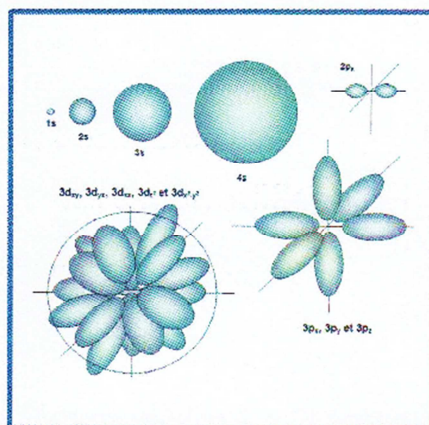
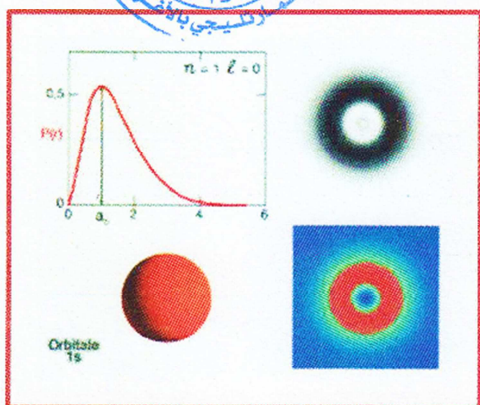


République Algérienne Démocratique et Populaire
 Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
 Université Amar Telidji de Laghouat



Faculté des Sciences
 Département des Sciences de la Matière



Cours
L'essentiel de Chimie Quantique
Orbitales Atomiques – Orbitales Moléculaires

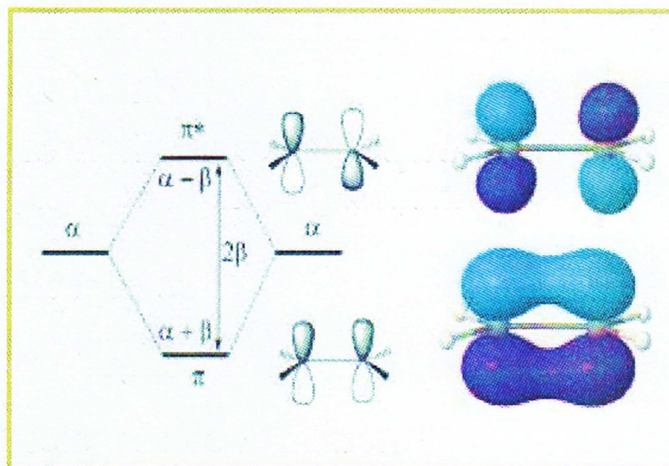
Destinés aux étudiants de licence en :

*Chimie *

Domaine * sciences de la matière*



Réalisé par :
 Dr. HAMDY Ahmed



Sommaire

<i>Avant-propos</i>	02
Chapitre I : Principes Généraux	03
1.1 État quantique :	04
1.2 Aspects mathématiques :	04
1.2.1. Opérateurs différentiels.	04
1.1.2 Opérateurs hermitiens.	04
1.2.3 Propriétés des fonctions propres d'un opérateur hermitien.	05
1.2.4 Espace des états et notation de Dirac .	05
1.3 Postulats de la mécanique ondulatoire :	05
1.4 Le puits de potentiel infini à une dimension	06
<i>Exercices</i>	06
Chapitre II : Orbitales atomiques	13
1.1.L'atome d'hydrogène et les atomes hydrogénoïde :	14
2.2 Atomes polyélectroniques :	21
2.2.1 Approximation orbitalaire :	21
2.2.2. Généralisation des orbitales atomiques :	22
2.2.3. Energies des OAs :	22
2.2.4. Le modèle effectif de Slater	23
2.2.5. Principe des variations :	24
<i>Exercices</i>	26
Chapitre III : Orbitales moléculaires	29
3-1 Système polynucléaire :	30
3-1-1 Molécules diatomiques homonucléaires A₂	30
3.1.2 Molécules diatomiques hétéronucléaires AB	36
3.1.3 Méthode de HUCKEL :	37
<i>Exercices</i>	39
<i>Références bibliographiques</i>	57

Avant-propos

La chimie quantique est une part importante du programme de chimie, dès la Licence en chimie, l'importance de cette matière est principalement due à la nécessité de prendre les connaissances de base pour la continuation, soit pour les études en master ou pour la recherche dans le domaine de la chimie computationnelle.

Ce polycopie, destiné aux les étudiants en licence options chimie, débute par un rappel de cours pour comprendre les applications de la mécanique quantique aux systèmes atomiques et moléculaires ainsi que les différentes modèles et approximations utilisés en chimie quantique. Chaque chapitre est accompagné de quelques exercices corrigés. Ces exercices sont censés couvrir l'ensemble des connaissances théoriques développées dans les cours.

Chapitre I : Principes Généraux

1.3 État quantique :

Les principes généraux de la mécanique quantique s'énoncent sous la forme de certains postulats. Le premier postulat définit la notion d'état quantique. Cette notion vient remplacer le concept d'état classique défini par la donnée des positions et vitesses des particules constituant un système. Le second postulat définit l'évolution temporelle d'un état quantique en nous donnant l'équation de mouvement quantique, appel **équation de Schrödinger** ; cette équation joue le même rôle que l'équation de Newton en mécanique classique.

1.4 Aspects mathématiques :

Les grandeurs physiques que l'on peut observer en Physique (position, vitesse, Quantité de mouvement, énergie, masse, etc...) sont appelées **observables**. En mécanique classique, chaque observable est une fonction des autres variables définissant l'état du système. Par exemple, si E est l'énergie d'une particule à la position r au temps t, E(r, t) est défini quand r et t sont spécifiés, en d'autres termes l'état dynamique du système est défini à chaque instant par les valeurs prises par les variables dynamiques. En mécanique quantique, la relation entre états dynamiques et variables dynamiques est beaucoup moins directe. Cela a pour conséquence que du point de vue mathématique, les opérateurs jouent un rôle prépondérant. L'objet des paragraphes suivants est d'apporter un ensemble minimaliste de définitions mathématiques et de théorèmes nécessaires à l'exposé tout aussi minimaliste des bases axiomatiques de la mécanique quantique.

1.2.1. Opérateurs différentiels.

P étant un opérateur quelconque et $\varphi(x)$ une fonction quelconque, il n'existe pas, En général, de relation particulière entre $P\varphi(x)$ et $\varphi(x)$. Il existe cependant des cas où $P\varphi(x)$ est un multiple de $\varphi(x)$:

$$P\varphi(x) = k\varphi(x) \quad (1.1)$$

Où p est une constante par rapport à x. Une telle équation est appelée équation aux valeurs propres. $\varphi(x)$ est une fonction propre de P et p la valeur propre associée.

Exemple :

$$P = \frac{d}{dx}, \quad \varphi(x) = e^{kx} \quad (1.2)$$

$$P\varphi(x) = k\varphi(x) \quad (1.3)$$

1.2.2. Opérateurs hermitiens.

Une fonction est dite de carré sommable si l'intégrale

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)^* \varphi(x) dx \quad (1.4)$$

À une valeur finie.

$\varphi^*(x)$ est le complexe conjugué de $\varphi(x)$

Considérons l'opérateur A et les fonctions $u(x)$ et $v(x)$. Soit A^* le complexe conjugué de l'opérateur A . Si, en admettant que ces intégrales existent

$$\int u^*(x) A v(x) dx = \int (A^* u^*(x)) v(x) dx \quad (1.5)$$

Pour toutes les fonctions u et v de carré sommable, l'opérateur A est appelé hermitien. Les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont réelles.

1.2.3. Propriétés des fonctions propres d'un opérateur hermitien.

Deux fonctions f et g sont orthogonales si

$$\int f^*(x) g(x) dx = 0 \quad (1.6)$$

Théorème : Si φ_δ et φ_μ sont des fonctions propres de l'opérateur hermitien A correspondant à des valeurs propres a_δ et a_μ différentes, φ_δ et φ_μ sont orthogonales.

1.2.4 Espace des états et notation de Dirac .

En mécanique quantique on associe à chaque état dynamique un certain type de vecteur appelé ket et représenté par le symbole $|\rangle$. Afin de distinguer les kets on insère d'autres symboles à l'intérieur. C'est une manière pratique de représenter les fonctions propres d'un système par des vecteurs.

Les kets forment un espace vectoriel préhilbertien s'ils sont normés.

L'espace dual de l'espace des kets est l'espace des vecteurs bra $\langle |$. Bras et

Kets sont associés par une correspondance biunivoque ils sont dit conjugués. En pratique ils sont complexes conjugués.

Avec ces notations le produit scalaire s'écrit :

$$(X, Y) = \langle Y | X \rangle \quad (1.7)$$

On notera que :

$$\langle Y | \alpha X \rangle = \alpha \langle Y | X \rangle$$

$$\langle \beta Y | X \rangle = \beta^* \langle Y | X \rangle$$

1.3 Postulats de la mécanique ondulatoire :

1. L'état d'un système est décrit par sa fonction d'onde $\Psi(x, t)$. La densité de probabilité est définie comme

$$\rho(x, t) \equiv |\Psi(x, t)|^2 \quad (1.8)$$

$|\psi(x, t)|^2 d^3x$ décrit la probabilité de trouver la particule à l'instant t dans l'élément de volume d^3x à x

2. Les grandeurs physiques correspondent aux opérateurs qui agissent sur la fonction d'onde. Par exemple, la quantité de mouvement p et l'énergie E sont représentées par les dérivées suivantes :

$$P \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla \quad (1.9)$$

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (1.10)$$

3. À partir de la fonction hamiltonienne H de la mécanique classique, l'équation de *Schrödinger* dépendante du temps est donnée par :

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right) \psi(x, t) \quad (1.11)$$

i.e

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = H \psi(x, t) \quad (1.12)$$

Avec l'hamiltonien

$$H = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right) \quad (1.13)$$

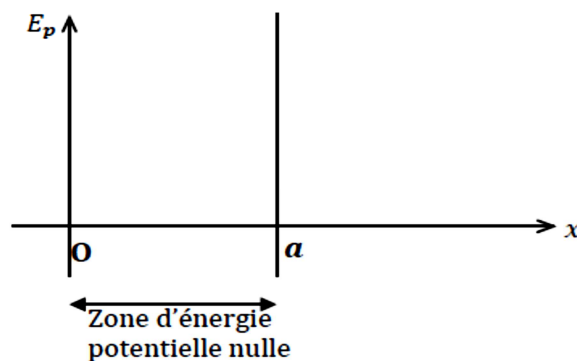
4. Les états propres d'énergie sont donnés par l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$(H - E) \psi(x, t) = 0 \quad (1.14)$$

1.4 Le puits de potentiel infini à une dimension

Exercice 1.1

On considère une particule de masse m située sur un axe (Ox) , telle que son énergie potentielle est nulle sur le segment $[0; a[$ et infinie partout ailleurs. La particule est donc astreinte à se trouver sur le segment $[0; a[$.



En physique classique, la particule peut prendre n'importe quelle valeur d'énergie cinétique, donc d'énergie totale, positive ou nulle. On peut penser à une balle qui se déplace sans

frottement entre 0 et a , en rebondissant aux extrémités sans perte d'énergie (choc élastique). Si son énergie est nulle, la balle est immobile.

En approche quantique, on décrit la particule par sa fonction d'onde $\Psi(x)$.

La densité de probabilité de présence de la particule est notée $\rho(x) = \Psi(x)\Psi^*(x)$.

La particule doit obéir aux deux conditions suivantes :

2. Condition de normalisation : la probabilité de trouver la particule entre 0 et a est de 1.

$$P = \int_0^a \rho(x) dx \quad (1.8)$$

3. La densité de probabilité de présence de la particule hors du segment $[0; a[$ est nulle, ce qui implique que la fonction d'onde Ψ y est également nulle.

Comme Ψ est **continu**, on a en particulier : $\Psi(0) = \Psi(a) = 0$ (conditions aux limites).

En physique quantique, les particules possédant une énergie déterminée E vérifient une équation fondamentale, l'équation de Schrödinger, dont la formulation spatiale est la suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + E_p = E\Psi \quad (1.9)$$

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ est la constante de Planck réduite et $\nabla^2 = \Delta$ représente l'opérateur Laplace. À une seule dimension $\nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$

On demande dans cet exercice de résoudre l'équation de Schrödinger pour le problème du puits infini à une dimension. On sera amené à discerner les cas où l'énergie totale est nulle, négative ou positive. Montrer que seul ce dernier cas conduit à des solutions physiquement acceptables, à condition que l'énergie prenne des valeurs discrètes : **l'énergie est quantifiée**.

Solution :

La fonction d'onde $\Psi(x)$ est nulle en dehors du segment $[0; a[$.

Lorsque $0 \leq x \leq a$, l'énergie potentielle est nulle. On peut donc écrire l'équation de Schrödinger sur cet intervalle :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi(x)$$

Il s'agit d'une équation différentielle du deuxième ordre :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \Psi(x) = 0$$

On résout l'équation, par exemple en posant l'équation caractéristique :

$$r^2 + \frac{2mE}{\hbar^2} r = 0$$

Trois cas se présentent alors :

1) Si $E = 0$

L'équation caractéristique admet une racine double : $r = 0$.

La solution générale est donc : $\Psi(x) = (Ax + B)e^{rx} = Ax + B$

Les constantes sont déterminées par les conditions aux limites :

$$\Psi(0) = B = 0$$

$$\Psi(a) = Aa + B = Aa = 0 \Rightarrow A = 0$$

La solution de l'équation est donc la fonction $\Psi(x) = 0$ pour tout x : cette solution est inacceptable, puisqu'elle implique $\rho(x) = 0$ pour tout x , c'est-à-dire une absence de la particule ! La condition de normalisation ne peut être satisfaite !

Conclusion : la situation physique $E = 0$ est impossible. En physique quantique, une particule confinée dans un puits de potentiel infini ne peut pas être au repos !

2) Si $E < 0$ L'équation caractéristique admet deux racines réelles : $r = \pm \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}$

La solution générale est donc une combinaison linéaire d'exponentielles réelles :

$$\Psi(x) = Ae^{\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}x} + Be^{-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}x}$$

Les constantes sont déterminées par les conditions aux limites :

$$\Psi(0) = A + B = 0 \Rightarrow A = -B$$

$$\Psi(a) = A(e^{\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}a} + e^{-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}a}) = 0$$

Comme $e^k \neq e^{-k}$ pour tout $k \neq 0$, ceci implique $A = 0$, donc $B = 0$.

La solution de l'équation est donc à nouveau la fonction $\Psi(x) = 0$ pour tout x , ce qui est inacceptable pour la même raison que précédemment.

Conclusion : l'énergie cinétique ne peut pas être négative, ce qui n'est pas surprenant.

3) Si $E > 0$ L'équation caractéristique admet deux racines complexes : $r = \pm i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

La solution générale est donc une combinaison linéaire d'exponentielles complexes :

$$\Psi(x) = Ae^{i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x} + Be^{-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x}$$

Les constantes sont déterminées par les conditions aux limites :

$$\Psi(0) = A + B = 0 \Rightarrow A = -B$$

$$\Psi(a) = A(e^{i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}a} + e^{-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}a}) = 0$$

Or $\frac{e^{ik} + e^{-ik}}{2i} = \sin x$, donc

$$\Psi(a) = A \times 2i \times \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} a\right) = 0$$

Comme on ne veut pas retrouver à nouveau $A = B = 0$, la seule possibilité est que le sinus soit nul. Le système n'admet donc de solutions physiquement valides que si :

$$\sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} a\right) = 0$$

Ceci à une conséquence fondamentale : l'argument du sinus doit être un multiple de π , ce qu'on exprime en introduisant un entier relatif n et en écrivant que l'on doit avoir

$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} a = n\pi$. Comme $E \neq 0$ et que le terme $\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} a$ est positif on peut préciser que n est un entier naturel non nul.

La relation $\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} a = n\pi$ peut également s'écrire: $E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$

Ce qui montre que seules certaines valeurs discrètes de l'énergie sont possibles, quantifiées par le nombre quantique n . On peut donc accoler l'indice n à l'énergie et la noter désormais E_n .

Conclusion : le système n'admet de solution que pour des valeurs discrètes de l'énergie :

$$E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \quad \text{avec } n = 1, 2, 3 \dots$$

On peut maintenant exprimer $\Psi(x)$ en remplaçant _ par l'expression précédente :

$$\Psi(x) = A(e^{i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x} + e^{-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x}) = 2A \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) = 2A \sin\left(n\pi \frac{x}{a}\right)$$

On peut alors déterminer A grâce à la condition de normalisation, qui s'écrit :

$$\int_0^a \Psi(x) \Psi^*(x) dx = \int_0^a 4AA^* \sin^2\left(n\pi \frac{x}{a}\right) dx = 4AA^* \int_0^a (1 - \cos(n\pi \frac{x}{a})) dx = 1$$

(on a utilisé la formule : $\cos 2k = 1 - 2 \sin^2 k$) Puis on intègre :

$$2AA^* \left[x - \frac{a}{2n\pi} \sin\left(2n\pi \frac{x}{a}\right) \right]_0^a = 2AA^* a = 1$$

Conclusion : $AA^* = \frac{1}{2a} = |A|^2$

La condition de normalisation impose que le module de A vaille $|A| = \frac{1}{\sqrt{2a}}$. Elle n'impose rien sur son argument. Si on note Φ_A l'argument de A , on peut écrire : $A = \frac{1}{\sqrt{2a}} e^{i\Phi_A}$

Le problème admet donc pour solutions les fonctions :

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} e^{i(\Phi_A + \frac{\pi}{2})} \sin(n\pi \frac{x}{a})$$

L'argument de la constante précédant le sinus n'a aucune signification physique particulière, puisqu'il disparaît lorsqu'on calcule la densité de probabilité de présence $\rho(x) = \Psi(x)\Psi^*(x)$. On va donc le choisir nul arbitrairement afin de soulager l'écriture en obtenant des solutions réelles. On prend pour cela $\Phi_A = -\frac{\pi}{2}$

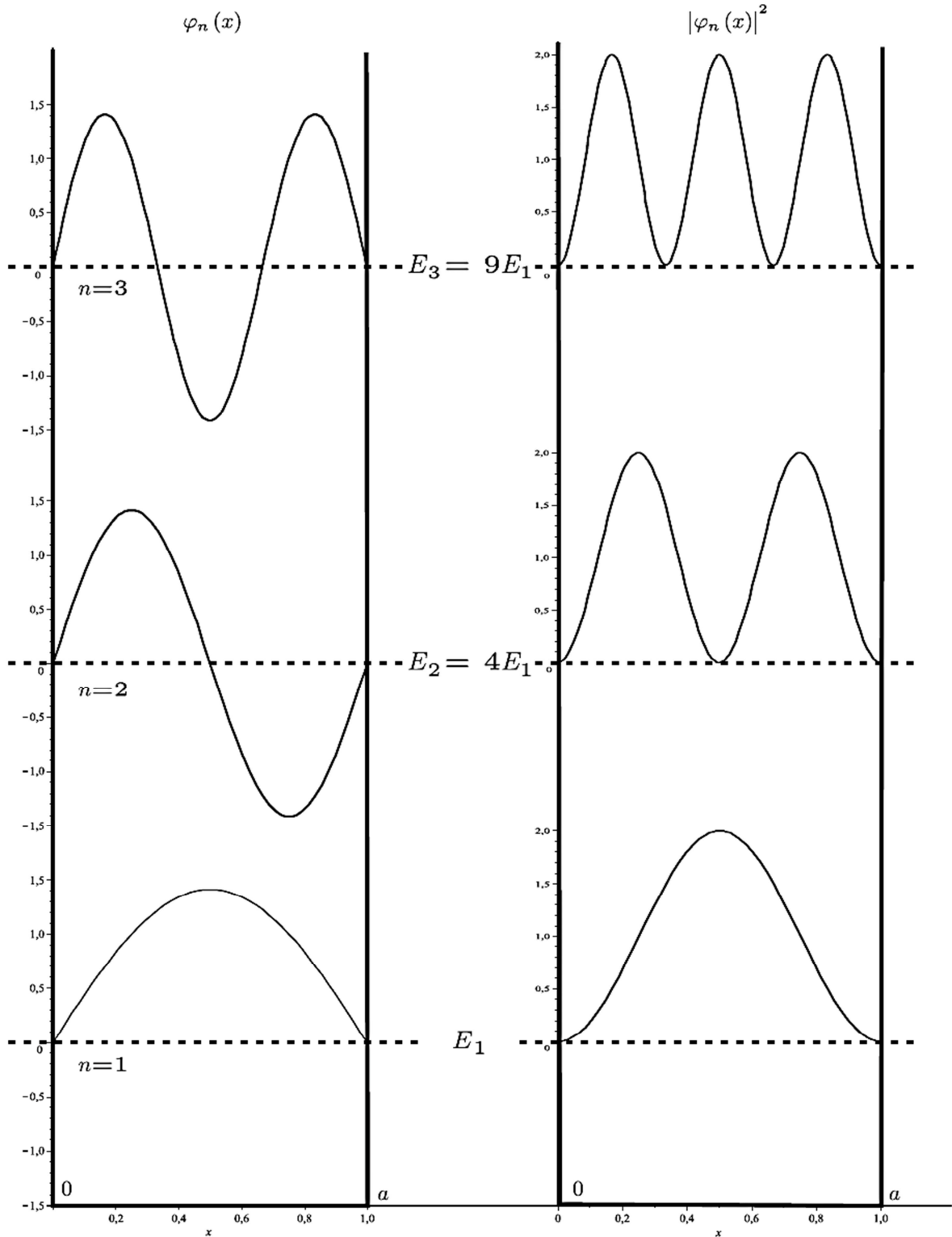
Bilan : Pour la valeur propre

$$E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad \text{quantifiée par } n = 1, 2, 3 \dots$$

La fonction propre solution est :

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(n\pi \frac{x}{a})$$

La représentation graphique de ces fonctions et de la densité de probabilité de présence correspondante est montrée ci-dessous, pour les trois premières valeurs de n.



Exercice 1.2. Notation de Dirac

Montrer que si ψ_n et ψ_m sont fonction propres de l'opérateur P avec des valeurs propres :

$$E_n \neq E_m, \text{ il est possible d'écrire : } \langle \psi_n | P | \psi_m \rangle = 0$$

Cette expression est écrite en notation de Dirac (notation bra-ket).

Faire le problème en notation utilisant le formalisme standard d'intégrales.

Solution :

Si la fonction ψ_m est fonction propre de l'opérateur P, il est possible d'écrire l'équation aux valeurs propres :

$$P \psi_m = E_m \psi_m \text{ ou bien } P|\psi_m\rangle = E|\psi_m\rangle$$

Prenons la première expression. ψ_n étant une autre fonction propre, multiplions à gauche les deux membres par ψ_n^* et intégrons à tout l'espace :

$$\langle \psi_n | P | \psi_m \rangle = \langle \psi_n | E_m | \psi_m \rangle$$

Deux fonctions propres aux valeurs propres différentes sont orthogonales : leur intégrale de recouvrement est nulle : $\langle \psi_n | \psi_m \rangle = 0$, donc $\langle \psi_n | P | \psi_m \rangle = 0$

Utilisons la formalisation standard d'intégration (le terme « espace » utilisé en bornes d'intégrations signifie que l'intégration est étendue à tout l'espace) :

$$\int_{\text{espace}} \psi_n^* P \psi_m dv = \int_{\text{espace}} \psi_n^* E \psi_m dv$$

$$\int_{\text{espace}} \psi_n^* P \psi_m dv = E \int_{\text{espace}} \psi_n^* \psi_m dv$$

$$\text{Or } \int_{\text{espace}} \psi_n^* \psi_m dv = 0 \text{ donc } \int_{\text{espace}} \psi_n^* P \psi_m dv = 0$$

Chapitre II : Orbitales atomiques

3.1. L'atome d'hydrogène et les atomes hydrogénoïde :

Contrairement à la particule dans une boîte et à l'oscillateur harmonique, l'atome d'hydroïdes est un système physique réel qui peut être traité exactement par la mécanique quantique. En plus de leur signification inhérente, ces solutions suggèrent des prototypes d'orbitales atomiques utilisées dans des traitements approximatifs d'atomes et de molécules complexes.

Pour un électron dans le domaine d'un noyau de charge $+Ze$, l'équation de Schrödinger peut être écrite :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right\} \psi(r) = E \psi(r) \quad (2.1)$$

Il est commode d'introduire des unités atomiques dans lesquelles la longueur est mesurée en

$$\text{Bohr} : a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m} \equiv 1 \text{ bohr}$$

$$\text{Et l'énergie en Hartree } \frac{e^2}{a_0} = 4.358 \times 10^{-18} \text{ J} \equiv 1 \text{ hartree}$$

L'électron volt (eV) constitue une unité pratique pour les énergies atomiques. Un eV est défini comme l'énergie qu'un électron gagne lorsqu'il est accéléré sur une différence de potentiel de 1 volt. L'état fondamental de l'atome d'hydrogène a une énergie de $-1/2$ hartree ou $-13,6$ eV. La conversion en unités atomiques est équivalente à la configuration :

$$\hbar = e = m = 1$$

Dans toutes les formules contenant ces constantes. Réécrivant l'équation de Schrödinger en unités atomiques, nous avons

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right\} \psi(r) = E \psi(r) \quad (2.2)$$

Puisque l'énergie potentielle est en symétrie sphérique (fonction de r seule), il est évidemment avantageux de traiter ce problème en coordonnées polaires sphériques r, θ, φ .

$$-\frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi^2} \right\} \\ \times \psi(r, \theta, \varphi) - \frac{Z}{r} \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi) \quad (2.3)$$

Les deuxième et troisième termes du **Laplacien** représentent l'opérateur du moment angulaire \hat{L}^2 . Clairement, l'Eq (2.3) aura des solutions séparables de la forme :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.4)$$

En remplaçant (2.4) par (2.3) et en utilisant l'équation aux valeurs propres du moment angulaire on obtient une équation différentielle ordinaire pour la fonction radiale $R(r)$:

$$\left\{ -\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right\} R(r) = ER(r) \quad (2.5)$$

Notez que dans le domaine de la variable r , la contribution au moment angulaire $l(l+1)/2r^2$ agit comme une addition efficace à l'énergie potentielle. On peut l'identifier avec la force centrifuge qui tire l'électron vers l'extérieur, par opposition à l'attraction de Coulomb. En effectuant les différenciations successives en (2.6) et en simplifiant, on obtient :

$$\frac{1}{2}R''(r) + \frac{1}{r}R'(r) + \left[\frac{Z}{r} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + E \right] R(r) = 0 \quad (2.6)$$

Une autre équation différentielle linéaire du second ordre avec des coefficients non constants. Il est encore utile d'explorer les solutions asymptotiques à (2.6), comme $r \rightarrow \infty$. Dans l'approximation asymptotique,

$$R''(r) - 2|E|R(r) \approx 0 \quad (2.7)$$

On a noté que l'énergie E est négative pour les états liés. Les solutions de(2.7) sont :

$$R(r) \approx \text{const } e^{\pm\sqrt{2|E|r}} \quad (2.8)$$

Nous rejetons l'exponentielle positive sur des bases physiques, puisque $R(r)r \rightarrow \infty$ comme $r \rightarrow \infty$, en violation de l'exigence que la fonction d'onde doit être finie partout. En choisissant l'exponentie négative et en fixant $E = -Z^2/2$, l'énergie de l'état fondamental dans la théorie de Bohr (en unités atomiques), on obtient :

$$R(r) \approx \text{const } e^{-Zr} \quad (2.9)$$

Cette approximation asymptotique est aussi une solution exacte de l'équation de Schrödinger (2.6) avec $l=0$, exactement ce qui est arrivé pour le problème d'oscillateur harmonique. Les solutions à Eq (2.6), désignées $R_{nl}(r)$, sont étiquetées par n , appelé le nombre quantique principal, ainsi que par le moment cinétique l , qui est un paramètre dans l'équation radiale. La solution (2.9) correspond à $R_{10}(r)$. Cela devrait être normalisé en fonction de la condition suivante :

$$\int_0^\infty [R_{10}(r)]^2 r^2 dr = 1 \quad (2.10)$$

Cette intégrale est définie par la relation suivante :

$$\int_0^\infty r^n e^{-\alpha r} dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \quad (2.11)$$

La fonction radiale normalisée est ainsi donnée par :

$$R_{10}(r) = 2Z^{3/2} e^{-Zr} \quad (2.12)$$

Ceci est la fonction conventionnelle $\Psi_{1s}(r)$ classique de l'orbitale 1s.

Les intégrales en coordonnées sphériques sur un intégrant de symétrie sphérique peuvent être simplifiées de manière significative. Nous pouvons faire la réduction suivante :

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(r)r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = \int_0^\infty f(r)4\pi r^2 dr \quad (2.13)$$

Puisque l'intégration sur θ et φ donne 4π , l'angle solide total d'une sphère.

La normalisation de la fonction d'onde 1s peut ainsi s'écrire comme suite :

$$\int_0^\infty [\psi_{1s}(r)]^2 4\pi r^2 dr = 1 \quad (2.14)$$

Exercice 2.1.

Étude de l'orbitale atomique 1s d'un atome hydrogénoïde

Dans un atome hydrogénoïde de numéro atomique Z , la fonction 1s a pour expression :

$$\Psi_{1s} = 2 \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}} \times \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right) \times \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

1) Exprimer la densité de probabilité de présence ρ de l'électron décrit par cette fonction.

2) Quelles sont les propriétés de symétrie de cette orbitale atomique ?

Donner l'allure de la fonction $\rho(r)$ et dessiner quelques surfaces d'isodensité de probabilité de présence.

3) Montrer que le rayon de l'orbitale 1s est égal à a_0/Z .

4) Montrer que la fonction 1s d'un atome hydrogénoïde est normalisée. On pourra utiliser le résultat de la relation (2.11) :

5) Quelle est la probabilité de présence de l'électron dans l'orbitale atomique 1s de l'hydrogène entre $r = a_0/2$ et $r = 5a_0$?

6) Trouver la partie radiale R et la partie angulaire Y de la fonction 1s.

Solution :

1) Selon l'interprétation de Born, la densité de probabilité de présence se déduit de la fonction d'onde par :

$$\rho_{1s} = \overline{\Psi}_{1s} \Psi_{1s}$$

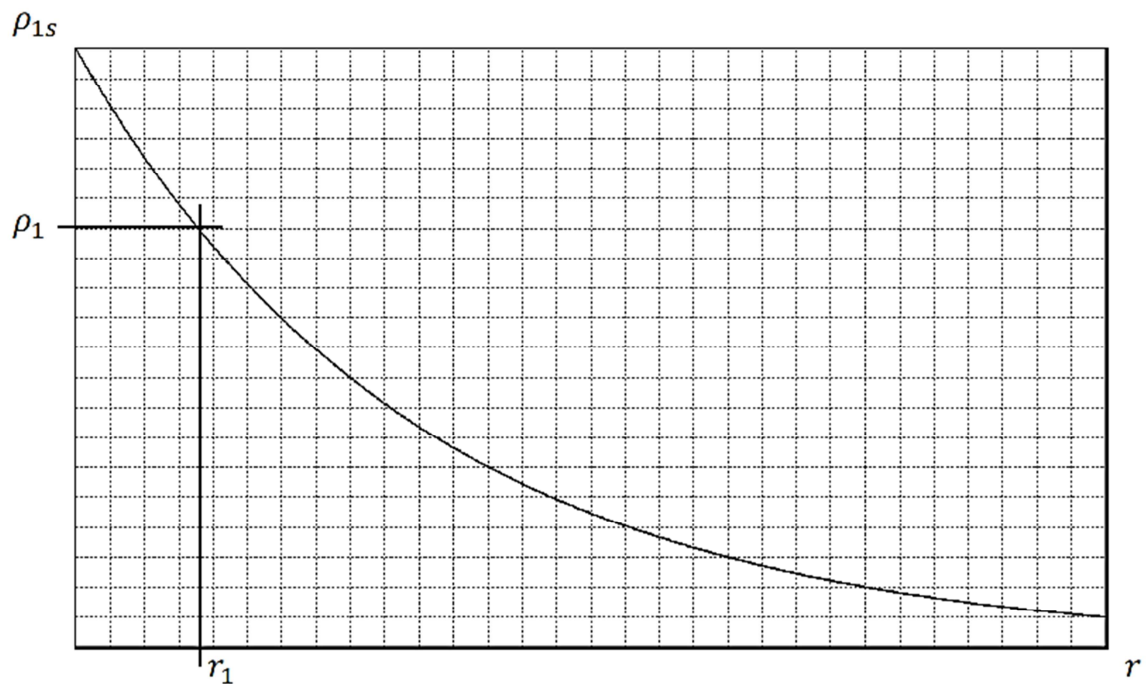
Comme la fonction Ψ_{1s} est réelle, elle est égale à son conjugué, donc :

$$\rho_{1s} = \Psi_{1s}^2 = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right)$$

2) La fonction d'onde, et donc la densité de probabilité de présence, ne dépendent que de la coordonnée r et non pas des angles θ et φ . Ce qui signifie qu'à r fixé, c'est-à-dire *pour tout point M d'une sphère centrée en O , la fonction d'onde a la même valeur :*

L'orbitale 1s est à symétrie sphérique.

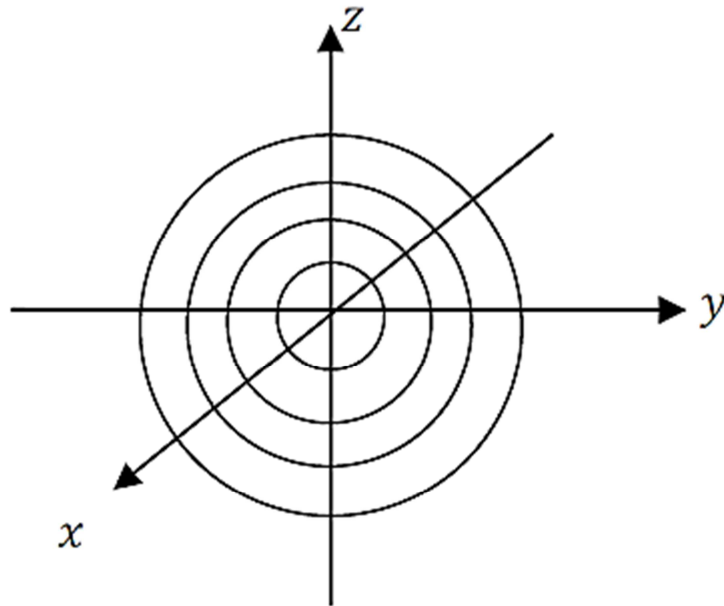
Remarque : comme toutes les orbitales ns ont la même partie angulaire $Y_{l=0;m=0}$ toutes les orbitales ns sont de symétrie sphérique La fonction ρ_{1s} est une exponentielle décroissante, d'allure :



L'ensemble des points de rayon r_1 possèdent la densité de probabilité de présence ρ_1 :

La sphère de rayon r_1 est une sphère d'isodensité de probabilité de présence avec la valeur ρ_1

On peut ainsi dessiner plusieurs sphères d'isodensité de probabilité. Plus on s'éloigne du noyau, plus la valeur de ρ est faible, comme le montre la courbe $\rho_{1s} = f(r)$.



Quelques sphères d'isodensité de probabilité de présence pour l'orbitale 1s

3) Par définition, le rayon d'un OA est le rayon le plus probable pour l'électron, c'est-à-dire *Le rayon du maximum de la fonction de distribution radiale* $D(r) = dp_r / dr$, où dp_r est la probabilité de trouver la particule dans la coquille sphérique de rayon r et d'épaisseur dr .

L'OA 1s ne dépend que de r : elle est à symétrie sphérique. Par conséquent, tout point de la coquille sphérique possède la même valeur de densité volumique de probabilité de présence $\rho_{1s} = \Psi_{1s}^2$. La probabilité dans la coquille est donc simplement le produit de $\rho_{1s} = \Psi_{1s}^2$ par le volume de la coquille $dV_r = 4\pi r^2 dr$:

$$dP_r = \rho(r) \times 4\pi r^2 dr$$

On en tire la fonction de distribution radiale :

$$D(r) = \frac{dP_r}{dr} = \rho(r) \times 4\pi r^2 = \Psi_{1s}^2 \times 4\pi r^2 = \frac{4Z^3}{a_0^3} r^2 \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right)$$

On étudie alors la fonction D :

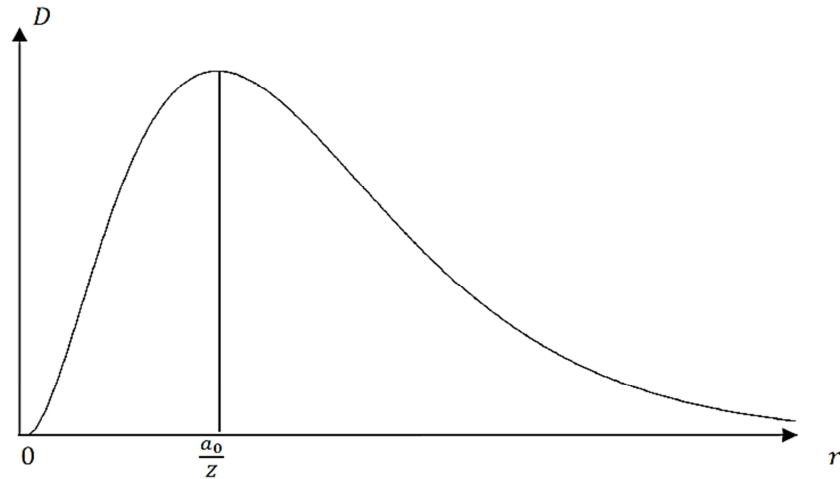
La dérivée vaut, après factorisation :

$$\frac{dD_r}{dr} = \frac{8Z^3}{a_0^3} r \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) \times \left(1 - \frac{Z}{a_0}r\right)$$

Cette dérivée s'annule pour $r=a_0/Z$, est positive pour $r < a_0/Z$ et négative pour $r > a_0/Z$

La fonction $D(r)$ admet donc un maximum pour $r=a_0/Z$ qui est donc le rayon de l'OA 1s.

$a_0 = 0.0529$ nm est donc le rayon de l'atome d'hydrogène ; cette constante est aussi appelée rayon de l'atome de Bohr.



4) On calcule la probabilité dans l'espace entier et on vérifie que cette probabilité vaut 1 (condition de normalisation)

$$P_{\text{espace}} = \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \rho(r) \cdot r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

Cette intégrale est à variables séparables, donc on peut écrire :

$$P_{\text{espace}} = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \left(\int_0^{+\infty} r^2 \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) dr \right) \times \left(\int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \right) \times \left(\int_0^{2\pi} d\varphi \right)$$

On calcule chaque intégrale séparément (pour l'intégrale en r, on utilise l'indication mathématique fournie) :

$$\int_0^{+\infty} r^2 \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) dr = \frac{2}{\left(\frac{2Z}{a_0}\right)^3} = \frac{a_0^3}{4Z^3}$$

$$\int_0^{\pi} \sin\theta d\theta = [-\cos\theta]_0^{\pi} = -(-1) - (-1) = 2$$

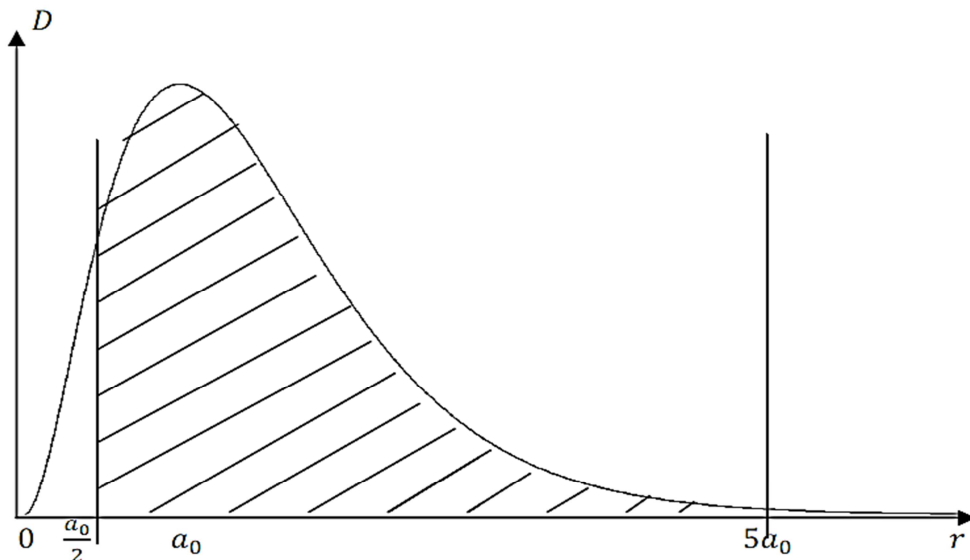
$$\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$$

Finalement :

$$P_{\text{espace}} = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \times \frac{a_0^3}{4Z^3} \times 2 \times 2\pi = 1$$

On trouve $P_{\text{espace}} = 1$: la fonction est bien normalisée.

5) Pour trouver la probabilité entre deux rayons particuliers de l'atome d'hydrogène ($Z=1$), intègre la fonction de distribution radiale :



$$P = \int_{\frac{a_0}{2}}^{5a_0} D(r) \cdot dr = \frac{4}{a_0^3} \int_{\frac{a_0}{2}}^{5a_0} r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr$$

Il faut effectuer deux intégrations par parties successives pour calculer cette intégrale.

On trouve :

$$P = \frac{5}{2}e^{-1} - 61e^{-10} = 0.917 = 91.7\%$$

6) Comme toutes les OA des hydrogénoïdes, la fonction $\psi(r, \theta, \varphi)$ peut se décomposer comme produit d'une partie radiale et d'une partie angulaire : $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$

La partie radiale de la fonction est la partie de la fonction dépendant de r. Elle contient donc nécessairement le terme $\exp(-Zr/a_0)$. La partie angulaire est constante puisque ψ_{1s} ne dépend pas des angles, on peut donc écrire :

$$R(r) = K_1 \times \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = K_2$$

... où K_1 et K_2 sont deux constantes à déterminer.

Par identification, on sait que

$$K_1 K_2 = 2 \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}} \times \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Pour déterminer K_1 et K_2 on utilise la condition de normalisation séparée des parties radiale et angulaire. Il suffit d'exprimer l'une de ces conditions, le plus simple étant de la faire sur la partie angulaire car elle est constante :

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} Y^2 \sin\theta \, d\theta d\varphi = K_2 \times \left(\int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta \right) \times \left(\int_0^{2\pi} d\varphi \right) = 4\pi K_2^2 = 1$$

On choisit K_2 constante réelle positive (mais on aurait pu choisir n'importe quelle constante complexe de même module) :

$$K_2 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

On en déduit immédiatement :

$$K_1 = 2 \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}}$$

... et donc :

$$R(r) = 2 \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}} \times \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$$

$$Y(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

3.2. Atomes polyélectroniques :

2.2.1 Approximation orbitalaire :

Pour décrire un atome possédant plusieurs électrons, il faut tenir compte, en plus des interactions déjà décrites dans l'atome hydrogénoïde, de l'interaction entre électrons.

Ainsi l'Hamiltonien H décrivant les interactions à l'intérieur d'un atome composé d'un noyau de numéro atomique Z et de N électrons contient N interactions attractives électron-noyau et $N(N-1)/2$ interactions répulsives électron-électron.

Dans le cas général $N \geq 2$, il est impossible de trouver les fonctions propres analytiques exactes (de l'opérateur hamiltonien) associé à un atome polyélectronique.

Nous allons donc effectuer certaines approximations afin de calculer des fonctions d'onde approchées du système.

Appelons e_i l'ensemble des trois coordonnées d'espace (x_i, y_i, z_i) d'un électron i .

Une fonction propre décrivant l'ensemble des N électrons est une fonction polyélectronique de la forme : $\Psi(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_N)$ Cette fonction est solution de l'équation de Schrödinger dans laquelle E est l'énergie associée à la fonction Ψ :

$$\mathbf{H}\Psi(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_N) = E\Psi(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_N) \quad (2.15)$$

La résolution analytique exacte de cette équation étant impossible, on cherche une solution approchée dans laquelle la fonction d'onde polyélectronique Ψ est écrite sous la forme d'un produit de fonctions monoélectronique χ_i qui ne dépendent chacune que des coordonnées d'un seul électron :

$$\Psi(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_N) \approx \chi_1(\mathbf{e}_1)\chi_2(\mathbf{e}_2)\dots\chi_N(\mathbf{e}_N) \quad (2.16)$$

Dans l'atome, les fonctions monoélectroniques χ_i sont appelées (par extension) les orbitales atomiques (OAs). Attention : ici les OAs ne sont pas fonctions propres (= solutions) de l'éq de Schrödinger pour l'atome polyélectronique.

2.2.2. Généralisation des orbitales atomiques :

De même qu'avec les fonctions propres des atomes hydrogénoïdes, chaque orbitale atomique χ dépend des trois nombres quantiques n, l et m_l .

Les règles de variations sont identiques à celle de l'atome hydrogénoïde :

* $n = 1, 2, 3, \dots$

* $0 \leq l < n$

* $-1 \leq m_l \leq +1$

On obtient comme précédemment des OAs orthogonales : 1s, 2s, 2p, etc.

2.2.3. Energies des OAs :

Dans les atomes polyélectroniques, les énergies des OAs dépendent des nombres quantiques n et l . Les OAs ayant même valeurs de n et de l sont dégénérées en énergie (ainsi il y a trois OAs 2p de même énergie, cinq 3d, etc.).

$$E_i = -13.6 \frac{Z_{nl}^{*2}}{n^2} \quad (2.17)$$

Un groupe d'OAs dégénérées est appelé une sous-couche. Le terme couche regroupe toutes les OAs de même nombre quantique principal n .

Deux règles générales pour situer (en partie) les énergies des OAs les unes par rapport aux autres :

- Pour une même valeur de l , l'énergie de l'orbitale est d'autant plus haute que n est grand :

$$e_{1s} < e_{2s} < e_{3s} < \dots$$

$$e_{2p} < e_{3p} < e_{4p} < \dots$$

- Pour une même valeur de n , l'énergie de l'orbitale est d'autant plus grande que l est grand :

$$e_{2s} < e_{2p}$$

$$e_{3s} < e_{3p} < e_{3d}$$

2.2.4. Le modèle effectif de Slater :

Le modèle de Slater propose une correction au modèle des électrons indépendants, tout en conservant la simplicité formelle d'un modèle purement monoélectronique. Dans ce modèle, les termes d'interaction à 2 électrons sont négligés dans l'expression du hamiltonien électronique total. On retrouve alors la propriété d'additivité des énergies des orbitales. On tient cependant compte des interactions biélectroniques de manière *effective*, en remplaçant dans la partie monoélectronique de \hat{H} la charge nucléaire Z par une charge nucléaire effective Z^* , propre à chaque opérateur \hat{h} .

Pour deux électrons $1s$, on ne considère qu'une seule charge nucléaire effective Z^* .

Chaque électron $1s$ est soumis à l'écran de l'autre électron $1s$. Le nouvel opérateur hamiltonien s'exprime alors comme suit :

$$\hat{H}_0^* = \hat{h}_1^* + \hat{h}_2^* \quad (2.18)$$

$$\text{Avec : } \hat{h}_1^* = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{Z^*}{r_1}$$

$$\hat{h}_2^* = -\frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{Z^*}{r_2}$$

Les fonctions propres des opérateurs \hat{h}_1^* et \hat{h}_2^* sont de la forme suivante:

$$1s(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{Z^{*2}}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-Z^* \cdot r) \quad (2.19)$$

de valeurs propres associées $e_{1s} = (-1/2)Z^{*2}$. L'énergie totale est alors $E = 2e_{1s} = -Z^{*2}$.

En ajustant sur la valeur expérimentale de l'énergie totale $E = -2,904$ u.a., on trouve alors $Z^* = 1,7 = Z - \sigma$. La constante d'écran vaut 0,3 dans ce modèle.

Pour les atomes des lignes suivantes, un tableau des constantes d'écran empiriques permet de calculer rapidement les énergies des orbitales atomiques et les énergies électroniques totales. Le principe de calcul repose sur l'additivité des constantes d'écran. Pour chaque électron, connaissant l'orbitale à laquelle il est affecté et les orbitales des autres électrons, on détermine alors la constante d'écran totale pour cet électron, puis l'énergie de son orbitale. Le tableau des constantes d'écran est donné ci-dessous. L'électron cible est situé sur la couche n .

Électron cible	Contribution des autres électrons					
	n-1		n			n+1
	n-3		s,p	d	f	n+2
...					...	
s,p	1	0.85	0.35	0	0	0
d	1	1	1	0.35	0	0
f	1	1	1	1	0.35	0

Exemple : le carbone La configuration de l'état fondamental est : $1s^2 2s^2 2p^2$.

Pour calculer l'énergie d'un électron 2p, il faut évaluer l'écran des 2 électrons 1s, des 2 électrons 2s et de l'autre électron 2p.

$$Z_{2p}^* = Z - 2\sigma_{1s/2p} - 2\sigma_{2s/2p} - \sigma_{2p/2p}$$

$$L'énergie de l'orbitale 2p est alors : $e_{2p} = -\frac{1}{2} \frac{(Z_{2p}^*)^2}{2^2}$$$

Pour l'orbitale 2p du carbone on a donc :

$$Z_{2p}^* = 6 - 2 \times 0.85 - 2 \times 0.35 - 0.35 = 3.25$$

$$e_{2p} = \frac{1}{2} \frac{(3.25)^2}{2^2} = 1.3203 \text{ Hartree} = -35.924 \text{ eV}$$

2.2.5. Principe des variations :

Considérons un problème physique défini par son opérateur hamiltonien. L'équation de Schrödinger peut être posée, mais on n'en connaît pas les solutions analytiques. On sait cependant qu'il existe des solutions $\{\Psi\}$ d'énergies $\{E\}$ et notamment un état fondamental Ψ_0 d'énergie E_0 (inconnue). On se propose de chercher une approximation de E_0 et Ψ_0 .

On se définit alors une fonction d'onde approchée Ψ qui dépend d'un certain nombre de paramètres ajustables α_i appelés *paramètres variationnels*. Cette fonction n'est pas rigoureusement solution de l'équation de Schrödinger. On ne peut lui associer qu'une valeur moyenne de l'énergie qui est la moyenne quantique du hamiltonien sur l'état Ψ :

$$\langle E \rangle = \int \Psi \hat{H} \Psi dV \quad (2.20)$$

Cette énergie approchée dépend donc aussi des paramètres α_i .

Le principe des variations indique alors que l'énergie approchée est toujours supérieure ou égale à l'énergie exacte de l'état fondamental :

$$\langle E \rangle \geq E_0$$

L'application du principe des variations consiste alors à chercher le minimum de l'énergie moyenne par rapport aux paramètres variationnels. On remplace alors la résolution d'une équation différentielle par la minimisation d'une fonction intégrale.

Si on applique le principe des variations aux électrons des atomes et molécules, on choisit le plus souvent comme fonction d'onde approchée un déterminant de Slater (ou une combinaison de déterminants si nécessaire) :

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.21)$$

Les paramètres variationnels sont contenus dans les orbitales. La "qualité" de cette fonction d'onde peut donc être notablement améliorée si l'on cherche à **optimiser les orbitales** dans le déterminant, c'est-à-dire à adapter les orbitales à la nature de l'atome ou de la molécule. Les orbitales que l'on utilise, manipule et interprète sont alors le résultat de cette optimisation. Il n'y a pas de « tables de la loi » les définissant à priori.

Exemple simple : configuration fondamentale de l'atome d'hélium :

Dans l'ion hydrogénoïde He⁺ (Z=2) l'électron est sur l'orbitale 1s dans l'état fondamental. Il est attiré par les deux protons du noyau. L'expression analytique de l'orbitale 1s est donnée par

$$\phi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Z}{a_0} r\right) \quad (2.22)$$

Dans l'atome He, on choisit de décrire l'état fondamental en affectant les deux électrons à une orbitale de type 1s. La configuration électronique correspondante est 1s². La fonction d'onde modèle des deux électrons s'écrit de manière abrégée :

$$\Psi(1, 2) = |1s\alpha\ 1s\beta| = |1s\ \overline{1s}| \quad (2.23)$$

Toutefois, il n'y a pas de raison que l'orbitale 1s de He soit la même que celle de He⁺.

En effet, dans He un électron donné est attiré par les deux protons du noyau, mais il est aussi repoussé par l'autre électron. La fraction du nuage électronique décrivant cet autre électron, située entre le noyau et le premier électron s'oppose à l'attraction du noyau en repoussant ce premier électron vers l'extérieur de l'atome. Cette répulsion entre les deux électrons doit donc tendre à les éloigner l'un de l'autre. Le nuage électronique doit donc être plus diffus, ce qui est décrit par une orbitale 1s plus diffuse que dans l'ion hydrogénoïde.

Une manière simple d'optimiser cette orbitale 1s est de modifier la partie radiale des orbitales hydrogénoïdes en remplaçant le numéro atomique Z par un paramètre ajustable que l'on assimile à une charge effective du noyau : c'est la charge globale que "voit" un électron de l'atome. Elle inclut donc la charge du noyau (Z) mais aussi la charge moyenne due aux autres électrons (<0) qui sont ici décrits par des orbitales. On écrit $\alpha = Z - \sigma$, où σ est la constante d'écran ($\sigma > 0$) caractéristique de l'atome et de l'orbitale considérée. On choisit alors pour orbitale approchée une fonction hydrogénoïde 1s dans laquelle on remplace Z par α :

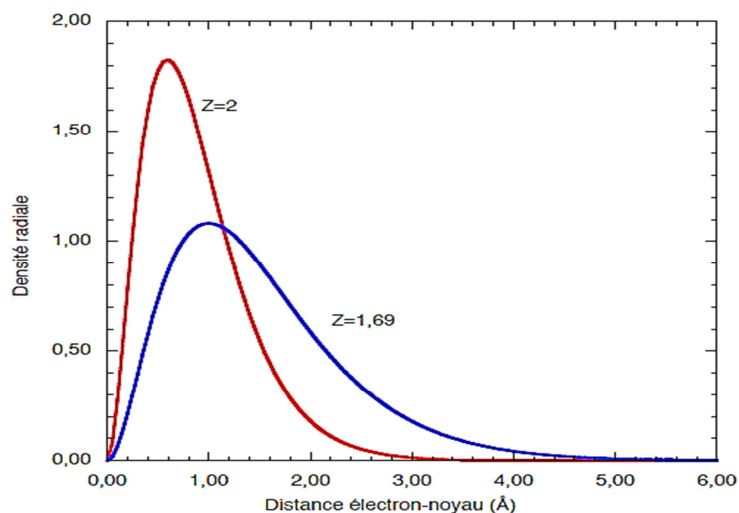
$$\phi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\alpha}{a_0} r\right) \quad (2.24)$$

Pour déterminer cette charge effective, on applique le principe variationnel qui indique que *la meilleure valeur de α est celle qui conduit à l'énergie totale minimale*. On doit donc chercher le minimum de la fonction

$$\langle E \rangle(\alpha) = \int \Psi^*(1,2) \hat{H} \Psi(1,2) dV_1 dV_2 \quad (2.25)$$

(il faut intégrer sur les coordonnées d'espace et de spin des 2 électrons)

On trouve à l'issue du calcul que $\langle E \rangle$ est minimale pour $\alpha = 1,685$. L'écran lié à la présence des deux électrons 1s vaut donc $\sigma = Z - \alpha = 0,315$. La charge effective étant plus faible que celle du noyau, il faut s'attendre à ce que l'électron sur une orbitale d'un type donné soit moins attiré vers le noyau que dans l'atome hydrogénoïde de même numéro atomique. Ainsi, la densité radiale dans He s'étend plus loin du noyau que la densité de l'orbitale hydrogénoïde de He^+ : *l'interaction entre les deux électrons 1s se traduit par un gonflement de l'orbitale*



Pour décrire l'interaction répulsive entre les électrons, on conserve donc la notion d'orbitale, mais on laisse "respirer" ces dernières pour qu'elles intègrent la répulsion électronique.

Exercice 2.2. Rayon des orbitales hydrogénoïdes de Slater.

1) Rappeler la définition du numéro atomique effectif Z^* dans le modèle de Slater.

2) Les orbitales hydrogénoïdes de Slater ont pour expression :

$R_{n,l}(r) = A \cdot \left(\frac{r}{a_0}\right)^{n^*-1} \cdot \exp\left(-\frac{Z^*r}{n^*a_0}\right)$ pour la partie radiale (où A est une constante de normalisation et $a_0 = 0,0529$ nm est le rayon de Bohr) ; les parties angulaires sont les mêmes que celles de l'atome d'hydrogène (voir document sur les expressions des OA).

Retrouver la formule du rayon d'une orbitale de Slater.

3) Appliquer le résultat précédent pour estimer les rayons des atomes d'azote, d'oxygène, de fluor, de chlore, de brome. Les constantes nécessaires seront lues dans les documents sur la méthode de Slater (*Remarque : vous devez connaître la position de tous ces éléments dans le tableau périodique, donc retrouver rapidement leur numéro atomique et leur configuration électronique sans consulter de document*).

Comparer les rayons obtenus ; quels sont les paramètres essentiels interprétant l'évolution des rayons atomiques dans le tableau périodique ?

Solution :

1) Pour un électron i , le numéro atomique effectif Z^* est le numéro atomique du noyau que ressentirait cet électron s'il se comportait comme l'électron d'un système hydrogénoïde.

Il s'agit du numéro atomique du noyau diminué de l'effet d'écran dû aux autres électrons:

$$Z^* = Z - \sigma$$

... où Z est le numéro atomique de l'élément et σ est la constante d'écran exprimant l'effet d'écran exercé par les autres électrons.

2) La formule du rayon d'une OA de Slater se calcule en déterminant le rayon du maximum de la fonction de distribution radiale. On a établi en cours que, lorsque la partie radiale est connue, la fonction de distribution radiale $D(r)$ se calcule par :

$$D(r) = r^2 \times R^2(r)$$

On trouve :
$$D(r) = \frac{2A^2}{(a_0)^{2n^*-2}} \cdot \exp\left(-\frac{2Z^*r}{n^*a_0}\right)$$

On étudie alors cette fonction. En la dérivant, on obtient :

$$\frac{dD(r)}{dr} = \frac{2A^2 r^{2n^*-1}}{a_0^{2n^*-1}} \exp\left(-\frac{2Z^*r}{n^*a_0}\right) \cdot \left(n^* - \frac{rZ^*}{n^*a_0}\right)$$

Cette dérivée s'annule pour $r = \frac{a_0 n^{*2}}{Z^*}$, est positive avant et négative après, ce rayon correspond donc bien au rayon du maximum de $D(r)$ ce qui est le rayon de l'OA par définition.

$$r = \frac{a_0 n^{*2}}{Z^*}$$

3) On calcule uniquement le rayon de l'OA de valence, car le rayon d'un atome est le rayon de son OA la plus étendue.

Azote ${}^7\text{N}$: $1s^2 2s^2 2p^3$; $Z^*_{2s,2p} = 7 - (2 \times 0,85 + 4 \times 0,35) = 3,9$:

$$r_N = \frac{a_0 \times 2^2}{3.9} = 54 \text{ pm}$$

Oxygène ${}^8\text{O}$: $1s^2 2s^2 2p^4$; $Z^*_{2s,2p} = 8 - (2 \times 0,85 + 5 \times 0,35) = 4,55$:

$$r_O = \frac{a_0 \times 2^2}{4.55} = 47pm$$

Fluor ${}_9F$: $1s^2 2s^2 2p^5$; $Z^*_{2s,2p} = 9 - (2 \times 0,85 + 6 \times 0,35) = 5,2$:

$$r_F = \frac{a_0 \times 2^2}{5.2} = 41pm$$

Chlore ${}_{17}Cl$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; $Z^*_{3s,3p} = 17 - (2 \times 1 + 8 \times 0,85 + 6 \times 0,35) = 6,1$:

$$r_{Cl} = \frac{a_0 \times 3^2}{6.1} = 78pm$$

Brome ${}_{35}Br$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$; $Z^*_{4s,4p} = 35 - (10 \times 1 + 18 \times 0,85 + 6 \times 0,35) = 7,6$

:

$$r_{Br} = \frac{a_0 \times 3.7^2}{7.6} = 78pm$$

En comparant les rayons des atomes d'azote, oxygène et fluor, on retrouve le fait que :

Le rayon atomique décroît de gauche à droite dans une ligne.

En effet, dans $r = \frac{a_0 n^{*2}}{Z^*}$ n^* est constant (même période) et Z^* augmente (car Z augmente plus vite que σ : d'un élément au suivant, Z augmente 1 alors que σ n'augmente que de 0,35).

En comparant les rayons des atomes de fluor, chlore et brome, on retrouve le fait que :

Le rayon atomique croît de haut en bas dans une colonne.

En effet, dans $r = \frac{a_0 n^{*2}}{Z^*}$ n^* augmente plus vite que Z^* (Z^* varie peu ou pas, car d'une ligne à la suivante, le nombre d'électrons de valence est le même, l'augmentation de Z correspond donc à l'augmentation du nombre d'électrons de cœur, qui masquent très bien le noyau).

Chapitre III : Orbitales moléculaires

3-1 Système polynucléaire :

Le problème change à présent. En effet, dans une molécule les électrons sont soumis aux potentiels générés par plusieurs noyaux. Le caractère central du potentiel est bien évidemment perdu.

3-1-1 Molécules diatomiques homonucléaires A_2

Etude des systèmes diatomiques H_2 et H_2^+ (les plus simples)

Considérons le système H_2 caractérisé par la distance R . A grande distance, les deux atomes s'ignorent et l'énergie du système E est tout simplement deux fois celle d'un unique atome d'hydrogène, soit $-13,6$ eV. A courte distance, la répulsion nucléaire conduit à une divergence de E . La courbe de dissociation de la Figure ci-dessous résume le comportement de E en fonction de la distance R . Plutôt que de résoudre l'équation de Schrödinger en incorporant à la fois les degrés de liberté électroniques et nucléaires, ces derniers sont considérés comme des paramètres.

C'est l'approximation de Born-Oppenheimer. L'idée est de séparer les variables R des particules "lourdes" (les noyaux) de celles r_i des particules "légères" (les électrons) dans l'expression de la fonction totale $\Psi(R, r_1, r_2)$:

$$\Phi(R, r_1, r_2) = \phi(R, r_1, r_2) \xi(R) \quad (3-1)$$

On montre alors, moyennant la suppression de certains termes, que ϕ satisfait une équation de Schrödinger paramétrée par R :

$$-\frac{\nabla^2}{2} \psi + V(R, r_1, r_2) \psi = E(R) \psi \quad (3.2)$$

L'énergie totale E_{tot} , somme des contributions nucléaire et électronique, s'écrit alors simplement $E_{tot} = E(R) + 1/R$. Nous supposons que cette approximation est valide dans la suite. Par conséquent, le terme de répulsion nucléaire $1/R$ est une constante d'énergie qui peut être écartée par changement d'origine des énergies.

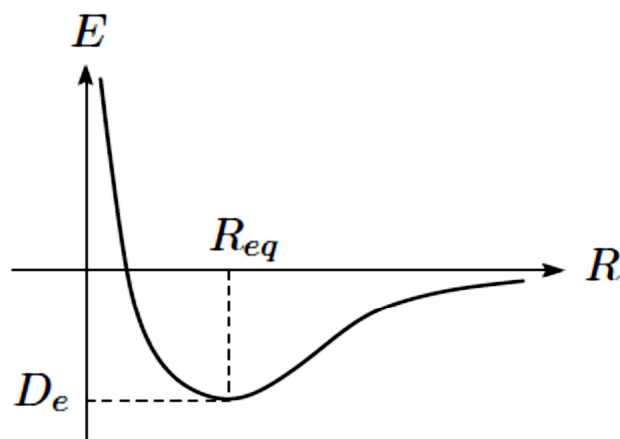


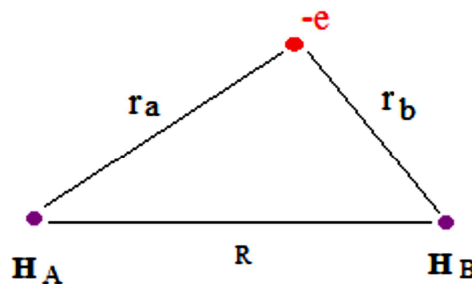
Fig.3.1. Courbe de dissociation d'une molécule diatomique. L'énergie totale E est représentée en fonction de la distance internucléaire R . D_e désigne l'énergie de dissociation.

Combinaison linéaire d'orbitales atomiques :

Cette approximation, contraire à l'observation élémentaire qui montre que toute molécule vibre même à la température de zéro absolu (0° K) constitue l'approximation de Born et Oppenheimer. Elle revient à considérer les mouvements atomiques comme très lents devant les mouvements électroniques.

Le problème est posé comme suit : en unités atomiques, chaque atome d'hydrogène est porteur d'une orbitale atomique du type $(1s)$, $Z = 1$, et les longueurs sont mesurées en unités de a_0 .

Chaque OA est donc de la forme : $\varphi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$



Nous notons ces orbitales φ_A et φ_B . L'énergie de l'électron dans une de ces orbitales, en l'absence de toute perturbation est $E_H = -0,5 \text{ u.a.}$ Le hamiltonien total du système s'obtient simplement en faisant la somme des termes présents :

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \quad (3.3)$$

Dans cette équation, le premier terme est l'énergie cinétique de l'électron, les deux suivants représentent l'énergie potentielle de l'électron dans le champ des deux noyaux et le dernier terme, positif (> 0), représente l'énergie de répulsion de noyaux positivement chargés.

Calculons $H\varphi_A$:

$$H\varphi_A = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} \right) \varphi_A + \left(-\frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) \varphi_A \quad (3.4)$$

Le premier terme est égal à E_H , puisque c'est l'équation de Schrödinger pour l'atome A seul. D'où donc :

$$H\varphi_A = \left(E_H - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) \varphi_A \quad (3.5)$$

En multipliant à gauche par φ_A puis en intégrant, nous obtenons :

$$H_{AA} = \int \varphi_A (H\varphi_A) dV = E_H \int \varphi_A \varphi_A dV + \frac{1}{R} \int \varphi_A \varphi_A dV - \int \frac{\varphi_A^2}{r_b} dV \quad (3.6)$$

Nous avons, $\int \varphi_A \varphi_A dV = 1$ et nous posons :

$$E_{AA} = \int \frac{\varphi_A^2}{r_b} dV \quad (3.7)$$

$$H_{AA} = E_H + \frac{1}{R} - E_{AA} \quad (3.8)$$

Si nous multiplions maintenant l'équation précédente à gauche par φ_B , puis en intégrant comme précédemment, nous obtenons :

$$H_{AB} = \int \varphi_B (H\varphi_A) dV = E_H \int \varphi_A \varphi_B dV + \frac{1}{R} \int \varphi_A \varphi_B dV - \int \frac{\varphi_A \varphi_B}{r_b} dV \quad (3.9)$$

$$\text{Si nous posons : } S_{AB} = \int \varphi_A \varphi_B dV \text{ et } E_{AB} = \int \frac{\varphi_A \varphi_B}{r_b} dV \quad (3.10)$$

Nous obtenons alors :

$$H_{AB} = \left(E_H + \frac{1}{R} \right) S_{AB} - E_{AB} \quad (3.11)$$

Résolution mathématique

Nous bâtissons une fonction d'essai à partir des fonctions que nous possédons, en posant :

$$\psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

Afin d'illustrer la stricte équivalence avec le formalisme intégral utilisé précédemment nous allons dans ce qui suit utiliser le formalisme de Dirac. La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à :

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

En remplaçant par les coefficients précédents, nous obtenons une égalité qui se décompose en $c_A^2 \langle \varphi_A | H | \varphi_A \rangle + c_B^2 \langle \varphi_B | H | \varphi_B \rangle + 2c_A c_B \langle \varphi_A | H | \varphi_B \rangle = (c_A^2 \langle \varphi_A | \varphi_A \rangle + c_B^2 \langle \varphi_B | \varphi_B \rangle + 2c_A c_B \langle \varphi_A | \varphi_B \rangle)$

Du fait que les fonctions de départ sont normalisées, nous avons : $\langle \varphi_A | \varphi_A \rangle = \langle \varphi_B | \varphi_B \rangle = 1$.

Nous posons maintenant : $H_{AB} = \langle \varphi_A | H | \varphi_B \rangle = \langle \varphi_B | H | \varphi_A \rangle$ ce qui est vérifié pour les opérateurs hermitiques en général.

$$\text{Nous avons : } H_{AA} = \langle \varphi_A | H | \varphi_A \rangle \text{ et } H_{BB} = \langle \varphi_B | H | \varphi_B \rangle \quad (3.12)$$

En réorganisant les termes de l'équation précédente nous obtenons :

$$c_A^2 (H_{AA} - E) + c_B^2 (H_{BB} - E) + 2c_A c_B (H_{AB} - E S_{AB}) = 0 \quad (3.13)$$

Pour obtenir les coefficients c_A et c_B nous pouvons nous reporter à l'équation de Schrödinger de laquelle nous pouvons extraire E en fonction des coefficients c_A et c_B .

$$\text{Nous avons : } E(c_i) = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{N}{D} \quad (3.14)$$

Si nous dérivons ce quotient par rapport à c_i , pour optimiser $E(c_i)$, nous obtenons la condition :

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = \frac{1}{D} \frac{\partial N}{\partial c_i} - \frac{N}{D^2} \frac{\partial D}{\partial c_i} = 0 \quad (3.15)$$

Cette condition se ramène à :

$$\frac{\partial N}{\partial c_i} - E \frac{\partial D}{\partial c_i} = 0 \quad (3.16)$$

Nous avons autant d'équations que de c_i . Si nous dérivons ci-dessus d'abord par rapport à c_A puis par rapport à c_B , nous obtenons un système homogène de deux équations égales à 0 (équations séculaires) équivalent à la condition précédente. Une condition nécessaire et suffisante pour que le système ait deux racines autres que $c_A = c_B = 0$ est que le déterminant bâti sur les coefficients soit nul, ce qui nous conduit à l'équation :

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{BB} - E \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_A \\ C_B \end{vmatrix} = 0 \quad (3.17)$$

Pour une raison de symétrie évidente, nous avons $H_{AA}=H_{BB}$ et $C_A=C_B$ ce qui nous permet des simplifications. Les solutions de l'énergie sont alors :

$$E_1 = \frac{H_{AA}+H_{AB}}{1+S_{AB}} \text{ et } E_2 = \frac{H_{AA}-H_{AB}}{1-S_{AB}} \quad (3.18)$$

L'égalité $H_{AA}=H_{BB}$ implique également que $C_A = \pm C_B$. En reportant les solutions E_1 et E_2 , nous obtenons les fonctions d'onde associées. En normalisant les fonctions,

$$\psi_{\pm} = (\varphi_A \pm \varphi_B) \quad (3.19)$$

Nous obtenons la condition sur C_A :

$$2C_A^2 \pm 2C_A^2 S_{AB} = 1 \quad (3.20)$$

Soit en posant $S_{AB}=S$:

$$C_A(\pm) = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} \quad (3.21)$$

D'où :

$$E_1 = \frac{H_{AA}+H_{AB}}{1+S_{AB}} \quad \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\varphi_A + \varphi_B) \quad (3.22)$$

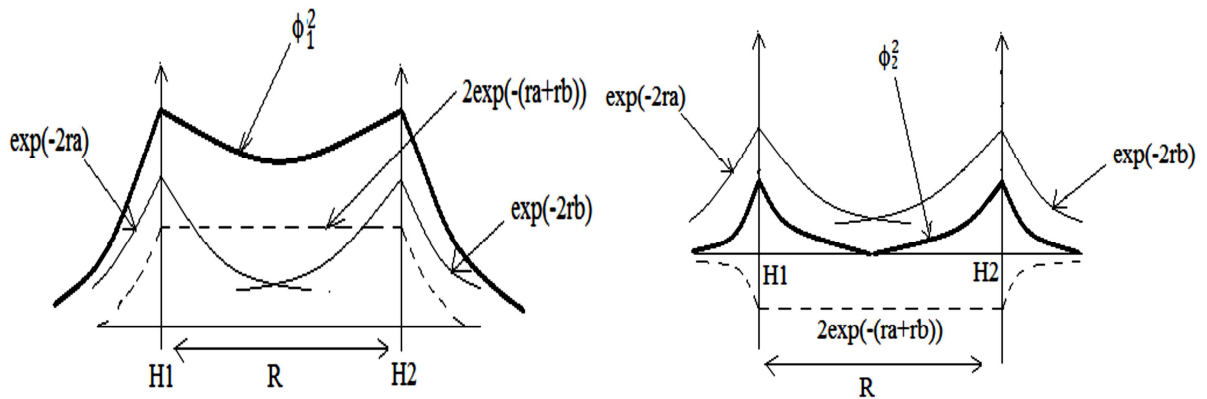
$$E_2 = \frac{H_{AA}-H_{AB}}{1-S_{AB}} \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\varphi_A - \varphi_B) \quad (3.23)$$

Nous pouvons nous poser la question de savoir à quoi correspondent les fonctions d'onde Ψ_1 et Ψ_2 , même si nous n'avons pas encore complètement résolu le problème des énergies associées.

La densité électronique est de la forme $\rho=\psi^2$. Nous avons donc :

$$\rho_1 = \frac{1}{2(1+S)} (\varphi_A^2 + \varphi_B^2 + 2\varphi_A\varphi_B) \quad (3.24)$$

$$\rho_2 = \frac{1}{2(1-S)} (\varphi_A^2 + \varphi_B^2 - 2\varphi_A\varphi_B) \quad (3.25)$$



Si nous nous plaçons au milieu de la ligne qui sépare H_A et H_B nous avons en ce point les amplitudes de φ_A et φ_B égales, ce qui entraîne que pour ρ_1 nous obtenons une densité égale en ce point à $2\varphi_A^2/1+S$, tandis que $\rho_2=0$. Nous voyons que dans Ψ_1 , nous avons accumulé une partie de la densité électronique totale entre les deux atomes, tandis que dans Ψ_2 , au contraire,

nous ne trouvons aucune densité électronique. On dit alors que l'orbitale Ψ_1 est *liante*, tandis que l'orbitale Ψ_2 qui éloigne la densité électronique de la zone interatomique est dite *antiliante*.

Résolution explicite de l'ensemble des équations obtenues

Nous nous proposons de calculer dans cet ordre, les intégrales S_{AB} , H_{AA} , H_{AB} , E_{AA} et E_{AB} précédemment définies. Ce paragraphe est nettement technique, il n'est pas indispensable d'en répéter tous les développements, par contre, il montre comment les intégrales usuelles que nous utiliserons très abondamment sont liées aux paramètres géométriques et énergétiques du système.

Calcul de S_{AB} . L'intégrale $S_{AB} = \int \varphi_A \varphi_B dV$ est appelée intégrale de recouvrement entre les fonctions φ_A et φ_B . Pour résoudre l'ensemble des calculs, nous allons travailler en coordonnées elliptiques. Dans ce but, nous définissons, selon la méthode classique, les variables intermédiaires :

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R} \quad v = \frac{r_a - r_b}{R}$$

Avec $1 \leq \mu \leq \infty$; $-1 \leq v \leq 1$ et $0 \leq \varphi \leq 2\pi$

L'élément de volume est : $dV = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - v^2) d\mu dv d\varphi$

Dans ces conditions, l'intégrale, notée S , est égale à : $S = e^{-R} (1 + R + \frac{R^2}{3})$

$$E_{AB} = \frac{1}{R} [1 - (1 + R)e^{-2R}] \quad (3.26)$$

$$E_{AB} = (1 + R)e^{-R} \quad (3.27)$$

$$H_{AA} = E_H + \frac{1}{R} (1 + R)e^{-2R} \quad (3.28)$$

$$H_{AB} = \left(E_H + \frac{1}{R}\right) \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) e^{-R} - (1 + R)e^{-R} \quad (3.29)$$

$$H_{AB} = E_H S + e^{-R} \left(\frac{1}{R} - \frac{2R}{3}\right) \quad (3.30)$$

Ainsi, nous voyons que H_{AB} peut être assimilé à $E_H S$ à un terme correctif de faible valeur près. Cette propriété qui montre que H_{AB} est proportionnel au recouvrement entre A et B nous sera de la plus grande utilité par la suite.

Ce qu'il importe de retenir de l'étude particulière de ces deux termes, ce sont deux approximations qui vont pour nous revêtir la plus grande importance :

$H_{AA} \approx E_H$ et H_{AB} proportionnel à S_{AB}

Calcul de E_1 et E_2 . En prenant la valeur exacte optimisée de la distance H-H dans H_2^+ , soit 2,0050 u. a. (1,19 Å), nous obtenons $S = 0,5851$; $E_{AA} = 0,4716$ et $E_{AB} = 0,4046$. Ceci nous permet d'obtenir directement $H_{AA} = -0,4728$ et $H_{AB} = -0,4053$.

Avec ces valeurs, nous avons : $E_1 = -0,5540$ u. a. et $E_2 = -0,1627$ u. a.

Constatons que l'orbitale moléculaire liante est plus stable que l'orbitale de H isolée, tandis que l'orbitale moléculaire antiliante est nettement moins stable que l'orbitale de départ.

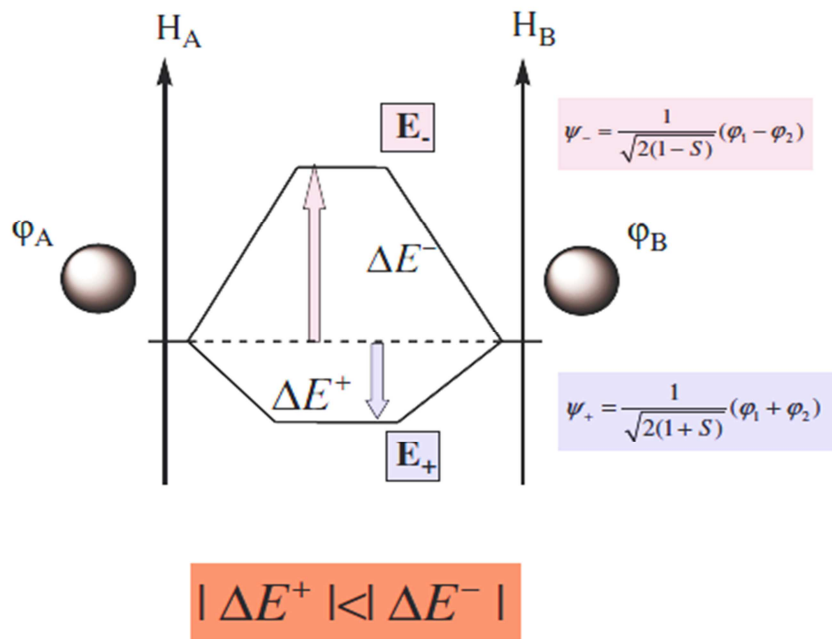
Le calcul de l'énergie de liaison est simple : au départ, nous avons un seul H pourvu d'un électron soit EH, plus un proton (E = 0) d'où le bilan :

$$(liaison) = (H_2^+) - E_H = -0,054 \text{ ua} = -1,47 \text{ eV}$$

Les énergies E_+ et E_- n'ont pas la même valeur :

L'OM liante Ψ_+ est stabilisée par rapport au niveau commun des 2 OA "A et "B.

L'OM antiliante Ψ_- est déstabilisée par rapport au niveau commun des 2 OA "A et "B (déstabilisation plus importante que la stabilisation).



Généralement, connaissant la géométrie moléculaire, on choisit pour chaque atome les orbitales atomiques compatibles avec les liaisons.

On forme alors : $\varphi_i = c_{i1}\Psi_1 + c_{i2}\Psi_2 + c_{i3}\Psi_3 + \dots + c_{ij}\Psi_j + \dots + c_{in}\Psi_n$ (3.31)

Il reste à calculer les c_{ij} .

Si on a n orbitaux atomiques participants à la liaison, on obtient n orbitales moléculaires φ .

L'énergie de chaque orbitale moléculaire φ_i est donnée par : $E_i = \int \Psi_i^* H \Psi_i dV$

Cette énergie doit être extrême pour chacun des coefficients $c_{ij} : \frac{dE_i}{dc_{ij}}$ avec $1 \leq j \leq n$

On a ainsi n relations entre les coefficients C_{ij} .

La compatibilité de ces n équations conduit à formuler le déterminant séculaire :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix}$$

Le développement de ce déterminant conduit à une équation du nième degré qui permet de calculer les n *valeurs de l'énergie* correspondants aux n orbitales OM φ_i .

3.1.2 Molécules diatomiques hétéronucléaires AB.

Une molécule diatomique hétéronucléaire est formée de deux atomes A et B différents. Nous supposons encore que chacun d'eux n'utilise qu'une seule OA : φ_A d'énergie E_A et φ_B d'énergie E_B . Le calcul se déroule exactement comme pour les diatomiques homonucléaires. L'équation (3.17) (annulation du déterminant séculaire) devient dans le cas d'une molécule diatomique hétéronucléaire AB :

$$(H_{AA} - E)(H_{BB} - E) - (H_{AB} - ES)^2 \quad (3.32)$$

(3-32) est une équation du second degré en E qu'on peut résoudre exactement. Les expressions analogues à (3.18) et (3.20) sont toutefois peu maniables. Pour des applications qualitatives, on se contentera des formules approchées suivantes :

$$E_1 \approx H_{AA} + \frac{(H_{AB} - H_{AA}S)^2}{H_{AA} - H_{BB}} \quad \text{et} \quad E_2 \approx H_{AA} + \frac{(H_{AB} - H_{BB}S)^2}{H_{BB} - H_{AA}} \quad (3.33)$$

$$\Psi_1 \approx C_1 \left(\varphi_A + \frac{H_{AB} - H_{AA}S}{H_{AA} - H_{BB}} \varphi_B \right) \quad \text{et} \quad \Psi_2 \approx C_2 \left(\varphi_B + \frac{H_{AB} - H_{BB}S}{H_{BB} - H_{AA}} \varphi_A \right) \quad (3.34)$$

Dans lesquelles C_1 et C_2 sont des coefficients de normalisation. Les formules (3.35) ont été obtenues en considérant que E_1 et E_2 ne sont pas très différentes de H_{AA} et H_{BB} respectivement. Avec cette approximation, (3.33) s'écrit :

$$H_{AA} - E_1 = \frac{(H_{AB} - E_1S)^2}{H_{BB} - E_1} \approx \frac{(H_{AB} - H_{AA}S)^2}{H_{BB} - H_{AA}} \quad (3.35)$$

Expression équivalente à (3.33) La Figure suivante résume les équations (3.33) et (3.34).

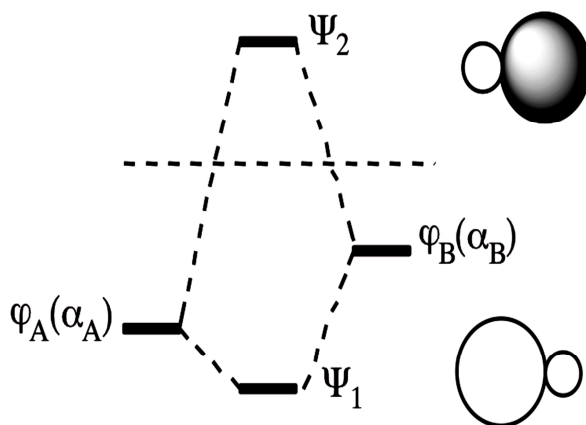


Fig 3.2 OM d'une molécule diatomique hétéronucléaire AB.

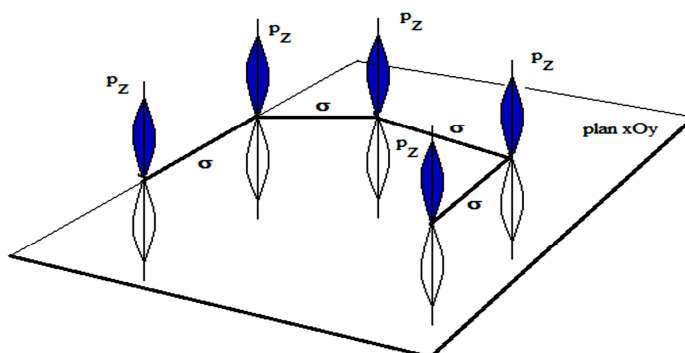
3.1.3 Méthode de HUCKEL :

La méthode de Huckel s'applique aux molécules planes (plan xOy) dans lesquelles les orbitales atomiques p_z des atomes peuvent se combiner par recouvrement latéral (liaisons π). Elle est particulièrement adaptée pour l'étude des systèmes dits conjugués ; elle permet d'accéder à l'énergie des orbitales moléculaires π et à leur expression analytique.

On peut l'appliquer dans différents types de conjugaisons, lorsque se présentent les alternances suivantes :

Alternance	Système conjugué	Exemple
Doublet π -doublet σ -doublet π	$C=C-C=C$	1,3 butadiène
Doublet π -doublet σ -doublet p_z libre	$C=C-NH_2$	vinylamine
Doublet π -doublet σ -électron p_z célibataire	$C=C-\dot{C}H_2$	radical allyl
Doublet π -doublet σ -orbitale p_z vide	$C=C-CH_2^+$	Cation allylique

On considère que les systèmes σ et π comme indépendants. Rappelons que le système σ est formé à partir des orbitales moléculaires σ symétriques par rapport au plan de la molécule ; le système π est formé à partir des orbitales p_z des atomes, antisymétriques par rapport au plan de la molécule.



Dans le cadre de l'approximation LCAO-OM les orbitales moléculaires π sont obtenues par combinaison linéaire des orbitales atomiques p_z des atomes de la molécule.

On obtient autant d'orbitales moléculaires π que d'orbitales p_z combinées :

$$\varphi_i = \sum_{i=1}^{i=n} C_i p_{zi} = C_1 p_{z1} + C_2 p_{z2} + \dots C_n p_{zn} \quad (3.36)$$

L'expression normalisée de ces OM, ainsi que les énergies correspondantes sont déterminées par la **méthode des variations**.

La fonction d'onde moléculaire φ_i est une solution approchée de l'équation de Schrödinger et n'est donc pas fonction propre de l'hamiltonien H du système. L'énergie correspondante est la valeur moyenne : $\int \Psi \hat{H} \Psi dV = E \int \Psi \Psi dV$, si φ_i est réelle.

Cette énergie est toujours supérieure à la valeur expérimentale. On cherche donc à minimiser l'énergie. A cet effet, on fait varier les coefficients c_i et on cherche les solutions telles que la dérivée de E par rapport à chacun des coefficients soit nulle : $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$

On obtient alors un système de n équations linéaires appelées **équations séculaires** à n inconnues ($c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$).

Ce système admet d'autres solutions que la solution triviale (évidente) ($c_1=c_2=c_3 \dots c_n=0$) si et seulement si **son déterminant est nul** (déterminant séculaire). La résolution du déterminant séculaire conduit à n valeurs de l'énergie dont certaines peuvent être dégénérées.

L'équation donnant l'énergie s'écrit : $\int \varphi_i^2 dV = \int \varphi_i H \varphi_i dV$;
C'est-à-dire :

$$E \left(\int \left(\sum_i c_i p_{zi} \right)^2 dV \right) = \int \left(\sum_i c_i p_{zi} \right) H \left(\sum_i c_i p_{zi} \right) dV$$

En développant chaque terme de cette équation, on obtient :

- 1) $\int p_{zi}^2 dV = S_{ii}$ elle correspond à la normalisation de l'orbitale atomique, donc $S_{ii}=1$
- 2) $\int p_{zi} p_{zj} dV = S_{ij}$ c'est l'**intégrale de recouvrement** entre les orbitales atomiques p_{zi} et p_{zj} ; $0 \leq S_{ij} \leq 1$. Dans le cas de la méthode de Huckel S_{ij} correspond à un recouvrement π faible. On prend : $S_{ij} = 0$ pour $i \neq j$
- 3) $\int p_{zi} H p_{zj} dV = H_{ij}$: c'est l'intégrale coulombienne. Elle traduit l'énergie d'interaction de l'électron occupant l'orbitale p_{zi} avec l'atome i .

Si tous les atomes du système sont des carbones, ces intégrales $H_{11}, H_{22}, \dots, H_{nn}$ sont toutes égales ; on pose alors : $H_{ii} = \alpha < 0$.

- 4) $\int p_{zi} H p_{zj} dV = \int p_{zj} H p_{zi} dV = H_{ij}$: c'est l'intégrale d'échange ou de résonance.

Elle traduit le couplage entre les atomes i et j ; cette intégrale est négative.

Si tous les atomes du système conjugué sont des carbones, on pose : $H_{ij} = \beta < 0$.

Dans ces conditions, l'équation en haut, s'écrit :

$$E \left(\sum_i c_i^2 \right) = \sum_i c_i^2 H_{ii} + 2 \sum_{i>j} c_i c_j H_{ij}$$

Dérivons cette équation par rapport au premier coefficient c_1 :

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} \left(\sum_i C_i^2 \right) + E(2C_1) = 2C_1 H_{11} + 2 \sum_{j \neq i} C_j H_{ij}$$

D'où, si $\frac{\partial E}{\partial C_1} = 0$: $c_1 (H_{11} - E) + \sum_{j \neq i} c_j H_{ij} = 0$

Donc : $c_1 H_{11} - E + c_2 H_{12} + \dots + c_n H_{1n} = 0$

En faisant de même pour les autres coefficients $c_{2,3}, \dots, c_n$, on obtient n équations linéaires :

$$\begin{cases} c_1 (H_{11} - E) + c_2 H_{12} + \dots + c_n H_{1n} = 0 \\ c_1 H_{21} + (c_2 H_{22} - E) + \dots + c_n H_{2n} = 0 \\ \vdots \\ c_1 H_{n1} + c_2 H_{n2} + \dots + (c_n H_{nn} - E) = 0 \end{cases}$$

Le déterminant séculaire de ce système s'écrit :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{2n} \\ \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & H_{n2} & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0$$

La résolution de ce déterminant conduit à une équation du nième degré en E et à n valeurs de l'énergie, dont certaines peuvent être dégénérées.

Le diagramme des orbitales moléculaires π s'établit ensuite en classant les différents niveaux d'énergie par valeur croissante, puis en plaçant les électrons p_z sur ces différents niveaux en respectant le principe de Pauli et la règle de Hund.

La connaissance des coefficients $c_{1,2}, \dots, c_n$ permet de calculer :

- , la population électronique π d'un atome du système
- , sa charge partielle éventuelle
- un indice dit **de liaison π** entre deux atomes ij qui mesure le caractère π de la liaison

$$p_i = \sum_k N_k C_{ik}^2 \quad q_i = n_i - p_i \quad i.l_\pi(ij) = \sum_k N_k C_{ik} C_{jk}$$

N_K est le nombre d'électrons dans l'orbitale moléculaire K ;

c_{ik} est le coefficient de l'orbitale p_{zi} dans l'orbitale moléculaire K

c_{jk} est le coefficient de l'orbitale p_{zj} dans l'orbitale moléculaire K

n_i est le nombre d'électrons apportés par l'orbitale p_{zi} si ceux-ci étaient localisés sur l'atome

i. En général, $n_i=1$; il vaut 2 dans le cas d'un doublet libre.

Exercice 3.1.

Orbitales moléculaires de H_2

L'orbitale moléculaire liante de la molécule de dihydrogène s'exprime sous la forme :

$$\sigma_s = 0,555(1s_1 + 1s_2)$$

- 1) Calculer la valeur de l'intégrale de recouvrement S entre les orbitales $1s_1$ et $1s_2$.
- 2) En déduire l'expression analytique de l'orbitale antiliante σ_s^* .
- 3) L'énergie de dissociation de la molécule de dihydrogène est $D_{\text{HH}}=431 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calculer, en électronvolts, la valeur de l'intégrale d'échange β_{12} des électrons dans cette molécule. On supposera que l'intégrale de Coulomb α est peu différente de l'énergie du niveau $1s_{\text{H}}$ de l'atome d'hydrogène : $\alpha \approx -13,6 \text{ eV}$.
- 4) L'ion diatomique H_2^+ se caractérise par une stabilisation d'énergie de $-255 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Déterminer, dans l'hypothèse où l'intégrale d'échange β_{12} reste invariante, la valeur de l'intégrale de recouvrement S' entre les orbitales $1s_1$ et $1s_2$.

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

Solution :

- 1) On exprime la condition de normalisation de l'OM :

$$\begin{aligned} \int_{\text{espace}} \sigma_s^2 \cdot dV &= 0.555^2 \left(\int_{\text{espace}} (1s_1)^2 \cdot dV + \int_{\text{espace}} (1s_2)^2 \cdot dV + 2 \times \left(\int_{\text{espace}} (1s_1)(1s_2) \cdot dV \right) \right) \\ &= 0.555^2 (1 + 1 + 2s) \end{aligned}$$

$$\int_{\text{espace}} \sigma_s^2 \cdot dV = 2 \times 0.555^2 (1 + S)$$

et on en déduit : $s = \frac{1}{2 \times 0.555^2} = 0.623$

- 2) L'orbitale antiliante a pour expression :

$$\sigma_s^* = N^*(1s_1 - 1s_2)$$

...où N^* est la constante de normalisation.

On trouve N^* par la condition de normalisation :

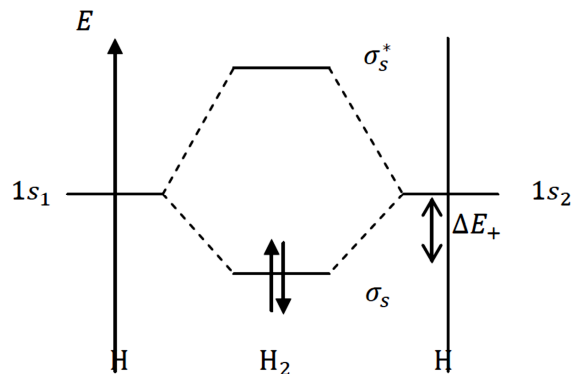
$$\int_{\text{espace}} (\sigma_s^*)^2 \cdot dV = N^* \left(\int_{\text{espace}} (1s_1)^2 \cdot dV + \int_{\text{espace}} (1s_2)^2 \cdot dV - 2 \times \left(\int_{\text{espace}} (1s_1)(1s_2) \cdot dV \right) \right)$$

$$= N^{*2} (1 + 1 - 2S) = 2N^{*2} (1 - S) = 1$$

et on en déduit : $N^* = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} = 1.152$

Remarque : on aurait pu prendre la racine négative $N^* = -1,152$, l'OM obtenue aurait la même signification car le signe disparaît quand on élève au carré pour passer à la densité de probabilité de présence.

3) On commence par tracer le diagramme d'OM du dihydrogène :



Si on néglige l'énergie d'appariement, l'énergie de dissociation de H_2 est l'énergie nécessaire pour porter les deux électrons du niveau d'énergie de σ_s à celui de $1s$:

$$D_{HH} \approx 2\Delta E_+ = 2(E_{1s} - E_{\sigma_s})$$

Il faut donc calculer l'énergie de l'orbitale σ_s du dihydrogène.

Selon l'équation de Schrödinger, $\hat{H}\Psi = E\Psi$. En multipliant chaque terme par Ψ^* et en intégrant sur l'espace entier, on en déduit que l'énergie d'une orbitale Ψ se calcule par : $\int \Psi \hat{H} \Psi dV = E \int \Psi \Psi dV$

$$E = \frac{\int_{\text{espace}} \Psi \hat{H} \Psi dV}{\int_{\text{espace}} \Psi \Psi dV}$$

Comme σ_s est normalisée et réelle, on trouve directement :

$$E_{\sigma_s} = \int_{\text{espace}} \sigma_s \hat{H} \sigma_s dV$$

On développe :

$$E_{\sigma_s} = 0,555^2 \left(\int_{\text{espace}} 1s_1 \hat{H} 1s_1 \cdot dV + \int_{\text{espace}} 1s_2 \hat{H} 1s_2 \cdot dV + \int_{\text{espace}} 1s_1 \hat{H} 1s_2 \cdot dV + \int_{\text{espace}} 1s_2 \hat{H} 1s_1 \cdot dV \right)$$

On définit alors :

- les **intégrales coulombiennes** $H_{ii} = \int_{\text{espace}} \phi_i \hat{H} \phi_i \cdot dV = \alpha$;
- les **intégrales d'échange** $H_{ij} = \int_{\text{espace}} \phi_i \hat{H} \phi_j \cdot dV = \beta$ ($i \neq j$).

On peut alors écrire : $E_{\sigma_s} = 2 \times 0,555^2 (\alpha + \beta)$

L'énoncé suggère la grossière approximation : $\alpha = E_{1s}$ (néglige les termes de l'hamiltonien contenant l'énergie d'un électron $1s$ dans le champ de l'autre noyau et surtout la répulsion nucléaire). Si on l'admet néanmoins, on trouve :

$$D_{HH} = 2(E_{1s} - E_{\sigma_s}) = 2(\alpha - 2 \times 0,555^2 (\alpha + \beta))$$

...dont on tire :

$$\beta = \frac{1}{2 \times 0.555^2} \left(\alpha - \frac{D_{HH}^{\circ}}{2} - \alpha + -12.1 \text{ eV} \right)$$

(on prend $\alpha = -13,6 \text{ eV}$ et $D_{HH} = \frac{431000}{N_{a.e}} = 4.47 \text{ eV}$)

4) Le diagramme d'OM de H_2^+ est similaire à celui de H_2 , mais l'indice de liaison n'est que de 1/2 : **la liaison est donc plus faible et plus longue que la liaison dans le dihydrogène**. Il en résulte une intégrale de recouvrement S' plus faible que celle de H_2 .

L'expression de la nouvelle OM σ'_s est

$$\sigma'_s = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (1s_1 + 1s_2)$$

(l'expression du coefficient de normalisation $N = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$ s'établit comme au b).

On procède comme précédemment pour exprimer l'énergie de dissociation de l'ion moléculaire, mais il n'y a cette fois qu'un seul électron à faire passer de σ_s à $1s$:

$$D_{H_2^+} = \alpha - E_{\sigma'_s} = \alpha - \int_{\text{espace}} \sigma'_s \hat{H} \sigma'_s \cdot dV = \alpha - \frac{1}{\sqrt{2(1+S')}} (2\alpha + 2\beta)$$

$$S' = \frac{\alpha + \beta}{\alpha - D_{H_2^+}} - 1 = 0.583$$

(on prend $\alpha = -13,6 \text{ eV}$ et $D_{H_2^+} = \frac{255000}{N_{a.e}} = 2.646 \text{ eV}$)

On retrouve bien comme prévu $S' < S$.

Exercice 3.2.

Diagramme d'OM de molécules diatomiques homonucléaires

1) Donner les OM de la molécule de dichlore. Quelle est sa configuration électronique fondamentale ?

L'ionisation de Cl_2 ($Cl_2 \rightarrow Cl_2^+ + e^-$) conduit à un raccourcissement de la distance interatomique (199 pm \rightarrow 189 pm). Interpréter ce résultat.

Quelle est la première configuration excitée de Cl_2 ? Expliquer pourquoi le passage de la configuration fondamentale à la première configuration excitée s'accompagne d'un allongement de la liaison (199 pm \rightarrow 247 pm).

2) Des calculs récents sur la molécule S_2 et ses ions ont conduit aux résultats suivants pour la distance interatomique S-S :

molécule	S_2^{2+}	S_2^+	S_2	S_2^-	S_2^{2-}
Re/pm	172	179	188	200	220

Interpréter l'évolution de la distance d'équilibre.

3) Rappeler le diagramme d'OM de Ne_2 . Cette molécule est-elle stable ?

Justifier la stabilité de Ne_2^+ (énergie de liaison égale à $130 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

4) Expliquer pourquoi l'énergie d'ionisation de Cl_2 (11,5 eV) est plus faible que celle de Cl (13,0 eV).

L'énergie d'ionisation de O_2 est-elle plus grande ou plus petite que celle de O ?

L'énergie d'ionisation de C_2 est-elle plus grande ou plus petite que celle de C ?

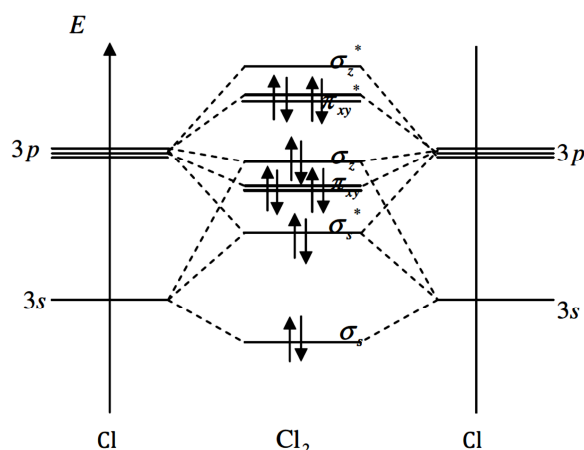
Solution :

1) Configuration électronique du chlore : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Les OA de valence sont 3s et 3p : le principe de la construction du diagramme d'OM est donc le même que pour les OA 2s et 2p.

Il faut déterminer si on a à faire à un diagramme corrélé ou non corrélé.

Pour cela, on calcule l'écart énergétique ΔE entre OA 3s et 3p à partir des données du document « énergies des OA de valence ». On trouve $\Delta E = 11,6 \text{ eV}$. Cet écart est inférieur à l'écart observé pour l'azote (12,7 eV), or on sait que l'interaction s / p est déjà assez forte pour que N_2 présente un diagramme corrélé. On en déduit que le diagramme du dichlore est corrélé : le niveau de σ_z est supérieur à celui de π_{xy} :



Configuration électronique de 2 Cl dans son état fondamental : $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_{xy})^4(\sigma_z)^2(\pi_{xy}^*)^4$

Indice de liaison du dichlore : $i = (8 - 6)/2 = 1$

Ionisation de Cl_2 : consiste à arracher un électron depuis l'OM la plus haute occupée (HO), à savoir l'OM π_{xy}^* . Cette orbitale étant antiliante, la liaison s'en trouve renforcée dans Cl_2^+ par rapport à Cl_2 , l'indice de liaison passant à 3/2. D'où le raccourcissement observé.

Pour passer à la première configuration excitée, il faut promouvoir un électron de π_{xy}^* vers σ_z^* .

Cl_2^* : $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_{xy})^4(\sigma_z)^2(\pi_{xy}^*)^3(\sigma_z^*)^1$ Ces deux OM étant antiliantes, l'indice de liaison ne change pas. Cependant, on sait que σ_z^* est plus haute en énergie que π_{xy}^* , parce qu'elle possède un caractère antiliant plus fort, dû à un meilleur recouvrement des OA p_z que le

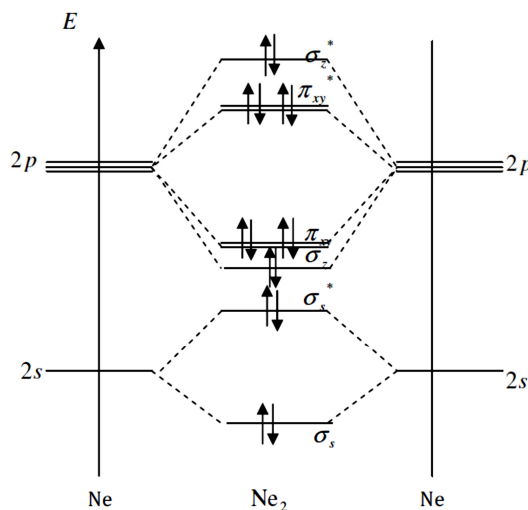
recouvrement latéral des OA p_x ou p_y . Il en résulte une plus grande déstabilisation de la liaison, d'où son allongement.

2) Le soufre étant situé à gauche du chlore dans la classification, on sait que ses OA de valence $3s$ et $3p$ sont moins profondes en énergie et plus resserrées que celles du chlore (inutile de consulter à nouveau le document sur les énergies des OA pour le savoir !). L'écart ΔE entre OA $3s$ et $3p$ est donc encore plus faible que pour le chlore : le diagramme d'OM est corrélé. On trace donc le même diagramme d'OM que pour le chlore et on en déduit les configurations électroniques et les indices de liaison :

$$\begin{aligned}
 S_2^{2+} &: (\sigma_S)^2(\sigma_S^*)^2(\pi_{xy})^4(\sigma_Z)^2; & i = 3 \\
 S_2^+ &: (\sigma_S)^2(\sigma_S^*)^2(\pi_{xy})^4(\sigma_Z)^2(\pi_{xy}^*)^1; & i = 2.5 \\
 S_2 &: (\sigma_S)^2(\sigma_S^*)^2(\pi_{xy})^4(\sigma_Z)^2(\pi_{xy}^*)^2; & i = 2 \\
 S_2^- &: (\sigma_S)^2(\sigma_S^*)^2(\pi_{xy})^4(\sigma_Z)^2(\pi_{xy}^*)^3; & i = 1.5 \\
 S_2^{2-} &: (\sigma_S)^2(\sigma_S^*)^2(\pi_{xy})^4(\sigma_Z)^2(\pi_{xy}^*)^4, & i = 1
 \end{aligned}$$

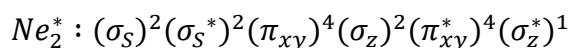
On constate dans cette série l'augmentation progressive du nombre d'électrons antiliants, et donc la baisse de l'indice de liaison. La liaison est de moins en moins forte et de plus en plus longue.

3) Le néon étant situé à droite de l'oxygène dans la deuxième période, ses OA de valence $2s$ et $2p$ sont plus profondes en énergie et plus écartées que celles de l'oxygène. Le diagramme d'OM de O_2 étant non corrélé, on en déduit que celui de Ne_2 est également non corrélé :



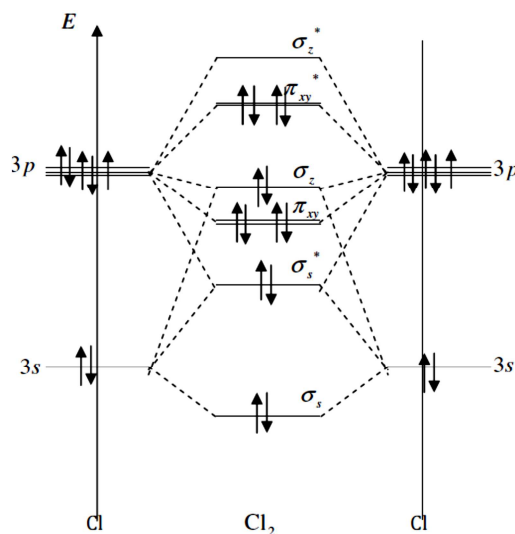
Il y a autant d'électrons liants que d'électrons antiliants, l'indice de liaison est nul. On sait qu'une OM antiliante est plus déstabilisante qu'une OM liante n'est stabilisante, donc globalement la molécule Ne_2 est moins stable que deux atomes de néon isolés : cette molécule n'existe pas.

Avec un électron de moins, la configuration électronique devient:



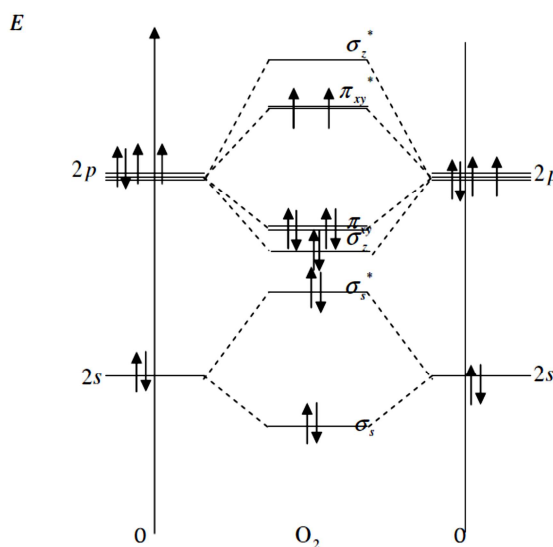
Et l'indice de liaison est alors $i = 1/2$. Le caractère liant l'emporte et l'ion moléculaire est stable.

4) On trace les diagrammes d'OM de chaque molécule :



On constate que l'ionisation de Cl_2 se fait à partir de l'OM π_{xy}^*

(OM la plus haute occupée, HO), que l'ionisation d'un atome Cl se fait à partir de l'OA $3p$, et que $E(\pi_{xy}^*) > E(3p)$: il est donc plus facile d'ioniser Cl_2 que Cl.

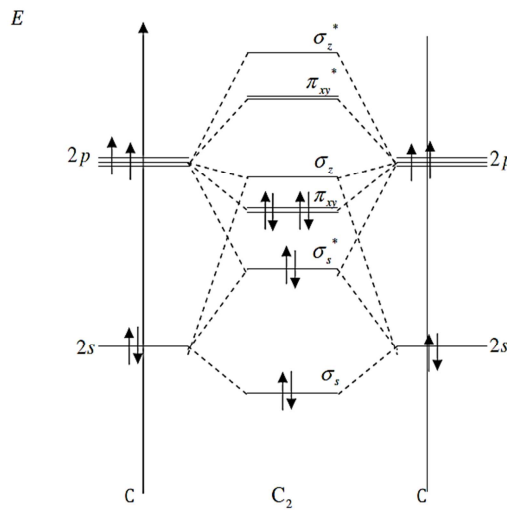


Comme pour le chlore, on constate que l'ionisation de O_2 se fait à partir de l'OM π_{xy}^* (OM la plus haute occupée, HO), que l'ionisation d'un atome O se fait à partir de l'OA $2p$, et que $E(\pi_{xy}^*) > E(2p)$: il est donc O_2 plus facile d'ioniser que O : $EI(O_2) < EI(O)$.

Le dicarbone présente un diagramme corrélé, car les OA $2s$ et $2p$ sont plus resserrées que pour le diazote, qui présente lui-même un diagramme corrélé :

- cas de carbone :

Cette fois, on constate que l'ionisation de C_2 se fait à partir de l'OM π_{xy} (OM la plus haute occupée, HO), que l'ionisation d'un atome C se fait à partir de l'OA $2p$, et que $E(\pi_{xy}^*) < E(3p)$ il est donc plus facile d'ioniser C que C_2 : $EI(C_2) > EI(C)$.



Exercice 3.3.

OM de molécules diatomiques hétéronucléaires

1) Les OM calculées pour l'ion HeH^+ ont pour expression :

$$1\sigma = 0,877(1s_{He}) + 0,202(1s_H)$$

$$2\sigma = 0,798(1s_{He}) - 1,168(1s_H)$$

a) Justifier la taille relative des coefficients dans chaque OM.

b) Sachant que ces OM sont normalisées, calculer le recouvrement entre les OA $1s_{He}$ et $1s_H$.

c) Vérifier que les OM 1σ et 2σ sont orthogonales (c'est à dire : $\langle 1\sigma | 2\sigma \rangle = 0$).

2) Construction du diagramme d'OM de l'hydrure de lithium a) Les énergies des OA de l'hydrogène et du lithium ont pour valeurs $1s_H = -13,6$ eV, $1s_{Li} = -67,3$ eV, $2s_{Li} = -5,4$ eV. Préciser le nombre d'OA à considérer pour chaque atome lors de la construction des OM de LiH. En déduire le nombre et la symétrie des OM formées.

b) L'un des deux coefficients numériques c_{ij} de la fonction liante ϕ_+ qui décrit l'interaction entre $2s_{Li}$ et $1s_H$ est $a_1 = 0,333$.

- Déterminer l'autre coefficient a_2 , l'intégrale de recouvrement entre les OA $1s_H$ et $2s_{Li}$ étant évaluée à $S = 0,463$.

- Écrire l'expression analytique de cette fonction ϕ_+ .

- Établir ensuite, après avoir calculé ses coefficients b_1 et b_2 , l'expression de la fonction antiliante ϕ_- .

On rappelle que ϕ_+ et ϕ_- sont orthogonales.

3) Pour l'espèce C-H, on donne ci-dessous les coefficients des OA dans les diverses OM, celles-ci étant classées par ordre croissant d'énergie :

↓ OM OA→	1s _H	2s _C	2p _{xC}	2p _{yC}	2p _{zC}
1σ	0,29	0,72	0	0	0,28
2σ	-0,29	0,62	0	0	-0,71
π _x	0	0	1	0	0
π _y	0	0	0	1	0
3σ	1,56	-0,96	0	0	-1,08

La liaison C-H est dirigée selon l'axe (Oz).

a) Tracer le diagramme énergétique d'OM. Donner la configuration électronique de l'état fondamental.

b) Représenter schématiquement les OM.

c) Donner la structure de Lewis de cette molécule et comparer avec les conclusions du diagramme d'OM.

d) Pourquoi dit-on que CH est un « radical π » ?

e) Lorsqu'on ionise ce radical, la longueur de liaison reste pratiquement inchangée (112 pm → 113 pm). Expliquer ce phénomène.

f) Prévoir l'allure du spectre ESCA de CH.

4) Le monoxyde de carbone CO a) Construire le diagramme d'OM du monoxyde de carbone CO.

b) Le moment dipolaire observé pour cette molécule est de 0,1 D, et il est orienté du carbone vers l'oxygène. Comment peut-on interpréter l'orientation et la valeur très faible du moment dipolaire ?

c) À partir d'une analyse semblable, expliquer pourquoi le moment dipolaire de CS est beaucoup plus grand (1,96 D), et en préciser le sens.

d) Au début du siècle, lors de la synthèse du gaz synthétique (charbon+eau $\xrightarrow{\Delta}$ CO+H₂) dans des réacteurs en nickel, on s'est aperçu de la formation d'un complexe sur les parois des réacteurs : le nickel carbonyle [Ni(CO)₄].

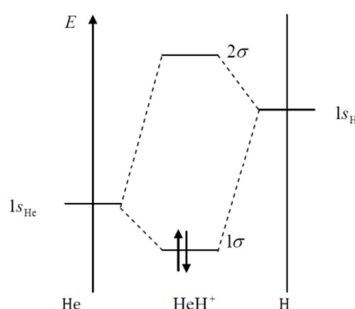
Préciser par quel atome le monoxyde de carbone est coordonné au nickel.

Comment peut-on justifier la stoechiométrie de ce complexe ? Quelle stoechiométrie peut-on prévoir pour le fer carbonyle et le chrome carbonyle ?

Solution :

a) On commence par tracer le diagramme d'OM de HeH^+

Comme l'hélium est situé à droite de l'hydrogène dans la même ligne, $E(1s_{\text{He}}) < E(1s_{\text{H}})$. On construit alors le diagramme selon le principe vu dans le document « Interaction de deux OA différentes » :



Comme $E(1s_{\text{He}}) < E(1s_{\text{H}})$, l'OA 1σ liante est plus proche en énergie de $1s_{\text{He}}$ que de $1s_{\text{H}}$; c'est pourquoi le coefficient de $1s_{\text{He}}$ (0,877) est plus élevé que celui de $1s_{\text{H}}$ (0,202) dans la combinaison linéaire conduisant à 1σ .

Pour 2σ , les coefficients sont opposés car l'OA est antiliante, mais en valeur absolue, le coefficient le plus élevé (1,168 > 0,798) est sur l'OA $1s_{\text{H}}$, plus proche en énergie de 2σ que $1s_{\text{He}}$.

Attention : une plus grande proximité énergétique n'implique un plus gros coefficient sur l'OA que pour les interactions à deux OA uniquement !

b) On exprime la condition de normalisation pour 1σ :

$$\int_{\text{espace}} (\sigma)(\sigma) \cdot dV = 1 = 0.877^2 \left(\int_{\text{espace}} (1s_{\text{He}})(1s_{\text{He}}) \cdot dV \right) + 0.202^2 \times \left(\int_{\text{espace}} (1s_{\text{H}})(1s_{\text{H}}) \cdot dV \right) + 2 \times 0.877^2 \times 0.202^2 \times \left(\int_{\text{espace}} (1s_{\text{He}})(1s_{\text{H}}) \cdot dV \right)$$

Or : $\int_{\text{espace}} (1s_{\text{He}})(1s_{\text{He}}) \cdot dV = 1$ et $\int_{\text{espace}} (1s_{\text{H}})(1s_{\text{H}}) \cdot dV =$

1 car les OA de départ sont normalisées ;

$\int_{\text{espace}} (1s_{\text{He}})(1s_{\text{H}}) \cdot dV = S$ définition de l'intégrale de recouvrement ;

Donc :

$$0.877^2 + 0.202^2 + 2 \times 0.877 \times 0.202 \times S = 1, \text{ dont on tire : } \mathbf{S = 0.536}$$

Remarque : on aurait aussi bien pu utiliser la condition de normalisation de 2σ :

$$\int_{\text{espace}} (\sigma)(\sigma) \cdot dV = 1 = 0.798^2 + 1.168^2 - 2 \times 0.798 \times 1.168 \times S$$

$$S=0.537$$

c) On effectue le calcul demandé :

$$\begin{aligned} \int_{\text{espace}} (\sigma)(\sigma) \cdot dV \\ = 0.877 \times 0.798 + 0.202 \times (-1.168) + 0.877 \times (-1.168) \times S + 0.202 \\ \times 0.798 \times S = 0, .0013 \end{aligned}$$

(on trouverait 0,0004 en prenant $S=0,537$).

On trouve que $\int_{\text{espace}} (\sigma)(\sigma) \cdot dV$ est de l'ordre du millième, ce qui correspond à la précision donnée sur les coefficients ; on peut donc considérer cette valeur comme nulle.

Les OM 1σ et 2σ sont normées et orthogonales : elles sont orthonormées.

2) Construction du diagramme d'OM de l'hydrure de lithium

a) L'OA $1s_H$ peut se recouvrir avec les OA $1s_{Li}$ et $2s_{Li}$ car elles ont la même symétrie (sigma).

Par combinaisons linéaires de ces trois OA, on construit donc *trois OM de symétrie sigma*.

- l'OM = OA $1s_{Li}$ quasiment non liante ;

- le système de deux OM liante ϕ_+ et antiliante ϕ_- , formées par interaction des OA de valence $1s_H$ et $2s_{Li}$.

b) - L'expression de l'OM liante est : $\phi_+ = a_H(1s_H) + a_{Li}(2s_{Li})$. On exprime alors la condition de normalisation de ϕ_+ :

$$\begin{aligned} \int_{\text{espace}} (\phi_+)(\phi_-) \cdot dV = 1 \\ = a_H^2(1s_H) \times \left(\int_{\text{espace}} (1s_H)(1s_H) \cdot dV \right) + a_{Li}^2 \times \left(\int_{\text{espace}} (2s_{Li})(2s_{Li}) \cdot dV \right) + 2 \\ \times a_H \times a_{Li} \times \left(\int_{\text{espace}} (2s_H)(2s_{Li}) \cdot dV \right) \\ \int_{\text{espace}} (\phi_+)(\phi_-) \cdot dV = 1 = a_H^2 + a_{Li}^2 2 \times a_H \times a_{Li} \times S \end{aligned}$$

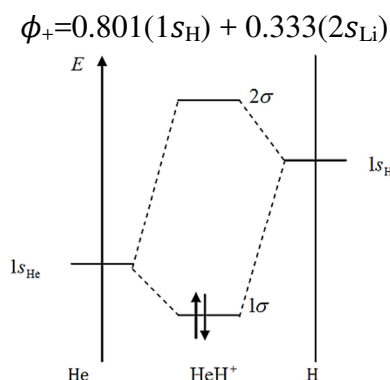
Or on sait que de a_H et a_{Li} , l'un est égal à $a_1 = 0.333$ et l'autre à a_2 à déterminer. L'expression précédente devient donc : $\int_{\text{espace}} (\phi_+)(\phi_-) \cdot dV = a_1^2 + a_2^2 + 2a_1a_2 \times S$

...dont on tire l'équation du second degré : $a_2^2 + 0.308a_2 + 2a_1a_2s$ qui admet deux solutions :

$$a_2 = -1.308 \text{ ou } a_2 = 0.801$$

Or ϕ_+ est une orbitale liante, donc a_1 et a_2 doivent être de même signe (ce qui traduit un recouvrement en phase des OA) : $a_2 = 0.801$

D'après les valeurs fournies par l'énoncé $E(1s_H) < E(2s_{Li})$ (ce qui était prévisible puisque le lithium est situé sous l'hydrogène dans la classification). L'OA liante ϕ_+ est donc plus proche en énergie de que de ; on attend donc le plus gros coefficient sur pour construire l'OM ϕ_+ .
Donc $a_2=a_H$ et $a_1=a_{Li}$:



L'OM ϕ_+ ayant un plus gros coefficient sur l'hydrogène, le doublet électronique assurant la liaison HLi possède une densité électronique plus grande du côté de l'hydrogène que du lithium. Cela traduit la polarité de la liaison : $+\delta$ pour le lithium et $-\delta$ pour l'hydrogène (c'est pourquoi on parle d'**hydruure**, le nombre d'oxydation est de -1 pour l'hydrogène).

L'expression de ϕ_- est : $\phi_- = b_2(1s_H) + b_1(2s_{Li})$

On exprime alors le fait que ϕ_- est **normalisée** $\int_{\text{espace}} (\phi_-)(\phi_-) \cdot dV$ et **orthogonale** avec ϕ_+ ($\int (\phi_-)(\phi_+) \cdot dV_{\text{espace}} = 0$, ce qui donne le système :

$$\begin{cases} 1 = b_1^2 + b_2^2 + 2b_1b_2S \\ 0 = a_2b_2 + a_1b_1 + (a_1b_2 + a_2b_1)S \end{cases}$$

La seconde équation donne : $b_1 = \frac{b_2(a_2 + a_1S)}{a_1 + a_2S} = -1.357b_2$, que l'on injecte dans la première : $1.585b_2^2 = 1$, qui admet deux solutions :

$b_2 = +0.794$ (et donc $b_1 = 1.078$) ou $b_2 = -0.794$ (et donc $b_1 = +1.078$)

Quelle que soit la solution retenue, le coefficient est plus élevé en valeur absolue sur $2s_{Li}$ (b_1), ce qui traduit bien la plus grande proximité énergétique de ϕ_- avec $2s_{Li}$.

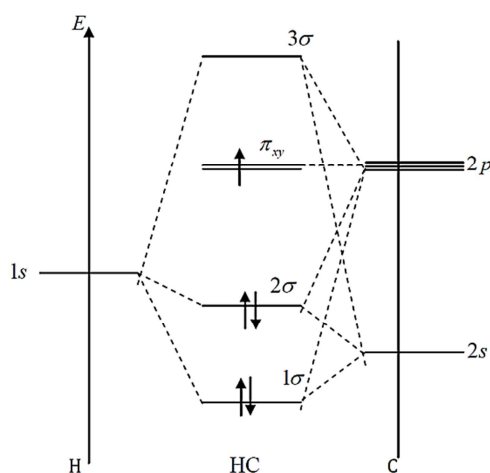
On peut alors choisir librement l'une ou l'autre des solutions qui traduisent la même situation physique : interactions en opposition de phase avec une plus forte contribution du lithium. Par exemple :

$$\phi_- = 0,794(1s_H) - 1,078(2s_{Li})$$

3) Radical CH

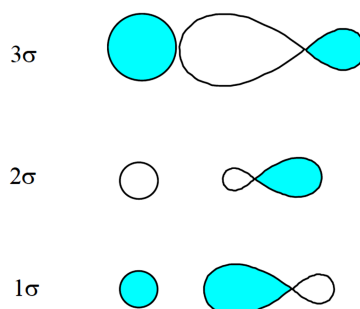
a) Les OM et du carbone restent **non liantes** car elles sont de symétrie pi et ne peuvent donc se recouvrir avec l'OA de l'hydrogène. $1s \ 2p_x \ 2p_y$

L'OA de l'hydrogène et les OA et du carbone forment le système de trois OM sigma : $1s \ 2s \ 2p_z$



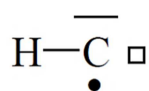
Configuration électronique de HC : $1\sigma^2 2\sigma^2 \pi_{xy}^1$

b) Représentation schématique des OM : lorsque $2s_C$ et $2p_C$ interviennent dans une combinaison, on les combine préalablement en tenant compte des coefficients. Puis on dessine les orbitales des deux atomes en tenant compte des signes pour le grisage (hachurage) et des coefficients pour la taille :



Les OA π_x et π_y sont les OA p_x et p_y de l'oxygène inchangées.

c) Structure de Lewis : il n'y a bien entendu pas assez d'électrons pour respecter l'octet sur le carbone. Après avoir écrit le doublet liant entre H et C, on pourrait hésiter quant à placer trois électrons célibataires autour de C ou bien un doublet et un électron célibataire. Au vu du diagramme d'OM, c'est cette dernière solution qui doit être retenue :



Le doublet liant est le doublet 1σ (plutôt de caractère carbone, ce qui correspond au fait que le carbone est un peu plus électronégatif que l'hydrogène).

Le doublet 2σ est quasiment non liant, comme on le voit sur la représentation schématique (très faible recouvrement) et possède une forte densité électronique sur le carbone : il correspond donc bien au doublet non liant sur C de la représentation de Lewis.

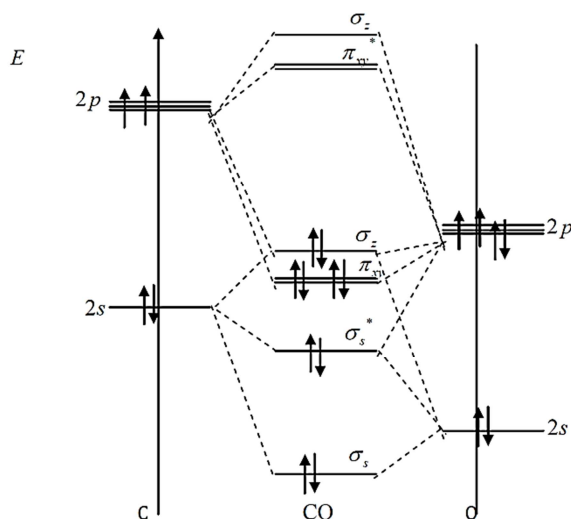
Enfin, l'électron célibataire est bien situé sur le carbone, puisqu'il occupe une OM π_x ou π_y , qui sont des OM rigoureusement non liantes.

- d) CH porte un électron célibataire sur une OM π : c'est donc un radical π !
- e) Lors d'une ionisation, l'électron arraché est à priori l'électron célibataire depuis une OM π , car c'est l'électron le plus haut en énergie de la configuration.
- Or cette OM étant non liante, cet électron ne participe absolument pas à la liaison chimique, c'est pourquoi le fait de l'arracher n'a pas de conséquence sur la longueur de la liaison.
- f) En spectroscopie ESCA, on attend un spectre constitué, dans l'ordre croissant des énergies :
- d'une raie sans structure fine de vibration pour l'arrachement de l'électron célibataire ;
 - d'une raie avec peu ou pas de structure fine, correspondant aux électrons du doublet 2σ ;
 - d'un signal avec une structure fine développée, pour l'arrachement des électrons 1σ , qui sont fortement liants.

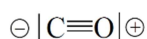
4) Le monoxyde de carbone CO

a) L'oxygène étant situé à droite du carbone dans une même ligne, ses OA sont plus profondes que celles du carbone. L'OA $2p_{zO}$ est ainsi proche en énergie de l'OA $2s_C$. On prévoit donc une forte corrélation s / p.

Par analogie avec les diagrammes **corrélés** des molécules X 2, on prévoit donc le diagramme suivant :



b) La structure de Lewis de CO montre bien une charge formelle négative sur le carbone, mais laisse penser à un moment dipolaire élevé :



En réalité, le moment dipolaire est très faible : 0.1D . La représentation de Lewis ne montre donc pas correctement la répartition des électrons.

Pour étudier la densité électronique avec la théorie des orbitales moléculaires, il faudrait calculer précisément les différents coefficients des OA dans chaque OM. À ce stade, on peut seulement faire les remarques suivantes :

- L'OM σ_s est obtenue essentiellement par recouvrement des OA 2s du carbone et de l'oxygène ; par proximité énergétique, on prévoit un coefficient bien plus élevé sur l'oxygène : ce doublet est porté surtout par l'oxygène.

Il en va de même pour les OM π_x ou π_y obtenues par recouvrements des OA p_x ou p_y : ces deux doublets sont portés majoritairement par O.

On a donc **six électrons portés majoritairement par l'oxygène**, ce qui correspond à son nombre d'électrons de valence.

- Les OM σ_s^* et σ_z étant fortement corrélées, on ne peut pas prévoir a priori les coefficients. Mais comme on sait que la molécule est quasiment apolaire et qu'on a déjà trouvé six électrons autour de O, on en déduit que les **quatre électrons σ_s^* et σ_z sont très majoritairement portés par le carbone**

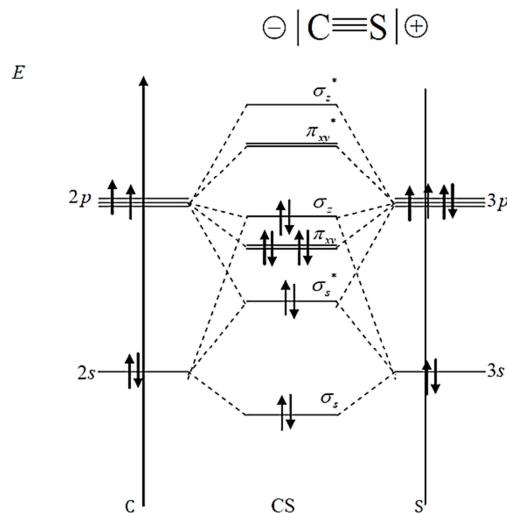
Le faible moment dipolaire est à relier au fait que chaque atome se retrouve entouré dans CO de son nombre d'électrons de valence et est donc à peu près neutre.

c) Le soufre étant situé au-dessus de l'oxygène dans une même colonne, ses OA de valence sont donc plus hautes en énergie. Elles se retrouvent donc pratiquement en face de celles du carbone, si bien que le diagramme d'OM de CS est quasiment identique à celui de C2 .

On obtient donc un diagramme corrélé classique, l'indice de liaison est de 3, avec toutes les OM possédant des coefficients quasi-identiques sur les deux atomes.

Pour cette dernière raison, les dix électrons occupant les OM sont répartis équitablement sur les deux atomes, soit 5 électrons sur le carbone (qui porte donc bien une charge négative) et 5 électrons sur le soufre (qui porte alors une charge positive).

La structure de Lewis décrit donc très correctement la molécule CS :



d) D'après le diagramme d'OM de CO, l'OM la plus haute occupée de CO (OM HO) est $\sigma_z = 3\sigma$ et c'est une OM de **caractère carboné** (question b). Le doublet le plus réactif de CO, qui lui confère ses propriétés de base de Lewis, est donc ce doublet presque non liant porté par le **carbone**.

Ni ($Z=28$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$; le nickel possède ainsi 10 électrons de valence. Il lui en manque donc 8 pour acquérir la configuration électronique du gaz rare suivant (et satisfaire ainsi la « **règle de 18 électrons** »). Comme chaque ligand CO apporte un doublet non liant, il faut quatre ligands CO pour apporter 8 électrons, d'où la stoechiométrie $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

Fe ($Z=26$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$; 8 électrons de valence, il faut donc 5 ligands CO pour apporter les 10 électrons manquants : $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Cr ($Z=24$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$; 6 électrons de valence ; il faut donc 6 ligands CO pour apporter les 12 électrons manquants : $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Exercice 3.4

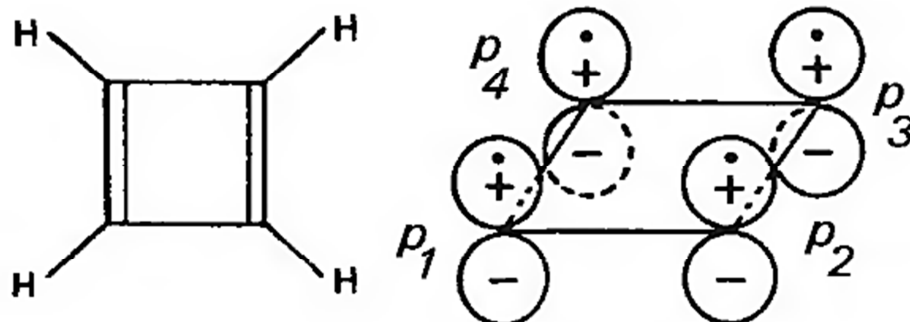
Méthode de Huckel

Molécule de cyclobutadiène C_4H_4 (les carbones sont aux sommets d'un carré). Dessiner la molécule avec les OA P constituant le système π .

Calculer les énergies du système π (énergie du système π , énergie de stabilisation, énergie de résonance). Les OM, les densités électroniques, les ordres de liaison π et les indices de valence libre.

Solution :

A) Le système π de la molécule de cyclobutadiène fait intervenir quatre orbitales atomiques équivalentes. La formule classique, avec des traits de liaison représente mal cette propriété d'équivalence.



B) déterminants séculaire :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

C) Équation séculaire et racines :

$$x^2(x^2-4) = 0 \Rightarrow x = -2 ; x = 0, x = 0 ; x = +2$$

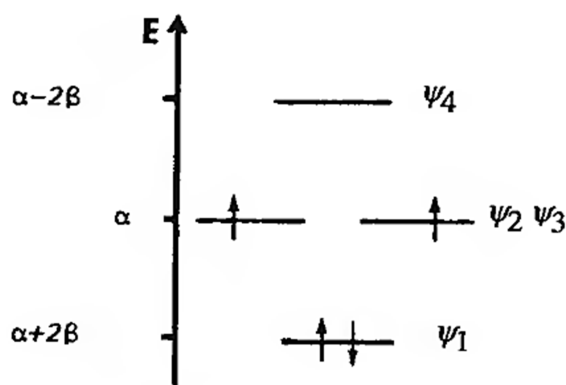
$$E_1 = \alpha + 2\beta ; E_2 = E_3 = \alpha ; E_4 = \alpha - 2\beta$$

D) Orbitales moléculaires :

$$\Psi_1 = (1/2)(p_1+p_2+p_3+p_4) \quad \Psi_2 = (1/2)^{1/2} (p_1-p_3)$$

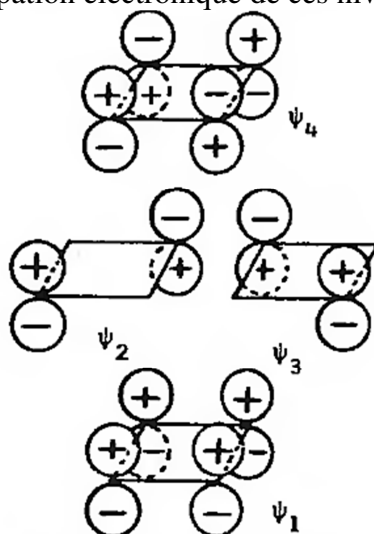
$$\Psi_3 = (1/2)^{1/2} (p_2-p_4) \quad \Psi_4 = (1/2)^{1/2} (p_1-p_2+p_3-p_4)$$

Du fait de l'existence de valeurs dégénérées de l'énergie une difficulté surgit pour déterminer les formes analytiques des OM correspondantes (Ψ_2, Ψ_3). Les OM étant dégénérées, une infinité de formes analytiques est possible pour ces OM. On se placera dans un cas simple, celui où l'on pose que l'un des coefficients au sein d'une OM est nul (ce qui ne viole aucune des contraintes du problème). On peut ensuite déterminer l'autre OM en faisant intervenir la condition d'orthogonalité.



Niveaux d'énergie du système π de la molécule de cyclobutadiène.

Occupation électronique de ces niveaux



Représentation schématique des OM π à partir des OA.

Pour les niveaux dégénérés d'autres combinaisons linéaires équivalentes à celles qui sont données ci-dessus sont possibles.

E) Energies du système π : $E_{\pi} = \alpha + 2\beta$; $E_{rés} = E_{\pi} - 2[2(\alpha + \beta)] = 0$

F) Densités électroniques : $q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 1$

G) Ordre de liaison π : $p_{12} = p_{23} = p_{34} = p_{41} = 0.5$

H) Indice de valence libre : $F1 = F2 = F3 = F4 = 0.732$

Exercice 3.5.

L'un des deux électrons π de la molécule d'éthylène est porté sur le niveau antiliant.

A) Comment s'appelle l'état ainsi obtenu ?

B) Calculer : les densités électroniques π sur les atomes de carbones. Calculer l'ordre de liaison π .

C) Que pouvez-vous conclure des résultats du calcul B ?

Solution :

A) L'état obtenu s'appelle un « état excité », pour le distinguer de l'état de plus basse énergie dit « état fondamental ».

B) Il y a un électron sur le niveau liant et un électron sur le niveau antiliant. Les densités π

$$\text{sont sur des atomes de carbone : } q_1 = 1 \times \left[\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^2 + 1 \times \left[\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^2 = 1$$

Le premier terme correspond à la contribution de l'OM liante, et le deuxième à la contribution

$$\text{de l'OM antiliante. De même : } q_2 = 1 \times \left[\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^2 + 1 \times \left[\left(-\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^2 = 1$$

Le deuxième terme comporte un signe – du fait que l'OM antiliante le coefficient qui affecte l'une des deux OA est négatif. Le coefficient étant porté au carré, sa contribution est positive. Dans l'état excité ci-dessus de la molécule d'éthylène, la répartition des électrons dans les OA est la même que dans l'état fondamental.

$$\text{Ordre de liaison } \pi : p_{12} = 1 \times \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \times \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} + 1 \times \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \times \left(-\frac{1}{2}\right)^{1/2} = 0$$

Dans l'état excité il n'y a donc pas de liaison π . En effet, un électron a un caractère liant, l'autre un caractère antiliant. Leur contribution s'annule.

Références bibliographiques

1. **Claude Leforestier.** Introduction à la chimie quantique cours et exercices; Collection : Sciences Sup, Dunod Parution : juin 2005.
2. **David Sénéchal.** Mécanique quantique PHY 731, Université de Sherbrooke : Avril 2000
3. **Philippe Hiberty.** Introduction à la chimie quantique ; Édition 2006.
4. **Bernard Vidal.** Exercices de chimie quantique ;MASSON paris Milan Barcelone 1995.
5. **Jean Hladik, Lorenzo Ugo Ancarani, Michel Chrysos, Pierre-Emmanuel Hladik ;** Mécanique quantique Atomes et noyaux, Dunod : 3e édition 2006.
6. **Michael Mueller ;** Fundamentals of Quantum Chemistry:KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, édition 2002

Sujets d'examens

Sujet n°1 :

1) (2points) Donner les expressions numériques des coefficients des orbitales π et π^* de l'éthylène sachant que le recouvrement $\langle 2p_z/2p_z \rangle$ vaut 0.25.

2) (9 points) voir documents en fin de texte

La molécule d'ozone a pour géométrie un triangle isocèle. Les structures de Lewis suivantes la représentent correctement.

a) combien de fonctions de base (O.A.) existe-t-il pour la représenter dans un calcul STO-3G, 4-31G, 6-21G, 4-21G*? Combien sont doublement occupées ?

b) On trouve après un calcul SCF la configuration suivante :

(coeur) $(3a_1)^2 (2b_2)^2 (4a_1)^2 (3b_2)^2 (1b_1)^2 (5a_1)^2 (1a_2)^2 (4b_2)^2 (2b_1)^2 (6a_1)^0 \dots$

à partir d'un guess initial ayant cette configuration. Parmi les orbitales a_1 , a_2 , b_1 , b_2 quelles sont celles qui appartiennent au système π ? La configuration ci-dessus est-elle l'état fondamental de l'ozone ? Sinon donner la configuration de l'état fondamental. Que faire pour faire converger calcul SCF vers l'état fondamental ?

3) (9 points) Le but de l'exercice est de calculer le potentiel d'ionisation d'un système en couches ouvertes

$$(\varphi_j)^2(\varphi_a)^1(\varphi_b)^1 \rightarrow (\varphi_j)^2(\varphi_a)^1$$

On utilise pour cela l'hamiltonien de Nesbet F :

$F = h + \sum_i n_i (J_i - 1/2 K_i)$ où n_i représente le nombre d'électrons occupant l'orbitale spatiale i .

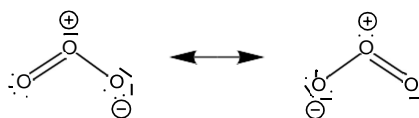
Cet hamiltonien permet d'utiliser les programmes standards RHF "couches complètes" pour des systèmes à couches ouvertes.

- a) Monter que l'expression de F est correcte pour un calcul RHF couches complètes.
- b) Montrer que l'énergie du système à couches complètes $(\varphi_j)^2(\varphi_a)^2$ peut s'écrire : E
- $$= \sum_{\text{occ}} n_i / 2 (h_{ii} + e_i)$$
- c) Le programme utilise la formule ci-dessus même lorsque $n_i \neq 2$. Quelle est la correction à apporter à l'énergie E calculée par le programme pour obtenir l'énergie de la configuration $(\varphi_j)^2(\varphi_a)^1(\varphi_b)^1$ pour les états de spin singulets et triplets ?
- d) En conservant les O.M. de la molécule neutre pour l'ion, quelle est l'énergie du système ionisé $(\varphi_j)^2(\varphi_a)^1$? Exprimez le potentiel d'ionisation à partir du singulet en fonction de ϵ_b et des intégrales J et K nécessaires ? Même question à partir du triplet?

Le théorème de Koopmans peut-il être appliqué?

Document : L'ozone est de symétrie C_{2v} . Il y a un axe de symétrie C_2 (l'axe z) et deux plans de symétrie (le plan de la molécule σ_v' (yOz) et le plan médiateur σ_v (xOz)). Les labels a_1, a_2, b_1, b_2 sont définis dans le tableau ci-dessous. 1 signifie que la phase est conservée entre deux points déduits par l'opération de symétrie mentionnée en tête de colonne (C_2, σ_v, σ_v') ; -1 signifie qu'elle est inversée par ces mêmes opérations.

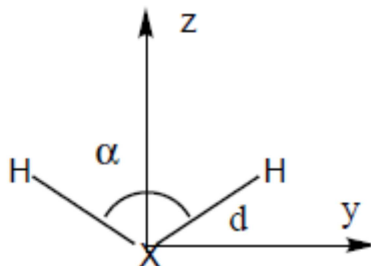
C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1



Structures de Lewis de O_3^+

sujet n°2 :

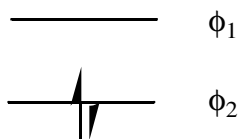
On se propose d'étudier la stabilité relative des états les plus bas d'un système XH_2 ($X = C, Si, Ge$) de type carbène (symétrie C_{2v})



Trois (faux 4) états peuvent être construits : un (faux 2) singulet à couches fermées S_F , et un singulet S_0 et un triplet T_0 tous deux à couches ouvertes. Si l'on ne considère que l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO), et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO), le système est ramené à un problème comportant deux électrons et deux orbitales ϕ_1 et ϕ_2 .

1°) Exprimer l'énergie de répulsion nucléaire en fonction des paramètres géométriques d et α .

2°) L'état S_F est décrit par la configuration électronique suivante



Après avoir rappelé en quoi consiste l'approximation Hartree-Fock, donner la fonction d'onde Ψ_{S_F} et l'énergie électronique E_{S_F} correspondant à l'état S_F (On notera h_i les intégrales monoélectroniques et J_{ij} et K_{ij} les coulombiennes et d'échange).

3°) Calculer les expressions des énergies ϵ_1 et ϵ_2 correspondant aux orbitales ϕ_1 et ϕ_2 en fonction des intégrales mono- et bi-électroniques.

4°) On construit ensuite les 4 Configurations électroniques monoexcitées. Donner les 3 fonctions d'ondes $\Psi^1_{T_0}$, $\Psi^2_{T_0}$, $\Psi^3_{T_0}$ et l'énergie électronique E_{T_0} de l'état triplet.

Même question pour l'état singulet S_0 (fonction d'onde Ψ_{S_0} et énergie électronique

E_{S_0}) 5°) Exprimer les énergies E_{S_F} , E_{T_0} , E_{S_0} en fonction des ϵ_i , J_{ij} et K_{ij} .

6°) En supposant la même géométrie moléculaire pour les 3 (4) états, déterminer l'inégalité qui conditionne la stabilité relative des états S_F et T_0 . Montrer que l'état T_0 est toujours plus stable que l'état S_0 .

7°) On veut améliorer la description de l'état S_F supposé être l'état fondamental en effectuant un calcul d'interactions de configuration, incluant toutes les configurations excitées possibles. Montrer que seule la configuration diexcitée Ψ_D d'énergie E_D peut jouer un rôle.

8°) Construire la matrice représentative de l'hamiltonien moléculaire à dans la base des configurations Ψ_{S_F} et Ψ_D .

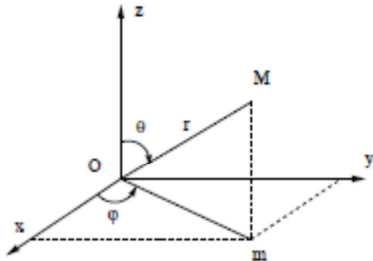
La diagonaliser par la méthode des équations séculaires. Donner l'expression de l'énergie E_S^{IC} en supposant que $|E_{S_F} - E_D|$ est beaucoup plus grand que l'intégrale d'échange K_{12} .

Sujet n°3 :

Le problème peut paraître long, mais les réponses sont en général courtes.

Utiliser l'intégrale donnée en Annexe.

On travaille en unités atomiques, en coordonnées sphériques, avec le noyau d'hélium à l'origine du système d'axes. L'électron situé au point M est repéré par les coordonnées cartésiennes (x,y,z) ou les coordonnées sphériques (r, θ , ϕ) (voir Figure)



$$r = |\overline{OM}|$$

$$\theta = (\overline{Oz}, \overline{OM})$$

$$\phi = (\overline{Ox}, \overline{Om})$$

m = projection de M sur le plan xOy

On rappelle que l'élément de volume a la valeur :

$$d\nu = r^2 \sin\theta \, dr d\theta d\phi$$

Donner tous les résultats numériques avec quatre chiffres après la virgule.

1. Ecrire l'hamiltonien du système en unités atomiques.
2. Pour décrire ce système, on utilise une base double-zéta de fonctions de Slater (STO's) de type 1s, la première, χ_1 , d'exposant $\zeta_1 = 1,4546$, la seconde, χ_2 , d'exposant $\zeta_2 = 2,9156$.

Donner les expressions normalisées de χ_1 et χ_2 .

3. Calculer les éléments de la matrice **S** de recouvrement. Pourquoi cette matrice est-elle symétrique?

4. Comment désignera-t-on l'état fondamental de l'atome d'hélium? Quels sont les nombres quantiques qui le caractérisent? On s'intéresse dans la suite du problème (jusqu'à la question 9 incluse) à cet état fondamental.

5. A l'issue d'un calcul SCF, on obtient les orbitales atomiques (O.A.) sous la forme:

$$\varphi_1 = \sum_{p=1}^2 C_{pi} \chi_p$$

Les coefficients de la matrice **C** sont respectivement

$$C_{11} = 0,8448 \quad C_{21} = 0,1796 \quad C_{12} = 1,6213 \quad C_{22} = -1,8193.$$

Vérifier que l'O.A. φ_1 est normalisée et orthogonale à l'O.A. φ_2 .

6. On rappelle que dans le cas présent l'opérateur laplacien a une expression simple :

$$\Delta = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr}$$

Rappeler la définition de l'élément H_{pq} de la matrice monoélectronique **H**.

Pourquoi cette matrice est-elle aussi symétrique ? Calculer ses éléments diagonaux H_{pp} .

7. Calculer l'énergie monoélectronique en fonction des éléments des matrices

C et **H**. Faire l'application numérique, sachant que $H_{21} = -1,8833$.

Sujet n°4 :

Exercice I :

Sachant qu'une fonction de Slater (d'exposant 1) peut être approximée par la combinaison de deux gaussiennes ($C_1=0.67$ $C_2=0.43$ $\text{Exp}_1=0.1516$ $\text{Exp}_2=0.8518$) donner l'expression de la fonction de deux gaussiennes approchant la fonction de Slater d'exposant 1.625. Quel est le nom que l'on donne conventionnellement à cette fonction? Dites quel avantage il y a à utiliser la fonction approchée.

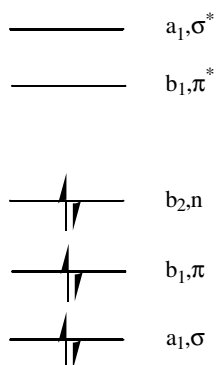
Exercice II :

Ecrire l'hamiltonien H de H_2^+ . Donner l'expression de $\langle 1s_A | \mathbf{H} | 1s_A \rangle$ et de $\langle 1s_A | \mathbf{H} | 1s_B \rangle$ en fonction des intégrales $\langle 1s_A | -\frac{1}{r_B} | 1s_A \rangle$ et $\langle 1s_A | -\frac{1}{r_B} | 1s_B \rangle$ pour une distance internucléaire de $2a_0$.

a_0 est l'unité atomique de longueur, $a_0 = 1 \text{ Bohr} = 0.529 \text{ \AA}$. La fonction $1s$ est la fonction exacte de l'état fondamental de l'hydrogène atomique. On pourra utiliser sans démonstration la valeur de l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

Exercice III :

On veut améliorer le calcul SCF du formaldéhyde, H_2CO , par une IC limitée aux monoexcitations et diexcitations dans le diagramme ci-dessous :



On donne le tableau suivant des produits directs des représentations irréductibles de groupe C_{2v} .

	A1	A2	B1	B2
A1	A1	A2	B1	B2
A2		A1	B2	B1
B1			A1	A2
B2				A1

- 1) Recenser les configurations (états singulets) et préciser leur symétries.
- 2) Ecrire les expressions (en utilisant la notation simplifiée pour les déterminants de Slater) d'une configuration résultant d'une monoexcitation et de deux configurations résultant de diexcitations.
- 3) Le théorème de Brillouin est-il utile dans la préparation de l'interaction de configuration
 - a) dans le cas d'une diagonalisation directe?
 - b) dans le cas d'une méthode de perturbation limitée aux termes de deuxième ordre?
Combien de fonctions singulets faut-il inclure dans l'IC dans chacun de ces deux cas?
Songez à utiliser le diagramme de branchement dans les cas appropriés.
- 4) Citer une grandeur moléculaire pour laquelle la prise en compte des monoexcitations va se révéler utile.

Exercice IV : Equations de Hartree pour un système à couches fermées.

- 1) Dans la méthode de Hartree-Fock, les fonctions multiélectroniques décrivant un système à couches fermées ($2n$ électrons) sont des déterminants de Slater. Les fonctions $\varphi_i(i)$ sont orthonormales. L'opérateur P permute les fonctions φ_i .

$$\Psi_{\text{HF}} = N_{\text{HF}} \sum_{\text{permutations, p}} (-1)^p \mathbf{P} \overline{\varphi_1(1)\varphi_1(1)\dots\varphi_n(2n-1)\varphi_n(2n)}$$

Calculer N_{HF} .

Ce facteur de normalisation est conventionnellement inclus de manière implicite dans l'écriture du déterminant de Slater, $\Psi_{\text{HF}} = \left| \overline{\varphi_1(1)\varphi_1(1)\dots\varphi_n(2n-1)\varphi_n(2n)} \right|$.

- 2) Dans la méthode de Hartree, les fonctions multiélectroniques décrivant le même système à couches fermées sont des simples produits d'orbitales. Les fonctions $\varphi_i(i)$ sont normalisées.

$$\Psi_{\text{Ha}} = N_{\text{Ha}} \varphi_1(1)\varphi_1(1)\dots\varphi_n(2n-1)\varphi_n(2n)$$

- a) Calculer N_{Ha} .
- b) Dites brièvement quelle raison justifie le choix de déterminants de Slater au lieu de produits.

3) L'hamiltonien du système s'écrit $\mathbf{H} = \sum_k \mathbf{h}(k) + \sum_{k < l} \frac{1}{r_{kl}}$ où $\mathbf{h}(k)^*$ est l'hamiltonien monoélectronique $(-\frac{1}{2} \Delta_k + V_{n,k})$ et $\frac{1}{r_{kl}}$ est le terme de répulsion biélectronique (en unités atomiques).

a) Calculer l'énergie $\langle \Psi_{\text{Ha}} | \mathbf{H} | \Psi_{\text{Ha}} \rangle$ en fonction de $h_i = \langle \phi_i(1) | \mathbf{h}(\mathbf{1}) | \phi_i(1) \rangle$ et des intégrales biélectroniques nécessaires.

b) Est-il nécessaire que les orbitales servant à définir Ψ_{Ha} soient orthogonales?

4) Rappeler (sans démonstration) la valeur de l'énergie $\langle \Psi_{\text{HF}} | \mathbf{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle$ en fonction de h_i , de $J_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(1)\phi_j(2) \rangle$ et de $K_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(2)\phi_j(1) \rangle$ dans la méthode Hartree-Fock.

5) Définir les opérateurs coulombiens \mathbf{J}_i et d'échange \mathbf{K}_i dans la méthode de Hartree-Fock en précisant leur action sur une spinorbitale Rappeler l'expression de l'opérateur de Fock \mathbf{F} en fonction des opérateurs \mathbf{h} , \mathbf{J}_i et \mathbf{K}_i .

6) On va déterminer l'opérateur \mathbf{A} dont les valeurs propres sont les énergies de Hartree obtenue à la question 3. Pour cela, nous allons appliquer la méthode variationnelle, en plusieurs étapes: On va exprimer, par analogie avec la méthode de Hartree-Fock, que l'accroissement fini de $L = \langle \Psi_{\text{Ha}} | \mathbf{H} | \Psi_{\text{Ha}} \rangle - \epsilon (\langle \Psi_{\text{Ha}} | \Psi_{\text{Ha}} \rangle - 1)$ est nul pour un accroissement des orbitales ϕ_i (on se limitera à celles qui interviennent dans les kets).

a) Ecrire la variation ∂h_i de $h_i = \langle \phi_i(1) | \mathbf{h}(\mathbf{1}) | \phi_i(1) \rangle$ et de $\sum_i h_i$.

b) Ecrire la variation de J_{ij} et de $\sum_{i,j} J_{ij}$.

Même question pour J_{ii} et $\sum_i J_{ii}$.

c) En déduire la variation de $\langle \Psi_{\text{Ha}} | \mathbf{H} | \Psi_{\text{Ha}} \rangle$

d) Ecrire la variation de $\langle \Psi_{\text{Ha}} | \Psi_{\text{Ha}} \rangle$ en fonction de la contrainte imposée en 3b

(normalisation ou orthonormalisation).

e) En déduire l'expression de l'opérateur A.

f) Quelle conséquence a le choix de la contrainte imposée en 2a pour le système d'équations ?

Sujet n°4 :

Liaison à trois électrons

Le but de ce problème est de décrire les liaisons mettant en jeu trois électrons sur deux centres au travers de l'étude du cation He_2^+ . Plusieurs méthodes seront envisagées, par ordre de complexité croissante.

I - Méthode monoélectronique (Hückel avec recouvrement ou EHT)

Dans cette méthode, l'opérateur de Fock est paramétrisé (voir ci-dessous) et les intégrales biélectroniques n'apparaissent pas explicitement dans l'expression des diverses énergies. Le recouvrement entre les deux orbitales atomiques (OA) 1s (χ_1, χ_2) de chaque atome d'hélium sera noté S (supposé positif) :

$$\langle \chi_i | F | \chi_i \rangle = \alpha \quad (i = 1, 2) \qquad \langle \chi_1 | F | \chi_2 \rangle = \beta \qquad \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = S$$

On rappelle que, dans cette méthode, l'énergie totale est égale à la somme des énergies des spin-orbitales occupées.

$$\beta = k\alpha S$$

- 1) Diagonaliser l'opérateur de Fock (ou, en d'autres termes, rechercher les racines du déterminant séculaire) exprimé dans la base des OA. En déduire les orbitales moléculaires (OM) de He_2^+ .
- 2) Donner l'expression de l'énergie totale de cet ion en fonction des intégrales α , β et S.
- 3) En déduire l'énergie de liaison de He_2^+ en fonction de ces mêmes intégrales. On admettra que l'énergie des produits dissociés est égale à 3α .

4) Le terme β peut être approché par la formule de Wolfsberg-Helmholtz :

où k est une constante supérieure à 1.

Donner l'énergie de liaison en fonction de α , k et S . Montrer que cette énergie est maximale pour:

$$S_{\text{opt}} = 3 - 2\sqrt{2}$$

- 1) Dans ce cation, la distance entre les deux atomes d'hélium est égale à 1,08 Å. Justifier qu'elle soit plus longue que celle dans le dication (0,74 Å).

II -Méthode Hartree-Fock (base minimale)

On utilise à présent la méthode Hartree-Fock (HF) en base minimale. Le calcul des OM s'effectue dans le formalisme restreint ("Restricted Hartree-Fock").

- 1) Que signifie le terme "base minimale" ? Expliquer brièvement comment est construite la base STO-3G.
- 2) Donner l'expression des OM issues de ce calcul en fonction des OA de chaque atome et de leur recouvrement.
- 3) Donner l'expression de l'énergie électronique de l'état fondamental en fonction des intégrales h_{ij} , K_{ij} , J_{ij} (i et j parcourant les OM que l'on notera g ou u) dont on précisera la signification.
- 4) Réexprimer les différentes intégrales intervenant dans l'expression de l'énergie trouvée à la question précédente en fonction des intégrales h_{ab} et des intégrales biélectroniques $(ab|cd)$ où a, b, c et d représentent les OA.

5) On se place à présent à la dissociation, c'est-à-dire à une distance infinie entre les deux noyaux d'hélium.

- a) A partir de l'expression obtenue précédemment, calculer la limite de l'énergie électronique à la dissociation.
- b) Calculer l'énergie d'un atome d'hélium neutre et de son cation en fonction des paramètres h_{ab} et des intégrales biélectroniques $(ab|cd)$. Que peut-on conclure ?

III Rappeler brièvement ce que signifie le terme "corrélacion gauche-droite" ou "corrélacion non-dynamique" (les deux termes sont synonymes). Dans le cas de He_2^+ , cette corrélacion est-elle correctement prise en compte à ce niveau de calcul ?

IV On s'intéresse à la fonction d'onde monodéterminantale décrivant la configuration fondamentale de He_2^+ à la distance d'équilibre.

- a) Donner le déterminant de Slater associé à cette configuration.
- b) Ce déterminant est-il une fonction propre de S^2 ? On rappelle l'action de cet opérateur sur un déterminant D :

$$S^2 \cdot D = \sum_p P_{\alpha\beta} \cdot D + \frac{1}{4} \left[(n_\alpha - n_\beta)^2 + 2n_\alpha + 2n_\beta \right] \cdot D$$

Dans cette formule, les termes n_α et n_β sont respectivement le nombre d'électrons de spin α et β . L'opérateur $P_{\alpha\beta}$ permute les spins (α , β) d'un couple d'électrons. Par exemple :

$$P_{\alpha\beta} \cdot |\phi_1 \phi_2 \phi_3\rangle = |\phi_1 \phi_2 \phi_3\rangle \mp |\phi_1 \phi_2 \phi_3\rangle$$

V Interaction de configurations (IC)

On calcule maintenant le cation diatomique He_2^+ à l'aide d'une base bi-zêta (équivalent à double-zêta). La première étape du calcul est à nouveau un calcul HF dans le formalisme restreint.

- 1) Expliquer brièvement pourquoi la méthode Hartree-Fock est un processus itératif.
- 2) Définir ce qu'est une base bi-zêta. Combien y a-t-il de fonction de base pour le calcul de He_2^+ ?
- 3) Définir le terme "corrélacion dynamique". Quel type de corrélacion dynamique sera (en partie) prise en compte à l'aide d'une base bi-zêta ?

Le calcul HF a conduit aux résultats suivants (a_i et b_i étant respectivement les fonctions de base normalisées des deux atomes He_1 et He_2)

$$\varepsilon_1 = -1,29 \qquad \phi_1 = 0,43 (a_1 + b_1) + 0,27 (a_2 + b_2)$$

$$\varepsilon_2 = -1,08 \qquad \phi_2 = 0,53 (a_1 - b_1) + 0,37 (a_2 - b_2)$$

$$\varepsilon_3 = +0,80 \qquad \phi_3 = 0,75 (a_1 - b_1) - 1,23 (a_2 - b_2)$$

$$\varepsilon_4 = + 0,81$$

$$\phi_4 = 0,83 (a_1 + b_1) - 0,73 (a_2 + b_2)$$

On cherche à effectuer l'interaction de configurations complète dans cette base pour décrire l'état fondamental. On commencera par identifier les déterminants excités qui présentent un terme de couplage (ou élément de matrice hamiltonien) non nul avec le déterminant HF fondamental qui sera noté D_0 par la suite.

4)

- a) Combien peut-on générer de déterminants au total ?
- b) Combien y a-t-il de déterminants ayant pour valeur propre de l'opérateur S_z la valeur $M_S = +1/2$?

Ces derniers seront regroupés en deux sous-ensembles : le premier (E1) contient ceux faisant apparaître trois couches ouvertes et le second (E2) ceux qui n'en possèdent qu'une.

5) Rappeler le théorème de Brillouin. A partir de ce théorème :

- a) montrer que quatre déterminants de l'espace E1 ne peuvent pas interagir directement avec D_0 .

b) montrer que trois déterminants de E2 ne peuvent pas interagir directement avec D_0 .

6) Donner la symétrie (g ou u) de D_0 et de chaque déterminant excité. En déduire le nombre de déterminants qui présentent un terme de couplage non nul avec D_0 .

7) Donner la taille de la matrice d'IC complète pour l'état fondamental de He_2^+ dans l'espace des déterminants. On justifiera brièvement l'introduction dans cette matrice de déterminants dont le terme de couplage avec D_0 est nul.

Références bibliographiques

1. **Claude Leforestier.** Introduction à la chimie quantique cours et exercices; Collection : Sciences Sup, Dunod Parution : juin 2005.
2. **David Sénéchal.** Mécanique quantique PHY 731, Université de Sherbrooke : Avril 2000
3. **Philippe Hiberty.** Introduction à la chimie quantique ; Édition 2006.
4. **Bernard Vidal.** Exercices de chimie quantique ;MASSON paris Milan Barcelone 1995.
5. **Jean Hladik, Lorenzo Ugo Ancarani, Michel Chrysos, Pierre-Emmanuel Hladik ;** Mécanique quantique Atomes et noyaux, Dunod : 3e édition 2006.
6. **Michael Mueller ;** Fundamentals of Quantum Chemistry:KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, édition 2002