENCES

É L É M E N T S D E
Chimie quantique
à l'usage des chimistes

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

Jean-Louis Rivail

É L É M E N T S D E
Chimie quantique
à l'usage des chimistes

Deuxième édition

S A V O I R S A C T U E L S

EDP SCIENCES/CNRS ÉDITIONS

Illustration de la couverture : Courbes d'isopotential du dianion porphyrinate

courbes en traits pleins : - 0,50 ; - 0,25 ; 0 unité atomique
courbes en traits pointillés : 0,25 ; 0,50 unité atomique

Réalisation M. F. Ruiz-Lopez et M. T. C. Martins Costa

© 1999

EDP Sciences, 7, avenue du Hoggar, BP 112, Parc d'activités de Courtabœuf, 91944
Les Ulis Cedex A.

CNRS ÉDITIONS, 15, rue Malebranche, 75005 Paris.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays.

Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4, L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle).

Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au : Centre français d'exploitation du droit de copie, 3, rue Hautefeuille, 75006 Paris.
Tél. : 43.26.95.35.

ISBN EDP Sciences : 2-86883-372-1

ISBN CNRS ÉDITIONS : 2-271-05241-6

TABLE DES MATIÈRES

<i>Préface</i>	XV
<i>Avant-propos</i>	XVII
<i>Avertissement</i>	XXI

PREMIÈRE PARTIE

LES FONDEMENTS QUANTIQUES DE LA CHIMIE

CHAPITRE 1. — RÉSUMÉ DE MÉCANIQUE QUANTIQUE	3
1.1 Les axiomes de la mécanique quantique et leurs conséquences	3
1.1.1 Description d'un système de particules ponctuelles	3
1.1.2 Mesure d'une grandeur physique	4
1.1.3 Les opérateurs associés aux grandeurs physiques : prin- cipe d'incertitude	6
1.1.4 L'espace des fonctions d'onde, l'équation de Schrödin- ger	9
1.2 La rotation d'une molécule diatomique rigide	13
1.2.1 Etude en mécanique classique	13
1.2.2 Etude en mécanique quantique	14
1.2.3 Le moment cinétique	17
COMPLÉMENTS	
C.1.1 Compatibilité de deux observables dont les opérateurs associés sont commutables	21
C.1.2 Propriétés générales du moment cinétique	21
CHAPITRE 2. — LES ATOMES À UN ÉLECTRON	25
2.1 Mécanique quantique des atomes hydrogénoïdes	25
2.1.1 Bases mécaniques de l'étude d'un système de deux particules	25
2.1.2 L'opérateur énergie potentielle	26
2.1.3 L'équation de Schrödinger	26
2.1.4 Recherche de fonctions normables, solutions de l'équa- tion de Schrödinger	27

2.2 Nomenclature et étude des solutions obtenues	30
2.2.1 Nomenclature	30
2.2.2 Représentation graphique des fonctions d'onde	32
2.3 Moment magnétique orbital et spin électrique	37
2.3.1 Moment magnétique orbital, effet Zeeman	37
2.3.2 Le spin électronique et le couplage spin-orbite	39
2.4 Les états de l'atome d'hydrogène compte tenu du spin	41
2.5 Unités atomiques	43
COMPLÉMENT	
C.2 Calcul des fonctions radiales $R_{nl}(r)$	45
CHAPITRE 3. — LES MOLÉCULES DIATOMIQUES À UN SEUL ÉLECTRON	
3.1 Hamiltonien moléculaire. Approximation de Born et Oppenheimer	49
3.1.1 Les différents termes d'un hamiltonien moléculaire	49
3.1.2 Approximation de Born et Oppenheimer	50
3.2 La fonction d'onde électronique d'une molécule diatomique à un seul électron	52
3.2.1 Conséquences de l'existence d'un axe de révolution ...	52
3.2.2 Molécules diatomiques homonucléaires : conséquences de l'existence d'un centre d'inversion	54
3.3 La molécule-ion H_2^+	56
3.3.1 Etude de l'état fondamental du système	56
3.3.2 Etude de l'état σ_u de plus basse énergie	60
3.3.3 Etude des états suivants : diagramme de corrélation ...	61
3.4 La molécule-ion HeH^{2+}	63
COMPLÉMENTS	
C.3.1 L'approximation de Born et Oppenheimer	66
C.3.2 Signification physique du minimum de $U(R)$	68
C.3.3 Solutions de l'équation de Schrödinger d'une molécule diatomique à un seul électron	68

DEUXIÈME PARTIE

L'APPROXIMATION ORBITALE

CHAPITRE 4. — LES ATOMES À PLUSIEURS ÉLECTRONS ...	75
4.1 L'équation de Schrödinger d'un atome à plusieurs électrons ...	75
4.2 L'atome d'hélium et l'approximation orbitale	76
4.2.1 L'hypothèse des électrons indépendants	76
4.2.2 Modèle à charge nucléaire effective	79

4.3 L'atome à plusieurs électrons dans l'approximation orbitale ...	81
4.3.1 Le principe de Pauli	81
4.3.2 Configuration électronique des éléments	82
4.4 Les orbitales de Slater	85
4.4.1 Etude de la fonction radiale	85
4.4.2 Détermination de ζ , règles de Slater	87
4.5 Limites de l'approximation orbitale	87
COMPLÉMENT	
C.4 Calcul des intégrales de répulsion interélectroniques	91
CHAPITRE 5. — LES MOLÉCULES DIATOMIQUES	
5.1 Les molécules et l'approximation orbitale	93
5.2 Les états électroniques des molécules diatomiques homonucléaires	94
5.2.1 Molécules de H_2 à He_2	94
5.2.2 Dimères des éléments de la deuxième ligne du tableau périodique	95
5.3 Les orbitales des molécules diatomiques homonucléaires dans l'approximation LCAO	98
5.3.1 Principes généraux	98
5.3.2 Etude de l'état fondamental de H_2^+	99
5.4 Orbitales moléculaires approchées pour les molécules diatomiques hétéronucléaires	104
5.5 Propriétés générales des orbitales moléculaires des molécules diatomiques	107
5.5.1 Energie des niveaux	107
5.5.2 Orbitales moléculaires	112
5.6 Conséquences pratiques	114
5.6.1 Le fluorure d'hydrogène	114
5.6.2 Population électronique, charges atomiques	117
5.6.3 Hydrure de lithium, orbitales atomiques hybrides	118
5.6.4 Moment dipolaire moléculaire et charges atomiques ...	122
5.6.5 Molécules comportant deux atomes à plusieurs électrons	124
COMPLÉMENT	
C.5 Calcul des intégrales du type H_{aa}, H_{ab} et S dans une base d'orbitales de Slater	126
CHAPITRE 6. — LES SYMÉTRIES MOLÉCULAIRES	
6.1 Opérations et éléments de symétrie	129
6.1.1 Opérations de symétrie	129
6.1.2 Éléments de symétrie	131

6.1.3 Opérateurs de symétrie	131
6.1.4 Représentation graphique des opérations de symétrie .	131
6.2 Groupes de symétrie, classes de symétrie	132
6.2.1 Produit de deux opérations. Ensemble des opérations conservant une molécule	132
6.2.2 Opération inverse	133
6.2.3 Groupe de symétrie	134
6.2.4 Classe de symétrie	134
6.3 Les principaux groupes de symétrie de la chimie	136
6.3.1 Nomenclature	136
6.3.2 Détermination du groupe de symétrie d'une molécule .	139
6.4 Représentations linéaires des groupes de symétrie	139
6.4.1 Définitions	139
6.4.2 Réduction des représentations	142
6.5 Eléments de la théorie des caractères	145
6.5.1 Définition	145
6.5.2 Table de caractères	146
6.5.3 Propriétés des caractères	146
6.6 Application de la théorie des groupes en mécanique quantique	149
6.6.1 Propriétés de l'équation de Schrödinger dans les opéra- tions de symétrie qui conservent le système	149
6.6.2 Les représentations ayant pour base les fonctions propres de l'hamiltonien	150
6.6.3 Application à l'étude des systèmes chimiques	151
6.6.4 Cas des orbitales moléculaires	151
6.6.5 Symétries des états et des orbitales moléculaires	152
6.7 Produit direct de deux représentations ; applications au calcul des intégrales moléculaires	152
6.7.1 Produit direct de deux représentations	152
6.7.2 Application au calcul de certaines intégrales	153
COMPLÉMENTS	
C.6.1 Rappels de quelques propriétés matricielles	156
C.6.2 Théorèmes d'orthogonalité et opérateurs de projection	160
CHAPITRE 7. — MOLÉCULES POLYATOMIQUES DES ÉLÉMENTS NORMAUX	
7.1 Principe de l'étude	163
7.1.1 Choix des bases de représentations	164
7.1.2 Calcul des caractères, réduction des représentations ...	164
7.1.3 Construction des orbitales moléculaires	165
7.1.4 Nombre et disposition relative des niveaux	166

7.2 Molécules polyatomiques ne contenant qu'un atome d'un élément autre que l'hydrogène	167
7.2.1 Le méthane CH_4	167
7.2.2 L'ammoniac NH_3	172
7.2.3 La molécule d'eau	177
7.3 Règle de Walsh	179
7.4 Molécules contenant plus d'un atome lourd	179
7.4.1 L'éthane et le fragment CH_3	179
7.4.2 L'éthylène et le fragment CH_2	184
7.4.3 L'acétylène et le fragment CH	185
CHAPITRE 8. — COMPOSÉS DES MÉTAUX DE TRANSITION .	187
8.1 Orbitales moléculaires des composés octaédriques	187
8.1.1 Exposé du problème	187
8.1.2 Orbitales moléculaires	190
8.1.3 Discussion des résultats	195
8.2 Les composés pentacoordinés	200
8.3 Les composés tétracoordinés	202
8.3.1 Composés tétraédriques	202
8.3.2 Composés plans carrés	202
8.4 Chimie moléculaire des métaux de transition. Analogie isolobale	204
8.4.1 Composés à liaison métal-métal	204
8.4.2 Les principes de l'analogie isolobale	205
8.4.3 Application de l'analogie isolobale	206
CHAPITRE 9. — ÉTUDES QUANTITATIVES PAR LES MÉTHODES D'HAMILTONIENS DE CHAMP MOYEN	209
9.1 Généralités. Calcul variationnel des orbitales moléculaires	209
9.1.1 L'hamiltonien de champ moyen	209
9.1.2 Examen des éléments de matrice $H_{\mu\nu}$	211
9.2 Calcul des orbitales π des molécules planes. Méthode de Hückel	213
9.3 Application de la méthode de Hückel aux hydrocarbures insaturés	215
9.3.1 Etude de l'éthylène ; énergie de formation de la liaison π	216
9.3.2 Etude du butadiène ; énergie de délocalisation	217
9.3.3 Etude du benzène	219
9.3.4 Propriétés générales des hydrocarbures insaturés	222
9.4 Molécules hétéroatomiques	224

9.5 Utilisation de la méthode de Hückel	226
9.5.1 Energies	226
9.5.2 Fonction d'onde	228
9.6 Perfectionnements de la méthode	230
9.6.1 Variation de β avec la longueur de liaison	230
9.6.2 Variation de α avec la charge : technique ω	230
9.7 La méthode de Hückel étendue	231
9.7.1 Bases de la méthode	231
9.7.2 Exemple du méthane	233
9.7.3 Méthode de Hückel étendue itérative	235
COMPLÉMENT	
C.9 Propriétés des orbitales moléculaires de Hückel	237
CHAPITRE 10. — LES CRISTAUX	243
10.1 Les outils théoriques de l'étude des cristaux	243
10.1.1 La symétrie de translation	243
10.1.2 Etats d'un électron sur une chaîne infinie périodique ..	245
10.1.3 Propriétés des fonctions de Bloch	247
10.1.4 Cas d'une maille renfermant plusieurs atomes	248
10.1.5 Cristaux bi et tridimensionnels	251
10.1.6 Représentation des résultats ; densité d'états	254
10.2 Etude de quelques solides unidimensionnels	256
10.2.1 Le polyacétylène	256
10.2.2 Le nitrure de soufre $(SN)_n$	258
10.3 Le graphite et le nitrure de Bore	259
10.4 Les systèmes tridimensionnels	263
10.5 Les différentes méthodes d'étude des solides	266

TROISIÈME PARTIE

VERS LE QUANTITATIF

CHAPITRE 11. — LES ÉTATS DES SYSTÈMES À PLUSIEURS ÉLECTRONS	271
11.1 Le principe de Pauli	271
11.1.1 Énoncé général du principe de Pauli	271
11.1.2 Cas de l'approximation orbitale. Déterminant de Slater	272
11.1.3 Cas d'un système à deux électrons	273

11.2 Les états de spin d'un système multiélectronique	274
11.2.1 Les opérateurs de spin	274
11.2.2 La multiplicité de spin des états	276
11.3 Symétrie des états multiélectroniques	278
11.3.1 Symétrie des systèmes ou sous-systèmes à couche fermée ; équivalence électron-lacune	278
11.3.2 Cas des systèmes à deux électrons : produits directs symétrique et antisymétrique	280
11.4 Applications	282
11.4.1 Etats électroniques des molécules	282
11.4.2 Transitions électroniques	283
11.4.3 Le couplage vibronique	284
11.5 Cas des systèmes appartenant à des groupes infinis	286
11.5.1 Molécules linéaires	286
11.5.2 Les états multiélectroniques des atomes	288
11.6 Energies des états multiélectroniques	289
11.6.1 Energie d'un système représenté par un déterminant de Slater	289
11.6.2 Cas d'un système à deux électrons	290
11.7 Cas des orbitales développées en combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Matrice densité	291
COMPLÉMENT	
C.11 Matrices associées aux opérateurs dans une base de déterminants de Slater	293
CHAPITRE 12. — LES MÉTHODES DU CHAMP SELF-CONSISTANT	
12.1 Le champ self-consistant	299
12.1.1 Equations de Hartree-Fock	299
12.1.2 Propriétés des solutions des équations de Hartree- Fock	301
12.1.3 Méthodes de Hartree-Fock avec et sans contrainte de spin	304
12.1.4 Application à l'analyse des spectres électroniques des atomes	305
12.2 Orbitales développées dans une base d'orbitales atomiques	306
12.2.1 Systèmes à couche fermée dans le formalisme RHF. Equations de Roothaan	306
12.2.2 Systèmes à couche ouverte dans le formalisme UHF. Equations de Berthier-Pople-Nesbet	310
12.3 Les méthodes de calcul <i>ab initio</i>	312
12.3.1 Le problème des intégrales de répulsion	312

12.3.2 Les bases de fonctions gaussiennes	313
12.3.3 Les pseudopotentiels	316
12.3.4 La limite Hartree-Fock	317
12.4 Les méthodes semi-empiriques	318
12.4.1 Principe des méthodes semi-empiriques	318
12.4.2 Les méthodes du type NDDO	320
12.4.3 Les méthodes du type CNDO et INDO	322
12.4.4 La pratique des méthodes semi-empiriques	324
12.5 Les méthodes dites de la fonctionnelle de la densité	326
12.6 La localisation des orbitales moléculaires	329
12.6.1 La méthode d'Edmiston et Ruedenberg	329
12.6.2 La méthode de Boys et Foster	330
12.6.3 Les orbitales localisées	330
COMPLÉMENTS	
C.12.1 Méthode d'orthogonalisation de Löwdin	334
C.12.2 Produit de deux gaussiennes centrées en deux points diffé-	
rents	335
CHAPITRE 13. — AU-DELÀ DES APPROXIMATIONS	
USUELLES	337
13.1 Au-delà de l'approximation orbitale : la corrélation électro-	
nique	337
13.1.1 L'espace des configurations	337
13.1.2 L'opérateur hamiltonien dans l'espace des configurations.	
Théorème de Brillouin	338
13.1.3 Etude de la fonction obtenue. Exemple de H_2	339
13.1.4 La corrélation traitée comme une perturbation	341
13.1.5 Les méthodes SCF multiconfigurationnelles	343
13.2 Une autre approche de la corrélation : les méthodes de liaison de	
valence (valence bond)	344
13.2.1 Le traitement de Heitler et London de la molécule	
d'hydrogène et ses prolongements	344
13.2.2 Le traitement des molécules polyatomiques par la	
méthode des liaisons de valence	346
13.3 La pratique des méthodes <i>post Hartree-Fock</i>	347
13.4 Au-delà de l'approximation de Born et Oppenheimer	349
13.4.1 Surfaces adiabatiques et diabatiques. Croisements évi-	
tés	349
13.4.2 Principe d'un traitement non Born-Oppenheimer	351
13.5 Les corrections relativistes	354
13.5.1 Mécanique quantique dans le domaine faiblement relati-	
viste	354

13.5.2 Le couplage spin-orbite	355
13.5.3 Les corrections dues à la variation de la masse avec la vitesse	357
13.6 Ultimes remarques sur les approximations usuelles	360

QUATRIÈME PARTIE

MOLÉCULES ENTRE ELLES

CHAPITRE 14. — LES INTERACTIONS INTER- MOLÉCULAIRES	363
14.1 Les forces intermoléculaires à longue distance	364
14.1.1 Méthode générale d'étude	364
14.1.2 Développement multipolaire de la perturbation	365
14.1.3 L'interaction électrostatique	368
14.1.4 Le terme d'induction	368
14.1.5 L'énergie de dispersion	370
14.2 Les interactions de van der Waals	371
14.2.1 Potentiel répulsif à courte distance	372
14.2.2 Extension vers les moyennes distances du domaine de validité du potentiel d'interaction à longue distance ...	374
14.3 Les interactions de transfert de charge	374
14.4 La liaison hydrogène	376
14.5 Les liaisons à trois centres	378
CHAPITRE 15. — INTRODUCTION AUX THÉORIES DE LA RÉACTIVITÉ CHIMIQUE	383
15.1 Principes généraux d'étude de la réactivité chimique	383
15.2 Prévion de la réactivité à partir des propriétés moléculaires ...	385
15.2.1 Indices statiques de réactivité	385
15.2.2 Indices dynamiques de réactivité. Energie de localisa- tion	386
15.3 Les orbitales intermoléculaires	388
15.3.1 Hypothèses de base et notations	388
15.3.2 Expression de l'énergie d'interaction	391
15.4 Les orbitales-frontières	393
15.5 Réactions concertées	396
15.6 Conservation de la symétrie des orbitales. Règles de Woodward et Hoffmann	398

COMPLÉMENT

C.15 Energie d'interaction de deux molécules dans la méthode des orbitales intermoléculaires	403
ANNEXE 1. — TABLE DE CARACTÈRES	407
ANNEXE 2. — MÉTHODES D'APPROXIMATION	419
A2.1 La méthode variationnelle	419
A2.2 La méthode des perturbations	423
A2.3 La méthode des variations-perturbations	426
INDEX	431

Préface

L'un des maîtres à penser de l'auteur (et de moi-même) a été le grand chimiste théoricien anglais Charles Coulson. Pendant la majeure partie de sa carrière, Coulson a occupé une chaire de mathématiques. Et il pouvait écrire :

L'évidente vérité est que vous ne pouvez pas avoir une théorie poussée sans quelque recours aux mathématiques.

Mais Coulson était loin de n'être qu'un mathématicien appliqué. Il avait une vision originale et claire de cette interface entre la chimie et la physique que l'on nomme Chimie Quantique.

Voici deux autres citations de Coulson qui donnent une idée de sa pensée. Dans la première, Coulson décrit les dix premières années de la théorie de la liaison chimique comme passées

à échapper aux schémas intellectuels du physicien, de sorte que les notions chimiques de liaison dirigée et de localisation pouvaient être développées

et

[les faits expérimentaux de la chimie] impliquent que les solutions de l'équation d'onde aient certaines propriétés, de sorte que la chimie peut être considérée comme résolvant les problèmes des mathématiciens et non le contraire.

Jean-Louis Rivail a écrit ce livre avec l'esprit de Coulson. Il accepte, salue même, la pertinence d'analyse atteinte par les chimistes théoriciens appliqués qui ont œuvré à la construction d'un cadre d'orbitales, médiateurs entre l'intuition chimique et la mécanique quantique. Il prend aussi acte du fait que nous avons en main les moyens d'être quantitatifs. Ainsi son livre construit la voie moyenne. Acceptant les modèles qualitatifs du schéma des orbitales, le texte montre au chimiste, de façon aussi indolore que possible, d'où ces modèles sont issus. Les complications mathématiques sont judicieusement reléguées dans les compléments aux chapitres. Et dans la deuxième partie de l'ouvrage, les méthodes et la terminologie des calculs de la chimie quantique sont clairement exposés.

Il y a des mathématiques dans le livre du Professeur Rivail, mais c'est dans l'esprit de la chimie. L'ouvrage guide le chimiste à travers les voies que nous avons ouvertes entre la mécanique quantique et les molécules complexes. Je pense qu'il fait cela extrêmement bien.

Roald Hoffmann
Cornell University
Juillet 1994

Avant-propos

Les chimistes conçoivent, transforment et étudient des objets bien réels mais qu'ils ne voient pas. Ils doivent donc continuellement chercher à améliorer les représentations mentales qu'ils se font des atomes, des molécules et cristaux. On n'est donc pas surpris de constater que tout progrès dans la représentation macroscopique de la réalité moléculaire s'accompagne toujours de progrès importants de la chimie, qui s'expliquent par le fait que les chimistes disposent de modèles de plus en plus pertinents et de plus en plus informatifs des objets qu'ils créent ou qu'ils transforment. Ces modèles sont en grande partie l'œuvre des chimistes eux-mêmes qui, après une patiente accumulation de faits expérimentaux et une rigoureuse confrontation de ces observations, en arrivent à donner de la réalité invisible une image de plus en plus riche. Ainsi en a-t-il été de la structure hexagonale du benzène de Kekulé, ou du carbone tétraédrique de Le Bel et van't Hoff.

Un tournant décisif dans l'histoire de la chimie a été, sans aucun doute, la découverte de l'électron puis l'apparition de la mécanique quantique gouvernant le comportement des particules à l'échelle moléculaire et submoléculaire. Alors le rêve d'appréhender les molécules de l'intérieur, d'en connaître l'anatomie et la physiologie, pouvait commencer à devenir réalité dès la fin des années 20.

La chimie quantique s'est donné pour objectif d'apporter toute la rationalité possible dans une science dont la richesse et la diversité ne manquent pas de surprendre et parfois de déranger. Après avoir confirmé la justesse des modèles anciens, elle ordonne progressivement des chapitres entiers de la chimie tout en mettant en lumière la subtilité des phénomènes en jeu, qui explique la grande difficulté qu'il y a à rendre cette science entièrement quantitative.

Dans sa pratique quotidienne, le chimiste fait usage de divers modèles, généralement qualitatifs, plus ou moins complémentaires les uns des autres, plus ou moins élaborés et, naturellement, plus ou moins aptes à rendre compte correctement de certains aspects des phénomènes à expliquer. Le choix du modèle approprié constitue donc un acte d'une importance toute particulière. Pour être judicieux ce choix doit se référer à une connaissance suffisante de ces modèles, et tout spécialement des hypothèses simplificatrices sur lesquelles ils reposent nécessairement.

C'est avant tout à une analyse des différents degrés d'approximation auxquels on peut prétendre de nos jours dans la modélisation des molécules

et des cristaux que cet ouvrage voudrait convier ses lecteurs. Pour être convaincante et sûre, cette analyse se doit d'être la plus rigoureuse possible et ne peut faire l'économie du raisonnement physique, même si celui-ci peut être grandement simplifié par un recours à l'intuition. De la même façon, il a semblé souhaitable d'établir les résultats de référence sur des bases mathématiques solides. Cependant, afin d'éviter les longs détours que peuvent imposer certains calculs, les développements mathématiques un peu techniques, ou simplement trop longs, ont été retirés du texte principal et sont offerts aux lecteurs désireux de maîtriser l'aspect technique des raisonnements proposés dans les compléments aux chapitres.

A l'appui des modèles qualitatifs, il est souvent indispensable de pouvoir fournir une analyse quantitative permettant une évaluation réaliste de leurs domaines de validité. En outre, lorsque la complexité des systèmes rend aléatoire l'usage des modèles simplifiés, il peut être fort utile d'approcher les phénomènes au moyen de résultats quantitatifs. Ces dernières années ont vu se développer des moyens de calcul puissants à la portée de la plupart des laboratoires, aussi une intense activité de modélisation moléculaire se développe-t-elle en ce moment, qui, directement ou indirectement, se rapporte toujours au traitement quantique des systèmes. C'est la raison pour laquelle la troisième partie de l'ouvrage est plus spécialement consacrée à l'exposé des principes des méthodes usuelles de calculs quantitatifs dont on peut prévoir, sans être grand clerc, qu'elles sont appelées à se développer chez les expérimentateurs au même titre que certaines méthodes physiques d'investigation.

Je me suis efforcé, tout au long de cet ouvrage, de me souvenir de son objet : la chimie, et d'accorder à l'exposé des méthodes de la chimie quantique la juste place qui leur revient dans la culture scientifique d'un chimiste. Ce choix m'a conduit à ne présenter un outil théorique nouveau qu'au moment de l'exposé où celui-ci devient nécessaire. C'est ainsi que les groupes de symétrie sont présentés dans la deuxième partie consacrée à l'approximation orbitale, au moment d'aborder pour la première fois les molécules polyatomiques.

La méthode adoptée, et le souci de rigueur, doivent beaucoup à l'enseignement de deux maîtres exceptionnels : Jean Barriol, qui m'a fait découvrir et aimer la chimie quantique, et Charles A. Coulson dont je vénère la mémoire, comme tous ceux, nombreux, qui ont eu le privilège de connaître cette lumineuse figure de la science contemporaine.

Le contenu de cet ouvrage correspond, en grande partie, aux enseignements donnés à l'Université Henri-Poincaré, Nancy I, en licence et maîtrise de chimie physique, au magistère de génie moléculaire et dans divers cours de troisième cycle. Les nombreuses promotions d'étudiants qui les ont suivis m'ont beaucoup aidé à en clarifier l'exposé. Je leur en suis très reconnaissant.

Vibration (énergie résiduelle) : 68.
Viriel (théorème du) : 58.

W

Walsh (règle de) : 179.
Wheland (complexe de) : 386.
Woodward et Hoffmann (règles de) :
398.

X

$X\alpha$ (méthode) : 328.

Z

Zeeman (effet) : 38.

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.