



HAL
open science

Modélisation Moléculaire

Arnaud Travert

► **To cite this version:**

| Arnaud Travert. Modélisation Moléculaire. Licence. France. 2020. hal-03017942

HAL Id: hal-03017942

<https://hal.science/hal-03017942v1>

Submitted on 21 Nov 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial 4.0 International License

RAPPELS

OUTILS DE LA CHIMIE
QUANTIQUE

ATOME
D'HYDROGENE ET
HYDROGENOÏDES

ATOMES
POLYELECTRONIQUES

MOLECULES
DIATOMIQUES

MOLECULES
POLYATOMIQUES

Modélisation Moléculaire

Arnaud Travert

UFR des Sciences

Université de Caen Normandie

arnaud.travert@unicaen.fr

CHAPITRE I

RAPPELS: NATURE ONDULATOIRE ET CORPUSCULAIRE DE LA LUMIERE ET DE LA MATIERE

I. RAPPELS

1. Lumière
 - 1.1. Ondes électromagnétiques
 - 1.2. Photons

2. Particules
 - 2.1. Mécanique classique
 - 2.2. Ondes de matière

I.1 Description ondulatoire de la lumière: onde électromagnétique (OEM)

Propagation de champs électrique (**E**) et magnétique (**B**), dans le temps et l'espace.

Décrites par une **équation d'onde**, solution des équations de Maxwell (**équation de propagation**)

Ex: onde sinusoidale plane dans le vide

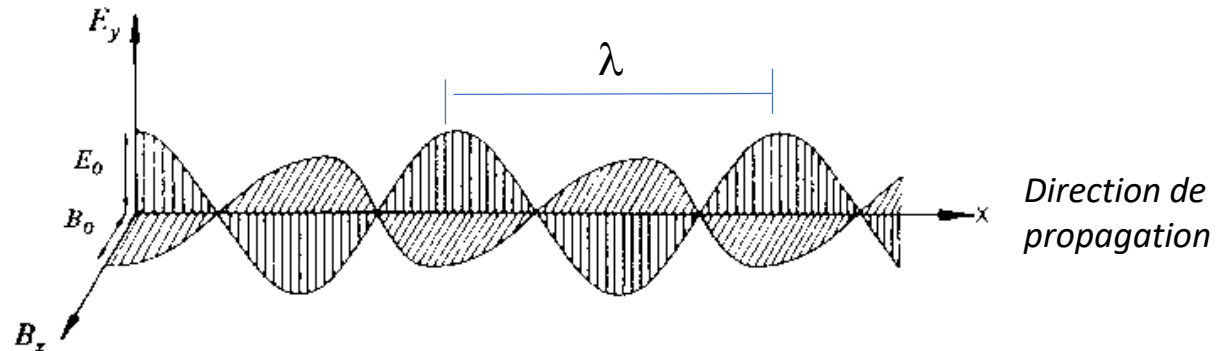
I. RAPPELS
Lumière
Particules

Equation de
Propagation

Equation d'onde

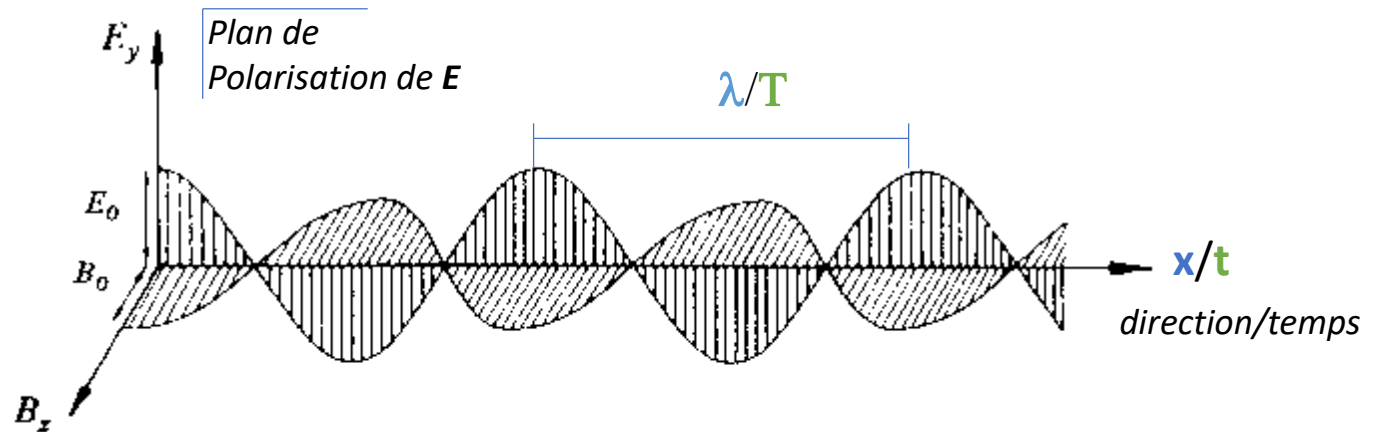
$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}$$

$$\mathbf{E}(x, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - kx + \varphi)$$



Travail personnel:

démontrer que $\mathbf{E}(x, t)$ est solution de l'équation de propagation



$$E(x, t) = E_0 \cos(\omega t - kx + \varphi)$$

Temps

ω : pulsation (rad.s^{-1})

ν : fréquence (s^{-1})

T : période (s)

Espace

k : module du vecteur d'onde (rad.m^{-1})

$\bar{\nu}$: nombre d'onde (m^{-1})

λ : longueur d'onde (m)

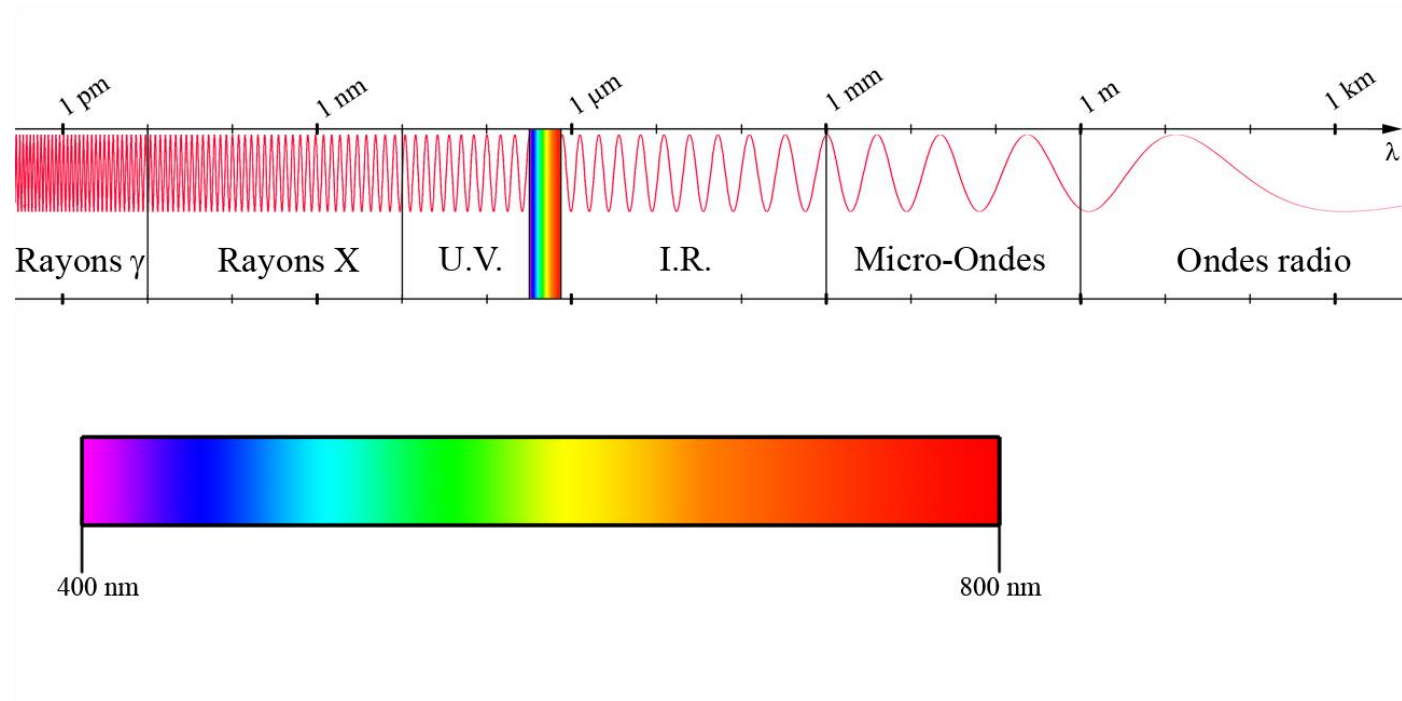
$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi/T$$

$$k = 2\pi\bar{\nu} = 2\pi/\lambda$$

Ces périodicités sont liées par la vitesse de propagation : $\lambda \nu = c$

Travail personnel:

déterminer toutes les relations entre ω , ν , T , k , $\bar{\nu}$ et λ



I. RAPPELS
Lumière
Particules

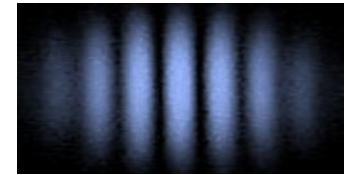
- L'intensité I d'une OEM est proportionnelle au **carré de son amplitude** :

$$I \propto |E_0|^2$$

- Deux ondes se superposent par addition de leurs champs E et B :

$$E_{tot}(x, t) = E_1(x, t) + E_2(x, t)$$

Exemple : interférences dues à la superposition de 2 ondes monochromatiques de différence de marche δ



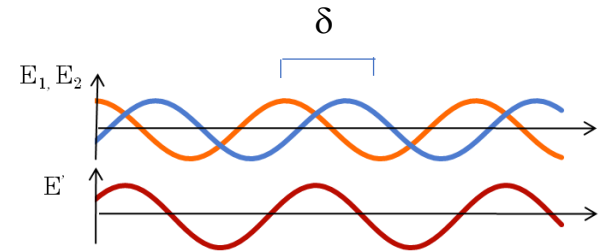
→ δ

$$E_1 = E_0 \cos(\omega t - kx)$$

$$E_2 = E_0 \cos(\omega t - k(x + \delta))$$

$$E' = 2E_0 \cos(k\delta) \cos\left(\omega t - kx - \frac{k\delta}{2}\right)$$

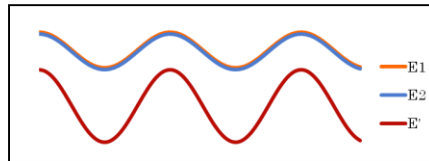
$$\Rightarrow \begin{cases} E' = E'_0 \cos(\omega t - kx + \varphi) \\ I \propto |E'_0|^2 = 4|E_0|^2 \cos^2\left(\frac{k\delta}{2}\right) \end{cases}$$



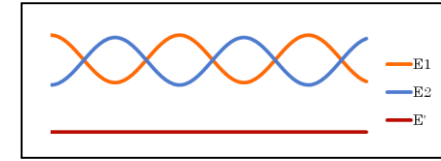
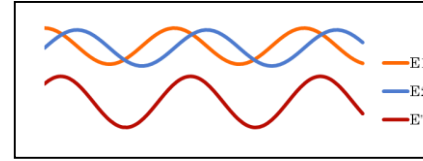
Travail personnel: retrouver la démonstration.

On rappelle: $\cos a + \cos b = 2 \cos \frac{a+b}{2} \cos \frac{a-b}{2}$

Influence de la différence de marche sur l'onde résultante



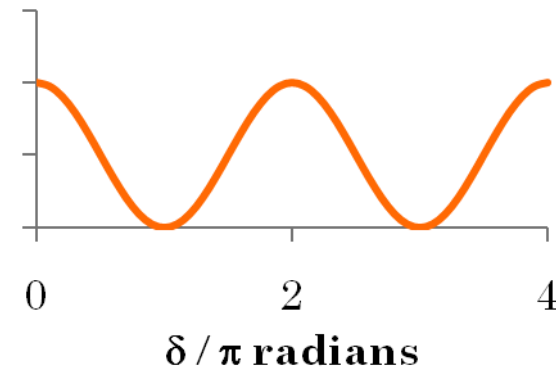
En phase



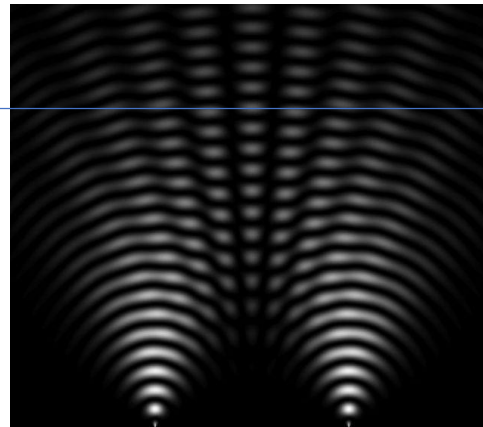
En opposition de phase

Intensité résultante:

$$I \propto |E'_0|^2 = 4|E_0|^2 \cos^2\left(\frac{k\delta}{2}\right)$$



L'intensité est maximale lorsque $\frac{k\delta}{2} = n\pi \Rightarrow \delta = \frac{2n\pi}{k} = n\lambda$



écran

Fentes de Young

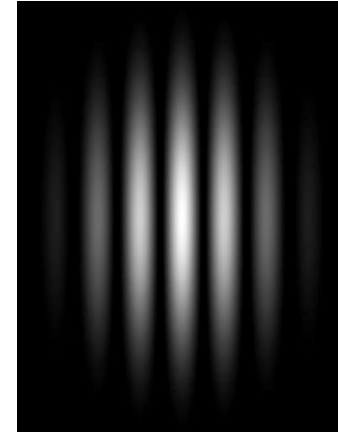
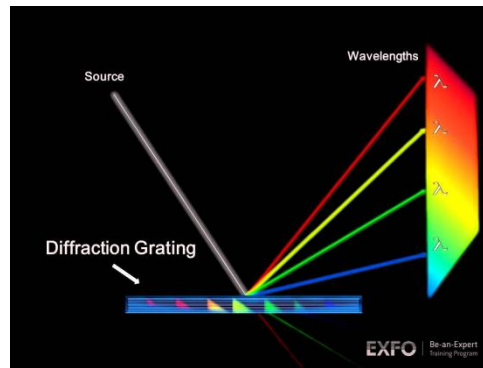


Figure observée



Diffraction par un réseau



Irisesation par un CD

L'empilement des atomes dans un cristal conduit à des **plans atomiques** parallèles, régulièrement espacés (d).

Les atomes réfléchissent la lumière et la diffractent lorsque :

$$\delta = n \lambda, \text{ avec } \delta = 2 d \sin \theta$$

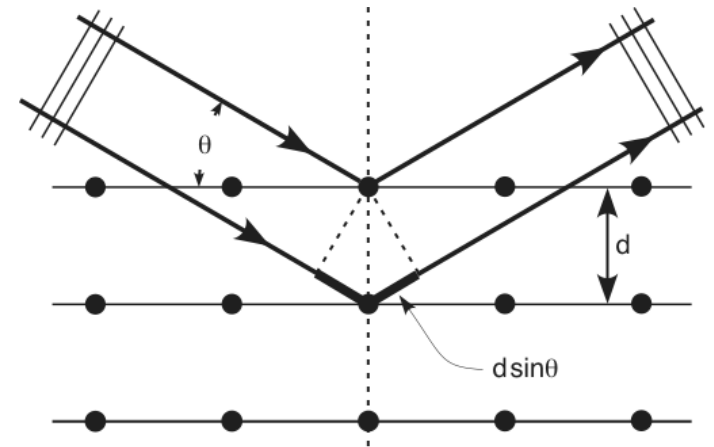
Soit : $2 d \sin \theta = n \lambda$ (Loi de Bragg)

$$d \sim \text{\AA}$$

$$0 \leq |\sin \theta| \leq 1$$

$$n = 1$$

$$\Rightarrow \lambda \sim \text{\AA}, \text{ rayons X}$$



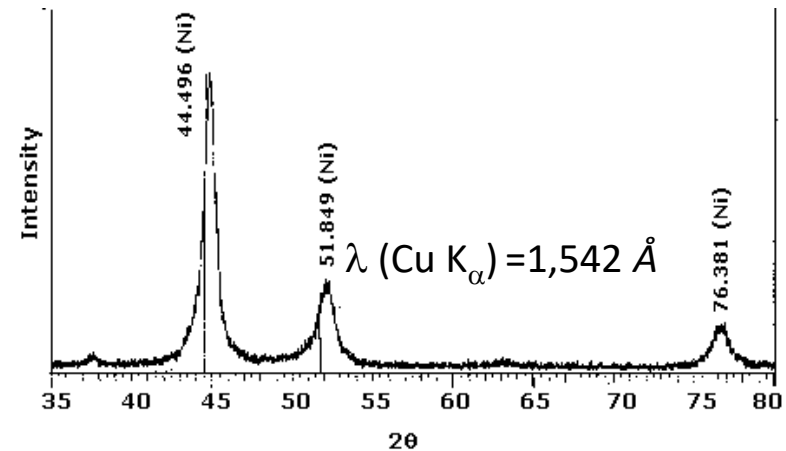
I. RAPPELS
Lumière
Particules

Travail personnel:

Le nickel donne lieu à une raie de diffraction à $2\theta = 44,496^\circ$

- Déterminer la distance inter-réticulaire des plans correspondants (plans (111))
- En déduire le rayon métallique du Ni

Réponse : $d = 2,036 \text{ \AA}$, $r = 1,17 \text{ \AA}$



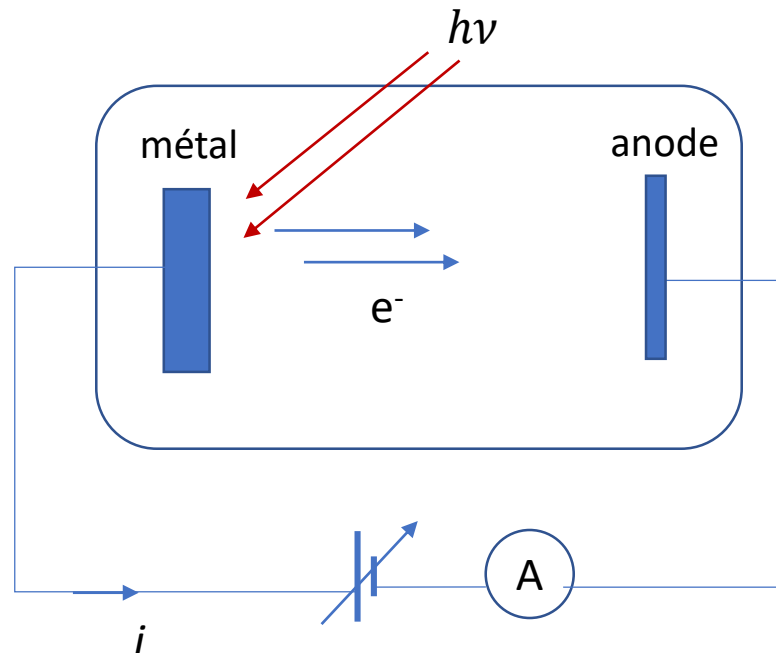
X-ray Diffraction pattern of Nickel Nanopowders

Des expériences montrent que la lumière peut être décrite comme un flux de particules, les **photons**.

Effet photoélectrique (1895 – 1905)

- Emission des électrons d'un métal sous l'effet d'un rayonnement, inexplicable dans le cadre ondulatoire.
- Einstein (1905): échanges d'énergie **quantifiés** avec des photons

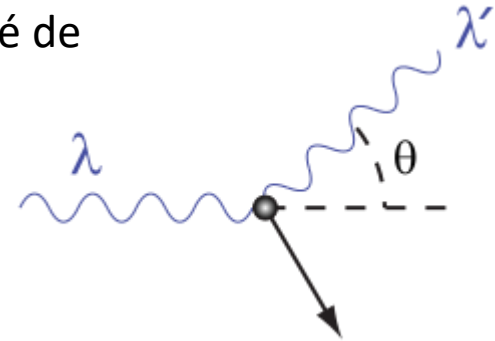
$$E_{\text{ph}} = h\nu \quad (\text{relation de Planck}) ; \quad h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$



Diffusion Compton (1917-1921)

- diffusion de la lumière par des électrons,
- allongement de la longueur d'onde $\lambda \rightarrow \lambda'$
- la loi de conservation de la quantité de mouvement p impose :

$$p_{\text{ph}} = h / \lambda$$



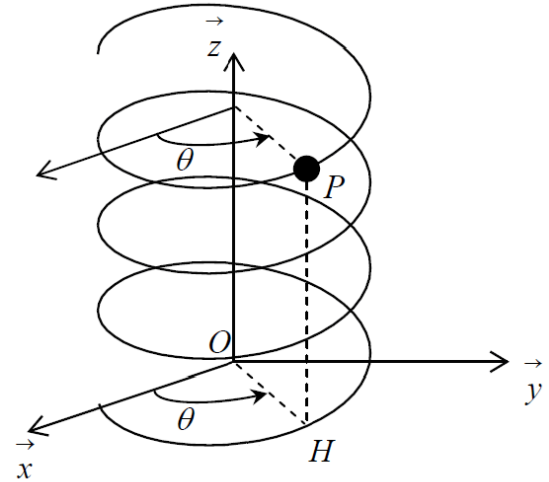
Propriétés des photons

- masse nulle
- vitesse dans le vide: c
- $E = h\nu$
- $p = h/\lambda$

Travail personnel:

Déterminer l'énergie (en J et eV) et la quantité de mouvement des photons associés au rayonnement $K\alpha$ du Cu.

- Mécanique classique:
 - Potentiel $V(\mathbf{r})$
 - Force: $\mathbf{F} = -\mathbf{grad} V(\mathbf{r})$
 - Loi de Newton: $\mathbf{F} = m \mathbf{a}$
 - Conditions initiales => **vitesses, trajectoires, énergie**



- **Louis de Broglie:**

- associe une onde aux particules matérielles en mouvement
- généralisation de la relation $p_{ph} = \frac{h}{\lambda}$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

- Cette onde **N'EST PAS** une onde électromagnétique
- λ n'a de valeurs significatives **que** si p est très petit => pour les objets microscopiques: électrons, protons

Ex1: Poussière

$$m = 1 \text{ ng} ; v = 1 \text{ m s}^{-1} \Rightarrow \lambda \sim 10^{-24} \text{ m} \equiv 0$$

Ex2: Electron

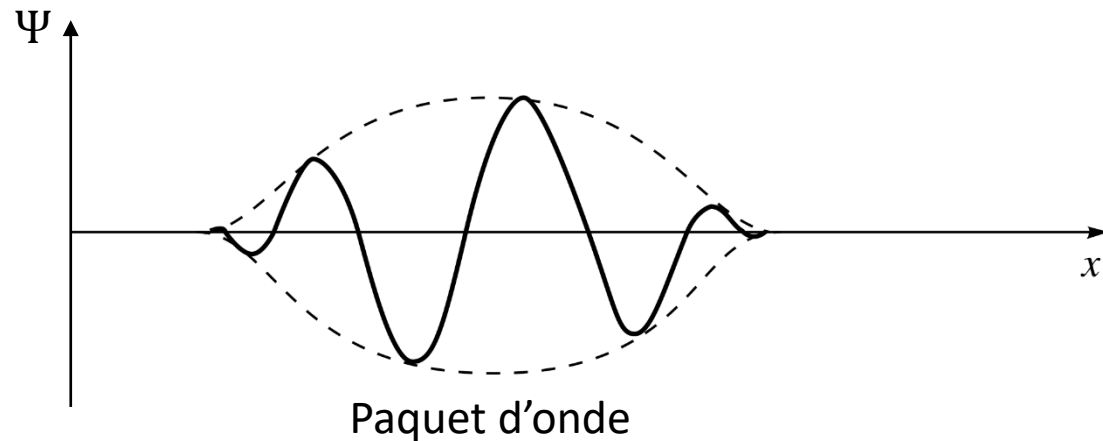
$$m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ g} ; v = 10^4 \text{ m s}^{-1} \Rightarrow \lambda \sim 10^{-7} \text{ m: mesurable !}$$

Interprétation de l'onde associée:

Ψ est une amplitude de probabilité de présence

$dP = |\Psi|^2 dx$ est la probabilité de présence de la particule

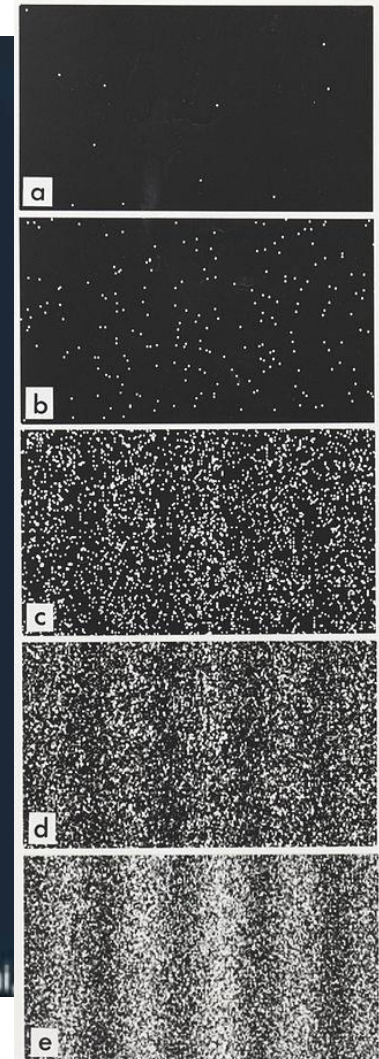
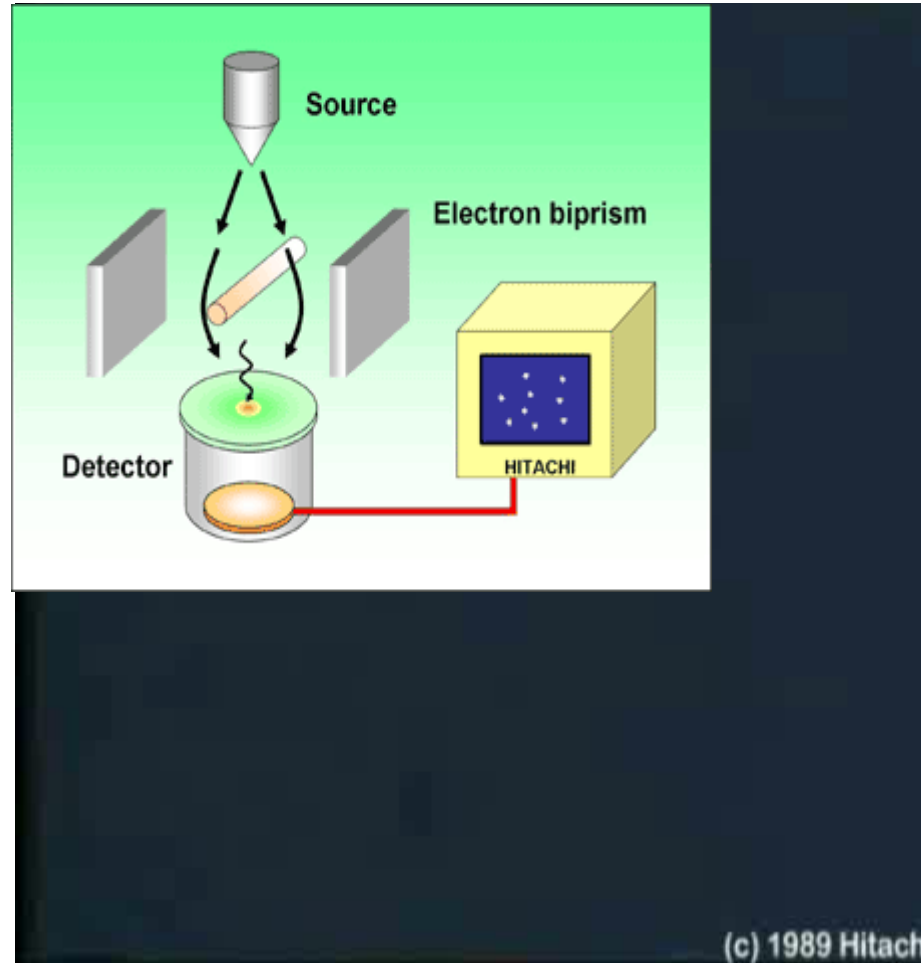
I. RAPPELS
Lumière
Particules





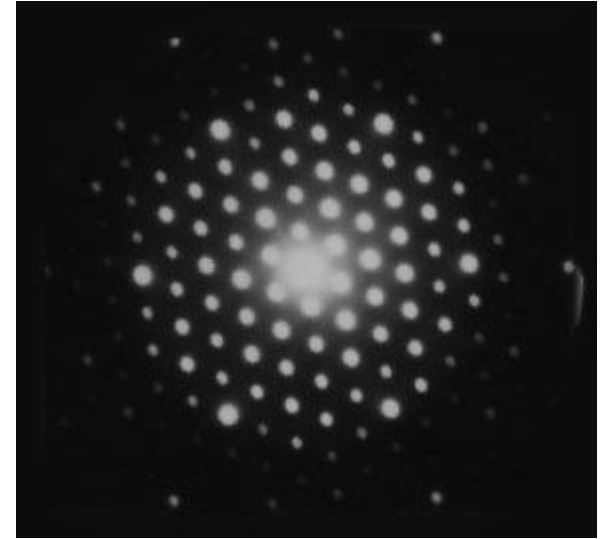
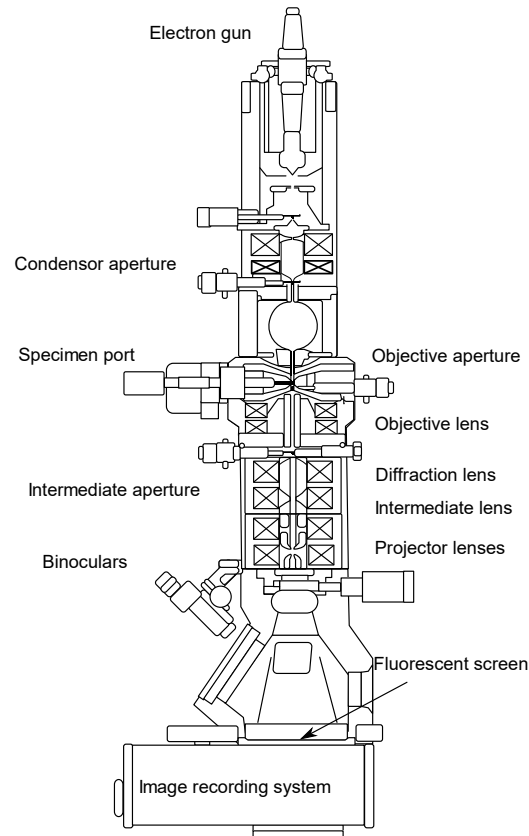
Ondes de matière: verification expérimentale

Double slit experiment: equivalent aux fentes d'Young



I. RAPPELS
Lumière
Particules

- **Application**
 - **Diffraction des électrons**
 - **Microscopie électronique**



- **Impossibilité de mesurer simultanément position et vitesse:**

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta y \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta z \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}$$

Energie et durée de vie:

$$\Delta E \Delta \tau \geq \frac{\hbar}{2}$$

Les indéterminations (Δx ou Δp_x) ne sont significatives que lorsque les objets sont très petits (électrons).

I. RAPPELS

Lumière

Particules

Who's who

UN·A·EN

I. RAPPELS
Lumière
Particules



Max Planck
Nobel 1918
(1858-1947)



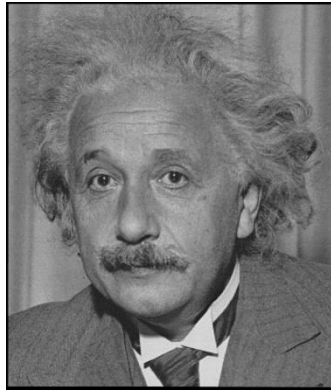
Louis de Broglie
Nobel 1929
(1892-1987)



Werner Heisenberg
Nobel 1932
(1901-1976)



Arthur Compton
Nobel 1927
(1892-1962)



Albert Einstein
Nobel 1921
(1879-1955)



Ernst Ruska
Nobel 1986
(1906-1988)

CHAPITRE II

OUTILS DE LA CHIMIE QUANTIQUE

1. Introduction à la Mécanique Quantique

1.1 Etat d'un système: fonction d'onde

1.2 Détermination d'une grandeur physique: Opérateur

2. Equation de Schrödinger

1.1 Etat d'un système: fonction d'onde

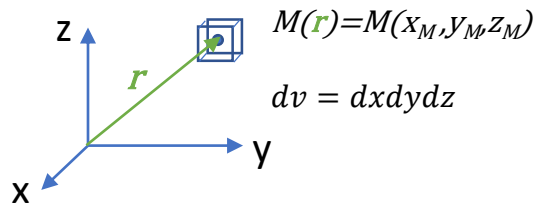
Cas d'une particule (électron) dans un état stationnaire , c.a.d d'énergie constante:

Postulat: Tout **état** du système est **complètement décrit** par une fonction $\psi(\mathbf{r})$ des coordonnées de la particule.

ψ est appelée **fonction d'onde** et est à valeurs réelles (\mathbb{R}) ou complexes (\mathbb{C})

ψ est une **amplitude de probabilité** (Interprétation de Born):

$dp = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})dv = |\psi(\mathbf{r})|^2 dv$ est la probabilité d'observer la particule en \mathbf{r}

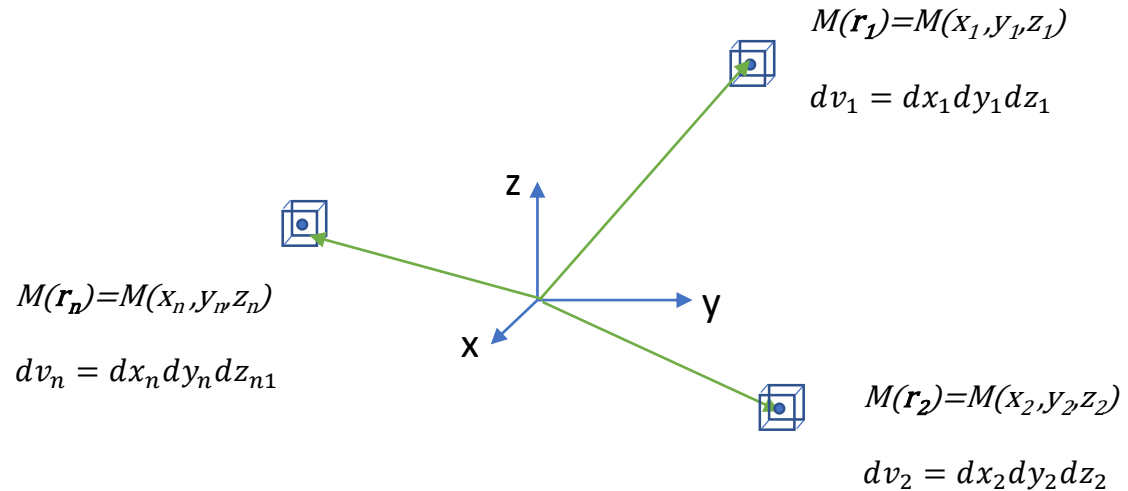


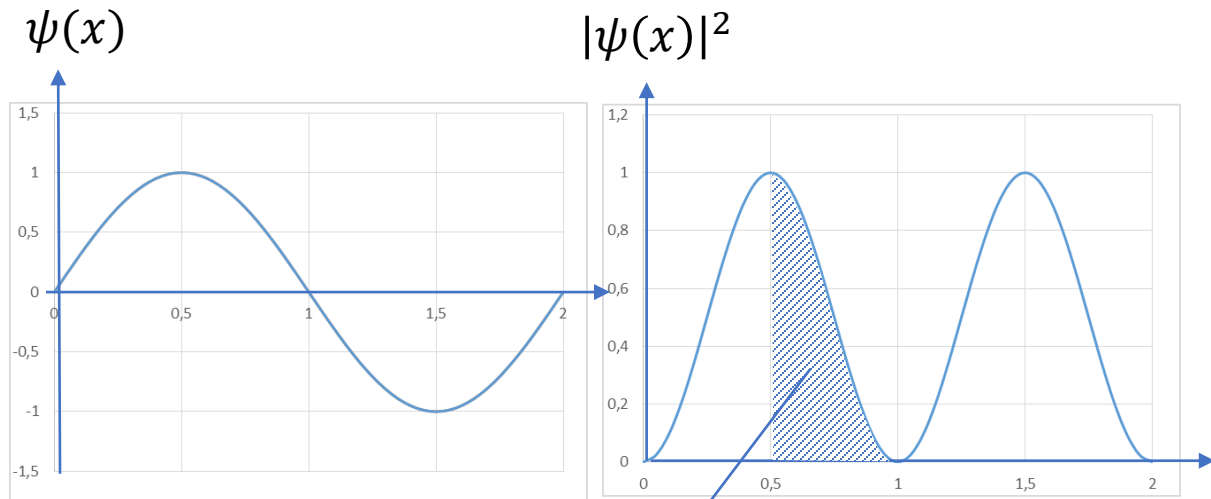
$dp/dv = |\Psi(\mathbf{r})|^2$ est la **densité volumique de probabilité de présence** de la particule

Dimension de ψ : $L^{-3/2}$

ψ est fonction de $3N$ **variables d'espace** (coordonnées) et éventuellement N variables de spin

$dP = |\Psi(r_1, \dots, r_N)|^2 dv_1 \dots dv_N$ est la probabilité d'observer simultanément les particules en r_1, \dots, r_2

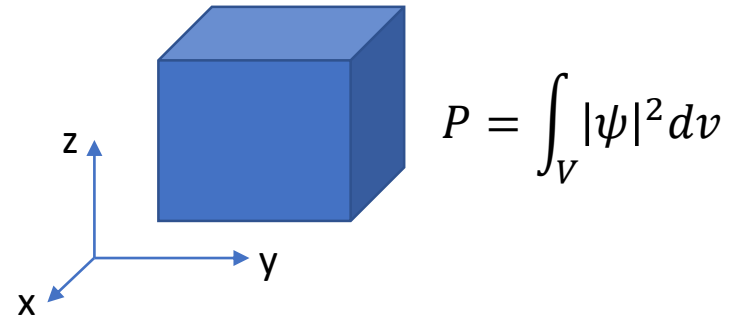
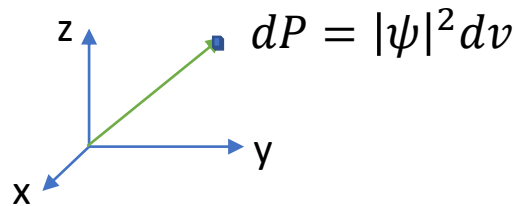




$$P(0,5 < x < 1) = \int_{0,5}^1 |\psi(x)|^2 dx$$

La probabilité de trouver la particule dans un volume V est :

$$P = \int_V dP = \int_V |\Psi|^2 dv$$



La probabilité de trouver la particule dans tout l'espace est 1:

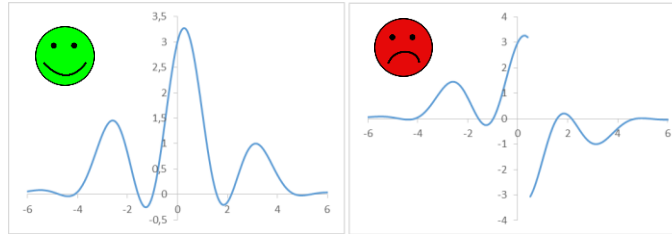
$$P = \int |\Psi|^2 dv = 1$$

Une fonction d'onde est normée lorsque: $\int |\psi|^2 dv = 1$

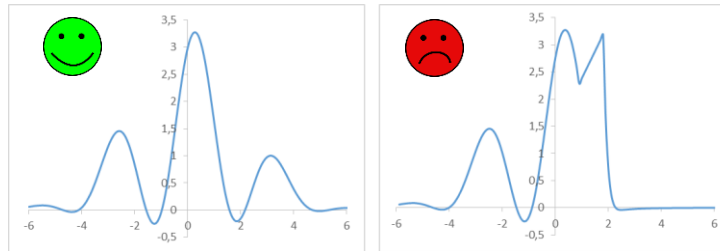
La quantité $N = \sqrt{\int |\psi|^2 dv}$ est la **norme** de ψ

La signification de implique que $\psi(\mathbf{r})$ soit:

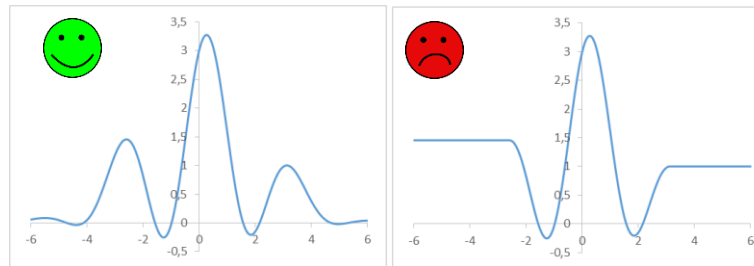
- Continue



- de dérivée continue



- de carré sommable

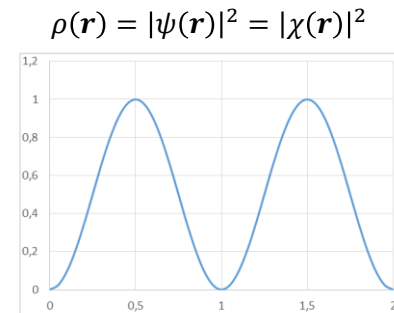
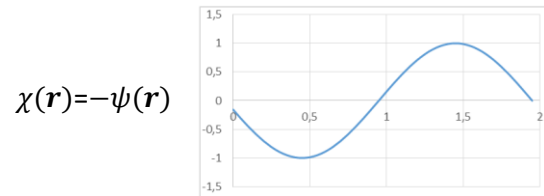
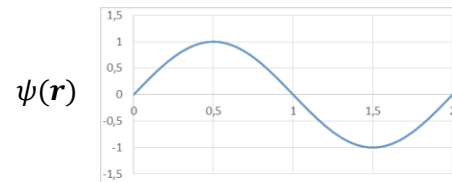


$$\lim_{r \rightarrow \infty} \psi(r) = 0$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \psi(r) \neq 0$$

Seule la densité $|\psi(\mathbf{r})|^2$ a un sens physique

Les fonctions: $\psi(\mathbf{r})$; $\chi(\mathbf{r}) = -\psi(\mathbf{r})$ et $\varphi(\mathbf{r}) = \exp(i\omega t)\psi(\mathbf{r})$ représentent le même état:



Une fonction d'onde est donc définie à un facteur de phase près.

On peut montrer que les fonctions d'onde forment un espace vectoriel. On définit:

Le produit scalaire de 2 fonctions:

$$\int \psi^* \chi \, dv$$

Analogie avec les vecteurs

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = \|\mathbf{A}\| \|\mathbf{B}\| \cos \theta$$

La norme N d'une fonction:

$$N^2 = \int \psi^* \psi \, dv$$

$$N = \left(\int \psi^* \psi \, dv \right)^{1/2}$$

$$N^2 = \|\mathbf{A}\|^2 = \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$$

$$N = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{A})^{1/2}$$

L'orthogonalité de 2 fonctions:

$$\int \psi^* \chi \, dv = \int \chi^* \psi \, dv = 0$$

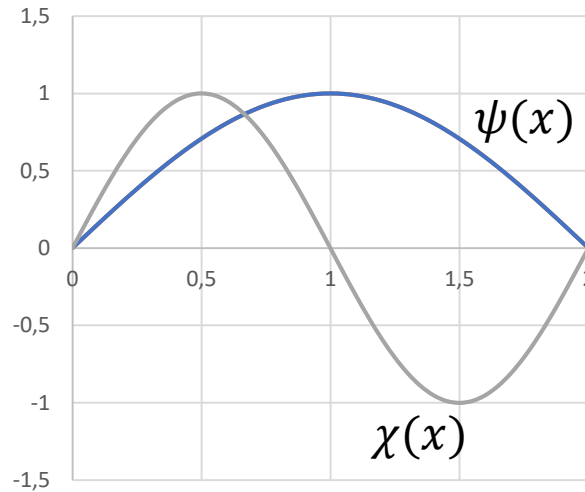
$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A} = 0$$

Développement sur une base orthonormée $\{\varphi_i\}$:

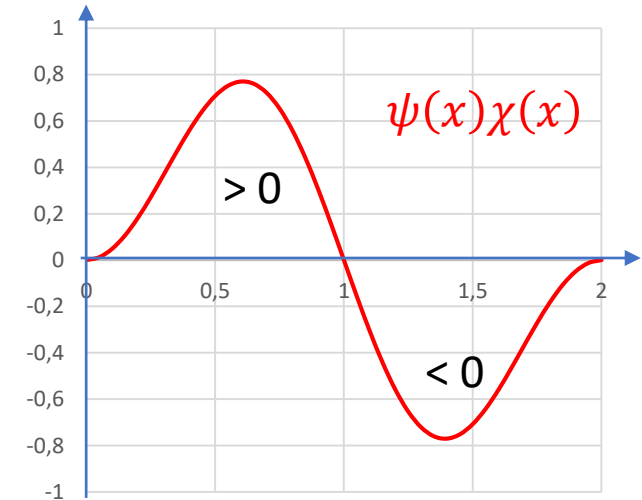
$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i \quad N^2 = \sum_i |c_i|^2$$

$$\mathbf{A} = a \mathbf{i} + b \mathbf{j} + c \mathbf{k}$$

$$\|\mathbf{A}\| = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}$$



$$\psi(x) = \sin \frac{\pi x}{2}$$
$$\chi(x) = \sin \pi x$$



$$\int \psi^*(x)\chi(x)dx = 0$$

La fonction d'onde « contient » toutes les informations du système => Une fois connue, **elle permet d'obtenir toutes les propriétés du système:**

Densité électronique $\rho(\mathbf{r})$

Energie E

Moment dipolaire μ

Spectre infrarouge

...

Comment obtenir ces informations ?

A l'aide d'opérateurs \hat{A}

II. OUTILS DE LA
CHIMIE

QUANTIQUE

Fonction d'onde

Opérateur

Equation de

Schrödinger

- Une fonction f agit sur un nombre (a) pour fournir un autre nombre (b): $f(a) = b$
- **Un opérateur \hat{A} agit sur une fonction Ψ pour fournir une autre fonction Φ : $\hat{A} \Psi(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r})$**
- Ex. dérivation : $\hat{A} = d/dx$ $\hat{A} f(x) = f'(x)$

- **Opérateur linéaire:**

- $\hat{A}(\alpha \Psi + \beta \Phi) = \alpha \hat{A}\Psi + \beta \hat{A}\Phi$

- Ex: d/dx , multiplication par $V(x)$, Sont linéaires

- Ex: $()^2$, $\sqrt{\quad}$, ... ne sont pas linéaires

Tous les opérateurs de la mécanique quantique sont linéaires

- **Produit d'opérateurs**

$$\hat{A} \hat{B} \psi = \hat{A} (\hat{B} \psi)$$

$$\hat{A}^2 \psi = \hat{A} (\hat{A} \psi)$$

Lorsque: $\hat{A}\psi = a\psi$

où a est un scalaire (réel ou complexe)

ψ est une **fonction propre** de \hat{A}

a est une **valeur propre** de \hat{A} , associée à ψ

Ex: $\psi(r) = K \exp -\alpha r$ est fonction propre de $\hat{D} = d/dr$

Lorsque des fonctions distinctes sont associées à la même valeur propre, elles sont dites **dégénérées**

Ex: $\psi(r) = \cos(3r + 2)$ et $\chi(r) = \sin(3r + 5)$ sont dégénérées vis à vis de $\hat{D} = d^2/dr^2$: elles ont la même valeur propre (-9)

Le nombre g de fonctions dégénérées vis-à-vis d'un opérateur est appelé degré de dégénérescence

II. OUTILS DE LA CHIMIE QUANTIQUE

Fonction d'onde

Opérateur

Equation de
Schrödinger

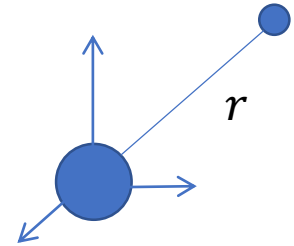
- Toute grandeur physique A est fonction des positions r_i et des quantités de mouvement p_i des particules du système (Ex: Energie potentielle, cinétique, moment dipolaire,....)
- A toute grandeur physique $A(p_i, r_i)$ **correspond** un opérateur $\hat{A}(\hat{p}_i, \hat{r}_i)$
- Cet opérateur est obtenu à partir des opérateurs fondamentaux en coordonnées cartésiennes:
 - Quantité de mouvement: $\mathbf{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \dots$
 - Position: $\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}, \dots$

- Oscillateur harmonique:

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \rightarrow \hat{V}(x) = \frac{1}{2}kx^2 \rightarrow \hat{V}(x)\psi(x) = \frac{1}{2}kx^2\psi(x)$$

- Attraction élection noyau:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$



$$\rightarrow \hat{V} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\rightarrow \hat{V}(x, y, z)\psi(x, x, y, z) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi(x, x, y, z)$$

1/ définir la grandeur à partir des opérateurs fondamentaux:

$$E_c = T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

2/ construire l'opérateur correspondant:

D'abord \hat{p}_x^2 , \hat{p}_y^2 et \hat{p}_z^2 :

$$\hat{p}_x^2 \psi = \hat{p}_x (\hat{p}_x \psi) = -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad \text{d'où:} \quad \hat{p}_x^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Soit finalement:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\Delta}$$

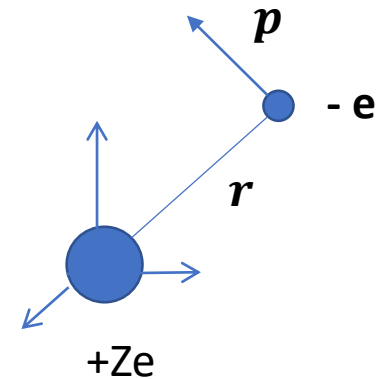
↑ gradient ↑ laplacien

L'hamiltonien est associé à l'énergie totale:

$$E_{tot} = E_c + E_{pot} \rightarrow \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

Exemple: atome d'hydrogène, noyau fixe

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \hat{\Delta} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



$$\Rightarrow \hat{H}\psi(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi$$

- La valeur moyenne de la grandeur physique A est donnée par:

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi dv$$

(ou: $\langle A \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi dv}{\int \psi^* \psi dv}$ lorsque ψ n'est pas normée).

- **Ex1:** $\langle x \rangle = \int \psi^* x \psi dv$

Remarque: analogie avec une série de N mesures:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_i n_i x_i = \sum_i x_i \frac{n_i}{N} = \sum_i x_i p(x_i)$$

$$\langle x \rangle = \int \psi^* x \psi dv = \int x (\psi^* \psi dv) = \int x dp$$

- **Ex2:** $\langle p_x \rangle = \langle \psi | \hat{p}_x | \psi \rangle = -i\hbar \int \psi^* \frac{d\psi}{dx} dv$

- Lorsque : $\hat{A} \psi = a\psi$

Alors:

$$\langle A \rangle = \int_{esp} \psi^* \hat{A} \psi dv = \int_{esp} \psi^* a \psi dv = a \int_{esp} \psi^* \psi dv = a$$

=> La valeur moyenne de A est la valeur propre a

- De même:

$$\langle A^2 \rangle = \int_{esp} \psi^* \hat{A}^2 \psi dv = \int_{esp} \psi^* a^2 \psi dv = a^2$$

La variance de A est donc nulle:

$$(\Delta A)^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = 0$$

=> Lorsque ψ est fonction propre de \hat{A} , une mesure de A donnera **toujours le résultat $A = a$**

=> Lorsque ψ n'est pas fonction propre de \hat{A} , A n'est pas bien défini. On ne peut obtenir que la valeur moyenne et la probabilité d'obtenir une valeur donnée

I. RAPPELS

II. OUTILS DE LA CHIMIE QUANTIQUE

Fonction d'onde

Opérateur

Equation de
Schrödinger

Pour un système d'énergie constante (état stationnaire), l'énergie et la fonction d'onde obéissent à l'équation de Schrödinger:

$$\hat{H} \psi = E\psi$$

C'est une équation différentielle du second ordre.

Sa résolution donne:

- les énergies E_i
- Les états propres ψ_i

Pour les atomes et mes molécules, elle n'a en général des solutions **que** pour des **valeurs discrètes** de E (quantification), auxquelles correspondent une ou plusieurs fonctions $\psi_i^{(k)}$

Ex: atome d'hydrogène

$$E_1 = -13,6eV \quad \Rightarrow \quad \psi_{1s}$$

$$E_2 = -3,4eV \quad \Rightarrow \quad \psi_{2s}, \psi_{2p_x}, \psi_{2p_y}, \psi_{2p_z}$$

...

I. RAPPELS

II. OUTILS DE LA CHIMIE QUANTIQUE

Fonction d'onde
Opérateur

Equation de
Schrödinger

I. RAPPELS

II. OUTILS DE LA
CHIMIE
QUANTIQUEFonction d'onde
OpérateurEquation de
Schrödinger

Définition du système (atome,
molécule)

Construction de l'opérateur hamiltonien

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

Résolution de l'Equation de Schrödinger

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Energies E_i et structure électronique ψ_i

Autres propriétés du système: $A = \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle$

I. RAPPELS

II. OUTILS DE LA CHIMIE QUANTIQUE



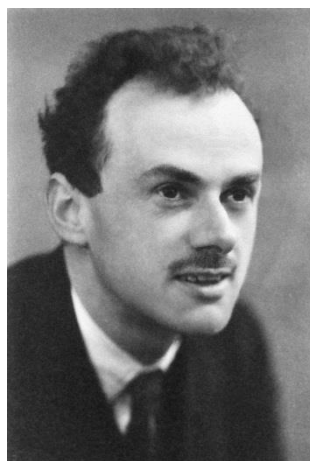
Erwin Schrödinger



Max Born



Niels Bohr



Paul Dirac

I. RAPPELS

II. OUTILS DE LA
CHIMIE
QUANTIQUE

III. ATOME
D'HYDROGENE ET
HYDROGENOÏDES

IV. ATOMES POLY-
ELECTRONIQUES

V. MOLECULES
DIATOMIQUES

VI. MOLECULES
POLYATOMIQUES

CHAPITRE III

STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE (et hydrogéoïdes)

1. Equation de Schrödinger

- 1.1 En coordonnées cartésiennes
- 1.2 Coordonnées sphériques
- 1.3 Unités atomiques

2. Solutions de l'Equation de Schrödinger

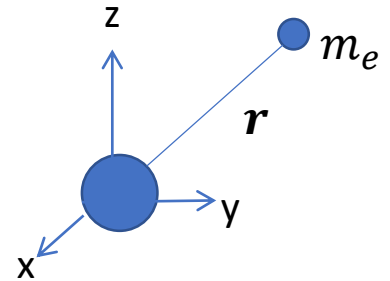
- 2.1 Energies et nombres quantiques
- 2.2 Orbitales de l'atome d'hydrogène
- 2.3 Etat fondamental et états excités

1.1 Equation de Schrödinger en coordonnées catésiennes

Opérateur Hamiltonien

Cas général: $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN}$

Approximation de Born-Oppenheimer
On considère le noyau fixe, à l'origine



$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \hat{\Delta} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Equation de Schrödinger

$$\hat{H}\psi = E\psi \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi$$

- On cherche E et ψ
- Mais en raison de $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, les variables x,y,z ne sont pas séparables

→ On travaille en coordonnées sphériques

1.2 Equation de Schrödinger en coordonnées Sphériques

Coordonnées sphériques (r, θ, φ)

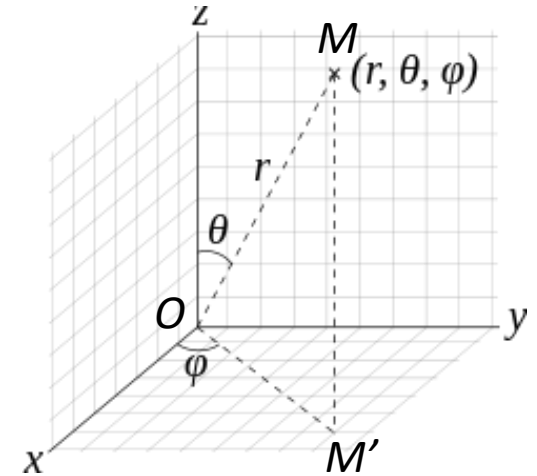
$$r \in [0, \infty[; \theta \in [0, \pi] ; \varphi \in [0, 2\pi]$$

$$(x, y, z) \leftrightarrow (r, \theta, \varphi)$$

$$x = OM' \cos \varphi = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = OM' \sin \varphi = r \sin \theta \sin \varphi$$

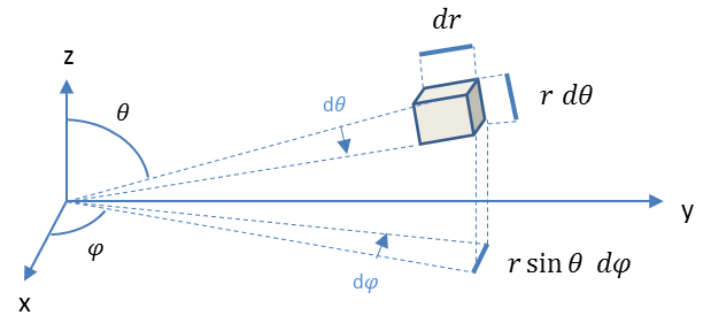
$$z = OM \cos \theta = r \cos \theta$$



Volume élémentaire

Cartésiennes: $dv = dx dy dz$

Sphériques: $dv = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$



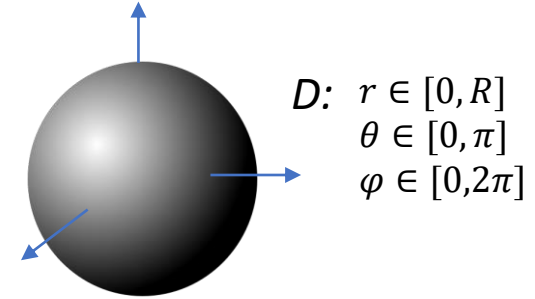
→ En coordonnées sphériques, le volume élémentaire:

- dépend de la position (r, θ)
- est nul à l'origine (ici: sur le noyau)

1.2 Equation de Schrödinger en coordonnées Sphériques

Intégration en coordonnées sphériques

Ex: Volume d'une sphère de rayon R



$$\begin{aligned} V &= \int_D dv = \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \int_0^R r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= \left[\frac{1}{3} r^3 \right]_0^R \times [-\cos \theta]_0^\pi \times [\varphi]_0^{2\pi} = \frac{R^3}{3} \times 2 \times 2\pi = \frac{4}{3} \pi R^3 \end{aligned}$$

Généralisation: Intégration d'une fonction s'exprimant un produit de fonctions d'1 seule variable, sur un domaine D quelconque:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

$$\int_D \psi(r, \theta, \varphi) dv = \int_{r_1}^{r_2} R(r) r^2 dr \int_{\theta_1}^{\theta_2} \Theta(\theta) \sin \theta d\theta \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \Phi(\varphi) d\varphi$$

1.2. Equation de Schrödinger en coordonnées Sphériques

Opérateur hamiltonien en coordonnées cartésiennes (x,y,z):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2}{\partial^2 z} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

↓
=r, terme non séparable

Opérateur hamiltonien en coordonnées sphériques (r,θ,φ):

- r apparait directement ($\hat{V}(r)$ est plus simple)
- ... $\hat{T}(r, \theta, \varphi)$ est beaucoup plus compliqué...

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E \psi$$

(à ne pas retenir !)

... cette équation de Schrödinger a été résolue il y a longtemps, et on ne s'intéressera qu'aux solutions !

1.3. Unités atomiques

- L'équation de Schrödinger et ses solutions contiennent des grandeurs constantes qui alourdissent les calculs formels:

$$m_e, \hbar, e^2/4\pi\epsilon_0, \dots$$

- Ces grandeurs ont des dimensions distinctes:

$$m_e: \text{masse, } M ; \hbar : \text{action, } M L^2 T^{-1} ; \text{ et } e^2/4\pi\epsilon_0 : M^{-1} L^{-3} T^2$$

- Leurs valeurs peuvent être fixées arbitrairement pour former un nouveau système d'unités.

- On génère le **système d'unités atomiques (ua)** en posant:

$$m_e = 1 \text{ ua} ; \hbar = 1 \text{ ua} ; e^2/4\pi\epsilon_0 = 1 \text{ ua}$$

- Elle permet de simplifier l'écriture de l'équation de Schrödinger et de ses solutions.

Exemple:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \rightarrow \quad \hat{H} = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z}{r}$$

Grandeur	Nom	Equivalent SI	Valeur SI	Valeur pratique
masse	Masse de l'électron au repos	m_e	$9,109\ 382\ 6(16)\ 10^{-31}\ \text{kg}$	$m_e = 9,1\ 10^{-31}\ \text{kg}$
longueur	Rayon de Bohr	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2m_e}$	$5,291\ 772\ 109\ 2(17)\ 10^{-11}\ \text{m}$	$a_0 = 0,53\ \text{Å}$
Moment angulaire ou action	Constante de Planck réduite	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$1,054\ 571\ 68(18)\ 10^{-34}\ \text{J s}$	$\hbar = 1,1\ 10^{-34}\ \text{J s}$
Energie	hartree	$E_H = \frac{e^4m_e}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}$	$4,359\ 744\ 17(75)\ \times 10^{-18}\ \text{J}$	$E_H = 27,2\ \text{eV}$

↑
À retenir

↑
À retenir

1.4 Principe de résolution

La solution $\psi(r, \theta, \varphi)$ s'exprime comme un produit de fonctions à 1 variable:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

Son injection dans l'équation de Schrödinger conduit à 3 équations à une seule variable.

Ex:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + M\Phi = 0, \quad \text{avec } M \text{ entier positif ou nul}$$

- Cette équation est très facile à résoudre ($f'' + Mf = 0$ avec $M > 0$)
- Sa solution générale est :

$$\Phi(\varphi) = A e^{im\varphi} + B e^{-im\varphi} \quad \text{avec } m = \sqrt{M}$$
- Comme la fonction d'onde doit être continue, il faut que:

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$$
- **Cela entraîne la contrainte: $m \in \mathbf{Z}$ (entier relatif)**
 => **apparition du nombre quantique m** (nombre quantique magnétique)
- La solution devient : $\Phi(\varphi) = A e^{im\varphi}$ avec $m \in \mathbf{Z}$

.... de même:

Résolution de l'équation en θ

→ nombre quantique secondaire: l avec ($l \in \mathbf{N}$ et $l \geq |m|$)

Résolution de l'équation en r

→ nombre quantique principal: n avec ($n \in \mathbf{N}^*$ et $n > l$)

....

A l'issue de la résolution on obtient une famille de fonctions d'onde $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ solutions de l'équation de Schrödinger et dont les valeurs propres associées E_n sont les énergies de l'atome dans chacun des états décrits par ψ_{nlm}

2. Solutions de l'équation de Schrödinger

2.1 Energies et nombres quantiques

Energies:

- Obtenues par: $\hat{H}\psi_{nlm} = E \psi_{nlm}$

- Les valeurs propres E_n ne dépendent **que** de n :

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \left(\frac{Z}{n}\right)^2 \text{ eV}$$

$$E_0 = 13,605 \text{ eV} = 1 \text{ Rydberg} = \frac{1}{2} \text{ Hartree}$$

Nombres quantiques = « paramètres » des fonctions d'onde

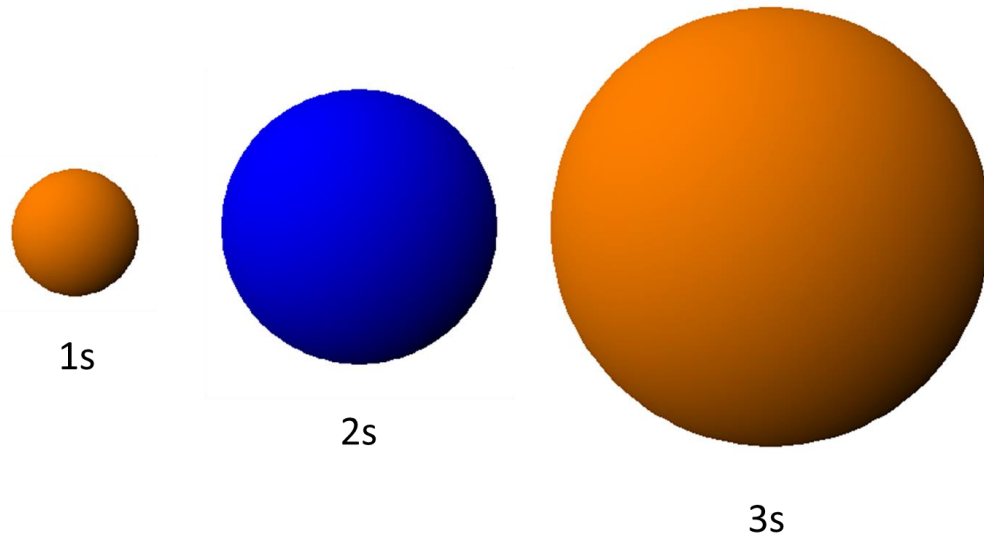
1 triplet $(n, l, m) \leftrightarrow$ 1 fonction d'onde ou orbitale

Fonction d'onde = orbitale = amplitude de probabilité de présence de l'électron

-> décrit la répartition spatiale de l'électron autour du noyau ($dP = |\psi|^2 dv$)

Signification des nombres quantiques

- n : nombre quantique principal, $n \in \mathbf{N}^*$
 - Détermine l'énergie ($E_n = -13,6 Z^2 / n^2$)
 - Et la "taille" de l'orbitale: $\psi(r) \propto (\exp(-Zr/na_0))$
 - On verra que: $\langle r \rangle \sim \frac{n^2}{Z} a_0$



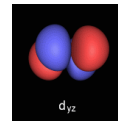
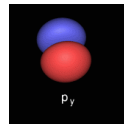
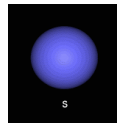


2.1 Energies et nombres quantiques

Signification des nombres quantiques

- l : nombre quantique secondaire (azimutal), $0 \leq l \leq (n - 1)$
- Détermine le "type" d'orbitale:

l	0	1	2	3	4	5
Orbitale	s	p	d	f	g	h

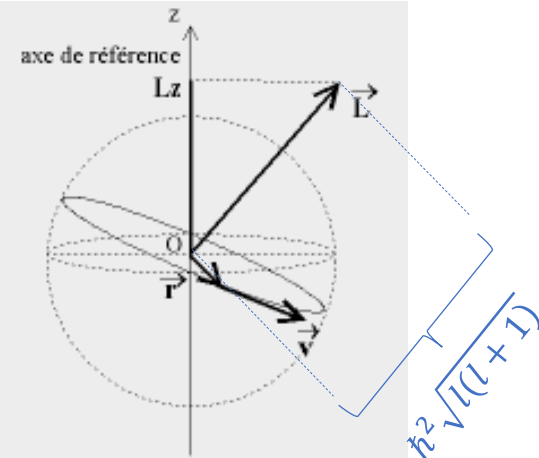


- Plus précisément: quantifie la norme du moment cinétique orbital \mathbf{L} : $|\mathbf{L}| = \hbar^2 \sqrt{l(l+1)}$

Rappel: Moment cinétique en mécanique classique

$$- L = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$$

- Caractérise la « rotation » autour d'un axe.

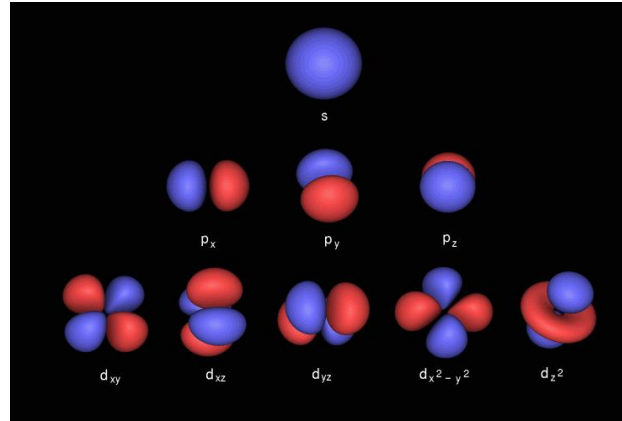




2.1 Energies et nombres quantiques

Signification des nombres quantiques

- m : nombre quantique magnétique (azimutal), $-l \leq m \leq l$
 - Détermine "l'orientation" de l'orbitale

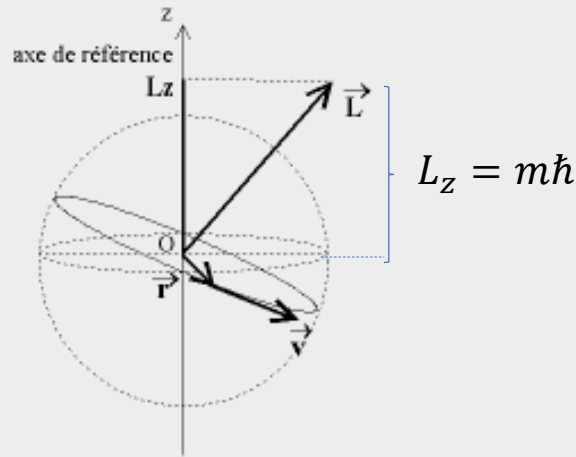


s ($l=0$) \Rightarrow $m=0$ \Rightarrow 1 seule orientation

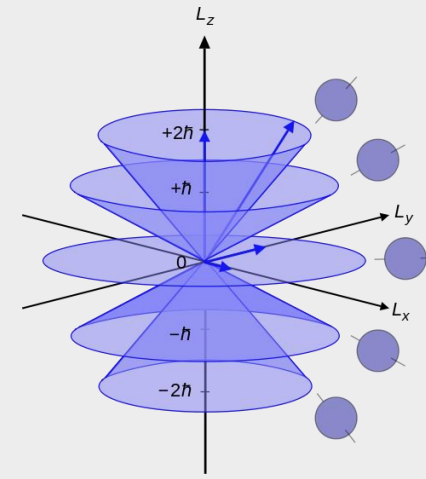
p ($l=1$) \Rightarrow $m=0, \pm 1$ \Rightarrow 3 orientations possibles

p ($l=2$) \Rightarrow $m=0, \pm 1, \pm 2$ \Rightarrow 5 orientations possibles

- Plus précisément: quantifie la projection L_z du moment cinétique orbital :



\Rightarrow l et m ne permettent de définir un « cône » sur lequel se trouve le moment cinétique \mathbf{L}



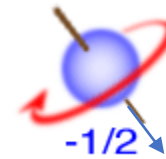
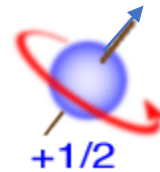
III. ATOME
D'HYDROGENE ET
HYDROGENOÏDES

Eqn.de
Schrödinger
Solutions

Un quatrième nombre quantique

- m_s : nombre quantique de spin
 - N'est pas lié à l'orbitale, mais à l'électron lui même (moment intrinsèque)
 - Détermine "le sens de rotation" de l'électron sur lui même

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$



Dégénérescence des niveaux d'énergie

E_n ne dépend que de n

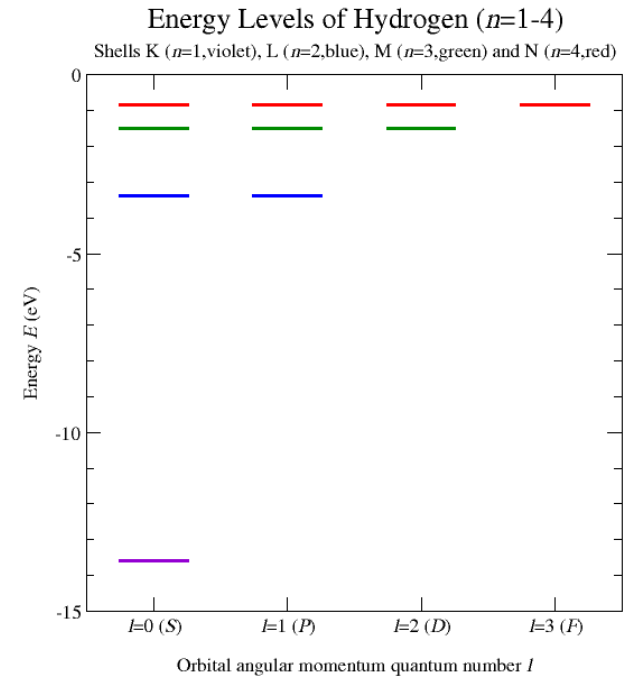
$n = 1$	1 orbitale (1s)	2 états possibles de l'électron
$n = 2$	4 orbitales (2s, 3x2p)	8 états possibles de l'électron
$n = 3$	9 orbitales (3s, 3x3p, 5x3d)	18 états possibles de l'électron
n	n^2 orbitales	$2n^2$ états possibles



2.1 Energies et nombres quantiques

Dégénérescence des niveaux d'énergie

n	l	m	Fonction	Nomenclature		
$n = 1$	$l = 0$	$m = 0$	$\Psi_{1,0,0}$	1s		
$n = 2$	$l = 0$	$m = 0$	$\Psi_{2,0,0}$	2s		
		$m = 1$	$\Psi_{2,1,1}$			
	$l = 1$	$m = -1$	$\Psi_{2,1,-1}$	2p _x , 2p _y , 2p _z		
		$m = 0$	$\Psi_{2,1,0}$			
$n = 3$	$l = 0$	$m = 0$	$\Psi_{3,0,0}$		3s	
		$m = 1$	$\Psi_{3,1,1}$			
		$m = 2$	$\Psi_{3,2,2}$			
	$l = 1$	$m = -1$	$\Psi_{3,1,-1}$	3p _x , 3p _y , 3p _z		
		$m = 0$	$\Psi_{3,1,0}$			
		$m = 1$	$\Psi_{3,1,1}$			
		$l = 2$	$m = -2$		$\Psi_{3,2,-2}$	3d _{xy} , 3d _{yz} , 3d _{xz}
			$m = -1$		$\Psi_{3,2,-1}$	
			$m = 0$		$\Psi_{3,2,0}$	
	$l = 2$	$m = 1$	$\Psi_{3,2,1}$	3d _{x²-y²} , 3d _{z²}		
$m = 2$		$\Psi_{3,2,2}$				



III. ATOME
D'HYDROGENE ET
HYDROGENOÏDES

Eqn.de
Schrödinger
Solutions

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$R_{n,l}(r)$ = partie radiale

$$R_{n,l}(r) = N (\text{polynôme en } r^{n-l}) \times e^{-Zr/na_0}$$

a_0 : rayon de Bohr 0.529 Å

Orthonormées: $\int R_n R_{n'} r^2 dr = 0$ ou 1

$$R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0}$$

$$R_{21} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{20} = 2 \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

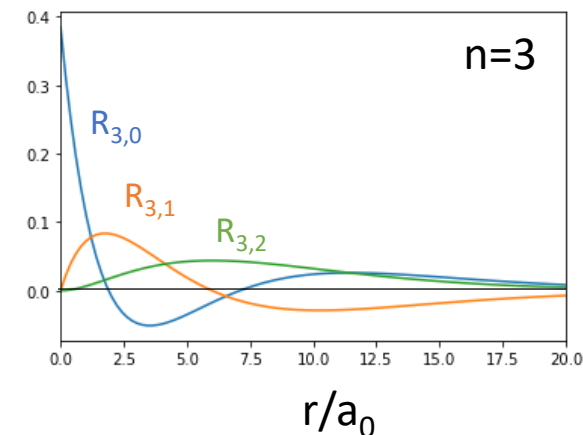
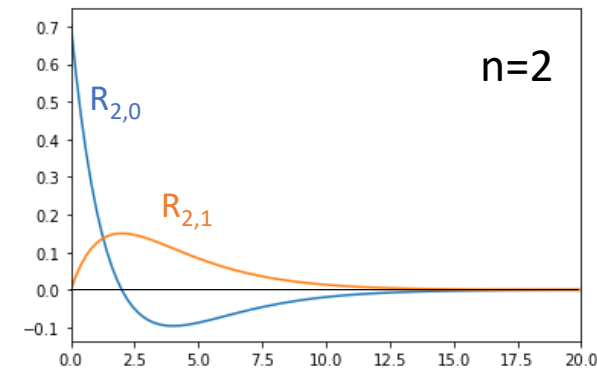
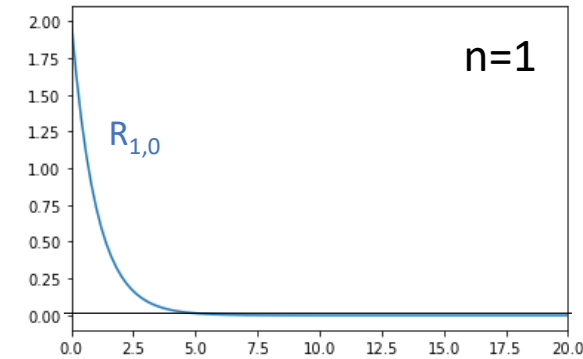
$$R_{32} = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{31} = \frac{4\sqrt{2}}{3} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) \left(1 - \frac{Zr}{6a_0} \right) e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{30} = 2 \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2(Zr)^2}{27a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$$

$n - l - 1$ noeuds

$R_{n,l}(r) / ua$



2.2 Fonctions d'onde

Densité radiale de probabilité de présence

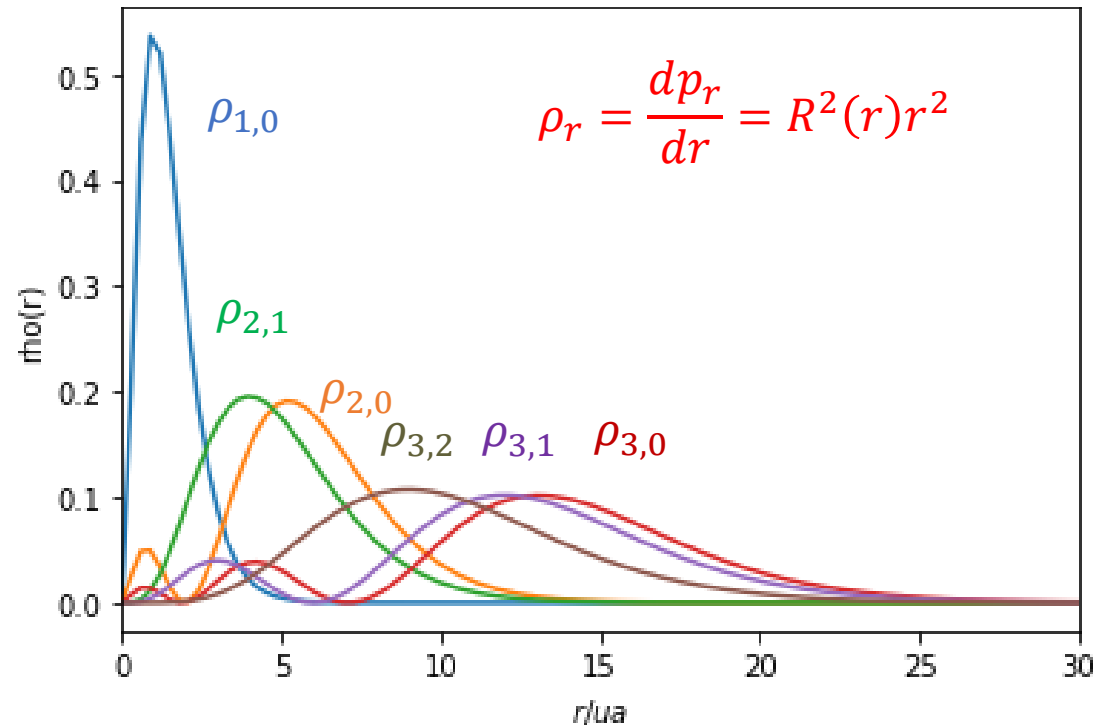
“Probabilité ponctuelle”:

$$\begin{aligned} dp &= |\psi^2| dv \\ &= R^2(r) |Y_l^m|^2 dv \end{aligned}$$

“Probabilité radiale”:

$$\begin{aligned} dp_r &= \int_{\text{angles}} |\psi^2| dv \\ &= R^2(r) r^2 dr \int_{\text{angles}} |Y_l^m|^2 d\tau \\ &= R^2(r) r^2 dr \end{aligned}$$

Densité radiale de probabilité de présence:



III. ATOME
D'HYDROGENE ET
HYDROGENOÏDES

Eqn.de
Schrödinger
Solutions

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R_n(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Fonctions angulaires: harmoniques sphériques

Expression:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = N P_l^m(\cos \theta) \exp im\varphi$$

↑
Polyn. de degré l

Orthonormées:

$$\int Y_l^{m*} Y_{l'}^{m'} \sin \theta \, d\theta d\varphi = 0 \text{ ou } 1$$

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}}$$

$$Y_1^{-1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \sin \theta$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \cos \theta$$

$$Y_1^1(\theta, \varphi) = \frac{-1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin \theta$$

$$Y_2^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{\pm i\varphi} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta$$

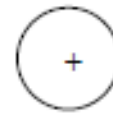
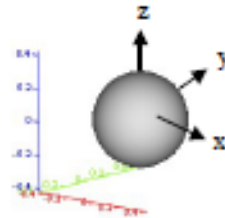
$$Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{\pm 2i\varphi} \cdot \sin^2 \theta$$

Représentation des harmoniques sphériques

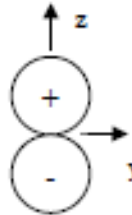
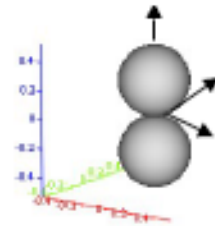
Densité de probabilité
sur la sphere de rayon r
 $\rho \sim |Y|^2$

Indicatrice

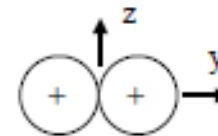
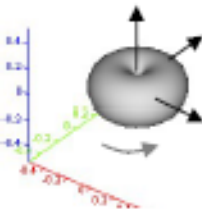
Y_0^0



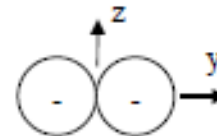
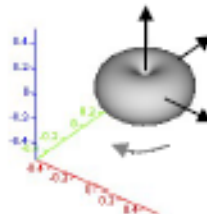
Y_1^0



Y_1^1



Y_1^{-1}



III. ATOME
D'HYDROGENE ET
HYDROGENOÏDES

Eqn.de
Schrödinger
Solutions

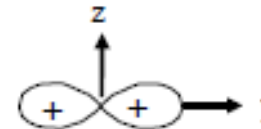
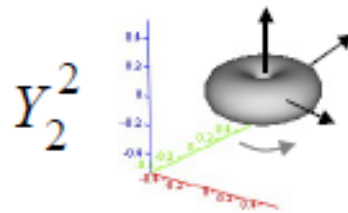
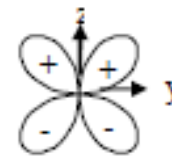
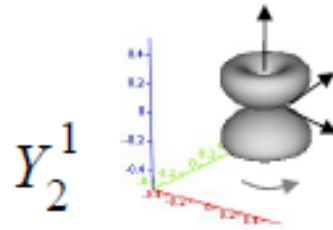
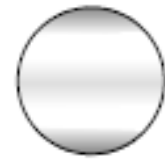
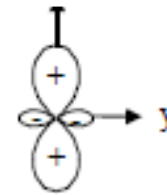
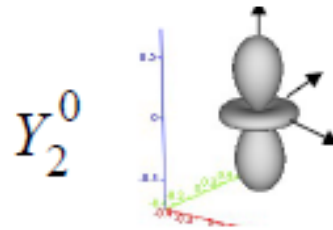


2.2 Fonctions d'onde

Représentation des harmoniques sphériques

Indicatrice

Densité de probabilité
sur la sphere de rayon r
 $\rho \sim |Y|^2$



III. ATOME
D'HYDROGENE ET
HYDROGENOÏDES

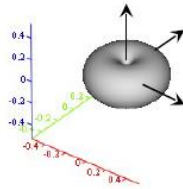
Eqn.de
Schrödinger
Solutions

Obtention de fonctions réelles

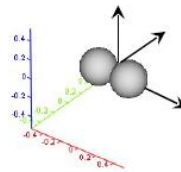
- $m \neq 0 \Rightarrow$ fonctions complexes ($\exp im\phi$)
- Obtention de fonctions réelles par combinaison linéaire:

$$S_l^{|m|} = \frac{Y_l^{|m|} + Y_l^{-|m|}}{\sqrt{2}}$$

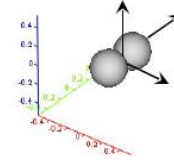
$$S_l^{-|m|} = \frac{Y_l^{|m|} - Y_l^{-|m|}}{i\sqrt{2}}$$



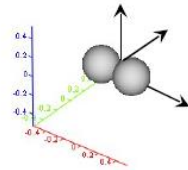
$$|Y_1^{\pm 1}|$$



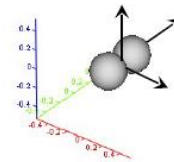
$$\text{Re}(Y_1^{\pm 1})$$



$$\text{Im}(Y_1^{\pm 1})$$



$$S_l^{|m|}$$



$$S_l^{-|m|}$$

$$S_1^1 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \varphi \sin \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} \quad \text{---} \rightarrow \quad p_x$$

$$S_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \varphi \sin \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} \quad \text{---} \rightarrow \quad p_y$$

$$S_1^0 = Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \quad \text{---} \rightarrow \quad p_z$$

III. ATOME
D'HYDROGENE ET
HYDROGENOÏDES

Eqn.de
Schrödinger
Solutions

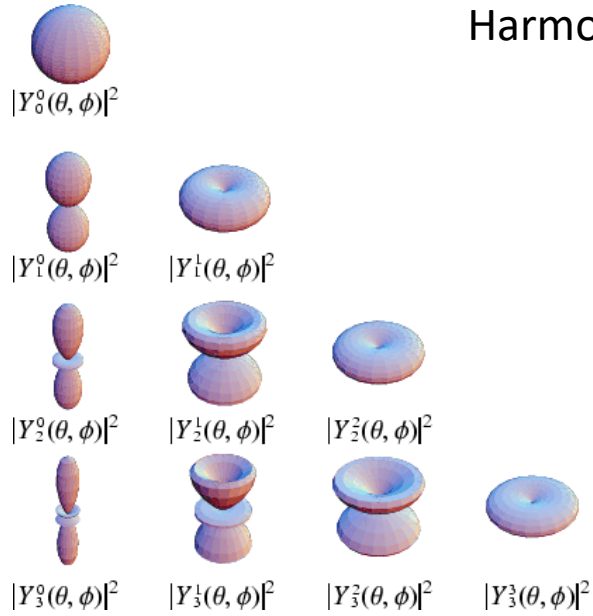


2.2 Fonctions d'onde

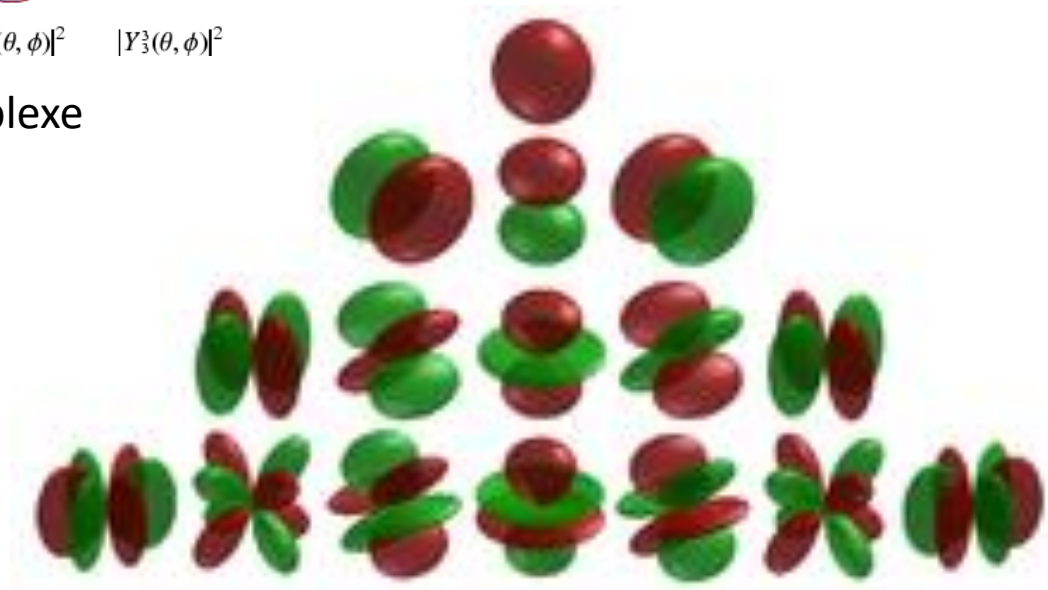
III. ATOME D'HYDROGENE ET HYDROGENOÏDES

Eqn.de Schrödinger Solutions

Harmoniques sphériques

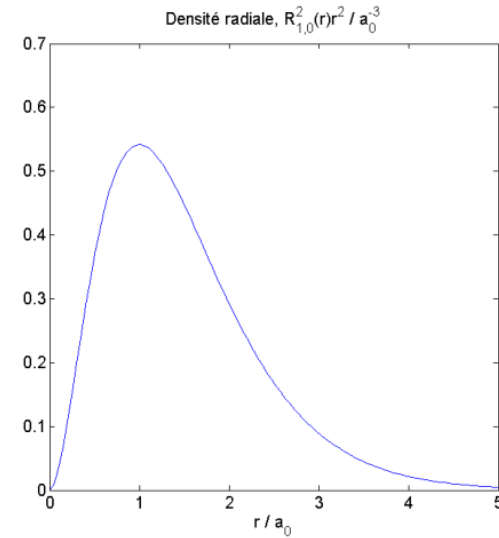
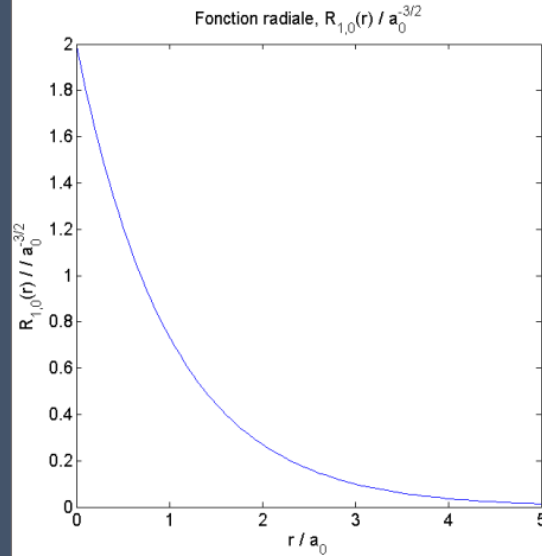
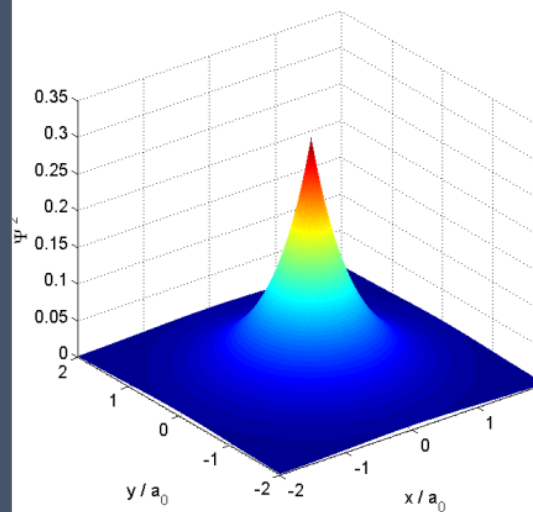
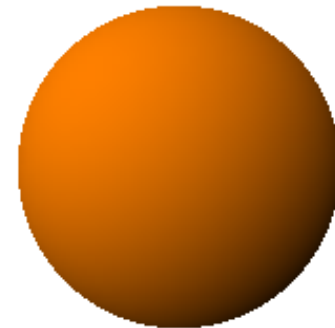
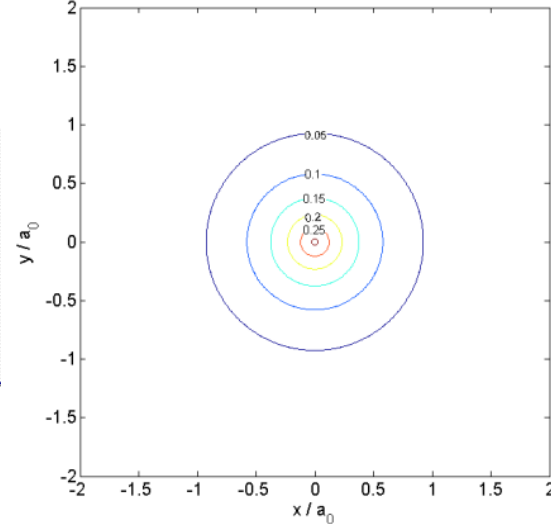


Forme complexe



Formes réelles

Représentation des orbitales: Orbitale 1s.

Densité de probabilité de présence, Ψ^2 / a_0^{-3} Densité de probabilité de présence, Ψ^2 / a_0^{-3} 

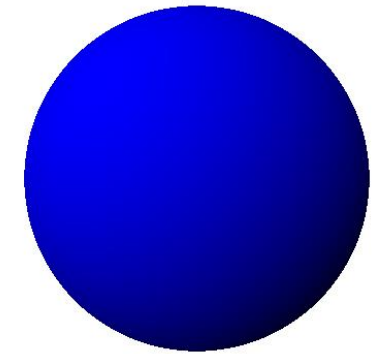
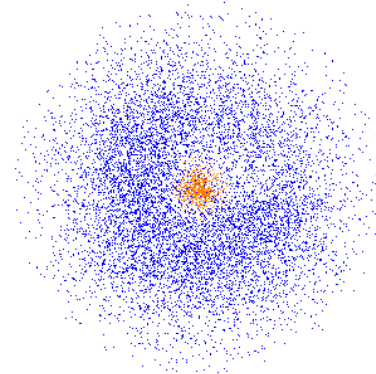
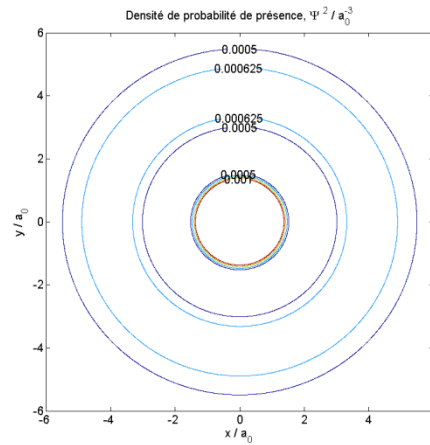
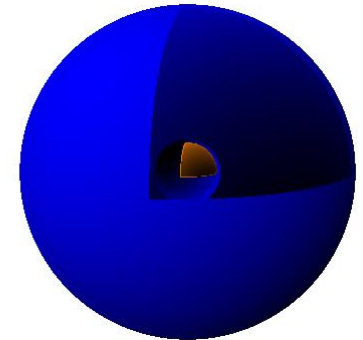
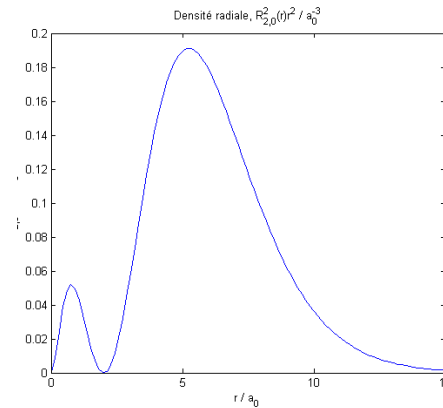
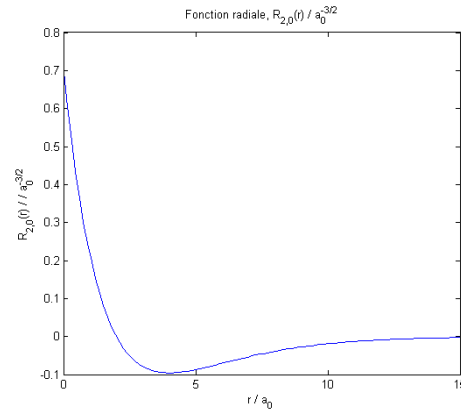
III. ATOME
D'HYDROGENE ET
HYDROGENOÏDES

Eqn.de
Schrödinger
Solutions



2.2 Fonctions d'onde

Représentation des orbitales: Orbitale 2s.



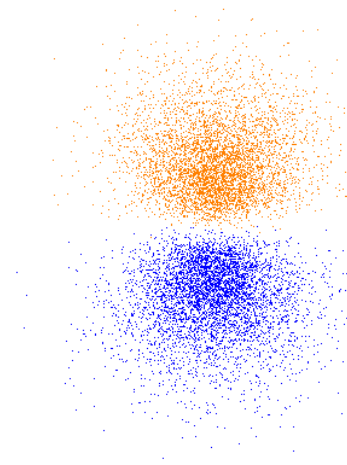
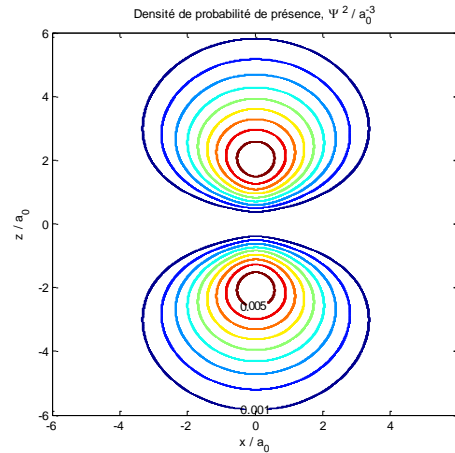
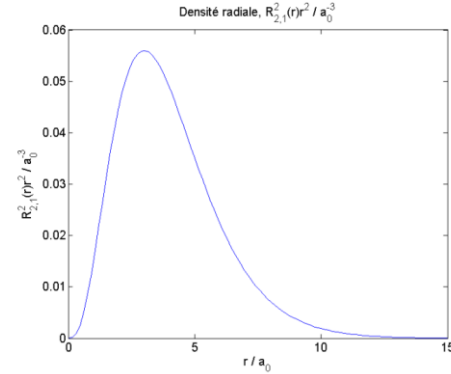
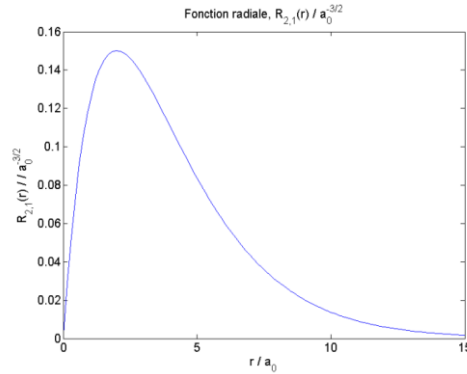
III. ATOME
D'HYDROGENE ET
HYDROGENOÏDES

Eqn.de
Schrödinger
Solutions

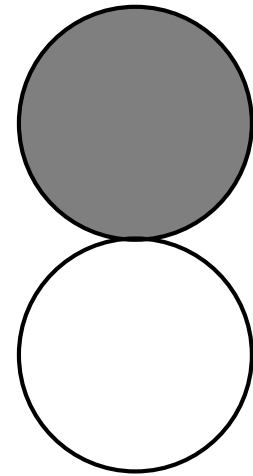


2.2 Fonctions d'onde

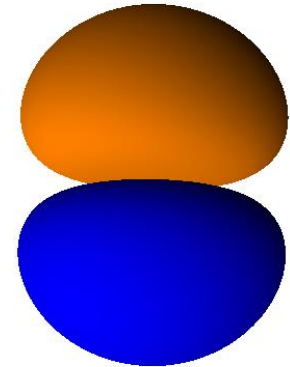
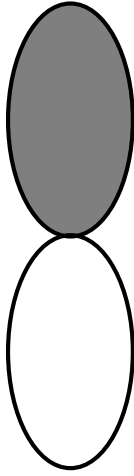
Représentation des orbitales: Orbitale 2p_z.



$$|Y_1^0|$$



$$|Y_1^0|^2$$

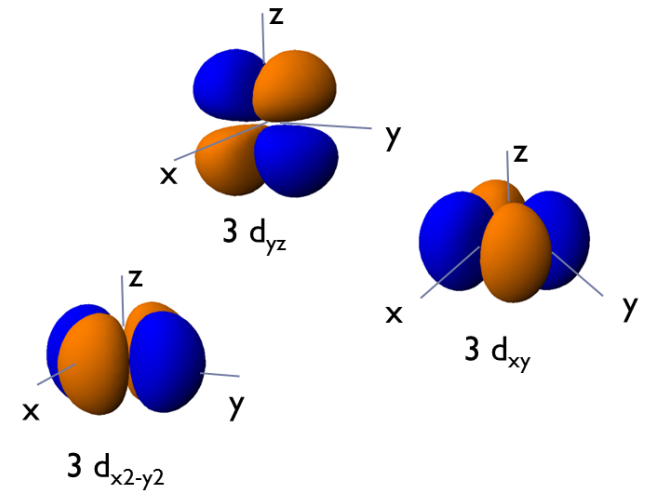
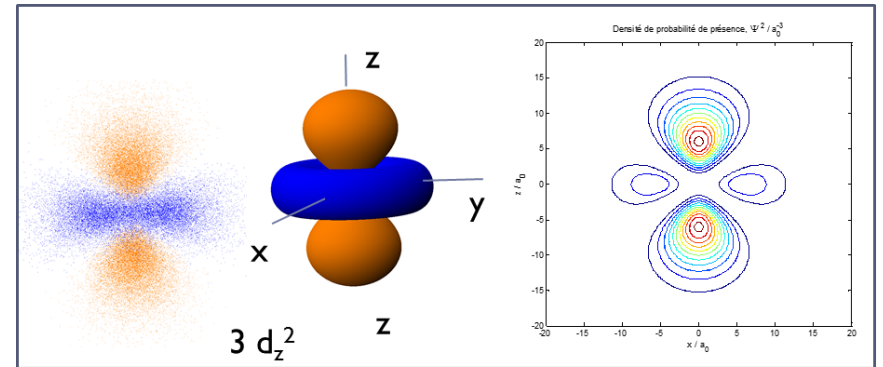
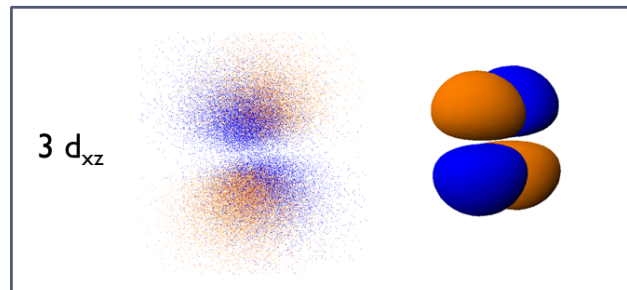
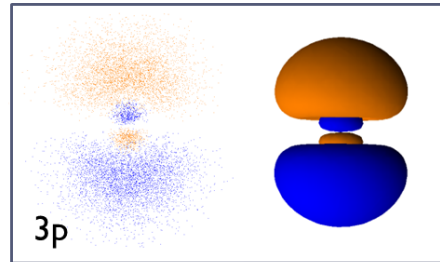
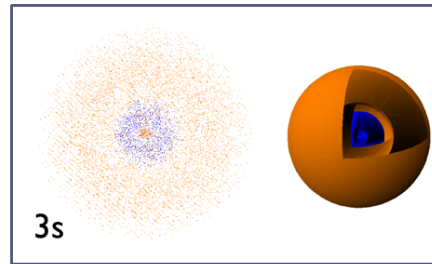


III. ATOME
D'HYDROGENE ET
HYDROGENOÏDES
Eqn.de
Schrödinger
Solutions



2.2 Fonctions d'onde

Représentation des orbitales: Orbitales 3s 3p 3d



III. ATOME
D'HYDROGENE ET
HYDROGENOÏDES

Eqn.de
Schrödinger
Solutions

I. RAPPELS

II. OUTILS DE LA
CHIMIE
QUANTIQUE

III. ATOME
D'HYDROGENE ET
HYDROGENOÏDES

IV. ATOMES POLY-
ELECTRONIQUES

V. MOLECULES
DIATOMIQUES

VI. MOLECULES
POLYATOMIQUES

CHAPITRE IV

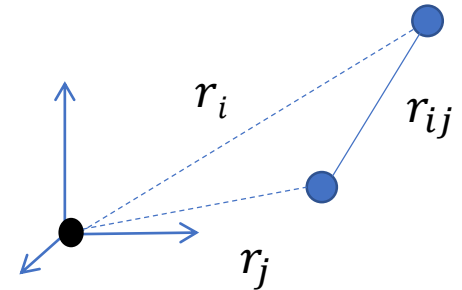
ATOMES POLYELECTRONIQUES

1. Hamiltonien et Fonctions d'onde des atomes à plusieurs électrons
 - 1.1 Approximation orbitale
 - 1.2 Modèle de Slater – Constantes d'écran
2. Orbitales de Slater
3. Organisation électronique des atomes

- Opérateur hamiltonien “exact”:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}$$

$$= -\frac{1}{2M_N} \Delta_N + \sum_i -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_i \frac{Z_N}{r_i} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$



- Approximation de Born Oppenheimer (noyau fixe)

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee}$$

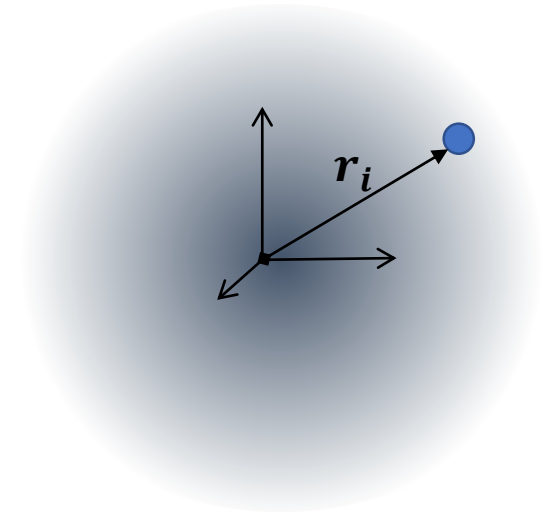
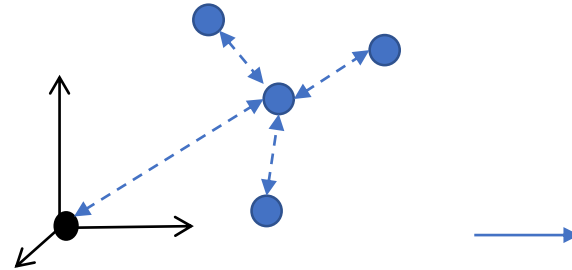
$$= \sum_i \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z_N}{r_i} \right) + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$

↑ ↗
Operateurs
monoélectroniques

↑
Operateurs
bi-électroniques

1. Hamiltonien

1.1 Approximation Orbitale



IV. ATOMES POLY-ELECTRONIQUES

L'électron i interagit avec des particules ponctuelles

Operateurs monoélectroniques

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_i \frac{Z_N e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Operateurs bi-électroniques

L'électron i est considéré dans le **champ moyen** induit par le noyau et les autres électrons

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \hat{V}(r_i)$$

Opérateurs mono-électroniques

Lorsque l'hamiltonien est une **somme** d'opérateurs hamiltoniens mono-électroniques:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i$$

La fonction d'onde est le **produit** des fonctions mono-électroniques, appelées **orbitales**:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi(\mathbf{r}_i)$$

Ces orbitales sont fonctions propres des opérateurs hamiltoniens mono-électroniques:

$$\hat{h}_i \psi(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \psi(\mathbf{r}_i)$$

L'énergie totale est la somme des énergies monoélectroniques ϵ_i :

$$E = \sum_i \epsilon_i$$

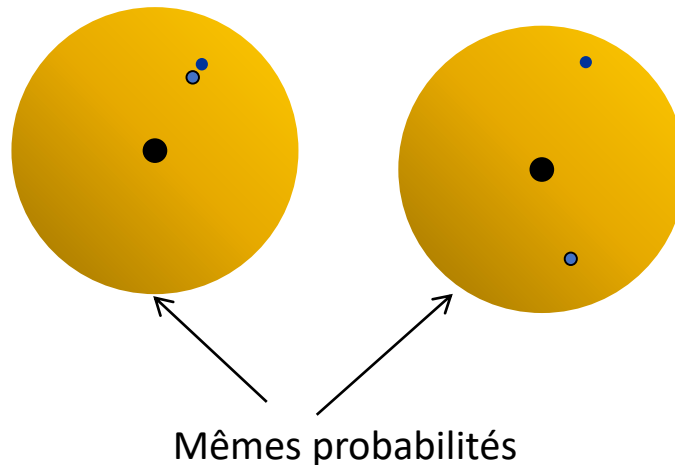
Démonstration pour 2 électrons:

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= (\hat{h}_1 + \hat{h}_2)(\psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2)) \\ &= \hat{h}_1\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \hat{h}_2\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) \\ &= \epsilon_a\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \epsilon_b\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) \\ &= (\epsilon_a + \epsilon_b)(\psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2)) \\ &= E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\end{aligned}$$

Limitation de l'approximation orbitale:

- Modèle de particules indépendantes
 - Chaque électron est décrit par sa propre **orbitale** :
 - Il se déplace dans le **champ moyen** des autres électrons
 - Les positions « instantanées » de 2 électrons sont indépendantes
 - Leurs probabilité de présence aussi:

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = |\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2 \Rightarrow \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)$$



⇒ l'énergie dans
l'approximation orbitale est
plus élevée que l'énergie
exacte

⇒ Différence = **Energie de
corrélation**

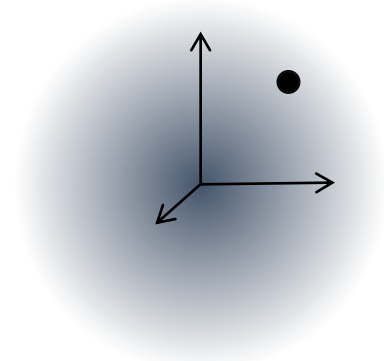
2.2 Modèle de Slater

- Le potentiel ressenti par l'électron est de symétrie sphérique
- l'électron i est soumis à une 'charge effective' Z_i^* centrée sur la noyau et écrantée par les autres électrons j

$$Z_i^* = Z - \sum_j \sigma_{ij}$$

Coefficients d'écran σ_{ij}

$i \setminus j$	1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p	4d
1s	0,30					
2s 2p	0,85	0,35				
3s 3p	1	0,85	0,35			
3d	1	1	1	0,35		
4s 4p	1	1	0,85	0,85	0,35	
4d	1	1	1	1	1	0,35



Hamiltonien Monoélectronique

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\Delta}_i + \hat{V}(r_i) = -\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\Delta}_i - \underbrace{\frac{Z_i^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}}$$

Identique à l'hamiltonien
d'un hydrogéoïde ($Z \rightarrow Z_i^*$)

IV. ATOMES POLY-
ELECTRONIQUES

⇒ Les orbitales sont identiques aux orbitales hydrogéoïdes,
il suffit de remplacer Z par Z_i^*

⇒ Les énergies sont données par: $\epsilon_i = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n_i^2} = -13,6 \zeta_i^2$

⇒ L'énergie totale par: $E = \sum_i \epsilon_i$

(Rq: lorsque $n \geq 4$, il est nécessaire de corriger n_i
 $n_i = \{3,7 ; 4 ; 4,2\}$ lorsque $n = \{4 ; 5 ; 6\}$)

IV. ATOMES POLY-ELECTRONIQUES

Valeurs optimisées

$$\zeta = \frac{Z^*}{n}$$

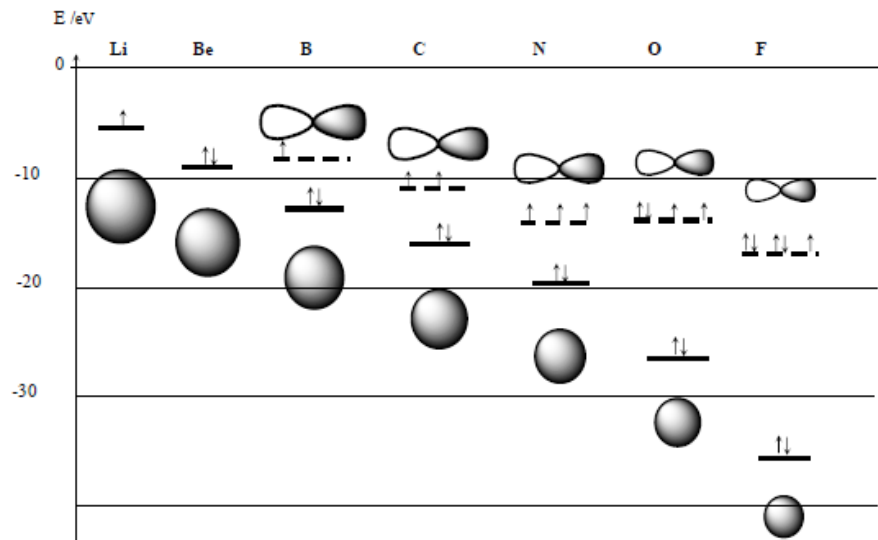
Z	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p
He	2	1,6875						
Li	3	2,6906	0,6396					
Be	4	3,6848	0,9560					
B	5	4,6795	1,2881	1,2107				
C	6	5,6727	1,6083	1,5679				
N	7	6,6651	1,9237	1,9170				
O	8	7,6579	2,2458	2,2266				
F	9	8,6501	2,5638	2,5500				
Ne	10	9,6421	2,8792	2,8792				
Na	11	10,6259	3,2857	3,4009	0,8358			
Mg	12	11,6089	3,6960	3,9129	1,1025			
Al	13	12,5910	4,1068	4,4817	1,3724	1,3552		
Si	14	13,5745	4,5100	4,9725	1,6344	1,4284		
P	15	14,5578	4,9125	5,4806	1,8806	1,6288		
S	16	15,5409	5,3144	5,9885	2,1223	1,8273		
Cl	17	16,5239	5,7152	6,4966	2,3561	2,0387		
Ar	18	17,5075	6,1152	7,0041	2,5856	2,2547		
K	19	18,4895	6,5031	7,5136	2,8933	2,5752	0,8738	
Ca	20	19,4730	6,8882	8,0207	3,2005	2,8861	1,0995	
Sc	21	20,4566	7,2868	8,5273	3,4466	3,1354	1,1581	2,3733
Ti	22	21,4409	7,6883	9,0324	3,6777	3,3679	1,2042	2,7138
V	23	22,4256	8,0907	9,5364	3,9031	3,5950	1,2453	2,9943
Cr	24	23,4138	8,4919	10,0376	4,1226	3,8220	1,2833	3,2522
Mn	25	24,3957	8,8969	10,5420	4,3393	4,0364	1,3208	3,5094
Fe	26	25,3810	9,2995	11,0444	4,5587	4,2593	1,3585	3,7266
Co	27	26,3668	9,7025	11,5462	4,7741	4,4782	1,3941	3,9518
Ni	28	27,3526	10,1063	12,0476	4,9870	4,6950	1,4277	4,1765
Cu	29	28,3386	10,5099	12,5485	5,1981	4,9102	1,4606	4,4002
Zn	30	29,3245	10,9140	13,0490	5,4064	5,1231	1,4913	4,6261
Ga	31	30,3094	11,2995	13,5454	5,6654	5,4012	1,7667	5,0311
Ge	32	31,2937	11,6824	14,0411	5,9299	5,6712	2,0109	5,4171
As	33	32,2783	12,0635	14,5368	6,1985	5,9499	2,2360	5,7928
Se	34	33,2622	12,4442	15,0326	6,4678	6,2350	2,4394	6,1590
Br	35	34,2471	12,8217	15,5282	6,7395	6,5236	2,6382	6,5197
Kr	36	35,2316	13,1990	16,0235	7,0109	6,8114	2,8289	6,8753

Tableau 4.2

Valeurs optimisées de l'exposant ζ des orbitales de Slater
(d'après E. Clementi et D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2686 (1963))

(J.L. Rivail, *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, EDP Sciences, 1989)

- Configuration électronique:
 - Principe d'empilement (Klechkovski)
 - Principe de Pauli
 - Règle de Hund



Evolution des énergies des électrons de valence et des rayons atomiques pour la deuxième période

Simplification de la partie radiale:

Hydrogénoïde:

$$R_{nl}(r) = (\text{polyn en } r^{n-1}) \exp(-Z_i^* r/na_0)$$

=> oscillations aux faibles valeurs de r

Orbitales de Slater: Slater-type orbitals (STO)

- simplification de la partie radiale

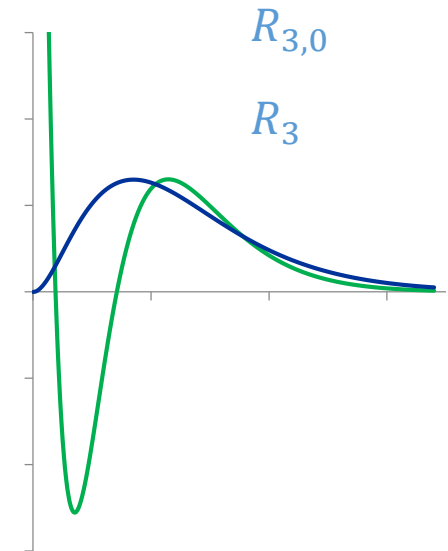
$$R_n(r) = N r^{n-1} e^{-Z_i^* r/na_0}$$

- description correcte à distance suffisamment grande du noyau

- Calculs beaucoup plus généraux et plus simples !

$$\text{Ex: } r_{max} = \frac{n^2}{Z^*} a_0 \quad \langle r \rangle = \frac{(2n+1)n}{2Z^*} a_0$$

(voir TD)



Who's who

UN·A·EN



John C. Slater
(1900-1976)



Wolfgang Pauli
(1900-1958)



Friedrich Hund
(1896-1997)



Vsevolod Klechkovsky
(1900-1972)

IV. ATOMES POLY-
ELECTRONIQUES

I. RAPPELS

II. OUTILS DE LA
CHIMIE
QUANTIQUE

III. ATOME
D'HYDROGENE ET
HYDROGENOÏDES

IV. ATOMES POLY-
ELECTRONIQUES

V. MOLECULES
DIATOMIQUES

VI. MOLECULES
POLYATOMIQUES

CHAPITRE V

MOLECULES DIATOMIQUES

1. L'ion H_2^+
2. Généralisation; interactions entre orbitales atomiques
3. Molécules diatomiques homonucléaires
4. Molécules diatomiques hétéronucléaires

- Lorsque $R_{AB} \rightarrow \infty$

- $H_2^+ = H + H^+$

- Energie: $E = E_H = -\frac{1}{2} u. a.$

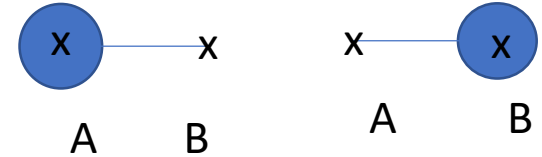
- Fonction d'onde:

- $\psi = \varphi_{1s_a}(r_A)$ ou $\Psi = \varphi_{1s_b}(r_B)$

- φ_{1s_a} et φ_{1s_b} sont dégénérées

- \Rightarrow Toute combinaison linéaire est également solution

- $\psi = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b$



- On suppose que ce type de solution reste valable à R_{AB} fini
- En general:

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i \quad = \text{approximation LCAO}$$

Linear Combination of Atomic Orbitals

Détermination des coefficients en utilisant la symétrie de la molécule

- Densité ponctuelle de probabilité de présence:

$$\int \psi^2 dv = c_a^2 + c_b^2 + 2S_{ab} \quad \text{Avec: } S_{ab} = \int \varphi_a \varphi_b dv \quad (\text{Intégrale de recouvrement})$$

- La symétrie moléculaire impose: $c_a^2 = c_b^2 \Rightarrow c_a = \pm c_b$
 $\Rightarrow \psi_{\pm} = N(\varphi_a \pm \varphi_b)$

- Normalisation:

$$\int \psi_{\pm}^2 dv = N^2(2 \pm 2S) \Rightarrow N = 1/\sqrt{2(1 \pm S)}$$

- Energie:

$$\langle E \rangle = \int \psi_{\pm} \hat{H} \psi_{\pm} dv = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S_{ab}}$$

$$H_{aa} = \int \varphi_a \hat{H} \varphi_a dv \quad (\text{Intégrale coulombienne, } H_{aa} = H_{bb} < 0)$$

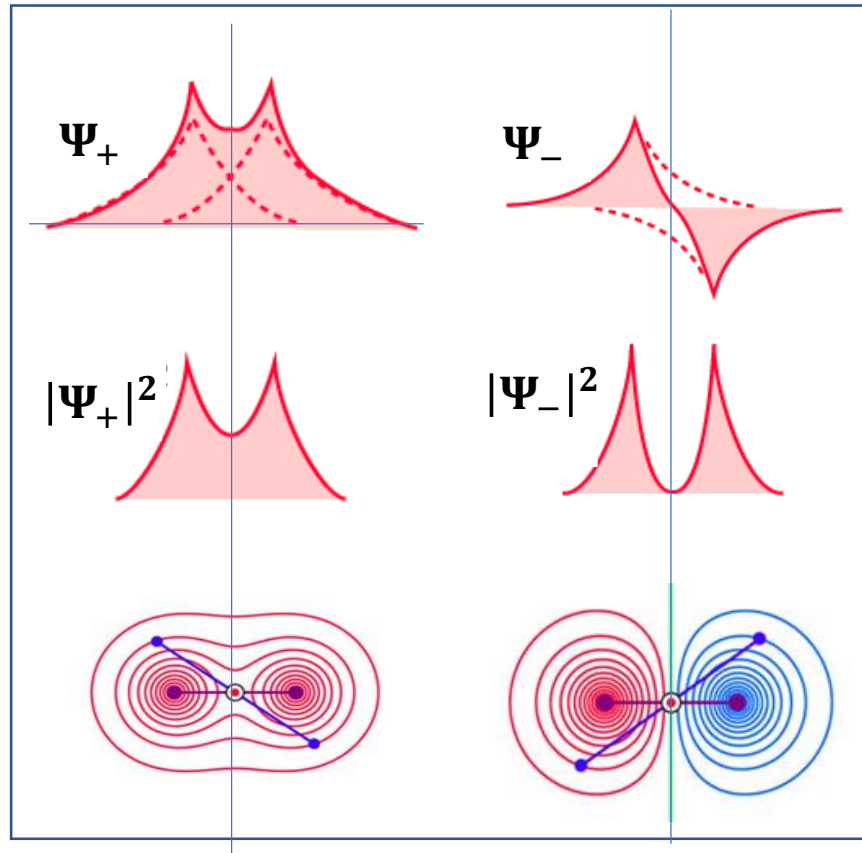
$$H_{ab} = \int \varphi_a \hat{H} \varphi_b dv \quad (\text{Intégrale de résonance, } H_{ab} = H_{ba} < 0)$$

$$S_{ab} = \int \varphi_a \varphi_b dv \quad (\text{Intégrale de recouvrement, } 0 \leq |S_{ab}| \leq 1)$$

1. L'ion H_2^+

Représentation des deux solutions:

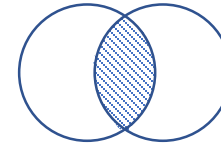
$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} (\varphi_a \pm \varphi_b)$$

Symétrie de révolution => orbitales de type σ Ψ_+ : orbitale liante: electrons entre les noyaux Ψ_- : orbitale antiliante: plan nodal entre les noyaux

1. L'ion H_2^+

Energies :

$$E_{\pm} = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S_{ab}} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$



Intégrale de recouvrement
 $S_{ab} = \int \varphi_a \varphi_b dv$

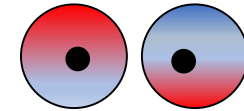
 H_{aa} H_{bb}

Intégrale coulombienne:

$$H_{aa} = \int \varphi_a \hat{H} \varphi_a dv$$

Energie de H_2^+ si électron était par φ_a (ou φ_b)

- Energie cinétique
- Attraction par les noyaux

En première approximation: $H_{aa} \sim E_{\varphi_a}$  H_{ab}

Intégrale de résonance

$$H_{ab} = \int \varphi_a \hat{H} \varphi_b dv$$

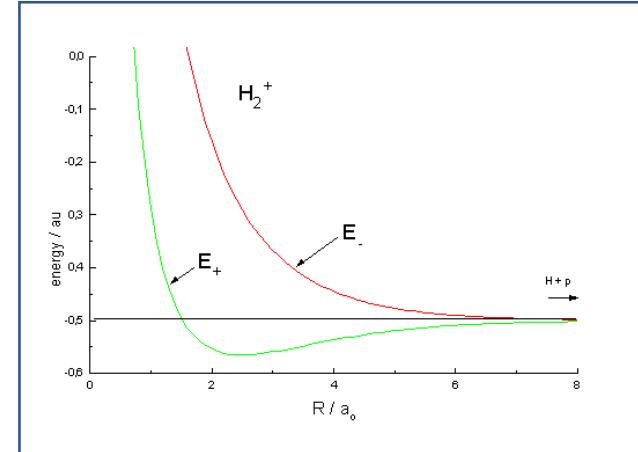
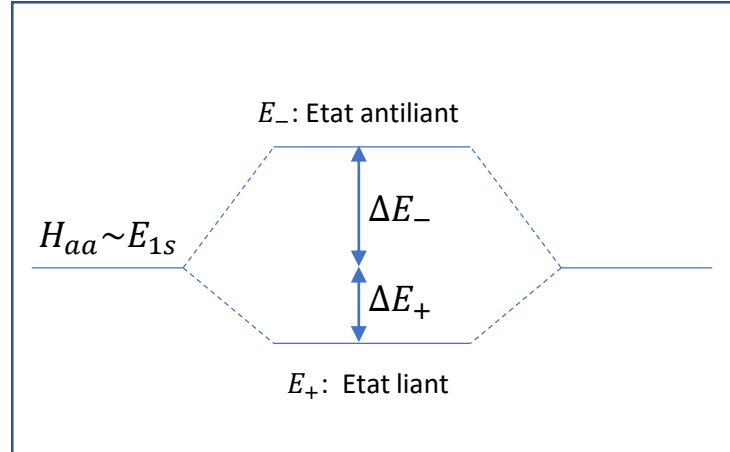
Pas d'interprétation simple

- dimension d'une énergie,
- $H_{ab} \leq 0$
- Stabilise/déstabilise les orbitales moléculaires

Approx. de Mulliken: $H_{ab} \sim 1,75 H_{aa} S_{ab}$

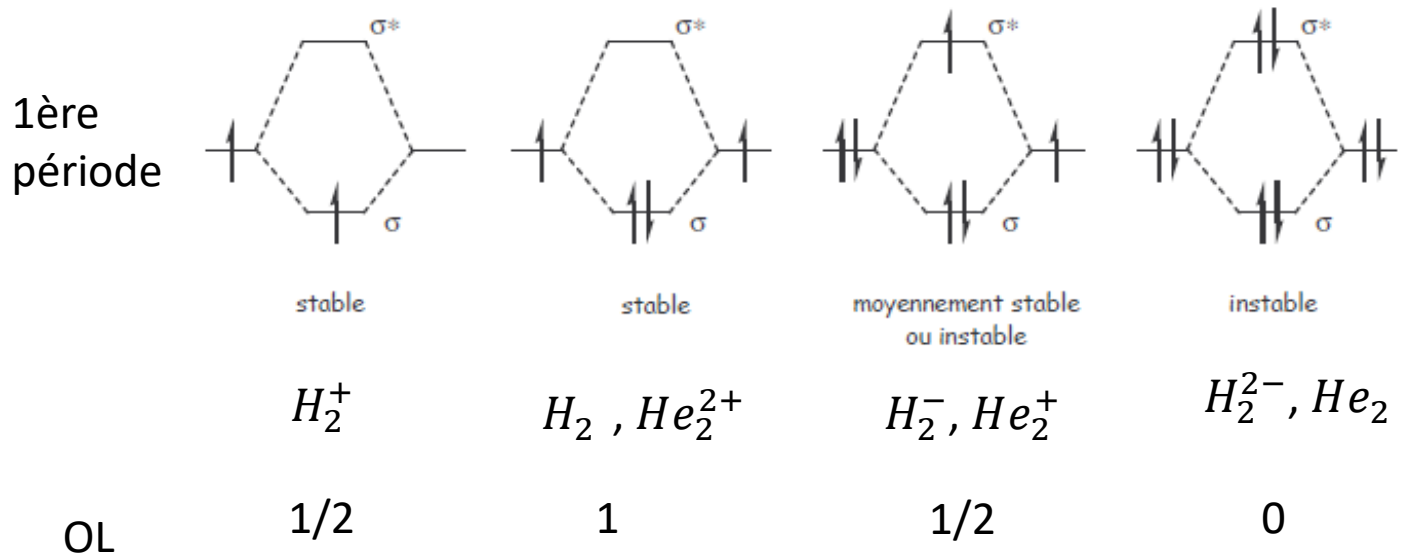
1. L'ion H_2^+

$$E_{\pm} = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S_{ab}} = H_{aa} \pm \frac{H_{ab} - H_{aa}S_{ab}}{1 \pm S_{ab}} \sim H_{aa} \pm 0.75 \frac{H_{aa}S_{ab}}{1 \pm S_{ab}}$$

V. MOLECULES
DIATOMIQUES

- Le niveau antiliant est plus déstabilisé que le niveau liant n'est stabilisé: $\Delta E_+ < \Delta E_-$
- La stabilisation est d'autant plus forte que H_{ab} (et donc S_{ab}) est élevé
- Energie de liaison de H_2^+ :

$$E = E(H_2^+) - E(H) - E(H^+) \approx \frac{H_{ab} - H_{aa}S_{ab}}{1 \pm S_{ab}}$$

2.1. Molécules de la 1^{ère} période: généralisation du cas de H_2^+ 

$$\text{Ordre de liaison} = \frac{1}{2} (N_{\text{liants}} - N_{\text{antiliants}})$$

2. Molécules diatomiques homonucléaires

2.2. Généralisation de la méthode LCAO à 2 orbitales quelconques a/ Méthode des variations

$$\psi = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b$$

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi \hat{H} \psi dv}{\int \psi^2 dv} = \frac{c_a^2 H_{aa} + c_b^2 H_{bb} + 2c_a c_b H_{ab}}{c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S_{ab}} = \frac{N}{D}$$

Méthode variationnelle: on cherche c_a et c_b qui minimisent $\langle E \rangle$

$$\text{A l'extrémum: } \langle E \rangle' = \frac{N'D - ND'}{N^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{N}{D} = \frac{N'}{D'} = E$$

$$\text{Dérivation / } c_a: \quad \frac{N'}{D'} = \frac{2c_a H_{aa} + 2c_b H_{ab}}{2c_a + 2c_b S_b} = E$$

$$\text{Après réarrangement: } \begin{cases} c_a(H_{aa} - E) + c_b(H_{ab} - ES_{ab}) = 0 \\ \text{Dérivation / } c_b: \quad c_a(H_{ab} - ES_{ab}) + c_b(H_{bb} - E) = 0 \end{cases}$$

Système d'équations séculaires

2. Molécules diatomiques homonucléaires

b/ principe de résolution des équations séculaires

$$\begin{cases} c_a(H_{aa} - E) + c_b(H_{ab} - ES_{ab}) = 0 \\ c_a(H_{ab} - ES_{ab}) + c_b(H_{bb} - E) = 0 \end{cases}$$

2 équations linéaires homogènes, 2 inconnues c_a, c_b

Solution non-triviale ssi le déterminant des coefficients est non-nul:

$$\det \begin{vmatrix} (H_{aa} - E) & (H_{ab} - ES_{ab}) \\ (H_{ab} - ES_{ab}) & (H_{bb} - E) \end{vmatrix} = 0$$

$$\text{Soit: } (H_{aa} - E)(H_{bb} - E) - (H_{ab} - ES_{ab})^2 = 0$$

⇒ Deux solutions pour l'énergie E ! $E_1 < E_2$

⇒ Injectées dans le système d'équations séculaires

⇒ 2 couples de solutions $\{c_a, c_b\}$ déterminées à un facteur près, normalisées ensuite

c/ application à deux orbitales équivalentes ($H_{aa} = H_{bb}$)

$$\begin{cases} \text{(i)} & c_a(H_{aa} - E) + c_b(H_{ab} - ES_{ab}) = 0 \\ \text{(ii)} & c_a(H_{ab} - ES_{ab}) + c_b(H_{aa} - E) = 0 \end{cases}$$

$$\det \begin{vmatrix} (H_{aa} - E) & (H_{ab} - ES_{ab}) \\ (H_{ab} - ES_{ab}) & (H_{aa} - E) \end{vmatrix} = 0$$

$$(H_{aa} - E)^2 - (H_{ab} - ES_{ab})^2 = 0$$

Solutions pour l'énergie:
$$E_{\pm} = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S_{ab}}$$

En réinjectant E_+ dans (i) ou (ii): $c_a = c_b$

En réinjectant E_- dans (i) ou (ii): $c_a = -c_b$

=> On retrouve bien les solutions obtenues dans le cas de H_2^+

d/ application à deux orbitales distinctes ($H_{aa} < H_{bb}$)

$$\det \begin{vmatrix} (H_{aa} - E) & (H_{ab} - ES_{ab}) \\ (H_{ab} - ES_{ab}) & (H_{bb} - E) \end{vmatrix} = 0$$

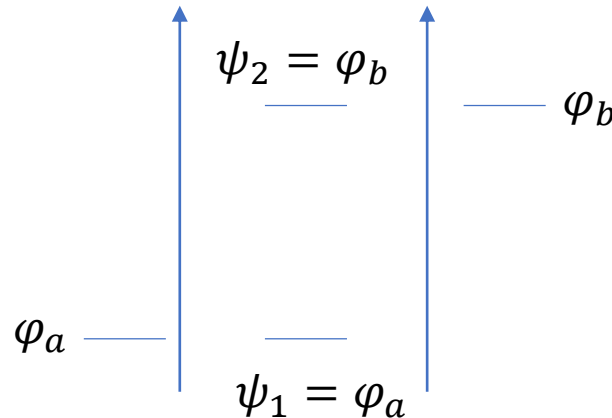
$$\text{Soit: } (H_{aa} - E)(H_{bb} - E) - (H_{ab} - ES_{ab})^2 = 0$$

Après ré-arrangement:

$$(1 - S_{ab}^2)E^2 + (2H_{ab}S_{ab} - H_{aa} - H_{bb})E + (H_{aa}H_{bb} - H_{ab}^2) = 0$$

➤ Si $S_{ab} = 0$

Solutions non liantes: $E = H_{aa}$; $c_a = 1$ $c_b = 0$
 $E = H_{bb}$; $c_a = 0$ $c_b = 1$



➤ Si $S_{ab} \neq 0$
$$E_{1,2} = \frac{H_{aa} + H_{bb} - 2H_{ab}S_{ab} \pm \sqrt{\Delta}}{2(1 - S_{ab}^2)}$$

$$\Delta = (H_{aa} + H_{bb} - 2H_{ab}S_{ab})^2 - 4(H_{aa}H_{bb} - H_{ab}^2)(1 - S_{ab}^2)$$

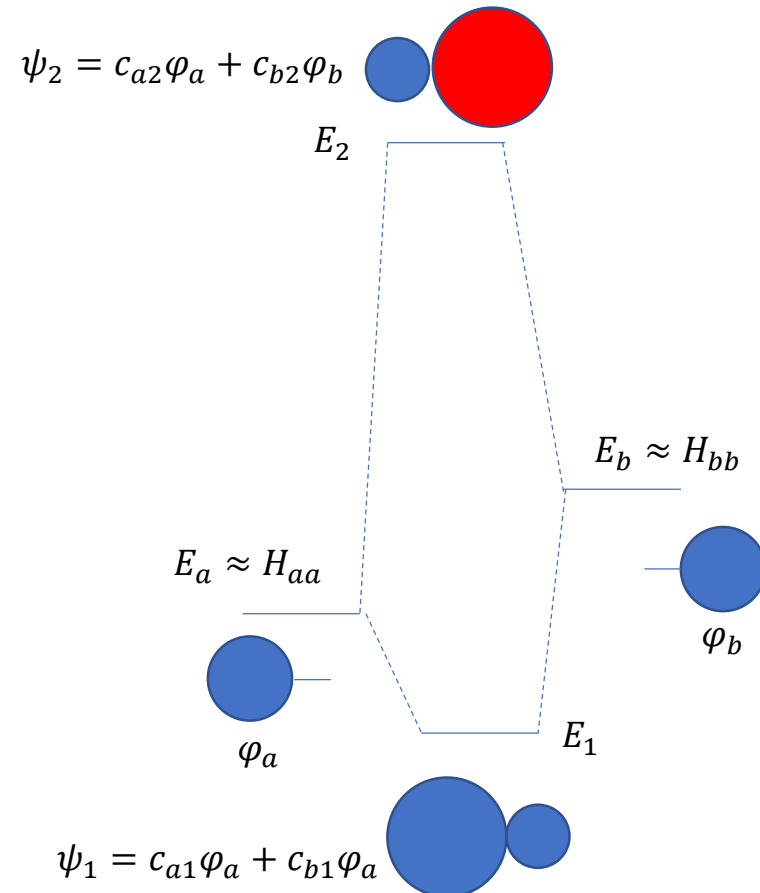
L'OM liante est:

- plus basse que l'OA de plus basse énergie: $E_1 < E_a$
- Plus développée sur l'OA de plus basse énergie: $|c_{a1}| > |c_{b1}|$

L'OM antiliante est:

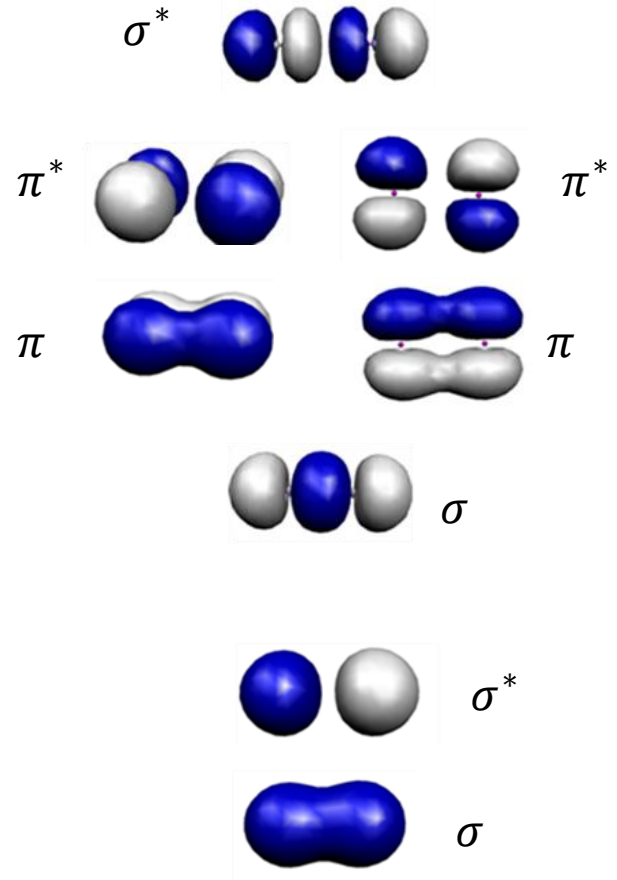
- plus haute que l'OA de haute énergie: $E_2 > E_b$
- Plus développée sur l'OA de haute énergie ($|c_{b2}| > |c_{a2}|$)

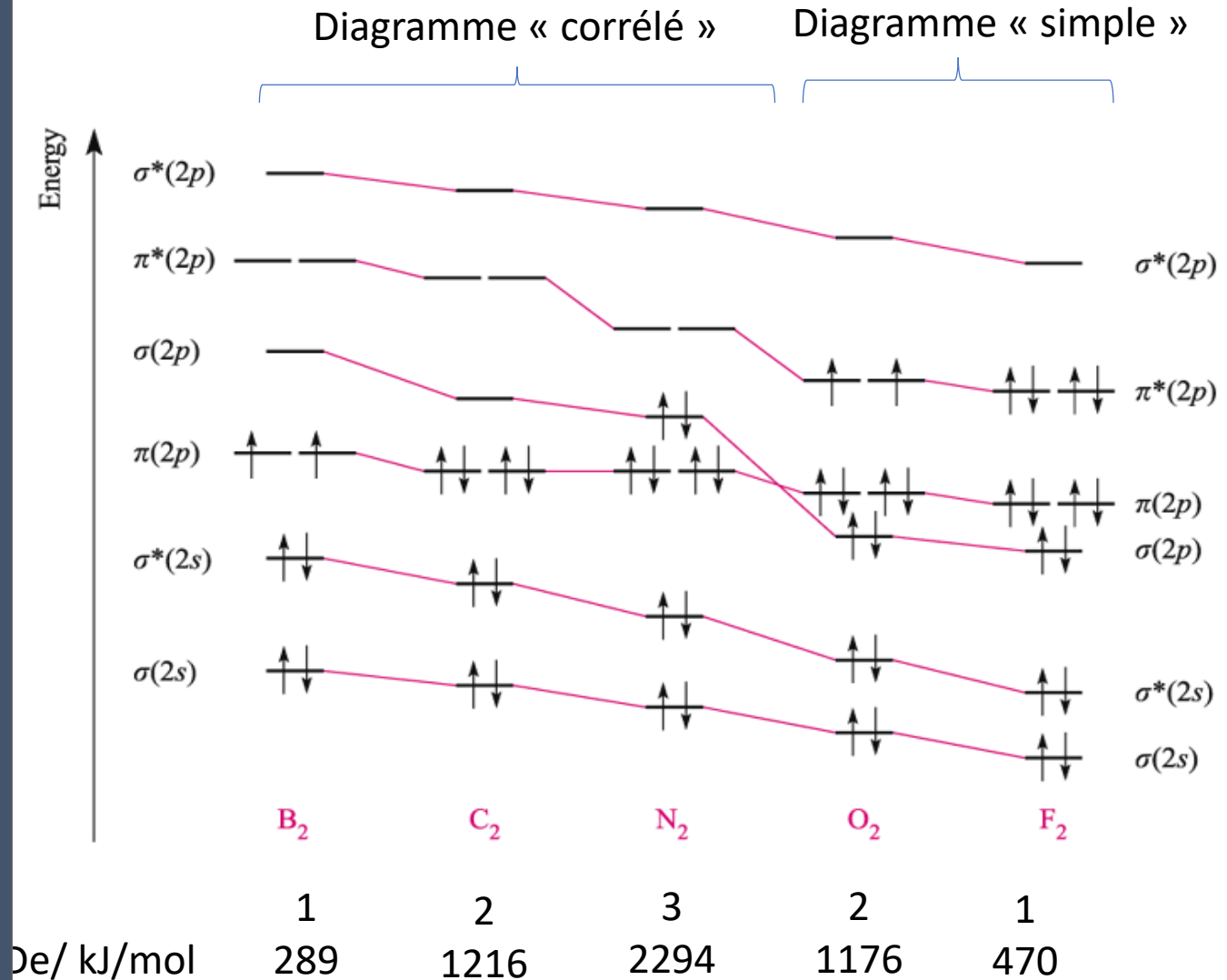
Les signes des coefficients dépendent de celui de l'intégrale de recouvrement S_{ab}



e/ Molécules de la 2ème période

- Recouvrements nuls:
 - orbitales de coeur
 - px/py ; px/pz ; pz/py
- Recouvrement non nuls:
 - s/s ; s/pz ; px/px ; py/py ; pz/pz





2. Molécules diatomiques hétéronucléaires

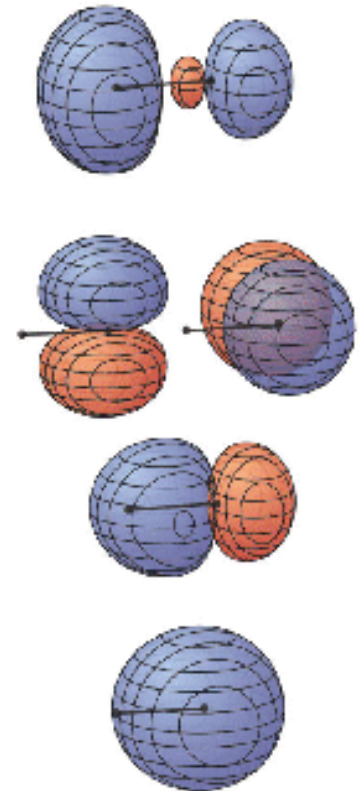
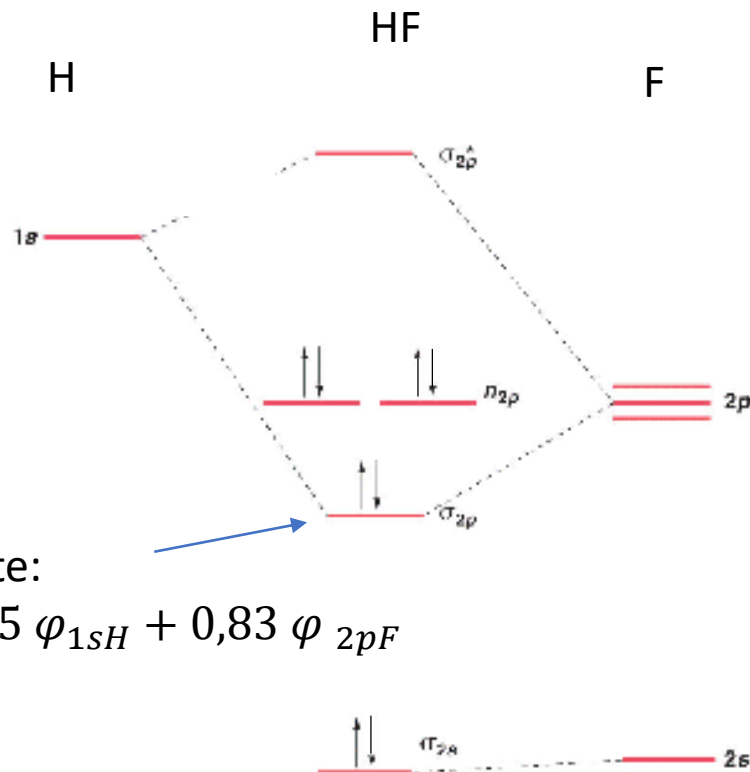
Exemple: HF

$$E_{1s}(H) = -13.6 \text{ eV.}$$

$$E_{2p}(F) = -18.5 \text{ eV.}$$

$$E_{2s}(F) = -39,2 \text{ eV}$$

$$E_{1s}(F) = -1028 \text{ eV}$$



Populations atomiques, charges atomiques

Partition de la densité électronique

$$\psi = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b$$

$$\psi^2 = c_a^2 \varphi_a^2 + c_b^2 \varphi_b^2 + 2c_a c_b \varphi_a \varphi_b$$

$$\int \psi^2 dv = c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S_{ab}$$

Proba de trouver
l'électron sur A

Proba de trouver
l'électron sur B

Proba de trouver
l'électron entre
A et B

Population électronique de φ_a : $q_a = n_a (c_a^2 + c_a c_b S_{ab})$

Ex: HF: Charge électronique nette de A : $Q_A = 1 - 2(c_a^2 + c_a c_b S_{ab})$

$$Q_F = -0.579 \text{ u. a.}$$

$$Q_a = +0.579 \text{ u. a.}$$

I. RAPPELS

II. OUTILS DE LA
CHIMIE
QUANTIQUE

III. ATOME
D'HYDROGENE ET
HYDROGENOÏDES

IV. ATOMES POLY-
ELECTRONIQUES

V. MOLECULES
DIATOMIQUES

VI. MOLECULES
POLYATOMIQUES

CHAPITRE VI

Molécules Polyatomiques

1. Théorie de l'hybridation

2. Théorie de Hückel

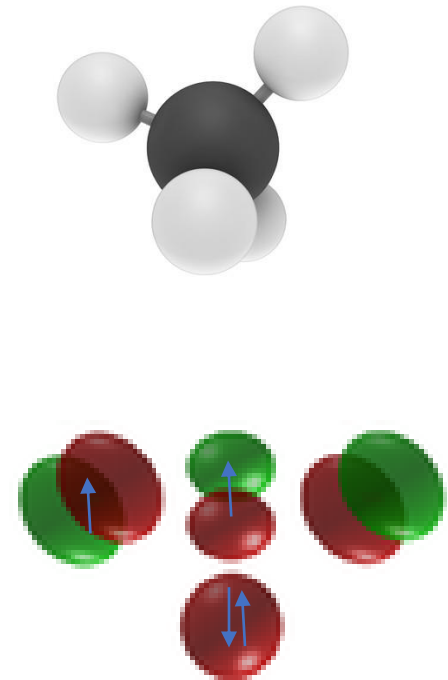
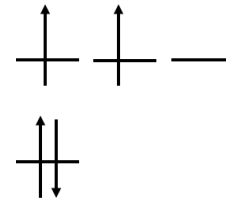
Structure du méthane

Tetraédrique

Angles HCH = 109.5°

Distances C-H = 110 pm

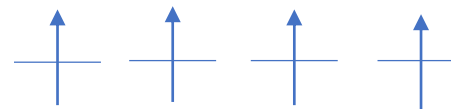
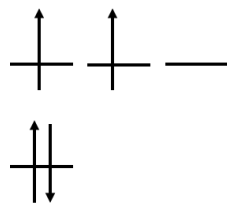
La structure ne semble pas cohérente avec la configuration électronique du carbone

C: $2s^2 2p^2$ 

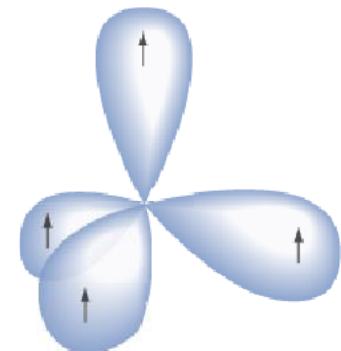
2 électrons non-appariés:

- Devraient former des liaisons avec 2 (ou 3) atomes d'hydrogène
- Les liaisons devraient être à angle droit (comme les orbitales p)

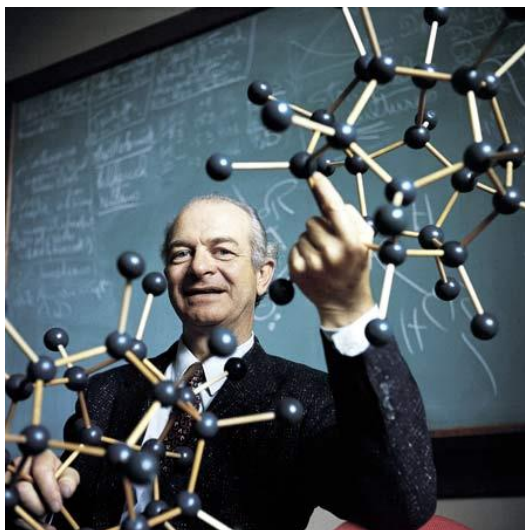
=> On hybride (regroupe) artificiellement les orbitales atomiques:



C isolé

C: sp^3 

Mathématique de l'hybridation (Linus Pauling, JACS, 1931):



April, 1931

THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND

1367

[CONTRIBUTION FROM GATES CHEMICAL LABORATORY, CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, No. 280]

THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND.
 APPLICATION OF RESULTS OBTAINED FROM THE
 QUANTUM MECHANICS AND FROM A THEORY OF
 PARAMAGNETIC SUSCEPTIBILITY TO THE STRUCTURE
 OF MOLECULES

BY LINUS PAULING

RECEIVED FEBRUARY 17, 1931

PUBLISHED APRIL 6, 1931

 VI. MOLECULES
 POLYATOMIQUES

1. Hybridation
2. Hückel

Recherche de fonctions ayant une valeur maximale dans la direction des liaisons pour permettre un recouvrement orbitalaire optimal:

Arbitrary sets of θ , φ eigenfunctions formed from s , p_x , p_y , and p_z are given by the expressions

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= a_1s + b_1p_x + c_1p_y + d_1p_z \\ \psi_2 &= a_2s + b_2p_x + c_2p_y + d_2p_z \\ \psi_3 &= a_3s + b_3p_x + c_3p_y + d_3p_z \\ \psi_4 &= a_4s + b_4p_x + c_4p_y + d_4p_z \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

in which the coefficients a_1 , etc., are restricted only by the orthogonality and normalization requirements

$$\int \psi_i^2 d\tau = 1 \quad \text{or } a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = 1 \quad i = 1,2,3,4 \quad (7a)$$

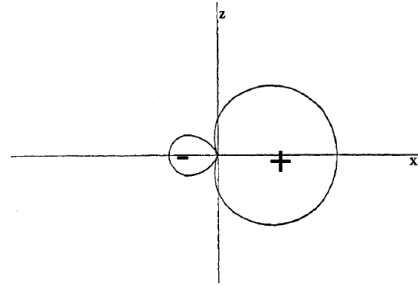
and

$$\int \psi_i \psi_k d\tau = 0 \quad \text{or } a_i a_k + b_i b_k + c_i c_k + d_i d_k = 0 \quad i, k = 1,2,3,4 \quad i \neq k \quad (7b)$$

1. Hybridation

Première orbitale hybride, le long de (Ox): $\psi_1 = \frac{1}{2} s + \frac{\sqrt{3}}{2} p_x$

Indicatrice :



- Cette fonction est plus étendue que p_x le long de (Ox):
- La valeur max de l'hybride sur Ox est 2 u.a. (pour $2p_x$: 1.7 u.a.)

VI. MOLECULES POLYATOMIQUES

1. Hybridation
2. Hückel

Seconde hybride dans (xOz) : $\psi_2 = \frac{1}{2} s - \frac{1}{2\sqrt{3}} p_x + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} p_z$

Puis dans les autres directions: $\psi_3 = \frac{1}{2} s - \frac{1}{2\sqrt{3}} p_x - \frac{1}{\sqrt{6}} p_z + \frac{1}{\sqrt{2}} p_y$

$$\psi_4 = \frac{1}{2} s - \frac{1}{2\sqrt{3}} p_x - \frac{1}{\sqrt{6}} p_z - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y$$

Travail personnel: **montrer que ces orbitales hybrides sont orthonormées**

Autre jeu équivalent de fonctions:

$$\psi_{1111} = \frac{1}{2}(\varphi_{2s} + \varphi_{2p_x} + \varphi_{2p_y} + \varphi_{2p_z})$$

$$\psi_{1\bar{1}\bar{1}\bar{1}} = \frac{1}{2}(\varphi_{2s} + \varphi_{2p_x} - \varphi_{2p_y} - \varphi_{2p_z})$$

$$\psi_{\bar{1}1\bar{1}\bar{1}} = \frac{1}{2}(\varphi_{2s} - \varphi_{2p_x} + \varphi_{2p_y} - \varphi_{2p_z})$$

$$\psi_{1\bar{1}1\bar{1}} = \frac{1}{2}(\varphi_{2s} - \varphi_{2p_x} - \varphi_{2p_y} + \varphi_{2p_z})$$

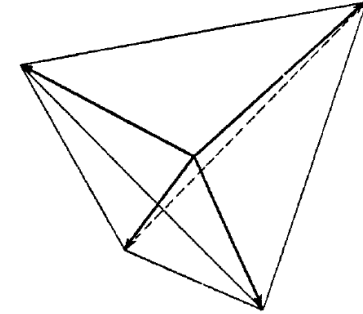
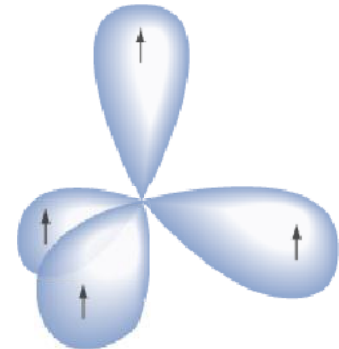


Fig. 4.—Diagram showing relative orientation in space of the directions of the maxima of four tetrahedral eigenfunctions.

VI. MOLECULES POLYATOMIQUES

1. Hybridation 2. Hückel

- ⇒ On forme ainsi 4 fonctions équivalentes, dans les directions du tétraèdre
 ⇒ Hybrides sp^3



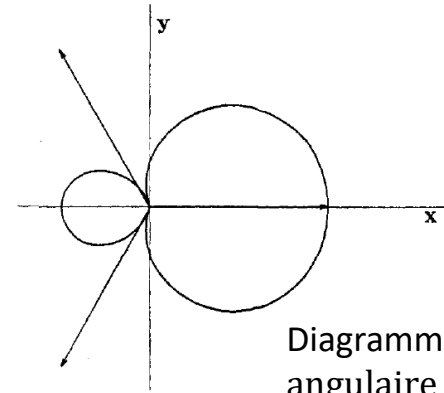
1. Hybridation

Environnement trigonal (plan xy):

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$



⇒ 3 hybrides équivalentes sp^2

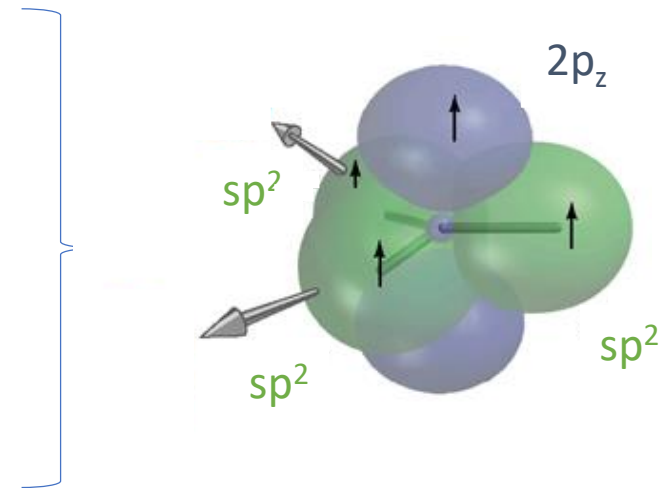
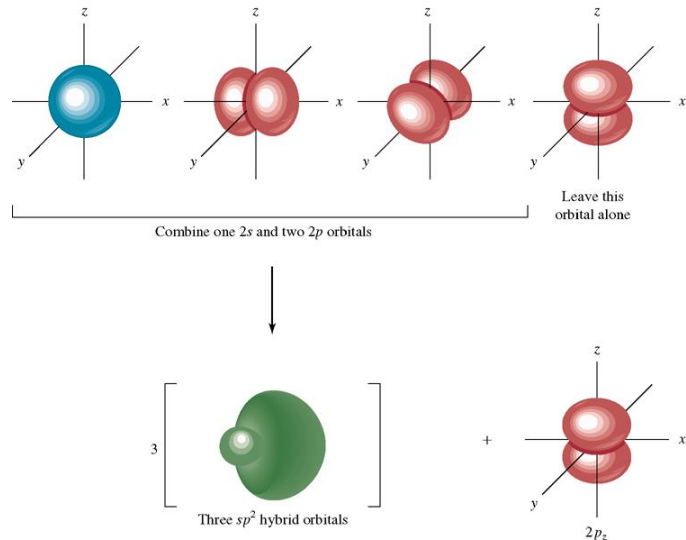
⇒ Même plan, angle 120°

⇒ Il reste la 3eme orbitale p

VI. MOLECULES POLYATOMIQUES

1. Hybridation

2. Hückel

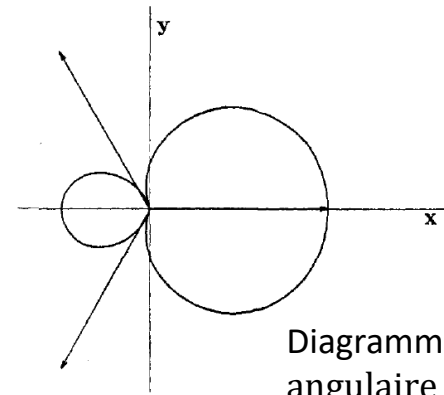


VI. MOLECULES
POLYATOMIQUES1. Hybridation
2. Hückel

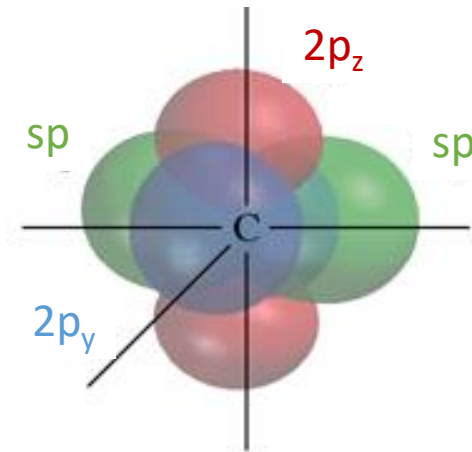
Environnement linéaire (plan xy):

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{2s} + \varphi_{2p_x})$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{2s} - \varphi_{2p_x})$$



- ⇒ 2 hybrides équivalentes sp
- ⇒ Angle 180°
- ⇒ Il reste 2 orbitales p

Remarque: le caractère p des hybrides diminue de sp^3 à sp

$$\psi_x = \frac{1}{2}\varphi_{2s} + \frac{\sqrt{3}}{2}\varphi_{2p_x}$$

↓

75%

$$\psi_x = \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}\varphi_{2p_x}$$

↓

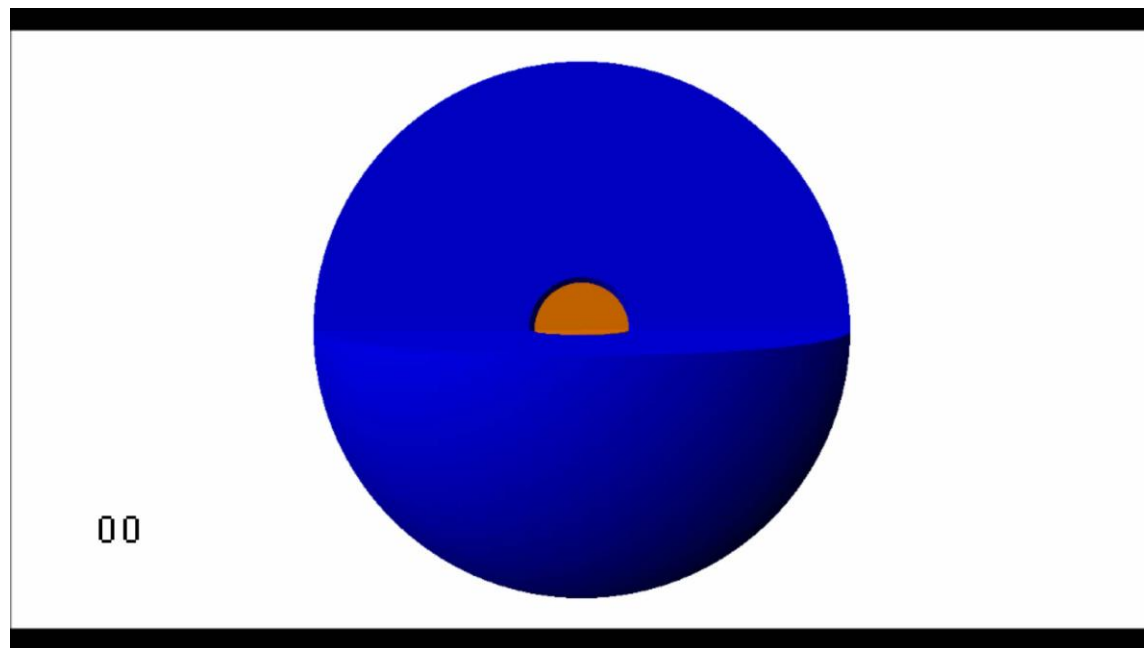
66%

$$\psi_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{2s} + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{2p_x}$$

↓

50%

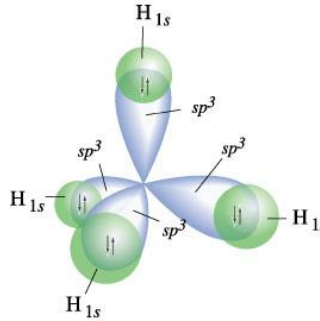
Remarque: le caractère p des hybrides diminue de sp^3 à sp :



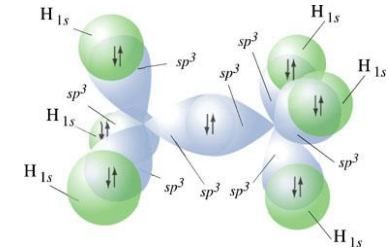
1. Hybridation

L'hybridation permet d'expliquer simplement la formation de molécules organiques:

Méthane:



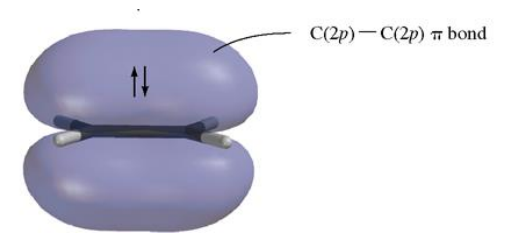
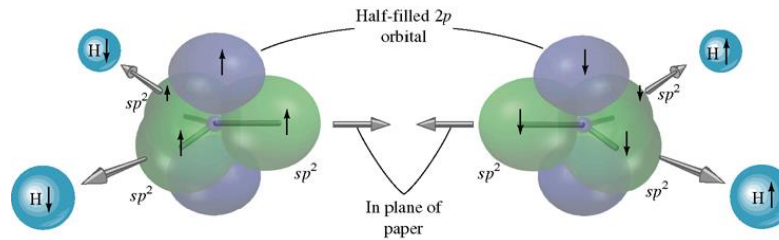
Ethane:



VI. MOLECULES POLYATOMIQUES

1. Hybridation
2. Hückel

Ethène:



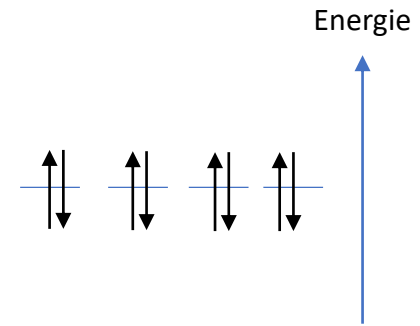
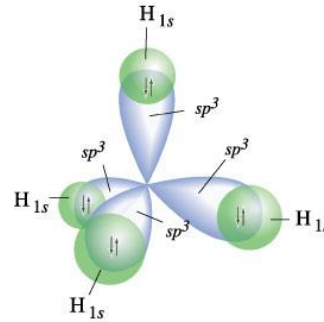


1. Hybridation

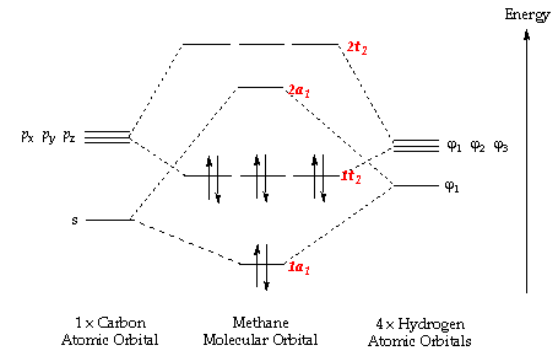
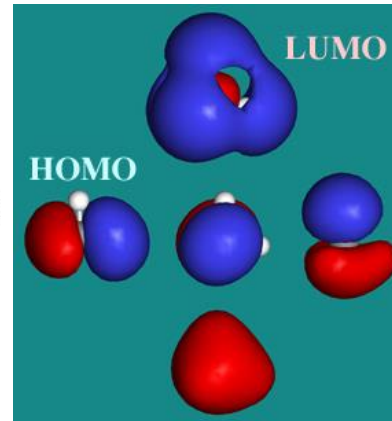
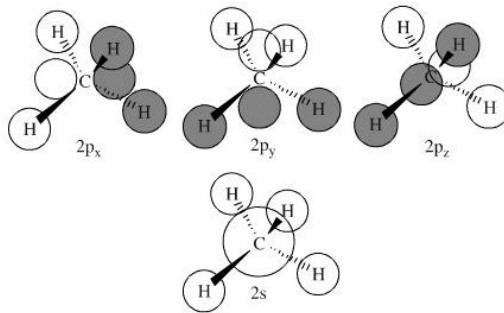
Mais pas du tout les niveaux d'énergie et la vraie structure électronique...

Exemple du méthane:

Image naïve de l'hybridation:



Structure électronique réelle:



VI. MOLECULES POLYATOMIQUES

1. Hybridation
2. Hückel

VI. MOLECULES
POLYATOMIQUES

1. Hybridation
2. Hückel

La Méthode de Hückel



Erich Hückel (1896-1980)

- Vise à décrire les électrons pi de molécules organiques planes, conjuguées ou non, contenant de hétéroatomes ou non
- C'est une méthode LCAO qui utilise 2 paramètres:
 - $\alpha = H_{aa}$
 - $\beta = H_{bb}$
- Cette méthode est très efficace pour fournir une image qualitative de la structure électronique de ces systèmes importants

Méthode LCAO généralisée à n orbitales:

$$\psi = c_i \varphi_i \quad \longrightarrow \quad \sum_{k=1}^n [(H_{ik} - ES_{ik})] = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

- n équations linéaires homogènes, n inconnues c_i

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

- Solutions non triviales ssi le déterminant des coefficients est nul:

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

- Polynôme de degré n , n solutions réelles: $E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_n$

Pour les molécules planes:

- Deux types de recouvrement: σ et π
- Aucun recouvrement $\sigma / \pi \Rightarrow S_{ij} = 0, H_{ij} = 0$
- Le déterminant est en bloc-diagonal et peut être factorisé:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \text{blue box } s, px, py & \text{white box } 0 \\ \hline \text{white box } 0 & \text{blue box } pz \\ \hline \end{array} = \text{blue box } \sigma \times \text{blue box } \pi$$

- Simplification par hypothèses supplémentaires (paramètres de Huckel)

Ecriture du déterminant:

On considère seulement les orbitales $2p_z$ et deux paramètres:

$$H_{ii} = \alpha \quad (\sim -11,4 \text{ eV})$$

$$H_{ij} = \beta \quad (\sim -3,0 \text{ eV}) \quad \text{ssi } i \text{ et } j \text{ sont liés}$$

$$S_{ij} = 0 \quad (S_{ii} = 1)$$

Dans le déterminant:

$$\text{Termes diagonaux: } H_{ii} - E \Rightarrow \alpha - E$$

$$\text{Non diagonaux: } H_{ij} - E S_{ij} \Rightarrow \beta \quad \text{si } i \text{ et } j \text{ sont liés !}$$

Ex: Ethylène $C_1=C_2$

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

Ex: Butadiène $C_1=C_2-C_3=C_4$

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

Simplification de l'écriture du déterminant:

- Factorisation par β
- Changement de variable: $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$

Termes diagonaux: $H_{ii} - E \Rightarrow x$

Non diagonaux pour des atomes liés: $H_{ij} - E_{S_{ij}} \Rightarrow 1$

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

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

2. Théorie de Hückel simple

Exemple: éthylène: $C_1=C_2$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \longrightarrow \quad \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \longrightarrow \quad x^2 - 1 = 0 \quad \longrightarrow \quad x = \pm 1$$

$$\text{Or, } E = \alpha - x\beta \quad \longrightarrow \quad E = \alpha \pm \beta$$

Equations séculaires:

$$c_1 x + c_2 = 0$$

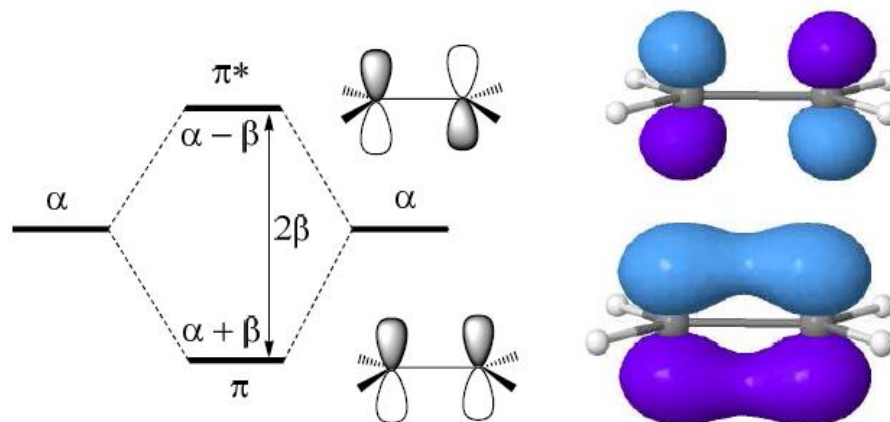
$$c_1 + x c_2 = 0$$

Substitution par $x = \pm 1$ puis normalisation

OM

$$\psi_{al} = \frac{\sqrt{2}}{2} (\varphi_1 - \varphi_2)$$

$$\psi_l = \frac{\sqrt{2}}{2} (\varphi_1 + \varphi_2)$$



Systèmes conjugués à 3 centres

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

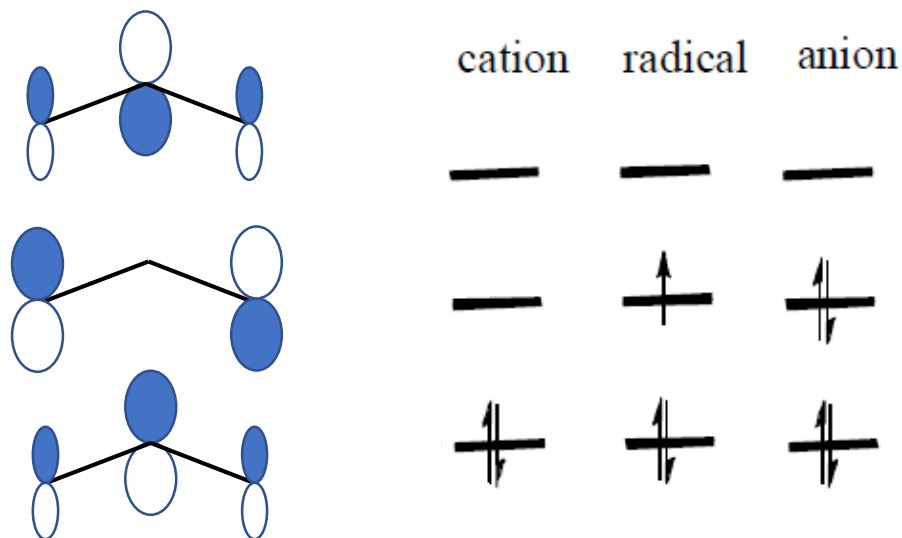
$$E_2 = \alpha$$

$$E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

$$\pi_1 = 0,50\phi_1 + 0,71\phi_2 + 0,50\phi_3$$

$$\pi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}(\phi_1 - \phi_3)$$

$$\pi_3 = 0,50\phi_1 - 0,71\phi_2 + 0,50\phi_3$$



Exemples de systèmes π isoélectroniques: Ozone (O_3), SO_2 , NO_2 , ...

Butadiène:

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

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0 \quad X = x^2$$

$$x_1 = -\sqrt{\frac{3+\sqrt{5}}{2}}$$

$$x_2 = \sqrt{\frac{3+\sqrt{5}}{2}}$$

$$x_3 = -\sqrt{\frac{3-\sqrt{5}}{2}}$$

$$x_4 = \sqrt{\frac{3-\sqrt{5}}{2}}$$

VI. MOLECULES
POLYATOMIQUES

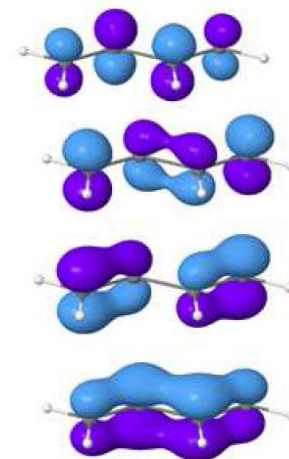
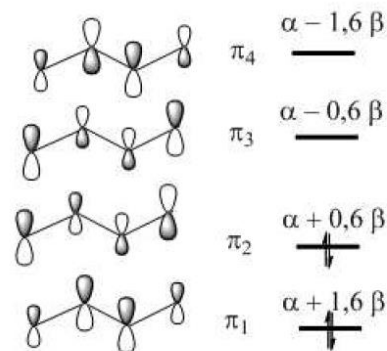
1. Hybridation
2. Hückel

$$\pi_1 = 0,37 \phi_1 + 0,60 \phi_2 + 0,60 \phi_3 + 0,37 \phi_4$$

$$\pi_2 = 0,60 \phi_1 + 0,37 \phi_2 - 0,37 \phi_3 - 0,60 \phi_4$$

$$\pi_3 = 0,60 \phi_1 - 0,37 \phi_2 - 0,37 \phi_3 - 0,60 \phi_4$$

$$\pi_4 = 0,37 \phi_1 - 0,60 \phi_2 + 0,60 \phi_3 - 0,37 \phi_4$$



Charges électroniques π et charge π nette

▶ Diatomique

$$\text{▶ } n(i) = \sum_k n_k (c_{ik}^2 + c_{ik}c_{jk}S_{ij}) \quad \text{Nombre d'électrons}$$

▶ Hückel: $S_{ij} = 0$

$$\text{▶ } n(i) = \sum n_k c_{ik}^2$$

$$\text{▶ Charge } \pi \text{ nette: } q(i) = p_i - n(i)$$

▶ Ex: butadiene

$$\text{▶ } n(C_1) = 2 \times 0,37^2 + 2 \times 0,6^2 = 1 \quad q(C_1) = 1 - 1 = 0$$

▶ Tous les C d'HC alternants ont une charge π nulle

▶ Ex: anion allyle

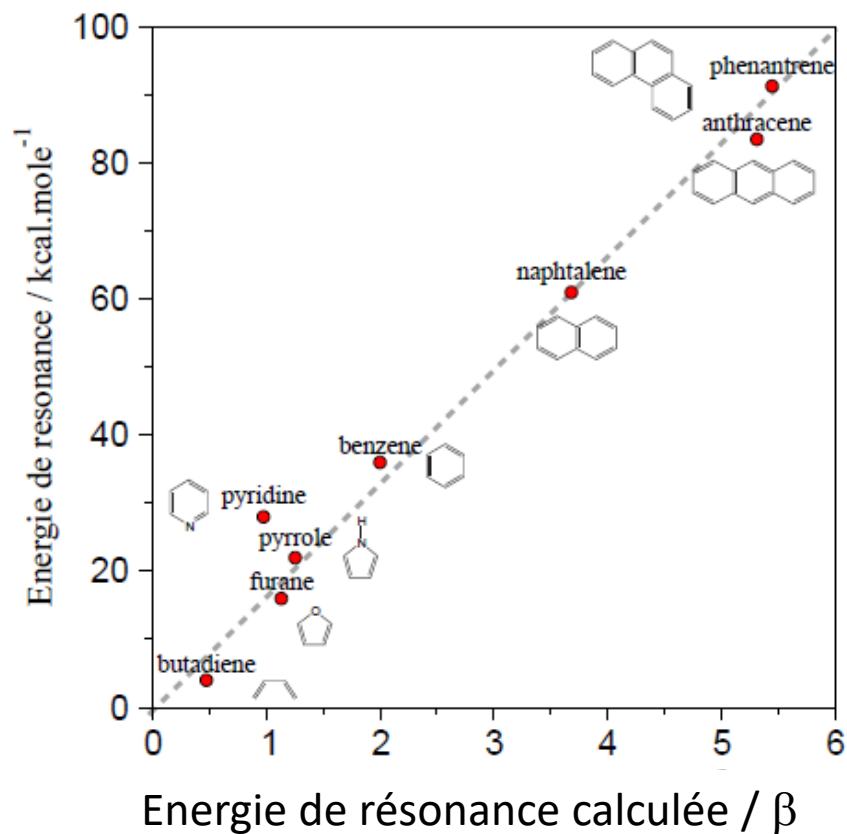
$$\text{▶ } n(C_1) = 2 \times 0,5^2 + 2 \times \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 = 1,5 \quad q(C_1) = -0.5$$

- Indice de liaison π
 - $p_{ij} = \sum_k n_k c_{ik} c_{jk}$
- Energie de résonance ou de délocalisation:
 - $E_{res} = E(\pi) - n E(C_2H_4)$

Butadiène:

$$E_{res} = [2(\alpha + 1,6\beta) + 2(\alpha + 0,6\beta)] - 2(2\alpha + 2\beta) = 0,4 \beta$$

Comparaison avec l'expérience:

VI. MOLECULES
POLYATOMIQUES

1. Hybridation
2. Hückel

Cas d'Hétéroatomes/hétérocycles

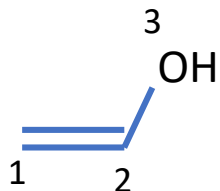
Les intégrales coulombiennes H_{ii} d'hétéroatomes et de résonance H_{ij} pour les liaisons carbone-hétéroatomes sont paramétrées en fonction de α et β

Atome ou groupe	Intégrale coulombienne	Intégrale de résonance	Exemple
O, 1e	$\alpha_O = \alpha + \beta$	$\beta_{CO} = \beta$	=C-C=O
O, 2e	$\alpha_O = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CO} = 0,8 \beta$	-C=C-OH
N, 1e	$\alpha_N = \alpha + 0,5\beta$	$\beta_{CN} = \beta$	=C-C=N-C=
N, 2e	$\alpha_N = \alpha + 1,5\beta$	$\beta_{CN} = 0,8 \beta$	=C-NH-C=
F	$\alpha_F = \alpha + 3\beta$	$\beta_{CF} = 0,7 \beta$	F-CH=C-
Cl	$\alpha_{Cl} = \alpha + 2\beta$	$\beta_{Ccl} = 0,4 \beta$	Cl-CH=C-
Br	$\alpha_{Br} = \alpha + 1,5\beta$	$\beta_{CBr} = 0,3 \beta$	Br-CH=C-
Methyl/alkyl	$\alpha_{Me} = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CMe} = 0,7 \beta$	R-CH=C-

↑
Electronégativité

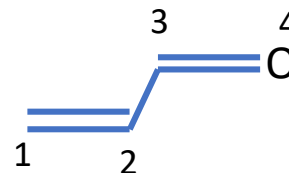
↑
Force des liaisons

Exemples



$$\begin{aligned} & \mathbf{O, 2e:} \\ & \alpha + 2\beta \\ & \beta_{CO} = 0,8 \beta \end{aligned}$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 0,8 \\ 0 & 0,8 & x + 2 \end{vmatrix}$$



$$\begin{aligned} & \mathbf{O, 1e:} \\ & \alpha + \beta \\ & \beta_{CO} = \beta \end{aligned}$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x + 1 \end{vmatrix}$$