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-03017942

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

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**)

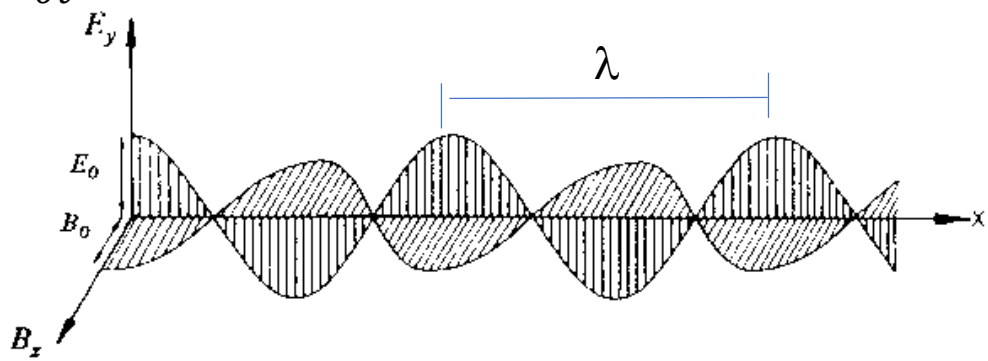
Ex: onde sinusoïdale plane dans le vide

Equation de Propagation

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

Equation d'onde

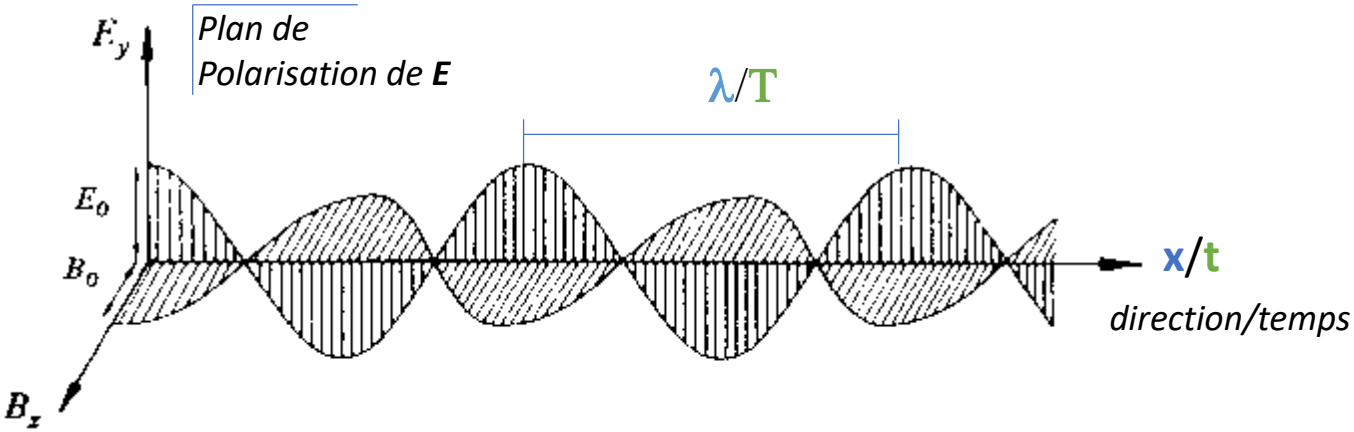
$$\boldsymbol{E}(x,t) = \boldsymbol{E_0}\cos(\omega t - kx + \varphi)$$



Direction de propagation

Travail personnel:
démontrer que ***E***(*x,t*) est solution de l'équation de propagation

Double périodicité des OEM



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

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})

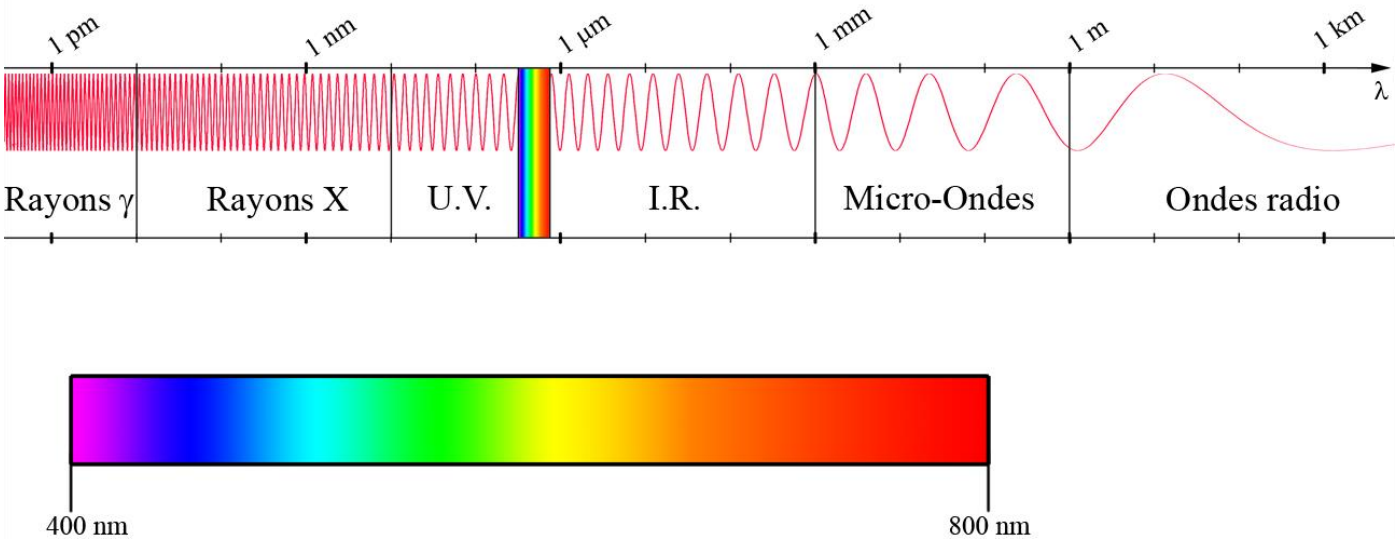
λ : longueur d'onde (m)

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

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

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

Domaines du rayonnement électromagnétique



https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Spectre_électromagnétique.png

Principe de superposition et interférences (1/2)

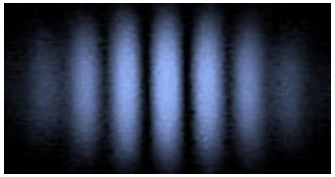
- L'intensité I d'une OEM est proportionnelle au **carré de son amplitude :**

$$I \propto |\boldsymbol{E}_0|^2$$

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

$$\boldsymbol{E}_{tot}(x,t) = \boldsymbol{E}_1(x,t) + \boldsymbol{E}_2(x,t)$$

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



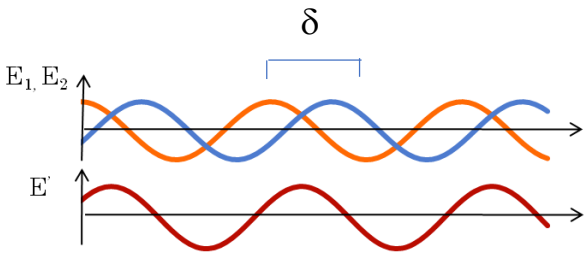
δ

$$\boldsymbol{E}_1 = \boldsymbol{E}_0 \cos(\omega t - kx)$$

$$\boldsymbol{E}_2 = \boldsymbol{E}_0 \cos(\omega t - k(x+\delta))$$

$$\boldsymbol{E}' = \underbrace{2\boldsymbol{E}_0 \cos(k\delta)}_{} \cos\left(\omega t - kx - \underbrace{\frac{k\delta}{2}}_{}\right)$$

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

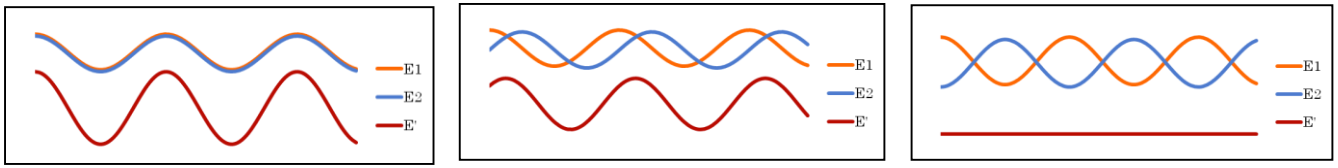


Travail personnel: retrouver la démonstration.

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

Principe de superposition (2/2)

Influence de la différence de marche sur l'onde résultante

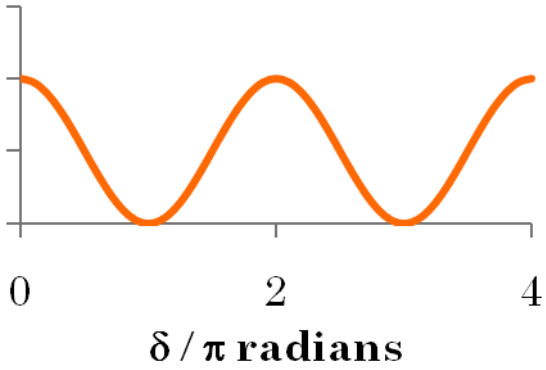


En phase

En opposition de phase

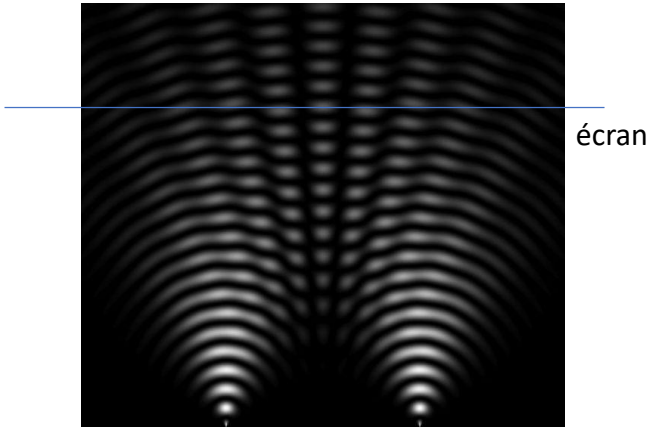
Intensité résultante:

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



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

Conséquences: phénomènnes d'interferences, diffraction, …



Fentes de Young

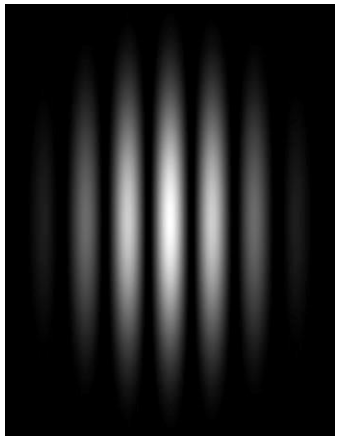
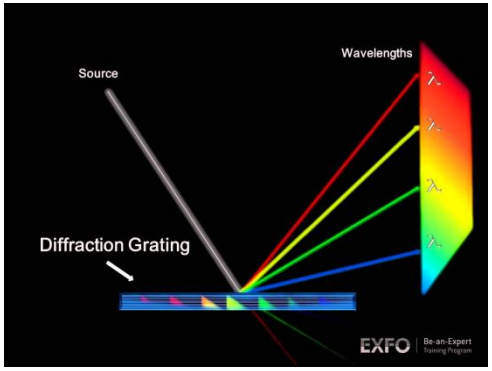


Figure observée



Diffraction par un réseau

Irisation par un CD

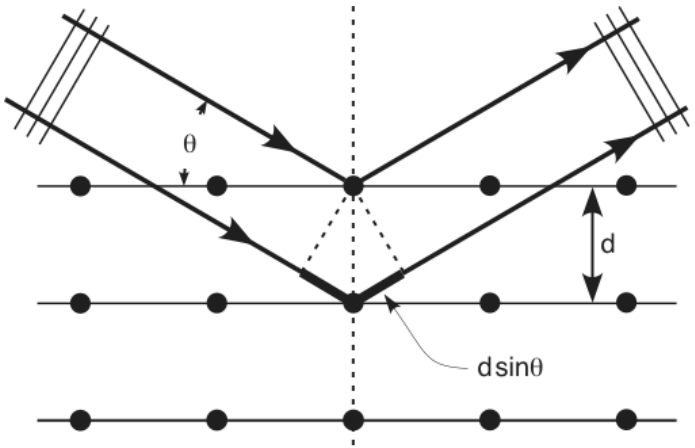
Application: diffraction par un cristal

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 :

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

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



d ~ Å

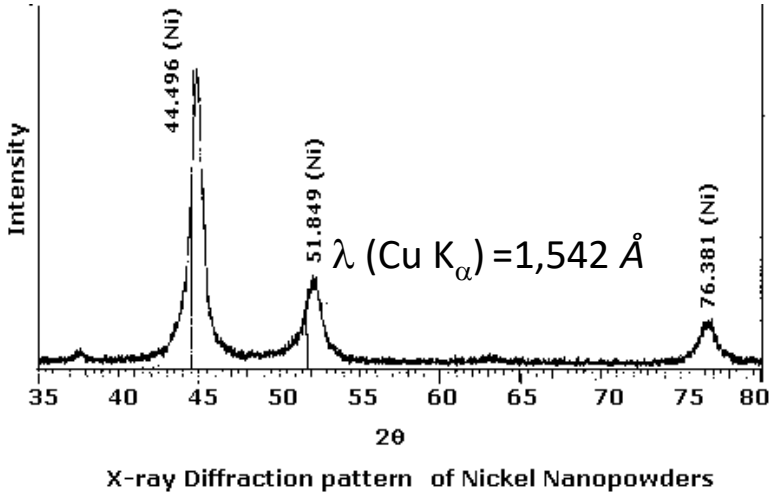
0 ≤ |sin θ| ≤ 1

n= 1

⇒ λ ~ *Å*, rayons X

Travail personnel:
Le nickel donne lieu à une raie de diffraction à $2\theta = 44{,}496°$
- Déterminer la distance inter-réticulaire des plans correspondants (plans (111))
- En déduire le rayon métallique du Ni

Réponse : *d* = 2,036 Å , *r = 1,17* Å



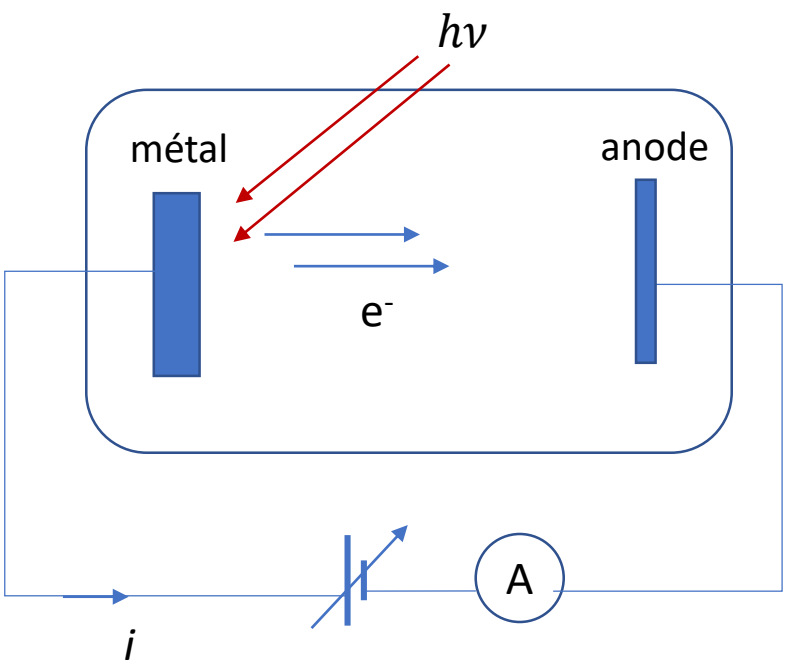
I.2 Photons (1/2)

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

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

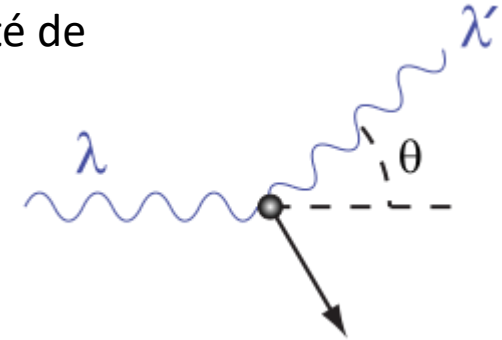


I.2 Photons (2/2)

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 :

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



Propriétés des photons

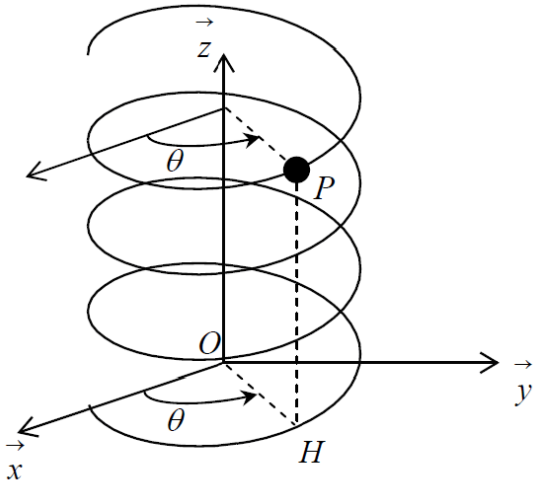
- masse nulle
- vitesse dans le vide: c
- $E = h\nu$
- $p = h/\lambda$

Travail personnel:

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

2.1 Description classique des particules ponctuelles

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



Ondes de matière: principe de de Broglie (1/3)

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

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

  - 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

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

Ex2: Electron

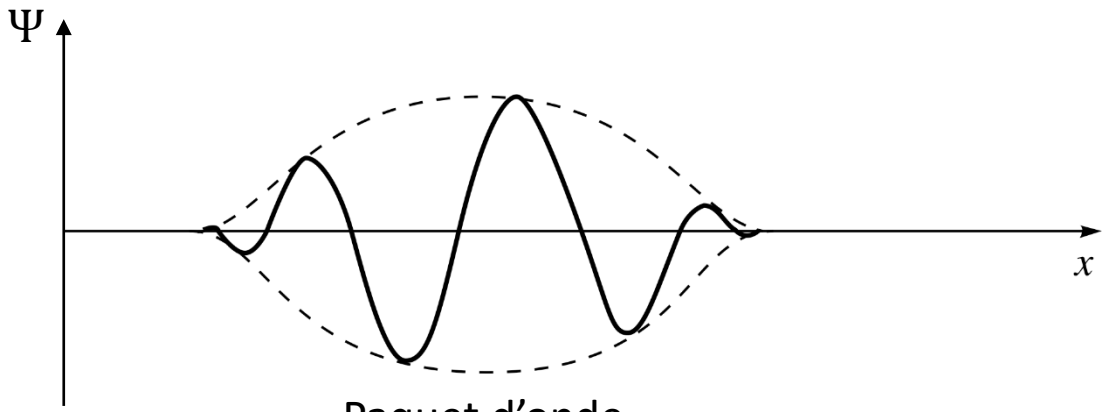
$m = 9{,}1\ 10^{-31}$ g ; $v = 10^{4}\ m\ s^{-1}$ => $\lambda \sim 10^{-7}$ m: mesurable !

Ondes de matière: principe de de Broglie (2/3)

Interprétation de l'onde associée:

Ψ est une amplitude de probabilité de presence

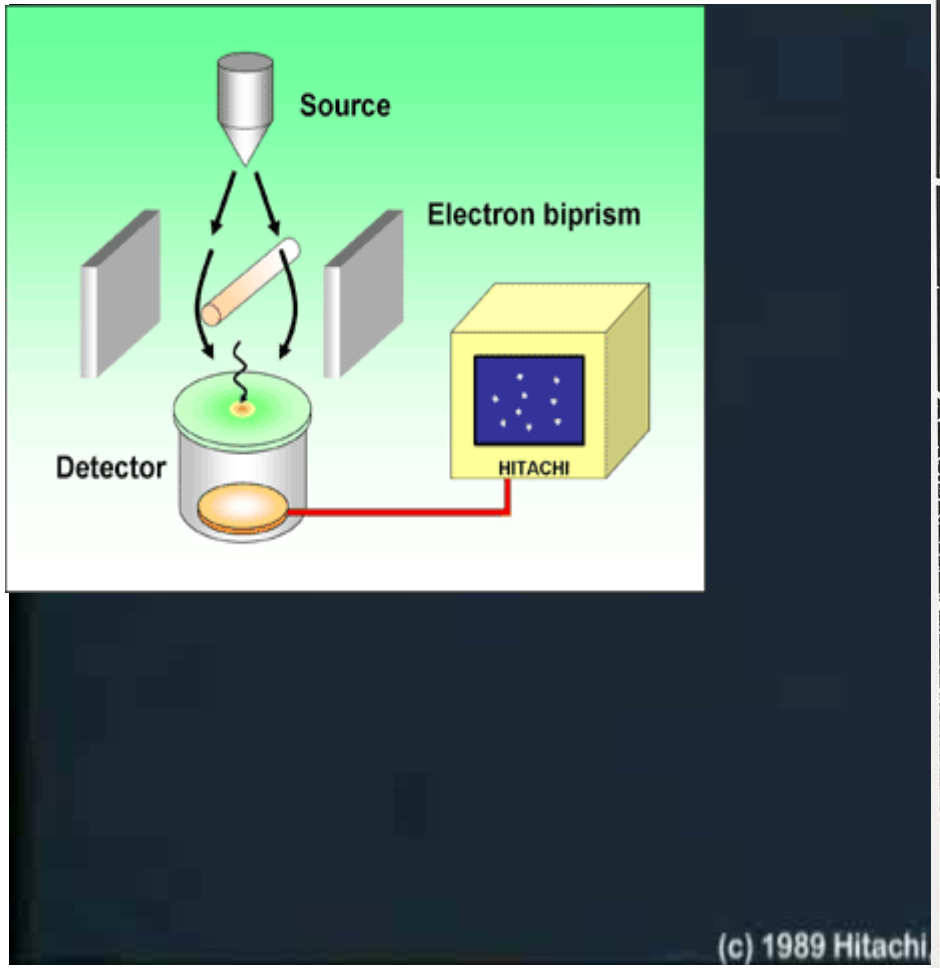
$dP = |\Psi|^2\, dx$ est la probabilité de presence de la particule

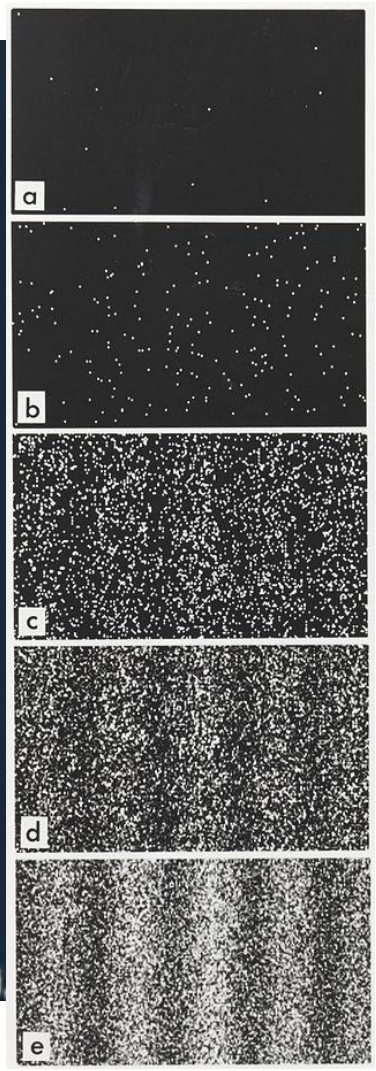


Paquet d'onde

Ondes de matière: verification expérimentale

Double slit experiment: equivalent aux fentes d'Young

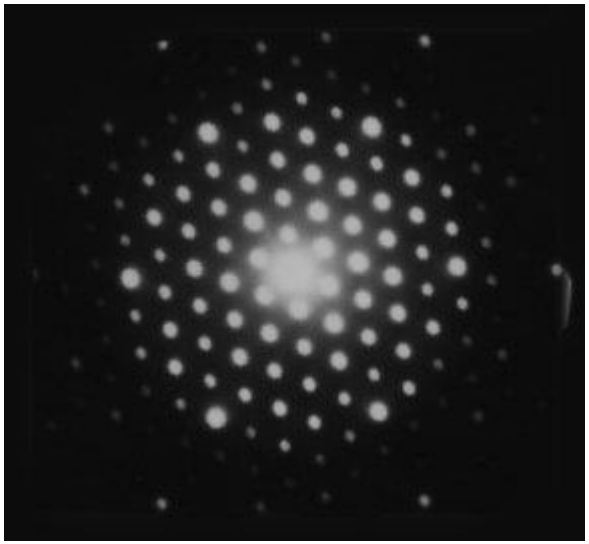


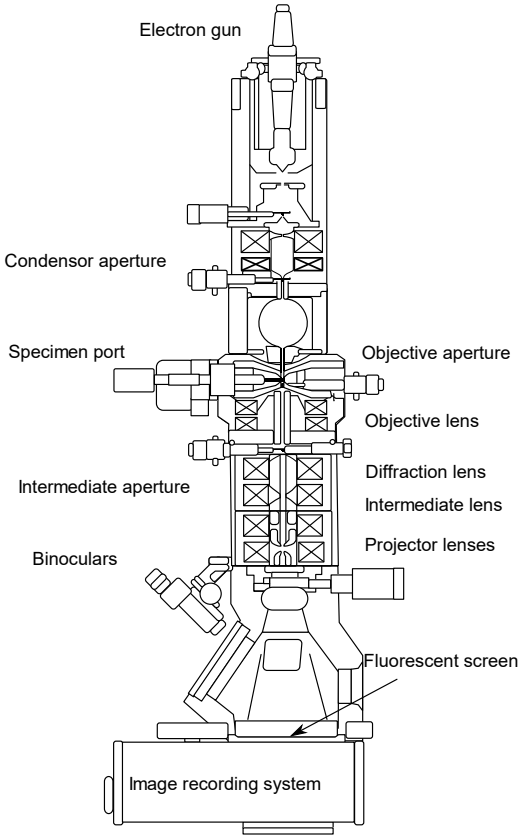


http://rdg.ext.hitachi.co.jp/rd/moviee/doubleslite-n.wmv

Ondes de matière: principe de de Broglie (3/3)

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





https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Scheme_TEM_en.svg

Principe d'indetermination de Heisenberg

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

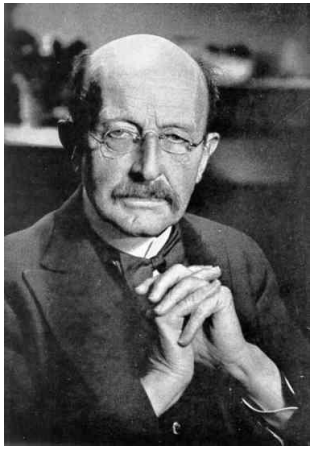
$$\Delta x \, \Delta \mathrm{p_x} \geq \frac{\hbar}{2}$$
$$\Delta y \, \Delta \mathrm{p_y} \geq \frac{\hbar}{2}$$
$$\Delta z \, \Delta \mathrm{p_z} \geq \frac{\hbar}{2}$$

Energie et durée de vie:

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

Les indéterminations (Δx ou $\Delta \mathrm{p_x}$) ne sont significatives que lorsque les objets sont très petits (électrons).

Who's who

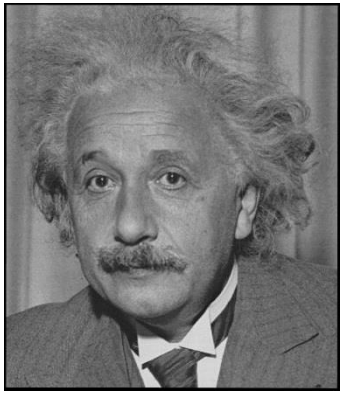


Max Planck
Nobel 1918
(1858-1947)

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)

II. OUTILS DE LA CHIMIE QUANTIQUE

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

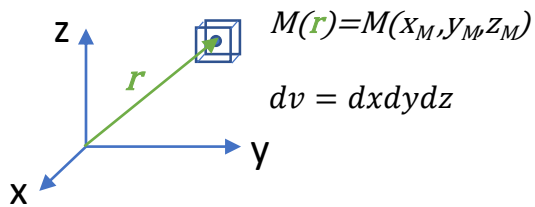
Cas d'une particule (électron) dans un état stationnaire , c.a.d d'énergie constante:

Postulat: Tout **état** du système est **complètement décrit** par une fonction $\psi(\boldsymbol{r})$ 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):

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



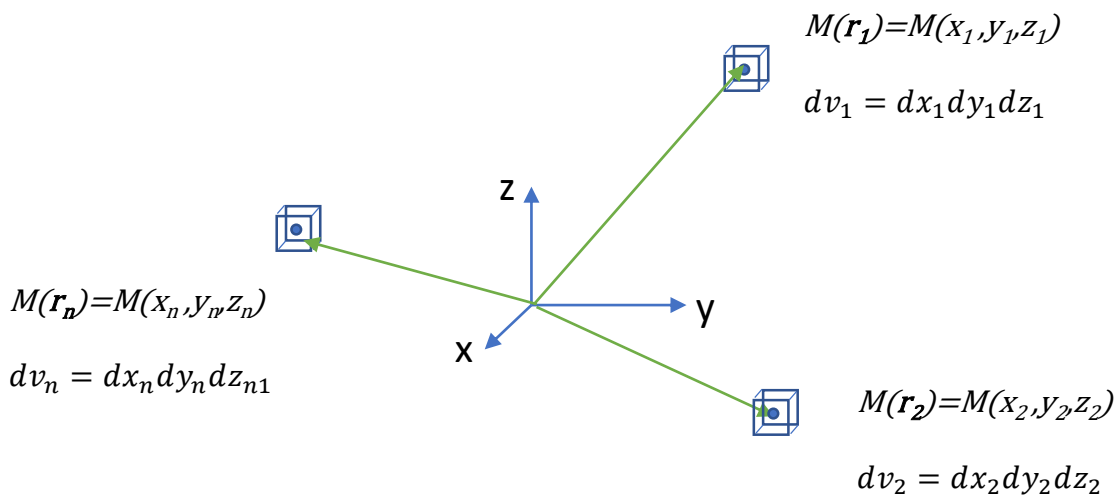
$dp/dv = |\Psi(\boldsymbol{r})|^2$ **est la densité volumique de probabilité de présence** de la particule

Dimension de $\boldsymbol{\psi}$: $L^{-3/2}$

Généralisation à N particules

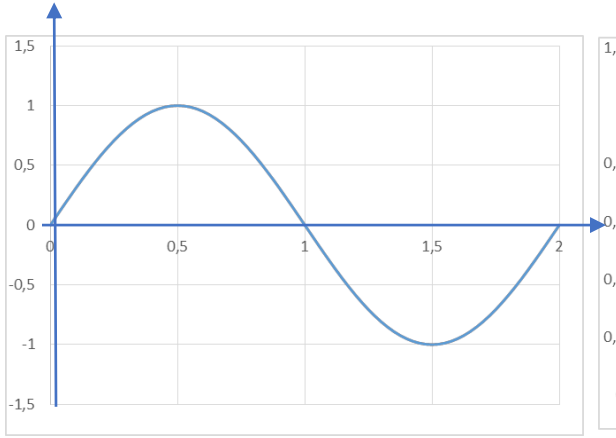
ψ est fonction de 3N **variables d'espace** (coordonnées) et éventuellement N variables de spin

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

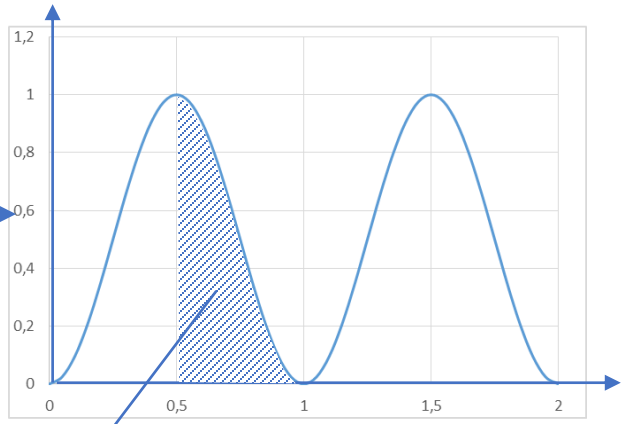


Exemple à une dimension (électron sur un fil)

$\psi(x)$



$|\psi(x)|^2$

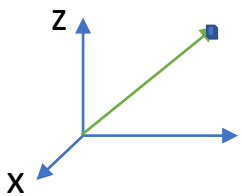


$$P(0{,}5 < x < 1) = \int_{0{,}5}^{1} |\psi(x)|^2 \, dx$$

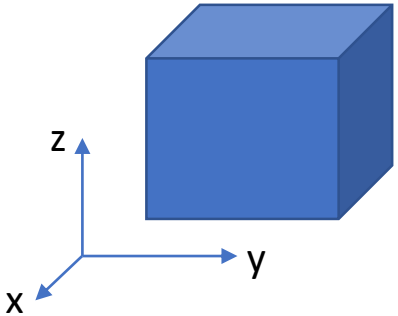
Normalisation

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

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



$$dP = |\psi|^2 dv$$



$$P = \int_V |\psi|^2 dv$$

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

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

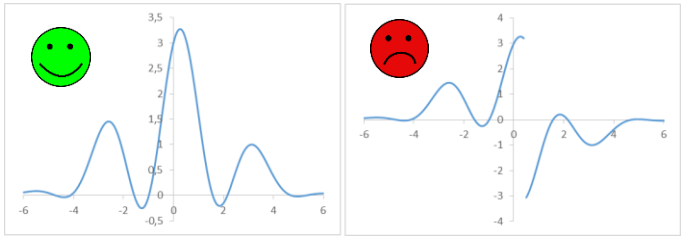
Une fonction d'onde est normée lorsque: $\boldsymbol{\int |\psi|^2 \, dv = 1}$

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

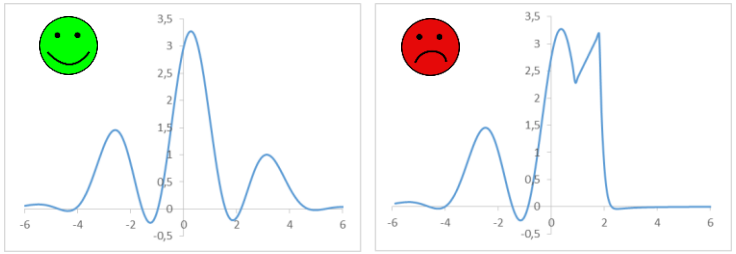
Propriétés des fonctions d'onde

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

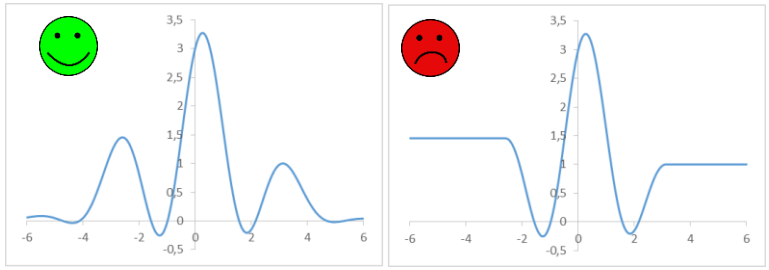
- Continue



- de dérivée continue



- de carré sommable



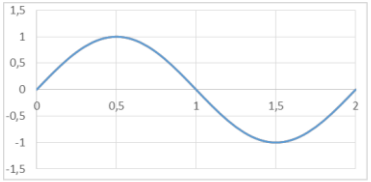
$$\lim_{r\to\infty} \psi(r) = 0 \qquad \lim_{r\to\infty} \psi(r) \neq 0$$

Propriétés des fonctions d'onde

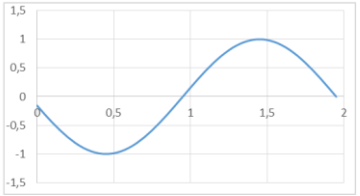
Seule la densité $|\psi(\boldsymbol{r})^2|$ a un sens physique

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

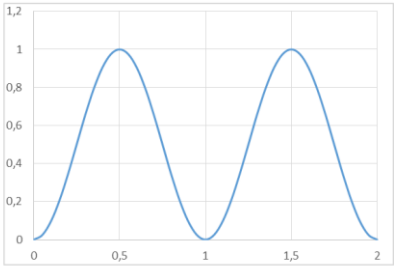
$\psi(\boldsymbol{r})$



$\chi(\boldsymbol{r})$=$-\psi(\boldsymbol{r})$



$\rho(\boldsymbol{r}) = |\psi(\boldsymbol{r})|^2 = |\chi(\boldsymbol{r})|^2$



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

L ’espace des fonctions d’onde, notations de Dirac

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

Analogie avec les vecteurs

Le produit scalaire de 2 fonctions:

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

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

La norme N d’une fonction:

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

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

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

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

L’orthogonalité de 2 fonctions:

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

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

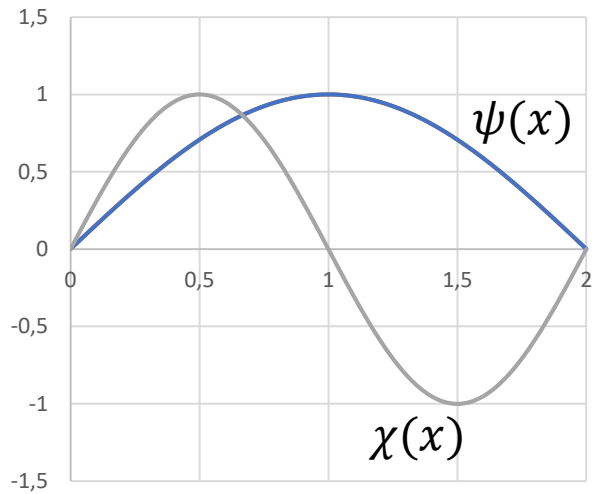
Développement sur une base orthonormée $\{\boldsymbol{\varphi_i}\}$:

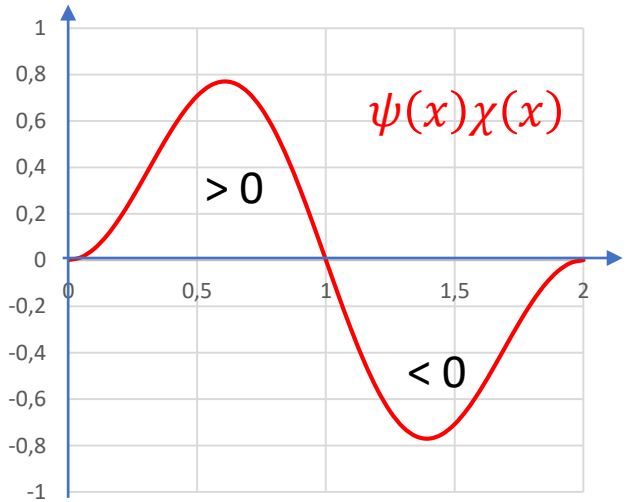
$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i \qquad N^2 = \sum_i |c_i|^2$$

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

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

Exemple de fonctions orthogonales





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

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

Utilisation des fonctions d'onde: Opérateurs

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

Densité électronique $\rho(\boldsymbol{r})$
Energie E
Moment dipolaire $\boldsymbol{\mu}$
Spectre infrarouge
…

Comment obtenir ces informations ?

A l'aide d'opérateurs $\widehat{\boldsymbol{A}}$

Définition d'un opérateur

- 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 :** $\hat{A}\,\Psi(r) = \Phi(\mathrm{r})$
- Ex. dérivation : $\hat{A} = d/dx \quad \hat{A}\,f(x) = f'(x)$

- **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: $(\ )^2$, $\sqrt{\ }$, … ne sont pas linéaires

  Tous les opérateurs de la mécanique quantique sont linéaires

- **Produit d'opérateurs**

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

Fonction propre et valeur propre d'un opérateur, dégénérescence

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

où a est un scalaire (réel ou complexe)

ψ est une **fonction propre** de $\widehat{\boldsymbol{A}}$

a est une **valeur propre** de $\widehat{\boldsymbol{A}}$, associée à ψ

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

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 $\widehat{D} = d^2/dr^2$: elles ont la même valeur propre (-9)

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

Opérateurs de la mécanique quantique: principe de correspondance (Niels Bohr)

- 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 operateur $\hat{A}(\hat{p}_i, \hat{r}_i)$

- Cet opérateur est obtenu à partir des opérateurs fondamentaux en coordonnées cartésiennes:
  - Quantité de mouvement: $\boldsymbol{p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}}$, ….
  - Position: $\boldsymbol{\hat{x} = x}$,….

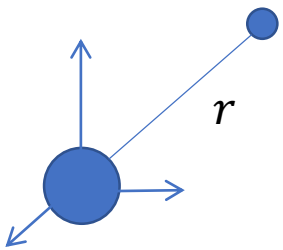
Exemple 1: Energie potentielle

- 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:

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



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

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

Exemple 2: Energie cinétique d'une particule

1/ définir la grandeur à partir des opérateurs fondamentaux:

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

2/ construire l'opérateur correspondant:

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

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

Soit finalement:

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

gradient laplacien

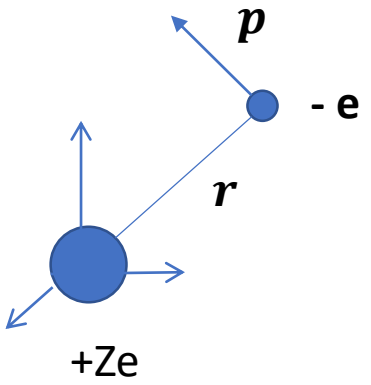
Exemple 3: Energie totale, Opérateur Hamiltonien $\widehat{H}$

L'hamiltonien est associé à l'énergie totale:

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

Exemple: atome d'hydrogène, noyau fixe

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



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

Postulat de la mesure

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

Cas où ψ est fonction propre de $\hat{A}$

I. RAPPELS

II. OUTILS DE LA CHIMIE QUANTIQUE
Fonction d'onde
Opérateur
Equation de Schrödinger

- 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

2. Equation de Schrödinger (1926)

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

$E_1 = -13{,}6eV \quad \Rightarrow \quad \psi_{1s}$
$E_2 = -3{,}4eV \quad \Rightarrow \quad \psi_{2s}\,, \psi_{2p_x}, \psi_{2p_y}, \psi_{2p_z}$
…

Principe général de la chimie quantique

I. RAPPELS

II. OUTILS DE LA CHIMIE QUANTIQUE
Fonction d'onde
Opérateur
Equation 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

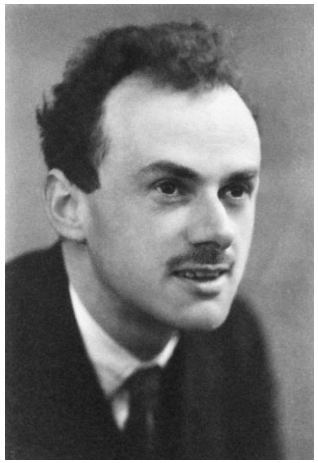
Autres propriétés du système: $\mathrm{A} = \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle$

Who's who

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

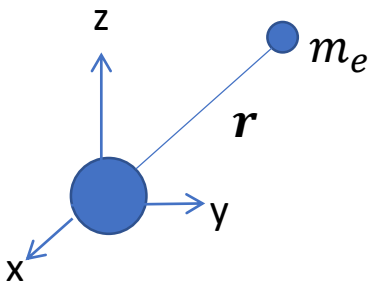
STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE (et hydrogénoïdes)

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 coordonnés 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

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

- 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

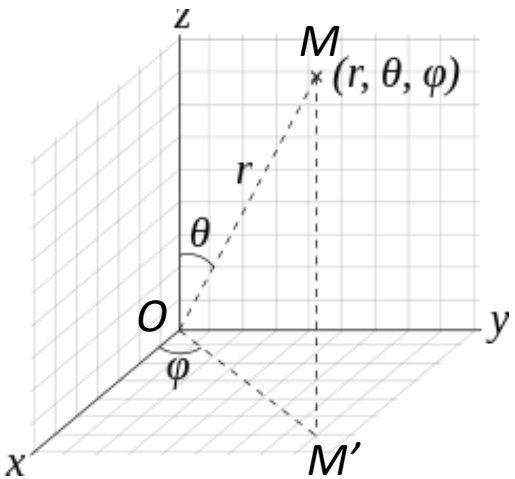
1.2 Equation de Schrödinger en coordonnés Sphériques

Coordonnées sphériques $(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\varphi})$

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

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

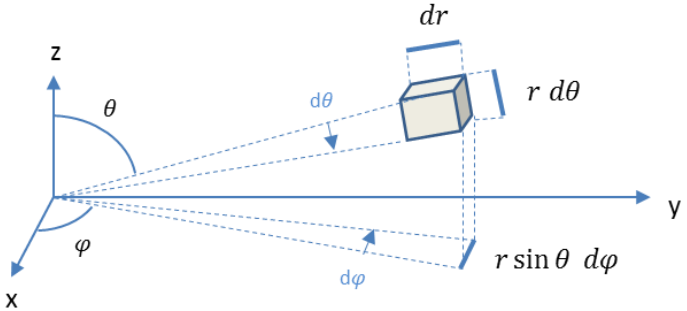
$$x = OM' \cos\varphi = r \sin\theta \cos\varphi$$
$$y = OM' \sin\varphi = r \sin\theta \sin\varphi$$
$$z = OM \cos\theta = r \cos\theta$$



Volume élémentaire

Cartésiennes: $dv = dxdydz$

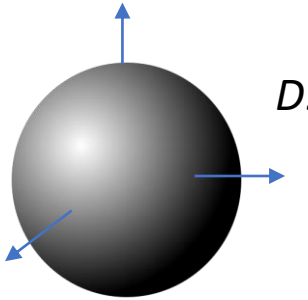
Sphériques: $\boldsymbol{dv = r^2 \sin\theta \, drd\theta d\varphi}$



→ 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 coordonnés Sphériques

Intégration en coordonnées sphériques



D: $r \in [0, R]$
$\theta \in [0, \pi]$
$\varphi \in [0, 2\pi]$

Ex: Volume d'une sphère de rayon R

$$V = \int_D dv = \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

$$= \int_0^R r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$= \left[\frac{1}{3} r^3\right]_0^R \times [-\cos\theta]_0^\pi \times [\varphi]_0^{2\pi} = \frac{R^3}{3} \times 2 \times 2\pi = \frac{4}{3}\pi R^3$$

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 coordonnés 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)
- … $\hat{T}(\mathrm{r},\theta,\varphi)$ est beaucoup plus compliqué…

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

(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, $\hbar$, $e^2/4\pi\epsilon_0$, …

- Ces grandeurs ont des dimensions distinctes:
m_e: masse, M ; $\hbar$: action, M L^2 T^{-1} ; 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:
$m_e = 1$ ua ; $\hbar = 1$ ua ; $e^2/4\pi\epsilon_0 = 1$ ua

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

Exemple:

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

1.3. Unités atomiques

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

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:

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

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

  $\Phi(\varphi) = A\,\mathrm{e}^{im\varphi} + B\,\mathrm{e}^{-im\varphi}$ 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: $\boldsymbol{m} \in \boldsymbol{Z}$ (entier relatif)**

  => apparition du nombre quantique *m* (nombre quantique magnétique)

- La solution devient *:* $\Phi(\varphi) = A\,\mathrm{e}^{im\varphi}$ *avec* $m \in \boldsymbol{Z}$

1.4 Principe de résolution

…. 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 $\boldsymbol{\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)}$ solutions de l'équation de Schrödinger et dont les valeurs propres associées $\boldsymbol{E_n}$ sont les énergies de l'atome dans chacun des états décrits par $\boldsymbol{\psi_{nlm}}$

2. Solutions de l'équation de Shrödinger
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*:*

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

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

Nombres quantiques = « paramètres » des fonctions d'onde

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

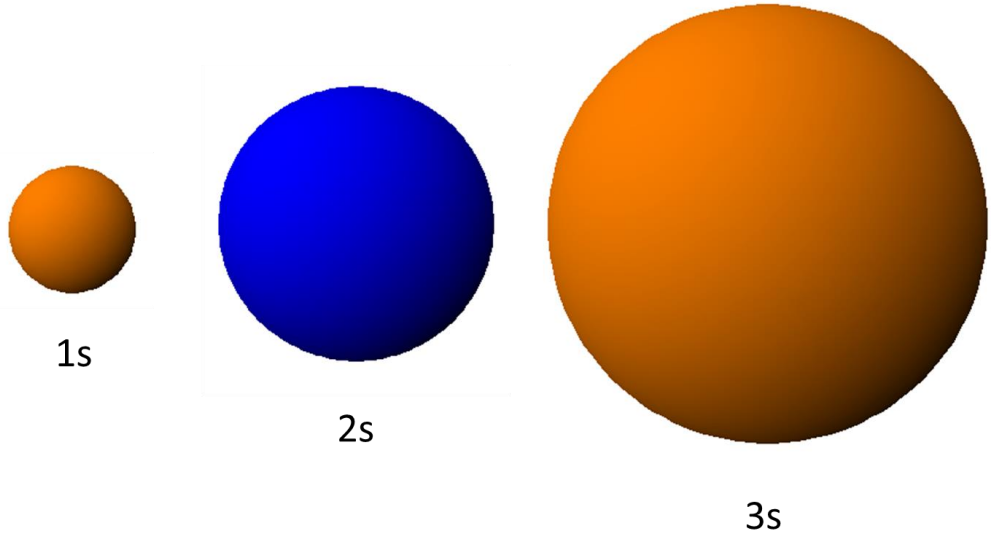
Fonction d'onde = orbitale = amplitude de probabilité de présence de l'électron

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

2.1 Energies et nombres quantiques

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: $\langle r \rangle \sim \frac{n^2}{Z} a_0$

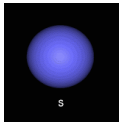


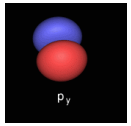
Signification des nombres quantiques

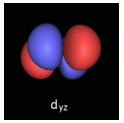
- l: nombre quantique secondaire (azimutal), $0 \leq l \leq (n-1)$

  - Détermine le "type" d'orbitale:

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





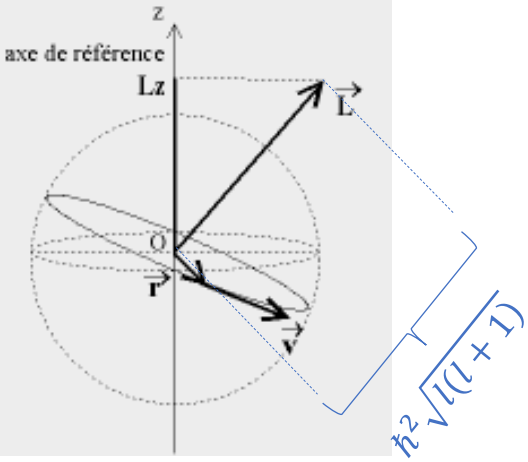


  - Plus précisément: quantifie la norme du moment cinétique orbital **L** : $|\boldsymbol{L}| = \hbar^2\sqrt{l(l+1)}$

Rappel: Moment cinétique en mécanique classique

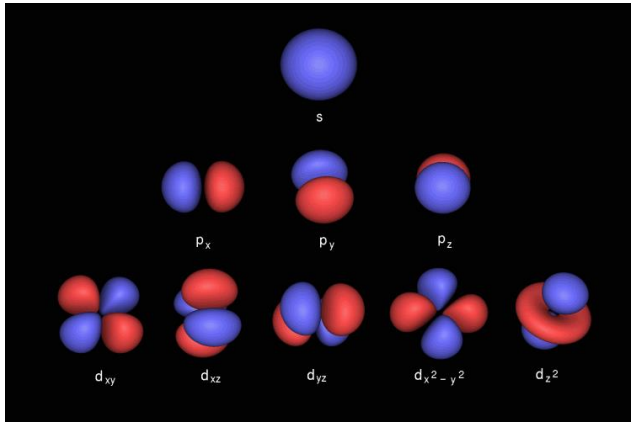
- $L = \boldsymbol{r} \wedge \boldsymbol{p}$

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



Signification des nombres quantiques

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

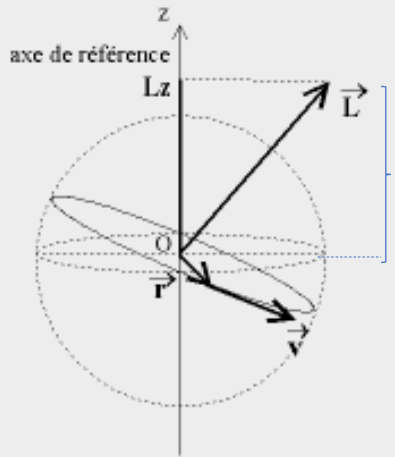


s (l=0) => m=0 => 1 seule orientation

p (l=1) => m=0, ±1 => 3 orientations possibles

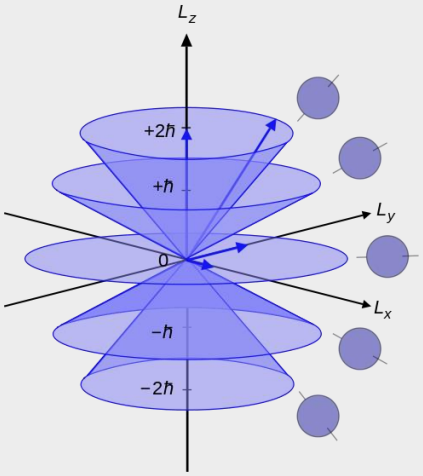
p (l=2) => m=0, ±1, ±2 => 5 orientations possibles

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



$$L_z = m\hbar$$

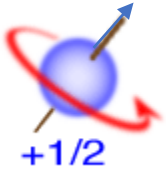
$\Rightarrow$ l *et* m ne permettent de définir un « cône » sur lequel se trouve le moment cinétique **L**



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

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



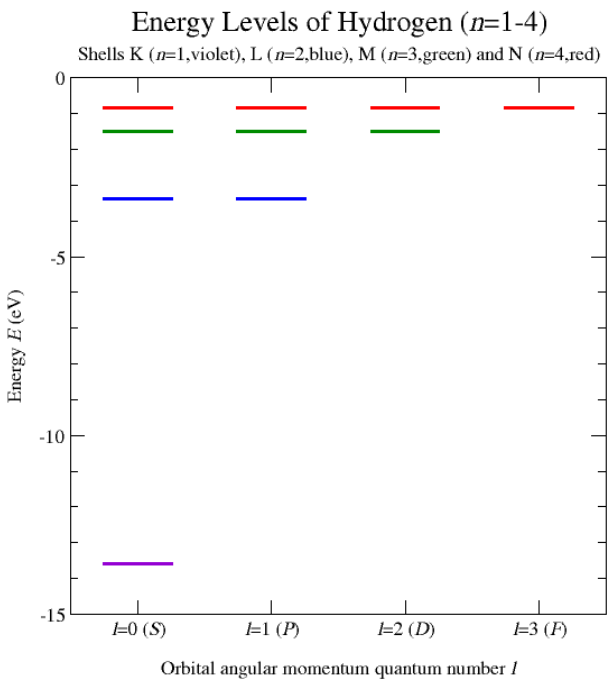
Dégénérescence des niveaux d'énergie

E_n ne dépend que de *n*

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

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
	$l = 1$	$m = -1$	$\psi_{2,1,-1}$	$2p_x$, $2p_y$, $2p_z$
		$m = 0$	$\psi_{2,1,0}$	
		$m = 1$	$\psi_{2,1,1}$	
$n = 3$	$l = 0$	$m = 0$	$\psi_{3,0,0}$	3s
	$l = 1$	$m = -1$	$\psi_{3,1,-1}$	$3p_x$, $3p_y$, $3p_z$
		$m = 0$	$\psi_{3,1,0}$	
		$m = 1$	$\psi_{3,1,1}$	
	$l = 2$	$m = -2$	$\psi_{3,2,-2}$	$3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{xz}$,
		$m = -1$	$\psi_{3,2,-1}$	$3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$
		$m = 0$	$\psi_{3,2,0}$	
		$m = 1$	$\psi_{3,2,1}$	
		$m = 2$	$\psi_{3,2,2}$	



2.2 Fonctions d'onde

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

$R_{n,l}(r) = N$ (polynôme en r^{n-1}) x $e^{-Z r / n a0}$

a_0: rayon de Bohr 0.529 A

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

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

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

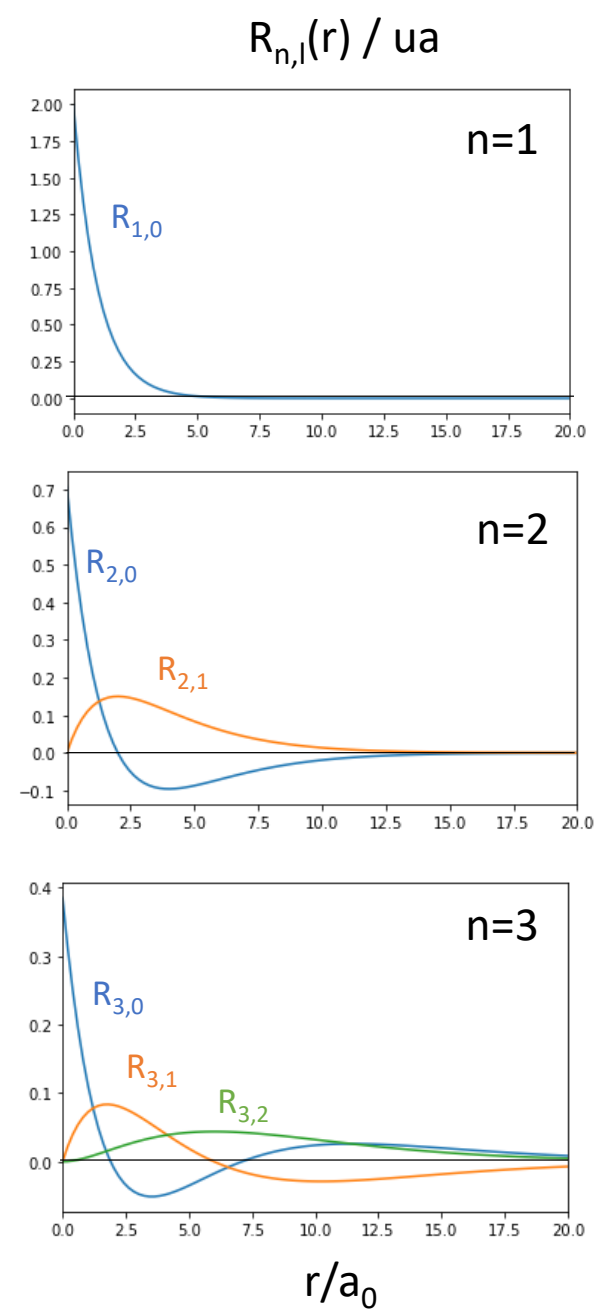
$$R_{20} = 2\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(1-\frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$$

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

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

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

$n - l - 1$ *noeuds*



Densité radiale de probabilité de présence

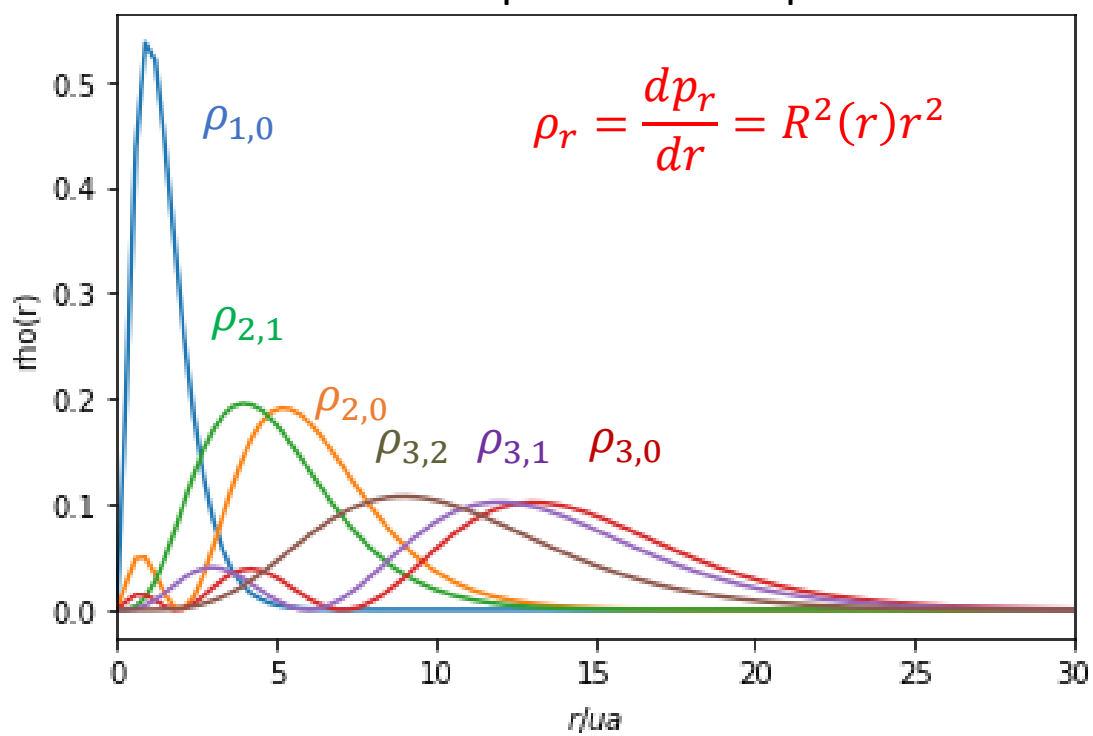
"Probabilité ponctuelle":

$$dp = |\psi^2| dv$$
$$= R^2(r)|Y_l^m|^2 \, dv$$

"Probabilité radiale":

$$dp_r = \int_{angles} |\psi^2| dv$$
$$= R^2(r) r^2 \, dr \int_{angles} |Y_l^m|^2 \, d\tau$$
$$= R^2(r) r^2 \, dr$$

Densité radiale de probabilité de présence:



2.2 Fonctions d'onde

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

Fonctions angulaires: harmoniques sphériques

Expression:

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

Polyn. de degré l

Orthonormées:

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

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

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

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

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

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

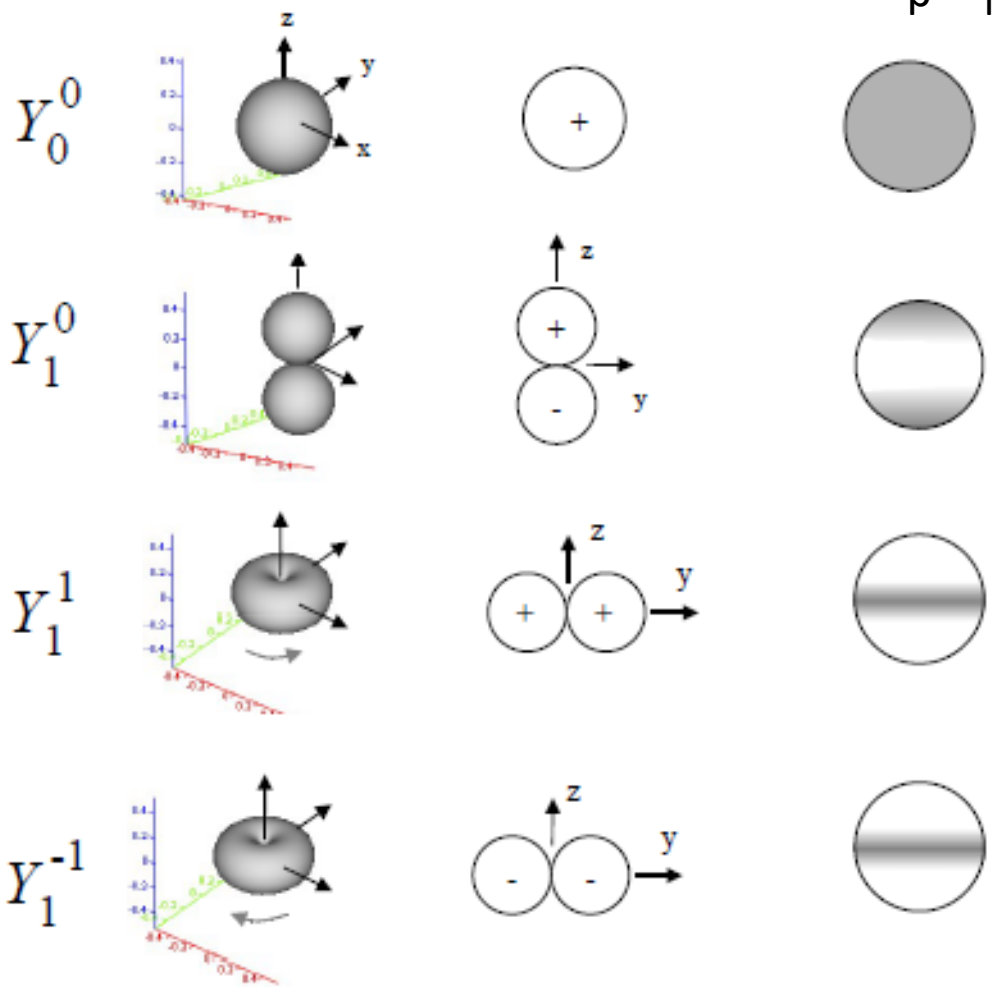
$$Y_2^{\pm1}(\theta,\varphi) = \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{\pm i\varphi} \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta$$

$$Y_2^{\pm2}(\theta,\varphi) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{\pm 2i\varphi} \cdot \sin^2\theta$$

Représentation des harmoniques sphériques

Indicatrice

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



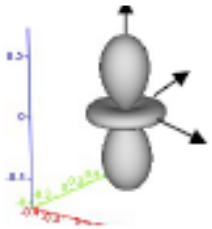
2.2 Fonctions d'onde

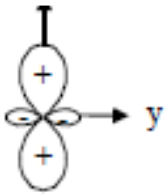
Représentation des harmoniques sphériques

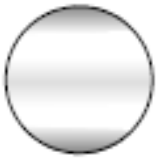
Indicatrice

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

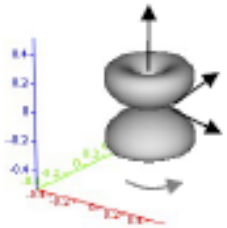
Y_2^0

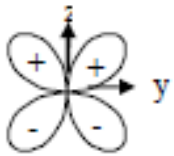




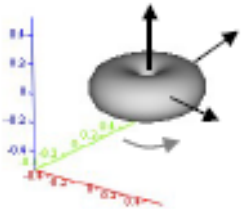


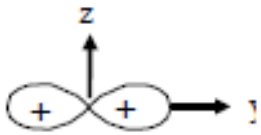
Y_2^1

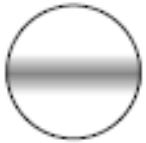




Y_2^2



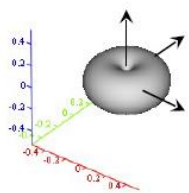




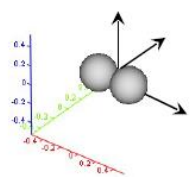
Obtention de fonctions réelles

- $m \neq 0$ => fonctions complexes (exp imϕ)
- Obtention de fonctions réelles par combinaison linéaire:

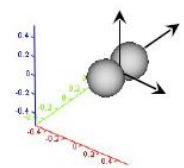
$$S_l^{|m|} = \frac{Y_l^{|m|} + Y_l^{-|m|}}{\sqrt{2}} \qquad S_l^{|-m|} = \frac{Y_l^{|m|} - Y_l^{-|m|}}{i\sqrt{2}}$$



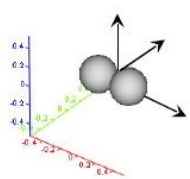
$\left| Y_1^{\pm 1} \right|$



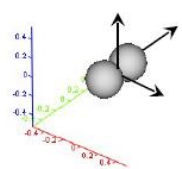
$\mathrm{Re}(Y_1^{\pm 1})$



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



$S_l^{|m|}$



$S_l^{-|m|}$

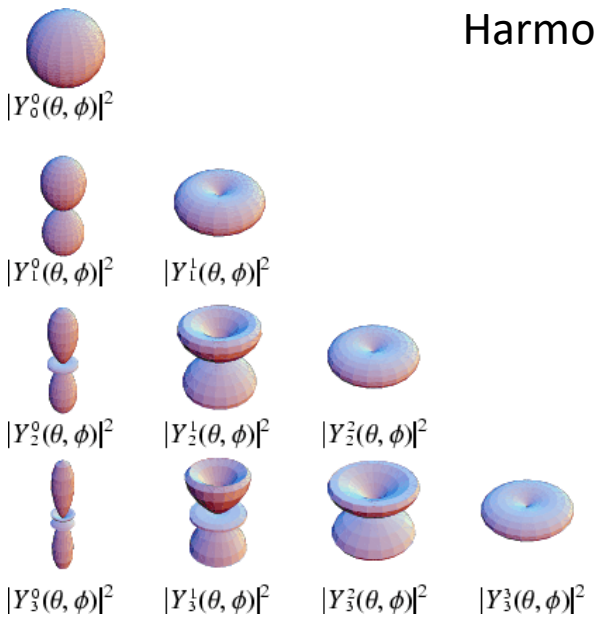
$$S_1^1 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\varphi \sin\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} \dashrightarrow p_x$$

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

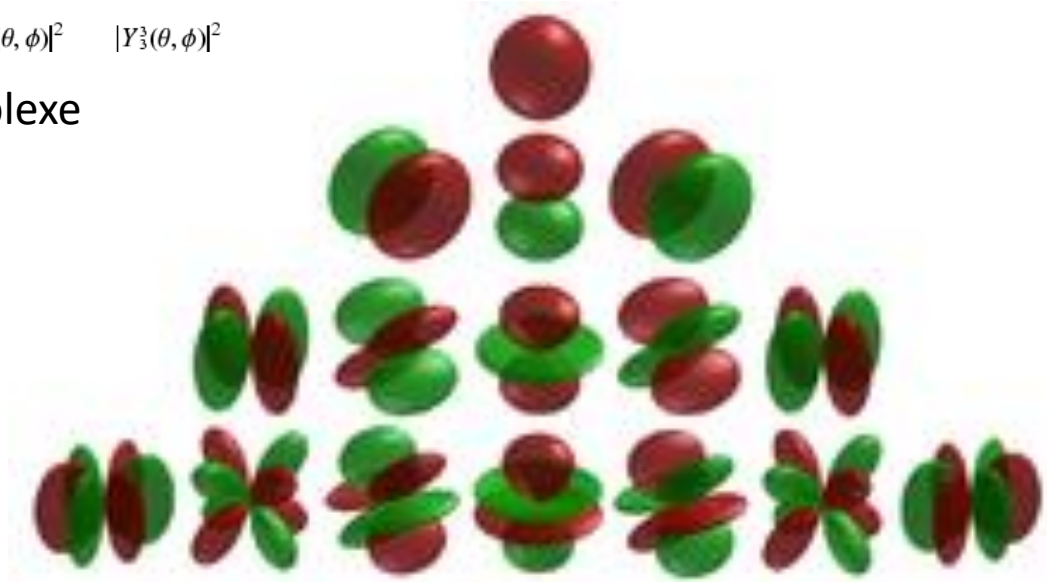
$$S_1^0 = Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \dashrightarrow p_z$$

2.2 Fonctions d'onde

Harmoniques sphériques

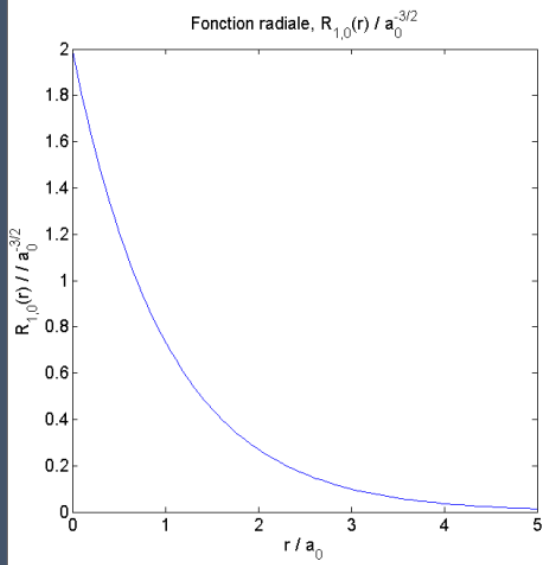


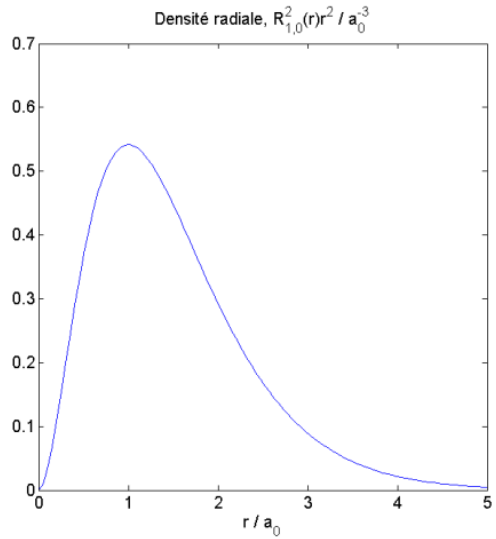
Forme complexe

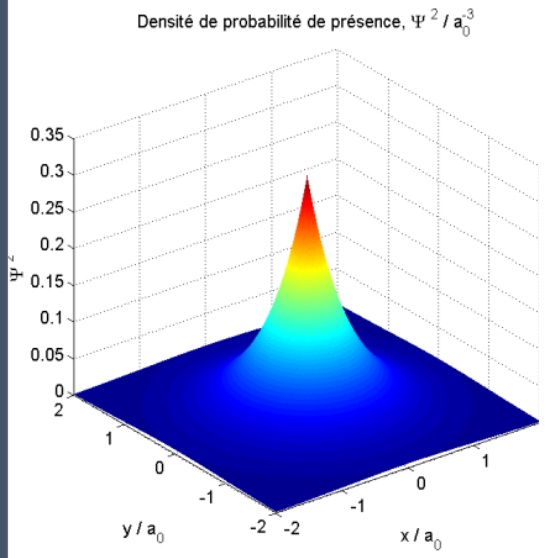


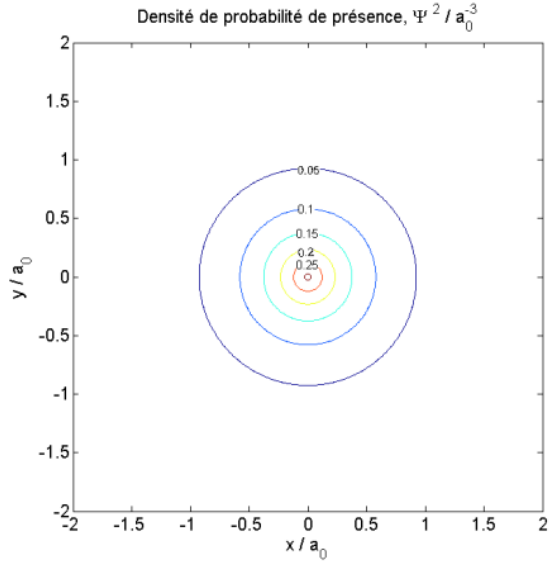
Formes réelles

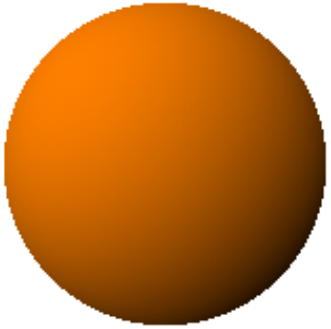
Représentation des orbitales: Orbitale 1s.



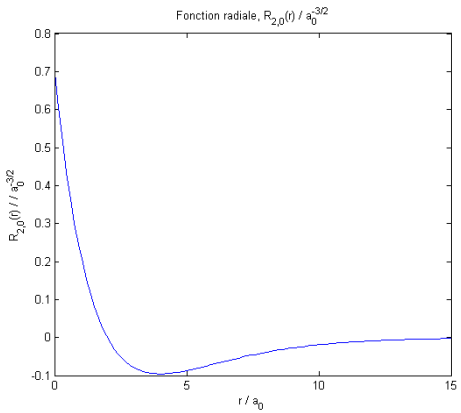


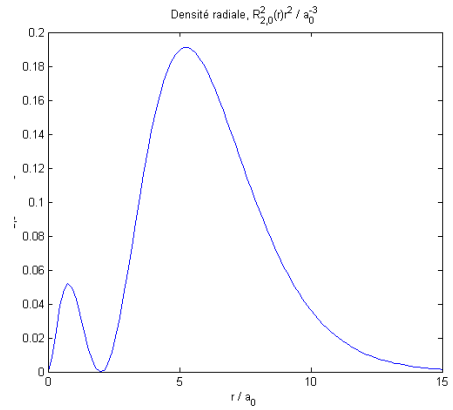


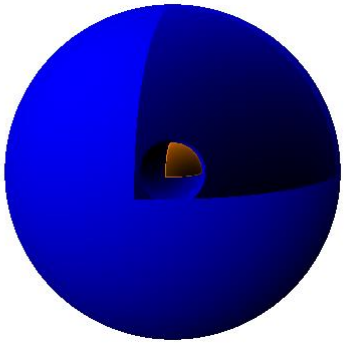


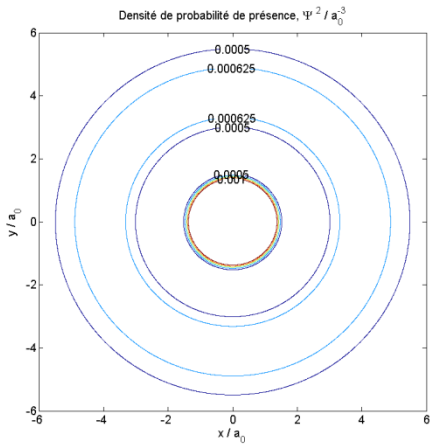


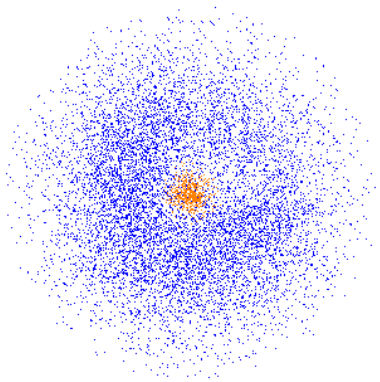
Représentation des orbitales: Orbitale 2s.

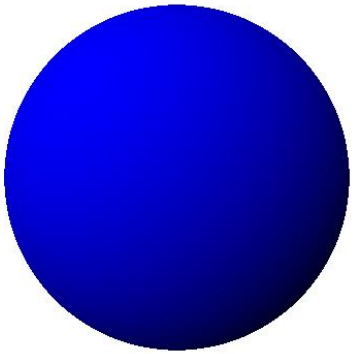




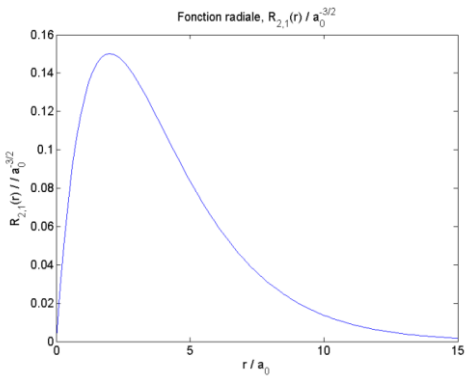


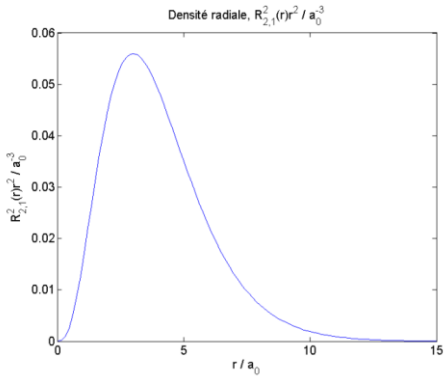


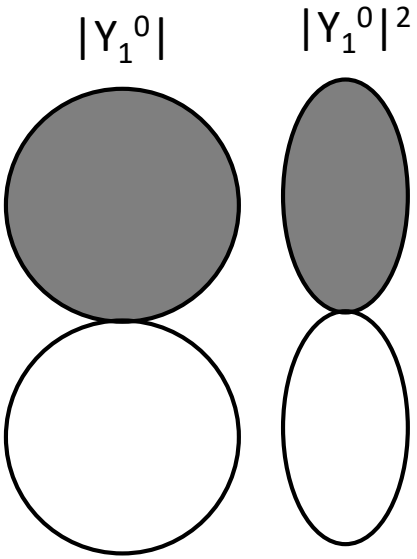


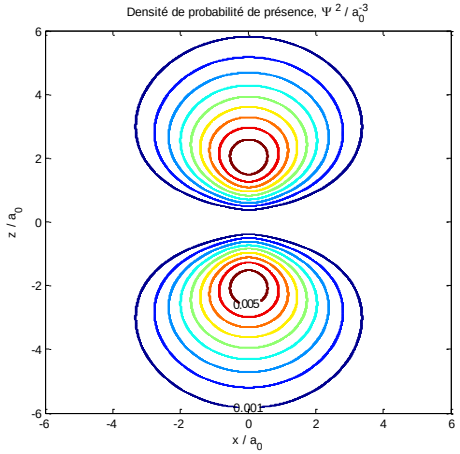


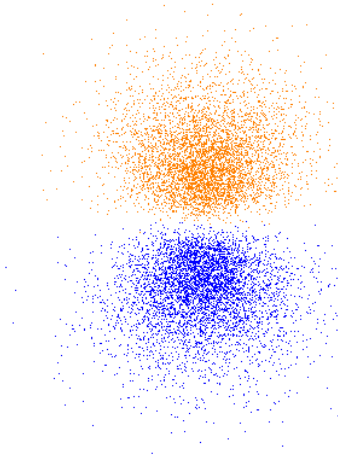
Représentation des orbitales: Orbitale $2p_z$.

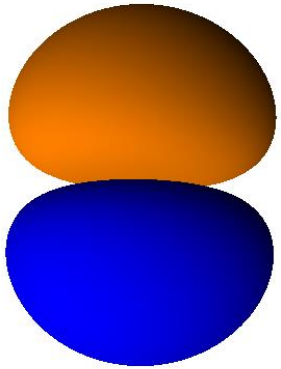




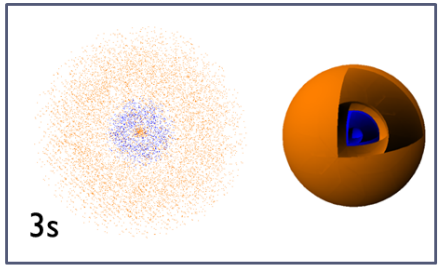


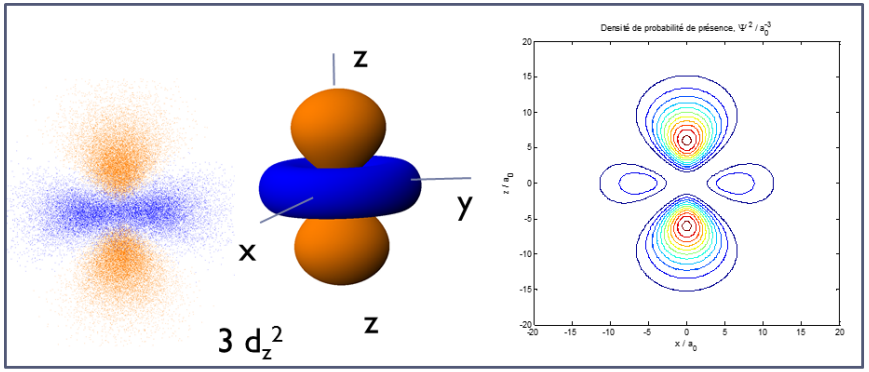


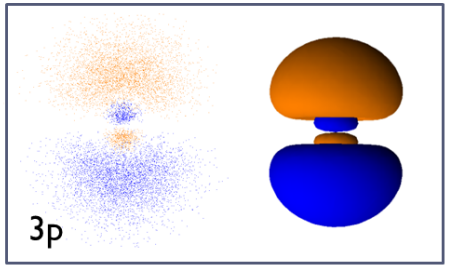


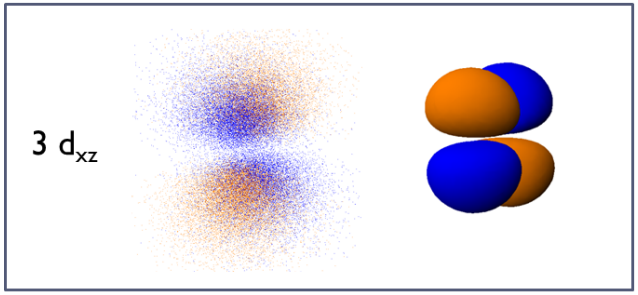


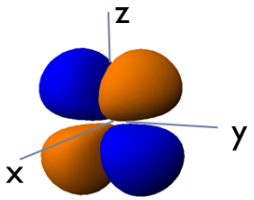
Représentation des orbitales: Orbitales 3s 3p 3d



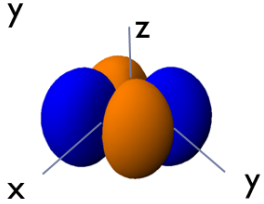




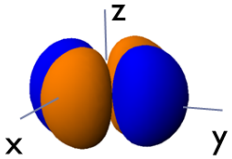




3 d_{yz}



3 d_{xy}



3 d_{x2-y2}

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

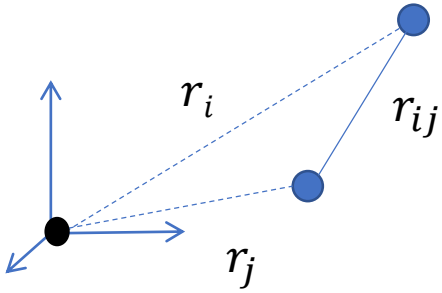
ATOMES POLYELECTRONIQUES

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

1. Hamiltonien

IV. ATOMES POLY-ELECTRONIQUES

- 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)

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

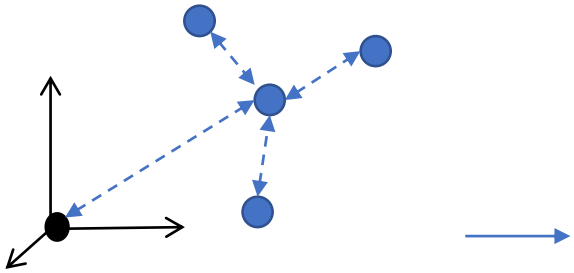
$$= \sum_i \left(-\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z_N}{r_i}\right) + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$

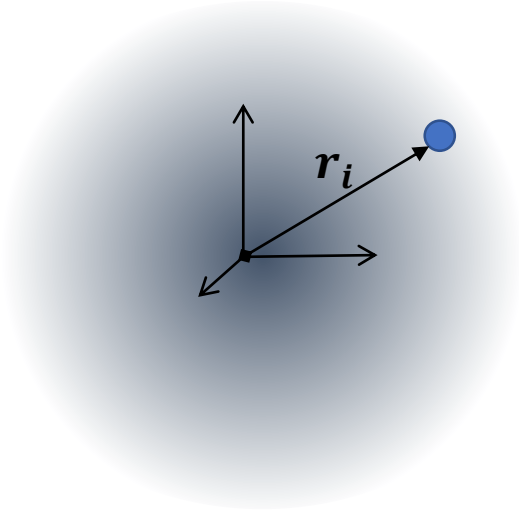
Operateurs monoélectroniques

Operateurs bi-électroniques

1. Hamiltonien

1.1 Approximation Orbitale





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

2. Fonction d'onde: approximation orbitale

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**:

$$\Psi(\boldsymbol{r_1}, \dots, \boldsymbol{r_N}) = \prod_{i=1}^{N} \psi(\boldsymbol{r_i})$$

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

$$\hat{h}_i \psi(\boldsymbol{r_i}) = \epsilon_i \psi(\boldsymbol{r_i})$$

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

$$\mathrm{E} = \sum_i \epsilon_i$$

2. Fonction d'onde: approximation orbitale

IV. ATOMES POLY-ELECTRONIQUES

Démonstration pour 2 électrons:

$$
\begin{aligned}
\hat{H}\Psi(\boldsymbol{r_1},\boldsymbol{r_2}) &= \left(\hat{h}_1 + \hat{h}_2\right)\left(\psi_a(\boldsymbol{r_1})\ \psi_b(\boldsymbol{r_2})\right) \\
&= \hat{h}_1\psi_a(\boldsymbol{r_1})\psi_b(\boldsymbol{r_2}) + \hat{h}_2\psi_a(\boldsymbol{r_1})\psi_b(\boldsymbol{r_2}) \\
&= \epsilon_a\psi_a(\boldsymbol{r_1})\psi_b(\boldsymbol{r_2}) + \epsilon_b\psi_a(\boldsymbol{r_1})\psi_b(\boldsymbol{r_2}) \\
&= (\epsilon_a + \epsilon_b)(\psi_a(\boldsymbol{r_1})\ \psi_b(\boldsymbol{r_2})) \\
&= \mathrm{E}\ \Psi(\boldsymbol{r_1},\boldsymbol{r_2})
\end{aligned}
$$

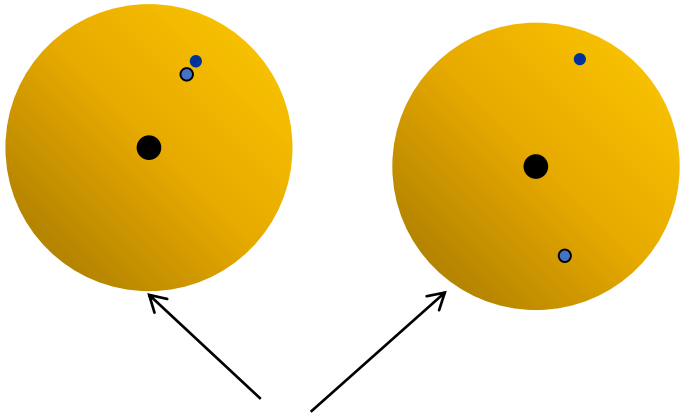
2. Fonction d'onde: approximation orbitale

IV. ATOMES POLY-ELECTRONIQUES

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:

$$|\Psi(\boldsymbol{r_1},\boldsymbol{r_2})|^2 = |\psi_a(\boldsymbol{r_1})|^2|\psi_b(\boldsymbol{r_2})|^2 \Rightarrow \ \rho(\boldsymbol{r_1},\boldsymbol{r_2}) = \rho(\boldsymbol{r_1})\rho(\boldsymbol{r_3})$$



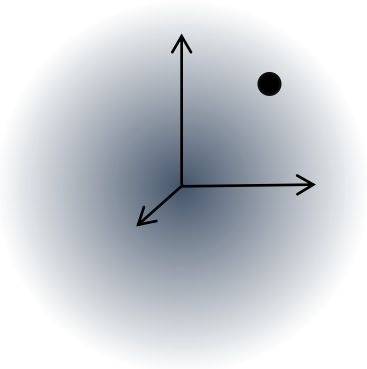
Mêmes probabilités

$\Rightarrow$ l'énergie dans l'approximation orbitale est plus élevée que l'énergie exacte

$\Rightarrow$ 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' $\boldsymbol{Z_i^*}$ centrée sur la noyau et écrantée par les autres électrons j

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

Coefficients d'écran σ_{ij}

i \ 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

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

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

$\Rightarrow$ Les orbitales sont identiques aux orbitales hydrogénoïdes, il suffit de remplacer Z par Z_i^*

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

$\Rightarrow$ L'énergie totale par: $\mathrm{E} = \sum_i \epsilon_i$

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

2, Fonction d'onde

IV. ATOMES POLY-ELECTRONIQUES

Valeurs optimisées

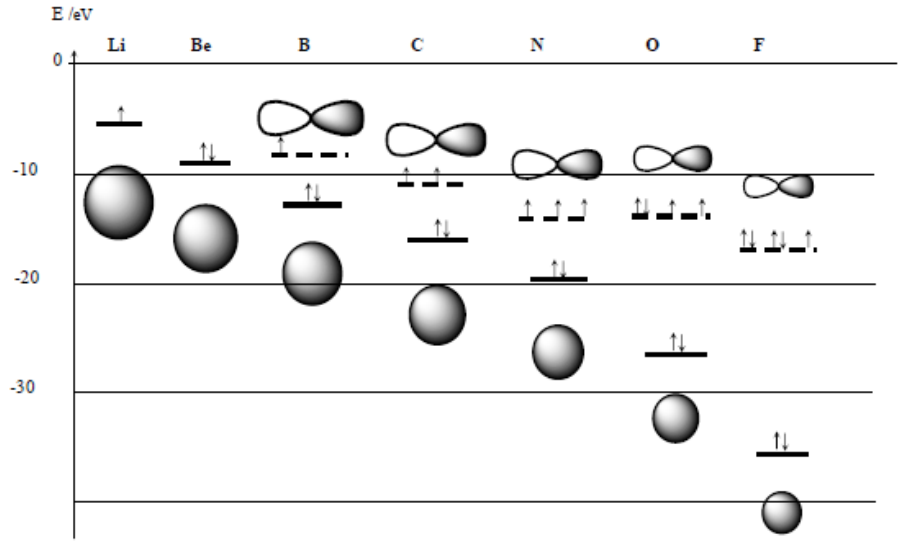
$$\zeta = \frac{Z^*}{n}$$

	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	1,5554
Ge	32	31,2937	11,6824	14,0411	5,9299	5,6712	2,0109	5,4171	1,6951
As	33	32,2783	12,0635	14,5368	6,1985	5,9499	2,2360	5,7928	1,8623
Se	34	33,2622	12,4442	15,0326	6,4678	6,2350	2,4394	6,1590	2,0718
Br	35	34,2471	12,8217	15,5282	6,7395	6,5236	2,6382	6,5197	2,2570
Kr	36	35,2316	13,1990	16,0235	7,0109	6,8114	2,8289	6,8753	2,4423

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 Scien,ces, 1989)

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



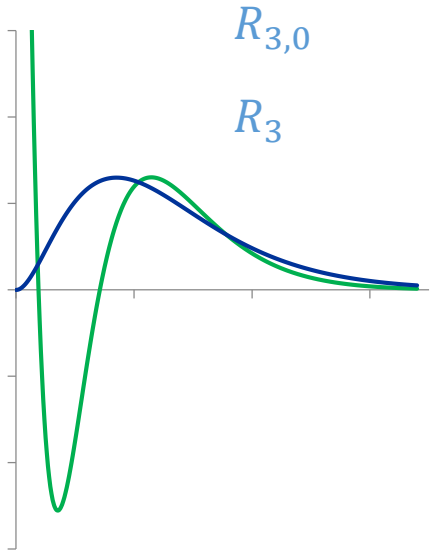
Evolution des énergies des électrons de valence et des rayons atomiques pour la deuxième période

Simplification de la partie radiale:

Hydrogénoïde:

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

=> 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 !

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

(voir TD)

Who's who

IV. ATOMES POLY-ELECTRONIQUES

John C. Slater
(1900-1976)

Wolfgang Pauli
(1900-1958)

Friedrich Hund
(1896-1997)

Vsevolod Klechkovsky
(1900-1972)

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+

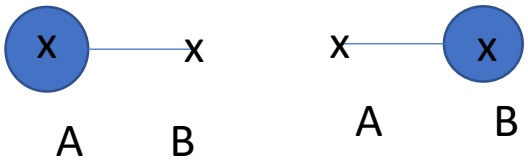
2. Généralisation; interactions entre orbitales atomiques

3. Molécules diatomiques homonucléaires

4. Molécules diatomiques héteronucléaires

1. L'ion H_2+

- *Lorsque* $R_{AB} \longrightarrow \infty$
  - $H_2^+ = H + H^+$
  - 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
    - => Toute combinaison linéaire est également solution
    - $\boldsymbol{\psi = c_a\varphi_a + c_b\varphi_b}$



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

$$\psi = \sum_i c_i\,\varphi_i$$

= approximation LCAO

Linear Combination of Atomic Orbitals

Détermination des coefficients en utilisant la symétrie de la molécule

- Densité ponctuelle de probabilité de présence:

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

- La symétrie moléculaire impose: $c_a^2 = c_b^2$ => $c_a = \pm c_b$

  => $\psi_\pm = N(\varphi_a \pm \varphi_b)$

- Normalisation:
  - $\int \psi_\pm^2 dv = N^2(2 \pm 2S)$ => $N = 1/\sqrt{2(1 \pm S)}$

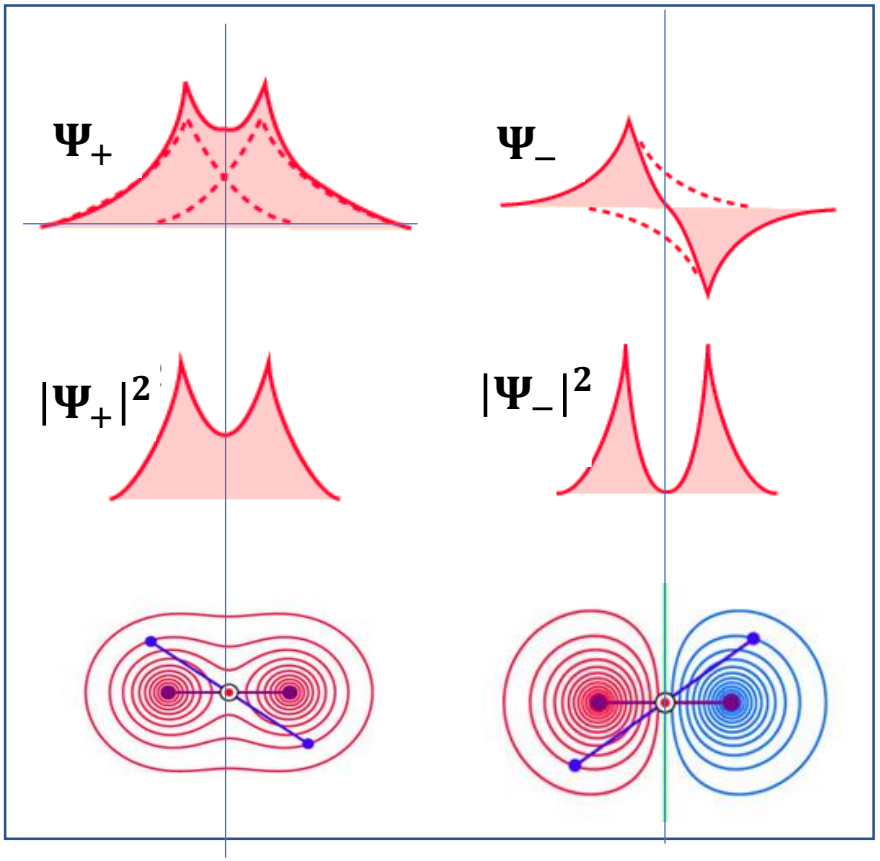
- Energie:
  - $\langle E \rangle = \int \psi_\pm \hat{H} \psi_\pm \, dv = \dfrac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S_{ab}}$

$H_{aa} = \int \varphi_a \hat{H} \varphi_a dv$ (Intégrale coulombienne, $H_{aa} = H_{bb}$<0)
$H_{ab} = \int \varphi_a \hat{H} \varphi_b dv$ (Intégrale de résonance, $H_{ab} = H_{bb}$<0)
$S_{ab} = \int \varphi_a \varphi_b dv$ (Intégrale de recouvrement, $0 \leq |S_{ab}| \leq 1$)

1. L'ion H_2+

V. MOLECULES DIATOMIQUES

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

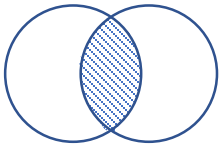
Ψ_+: orbitale liante: electrons entre les noyaux
Ψ_- : orbitale antiliante: plan nodal entre les noyaux

1. L'ion H_2+

V. MOLECULES DIATOMIQUES

Energies :

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



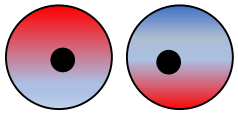
Intégrale de recouvrement
$S_{ab} = \int \varphi_a \varphi_b dv$

H_{aa} H_{bb}

Intégrale coulombienne:
$$H_{aa} = \int \varphi_a \, \widehat{H} \, \varphi_a dv$$

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

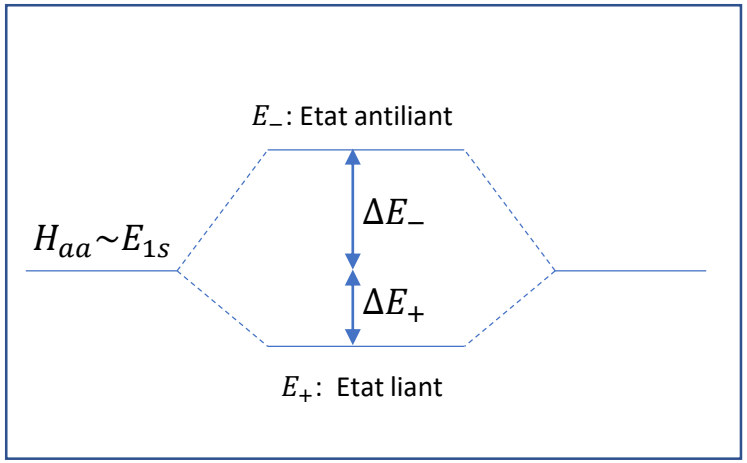
Pas d'interprétation simple
- dimension d'une énergie,
- $H_{ab} \leq 0$
- Stabilise/déstabilise les orbitales moléculaires

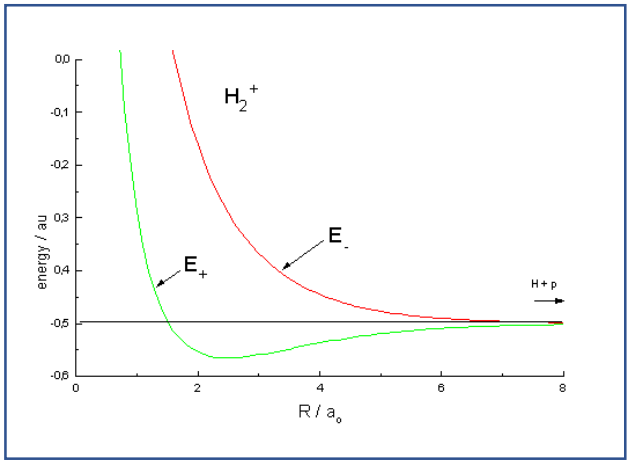
Approx. de Mulliken: $H_{ab} \sim 1{,}75 \, H_{aa} \, S_{ab}$

1. L'ion H_2+

V. MOLECULES DIATOMIQUES

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



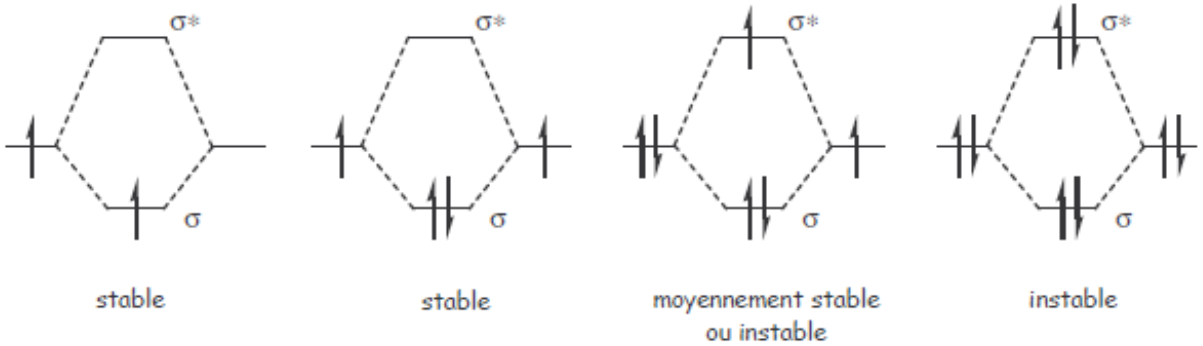


- Le niveau antiliant est plus déstabilisé que le niveau liant n'est stabilisé: $\Delta E_+ < \Delta E_-$
- La stabilisation est d'autant plus forte que H_{ab} (et donc S_{ab}) est élevé
- Energie de liaison de H_2^+:

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

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

1ère période



	H_2^+	H_2 , He_2^{2+}	H_2^-, He_2^+	H_2^{2-}, He_2
OL	1/2	1	1/2	0

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

2.2. Généralisation de la méthode LCAO à 2 orbitales quelconques

a/ Méthode des variations

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

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

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

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

Dérivation / c_a: $\frac{N'}{D'} = \frac{2c_aH_{aa}+2c_bH_{ab}}{2c_a+2c_bS_b} = E$

Après réarrangement:

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

Dérivation / c_b:

Système d'équations séculaires

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 determinant des coefficients est non-nul:

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

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

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

$\Rightarrow$ Injectées dans le système d'équations séculaires

$\Rightarrow$ 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: $E_{\pm} = \dfrac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S_{ab}}$

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 $(H_{aa} < H_{bb})$

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

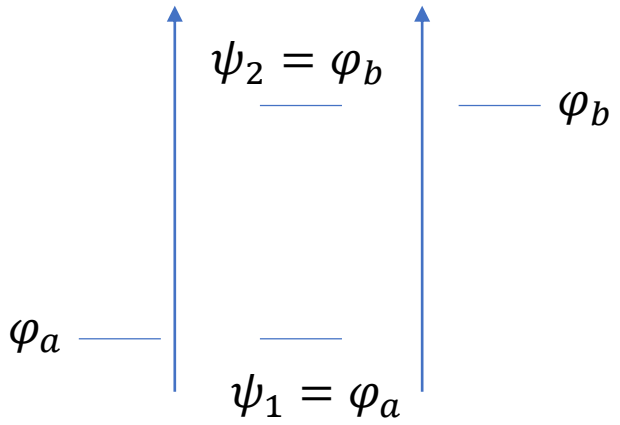
Soit: $(H_{aa} - E)(H_{bb} - E) - (H_{ab} - ES_{ab})^2 = 0$

Après ré-arrangement:

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

- Si $S_{ab} = 0$

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



2. Molécules diatomiques homonucléaires

V. MOLECULES DIATOMIQUES

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

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

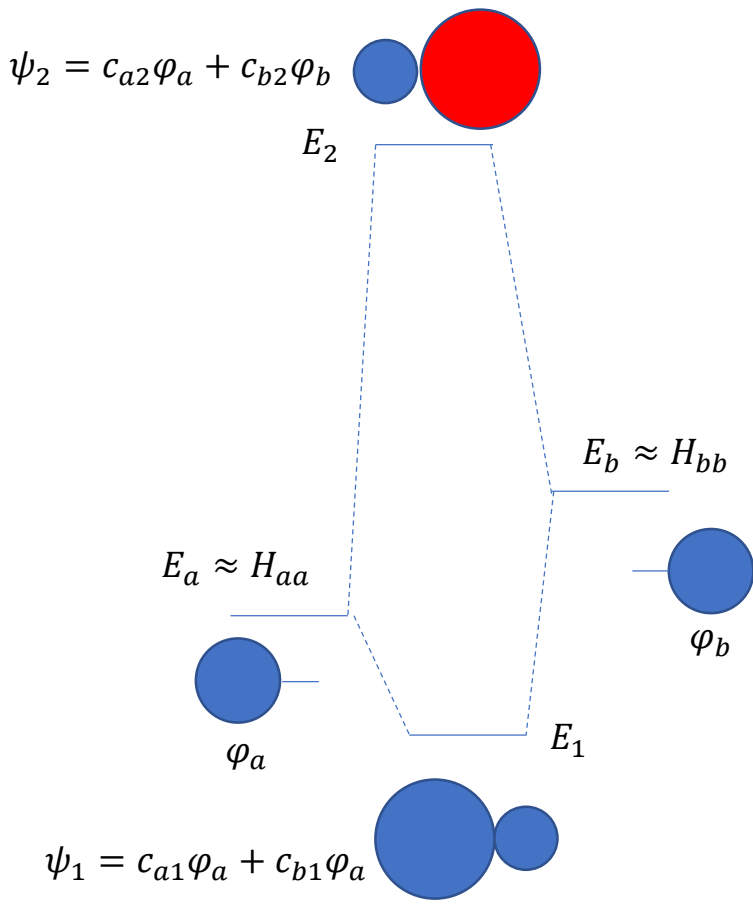
L'OM liante est:

- 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 ($|c_{b2}| > |C_{a2}|$)

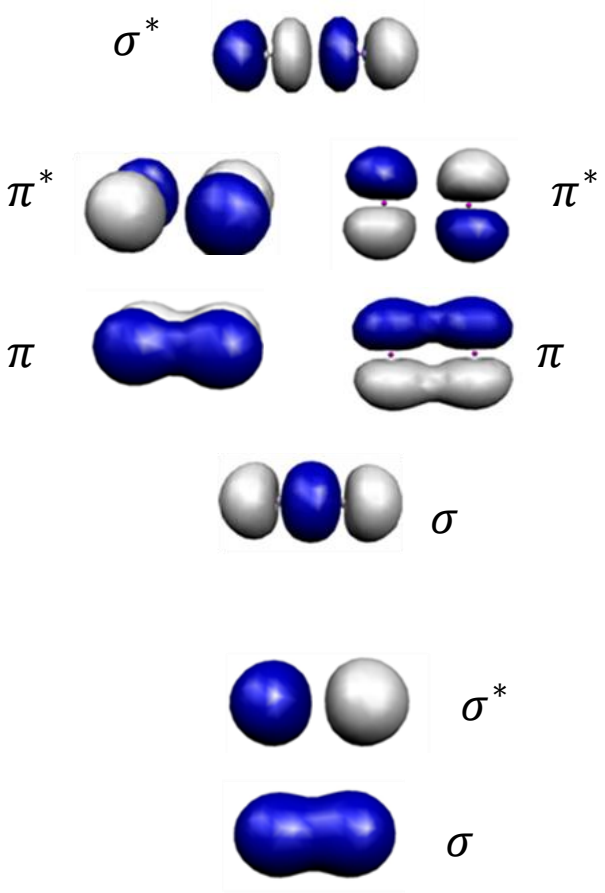
Les signes des coefficients dependent de celui de l'intégrale de recouvrement S_{ab}



e/ Molécules de la 2ème période

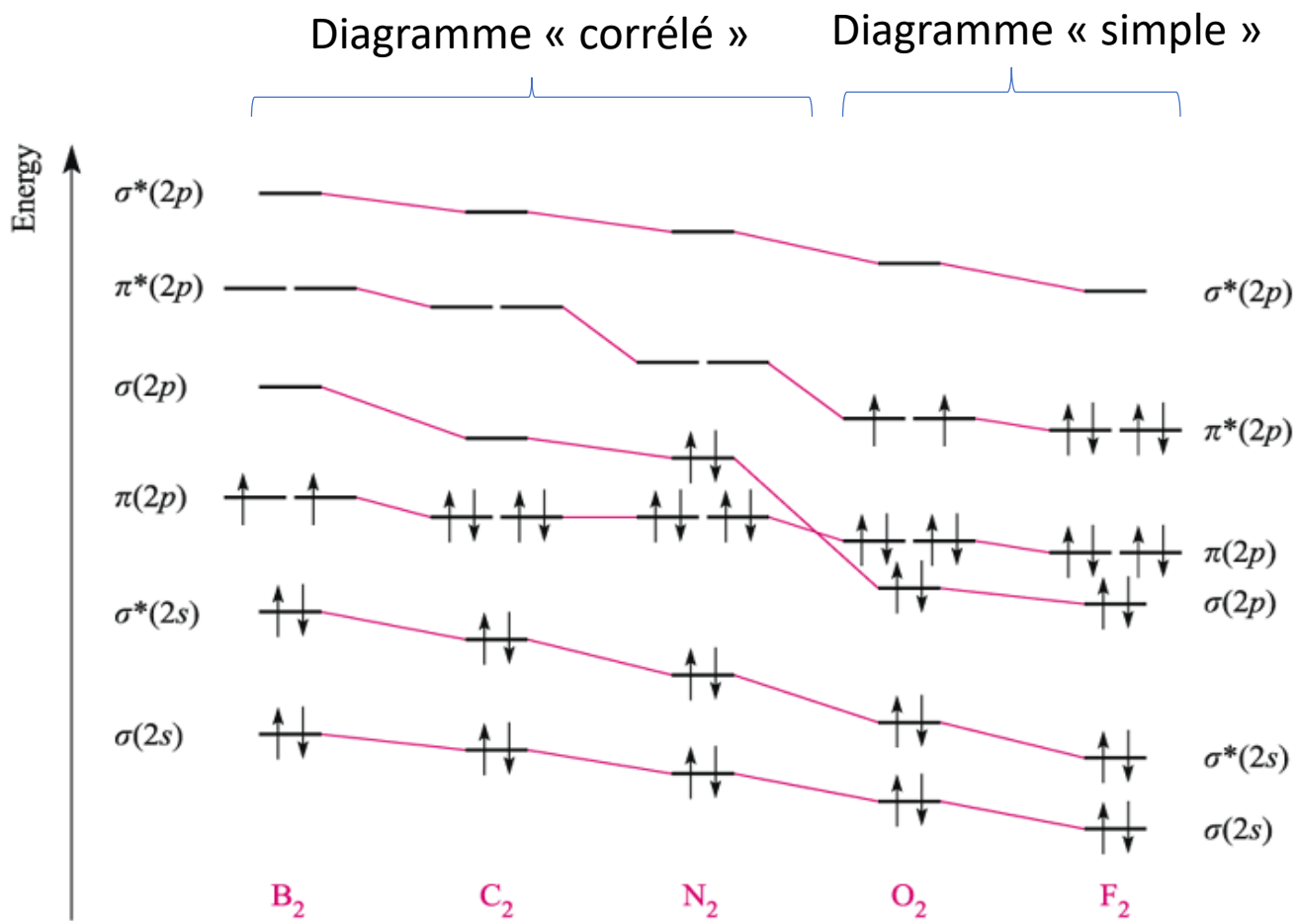
- Recouvrements nuls:
  - orbitales de coeur
  - px/py ; px/pz ; pz/py

- Recouvrement non nuls:
  - s/s ; s/pz ; px/px ; py/py ; pz/pz



2. Molécules diatomiques homonucléaires

V. MOLECULES DIATOMIQUES



	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
	1	2	3	2	1
De/ kJ/mol	289	1216	2294	1176	470

2. Molécules diatomiques hétéronucléaires

V. MOLECULES DIATOMIQUES

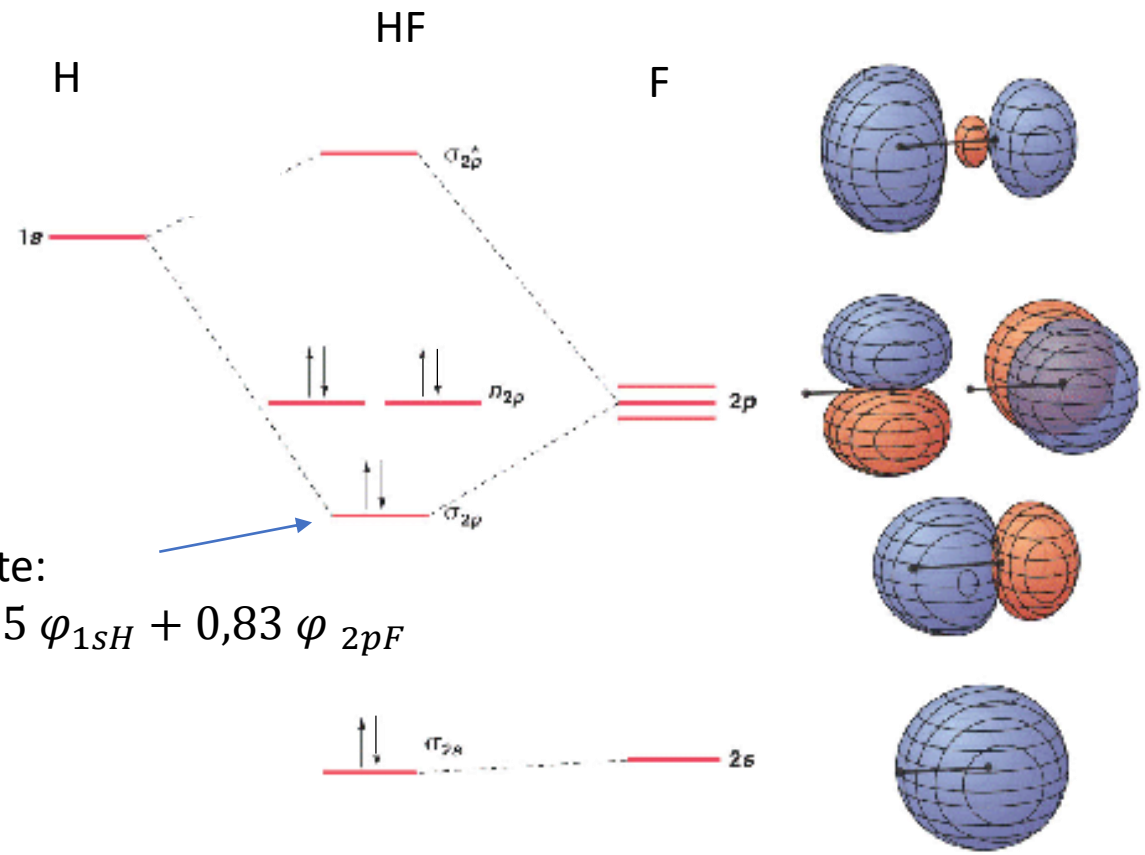
Exemple: HF

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

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

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

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



OM liante:

$\psi = 0,35\ \varphi_{1sH} + 0,83\ \varphi_{\ 2pF}$

Populations atomiques, charges atomiques

Partition de la densité électronique

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

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

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

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: $q_a = n_a \left(c_a^2 + c_a c_b S_{ab}\right)$

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

$$Q_F = -0.579\ u.a.$$
$$Q_a = +0.579\ u.a.$$

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

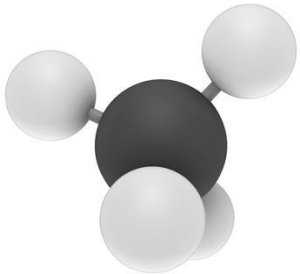
Molécules Polyatomiques

1.Théorie de l'hybridation

2. Théorie de Hückel

VI. MOLECULES POLYATOMIQUES
1. Hybridation
2. Hückel

Structure du méthane



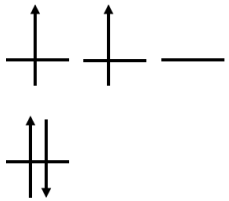
Tetraèdrique

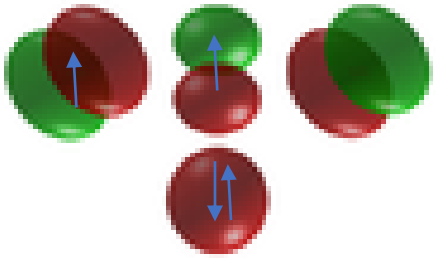
Angles HCH = 109.5°

Distances C-H= 110 pm

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

C: $2s^2\,2p^2$

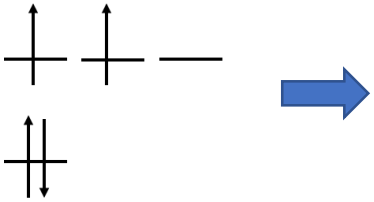




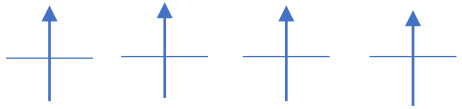
2 électrons non-appariés:

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

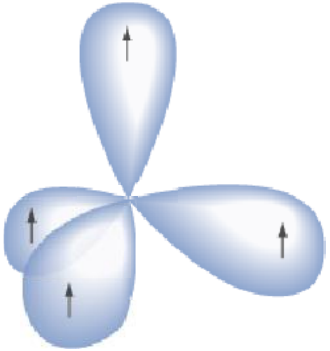
=> On hybride (regroupe) artificiellement les orbitales atomiques:



C isolé

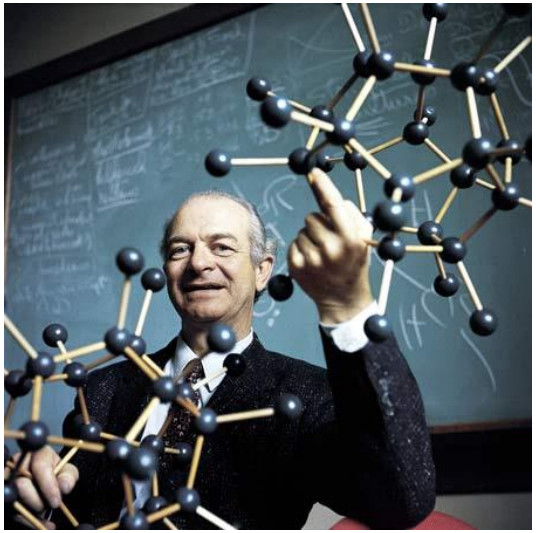


C: sp^3



VI. MOLECULES POLYATOMIQUES
1. Hybridation
2. Hückel

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

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

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= a_1 s + b_1 p_x + c_1 p_y + d_1 p_z \\ \psi_2 &= a_2 s + b_2 p_x + c_2 p_y + d_2 p_z \\ \psi_3 &= a_3 s + b_3 p_x + c_3 p_y + d_3 p_z \\ \psi_4 &= a_4 s + b_4 p_x + c_4 p_y + d_4 p_z \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

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

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

and

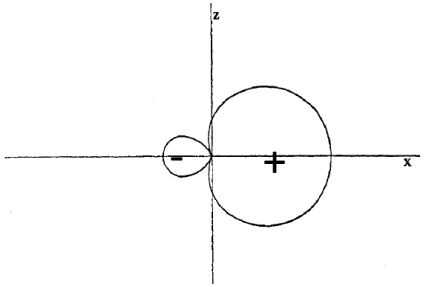
$$\int \psi_i \psi_k d\tau = 0 \quad \text{or } a_i a_k + b_i b_k + c_i c_k + d_i d_k = 0 \quad i,k = 1,2,3,4 \quad i \neq k \qquad (7b)$$

1. Hybridation

VI. MOLECULES POLYATOMIQUES
1. Hybridation
2. Hückel

Première orbitale hydride, 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 2px: 1.7 u.a.)

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**

1. Hybridation

VI. MOLECULES POLYATOMIQUES
1. Hybridation
2. Hückel

Autre jeu équivalent de fonctions:

$$\psi_{111} = \frac{1}{2}(\varphi_{2s} + \varphi_{2p_x} + \varphi_{2p_y} + \varphi_{2p_z})$$
$$\psi_{1\bar{1}\bar{1}} = \frac{1}{2}(\varphi_{2s} + \varphi_{2p_x} - \varphi_{2p_y} - \varphi_{2p_z})$$
$$\psi_{\bar{1}1\bar{1}} = \frac{1}{2}(\varphi_{2s} - \varphi_{2p_x} + \varphi_{2p_y} - \varphi_{2p_z})$$
$$\psi_{1\bar{1}\bar{1}} = \frac{1}{2}(\varphi_{2s} - \varphi_{2p_x} - \varphi_{2p_y} + \varphi_{2p_z})$$

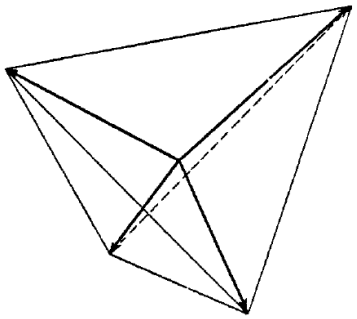
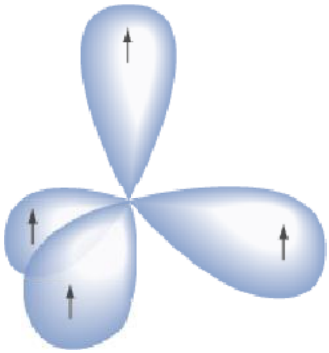


Fig. 4.—Diagram showing relative orientation in space of the directions of the maxima of four tetrahedral eigenfunctions.

⇒ On forme ainsi 4 fonctions équivalentes, dans les directions du tétraèdre

⇒ Hybrides sp^3



1. Hybridation

Environnement trigonal (plan xy):

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

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

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

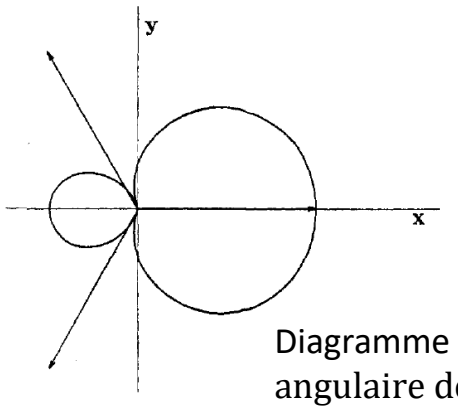
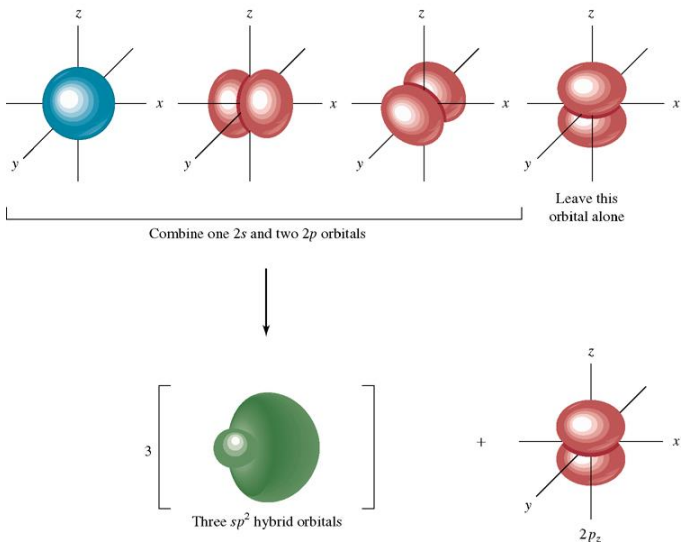
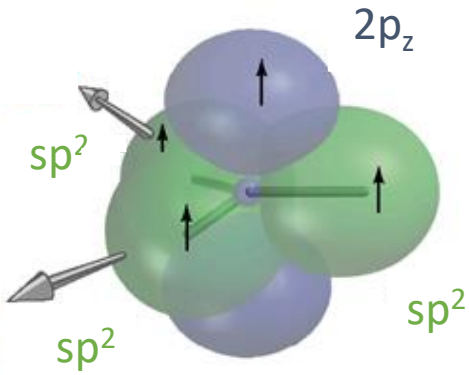


Diagramme angulaire de ψ_1

⇒ 3 hybrides équivalentes sp^2
⇒ Même plan, angle 120°
⇒ Il reste la 3eme orbitale p





VI. MOLECULES POLYATOMIQUES
1. Hybridation
2. Hückel

1. Hybridation

VI. MOLECULES POLYATOMIQUES
1. Hybridation
2. Hückel

Environnement linéaire (plan xy):

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

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

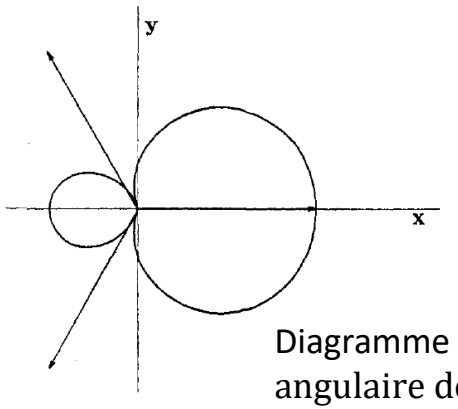
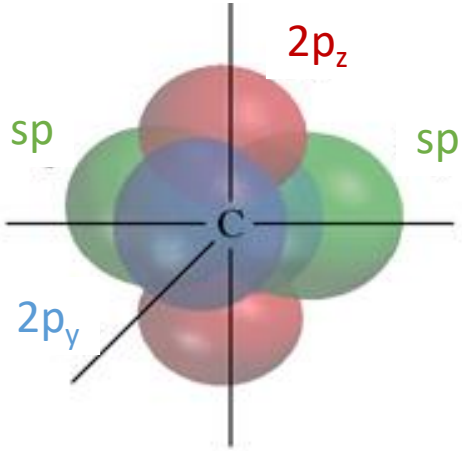


Diagramme angulaire de ψ_1

$\Rightarrow$ 2 hybrides équivalentes sp
$\Rightarrow$ Angle 180°
$\Rightarrow$ Il reste 2 orbitales p



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

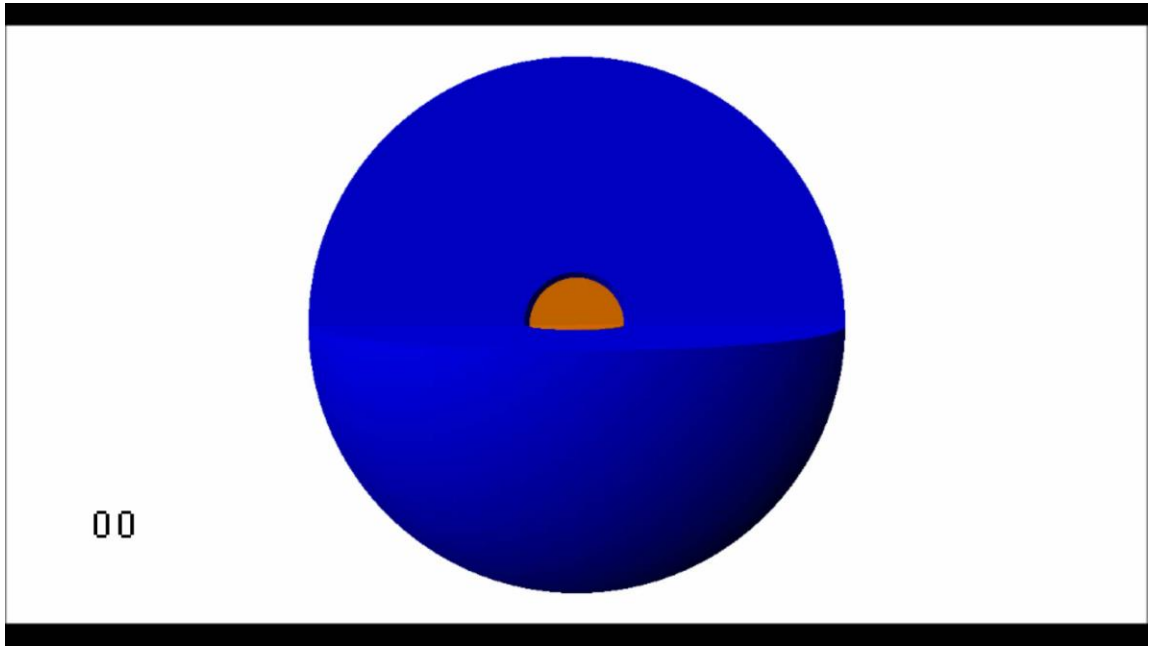
$$\psi_x = \frac{1}{2}\varphi_{2s} + \frac{\sqrt{3}}{2}\varphi_{2p_x} \rightarrow 75\%$$

$$\psi_x = \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}\varphi_{2p_x} \rightarrow 66\%$$

$$\psi_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{2s} + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{2p_x} \rightarrow 50\%$$

1. Hybridation

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

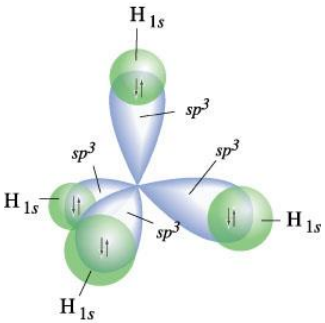


VI. MOLECULES POLYATOMIQUES
1. Hybridation
2. Hückel

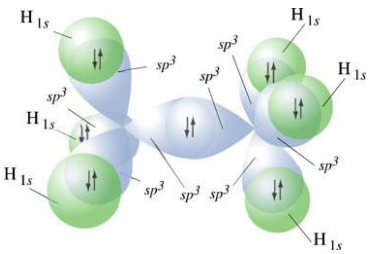
1. Hybridation

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

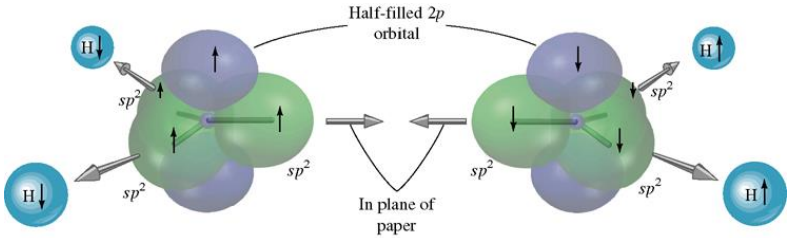
Méthane:

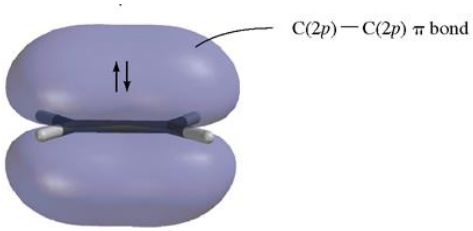


Ethane:



Ethène:





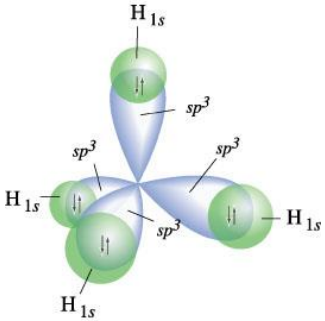
1. Hybridation

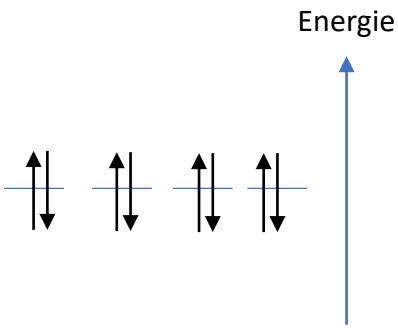
VI. MOLECULES POLYATOMIQUES
1. Hybridation
2. Hückel

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

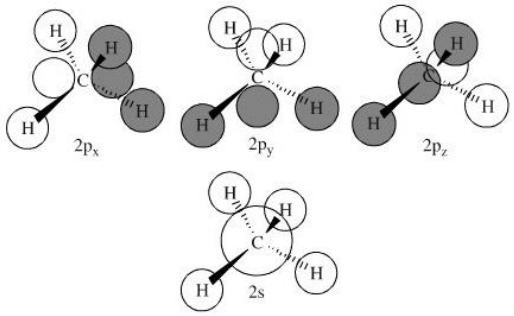
Exemple du méthane:

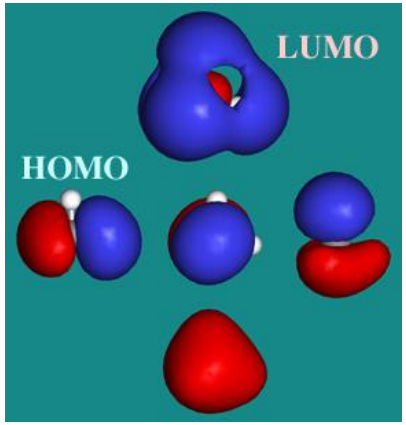
Image naïve de l'hybridation:

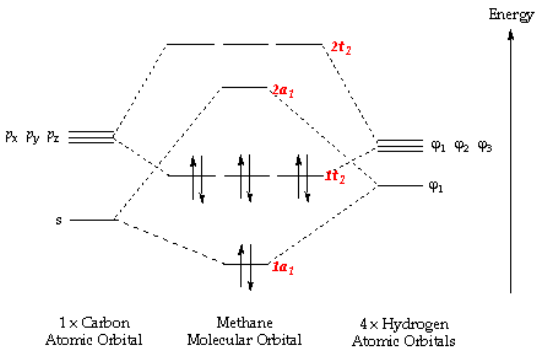




Structure électronique réelle:







VI. MOLECULES POLYATOMIQUES
1. Hybridation
2. Hückel

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

2. Théorie de Hückel simple

VI. MOLECULES POLYATOMIQUES
1. Hybridation
2. Hückel

Méthode LCAO généralisée à n orbitales:

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

- n équations linéaires homogènes, n inconnues c_i

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

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

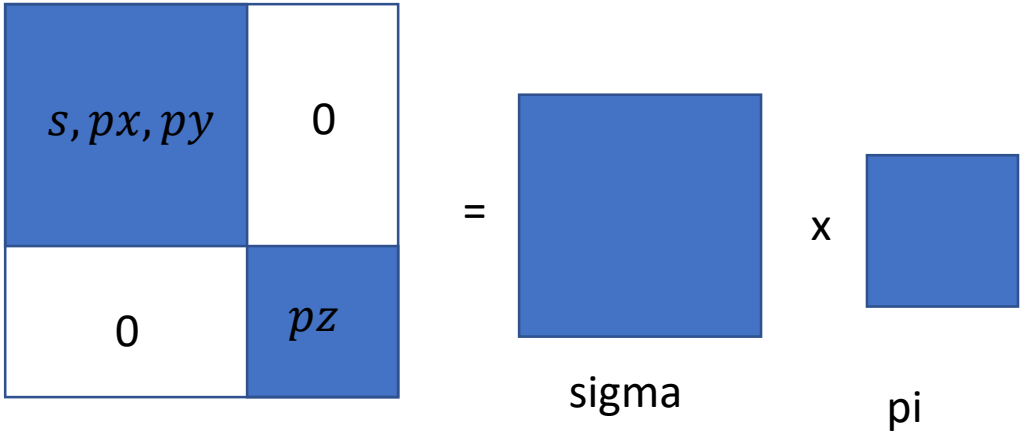
$$\begin{vmatrix} (H_{11} - E) & (H_{12} - ES_{12}) & \cdots & (H_{1n} - ES_{1n}) \\ (H_{21} - ES_{21}) & (H_{22} - E) & \cdots & (H_{2n} - ES_{2n}) \\ \\ (H_{n1} - ES_{n1}) & (H_{n2} - ES_{n2}) & \dots & (H_{nn} - ES_{nn}) \end{vmatrix} = 0$$

- Polynôme de degré n, n solutions réelles: $E_1 \leq \mathrm{E}_2 \leq \cdots \leq E_n$

VI. MOLECULES POLYATOMIQUES
1. Hybridation
2. Hückel

Pour les molécules planes:

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



- Simplification par hypothèses supplémentaires (paramètres de Huckel)

2. Théorie de Hückel simple

VI. MOLECULES POLYATOMIQUES
1. Hybridation
2. Hückel

Ecriture du déterminant:

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

$H_{ii} = \alpha$ (~ -11,4 eV)
$H_{ij} = \beta$ (~ - 3,0 eV) ssi i et j sont liés
$S_{ij} = 0$ $(S_{ii} = 1)$

Dans le déterminant:

Termes diagonaux: $H_{ii} - E$ => $\alpha - E$

Non diagonaux: $H_{ij} - E\, S_{ij} \Rightarrow \beta$ si i et j 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

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

2. Théorie de Hückel simple

Simplification de l'écriture du déterminant:

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

Termes diagonaux: $H_{ii} - E$ => 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

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

Or, $E = \alpha - x\beta \Rightarrow E = \alpha \pm \beta$

Equations séculaires:

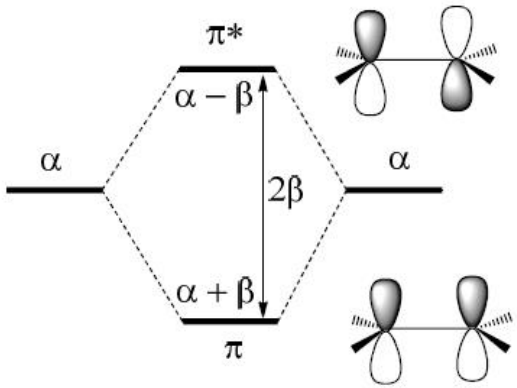
$$c_1\, x + c_2 = 0$$
$$c_1 + x\, c_2 = 0$$

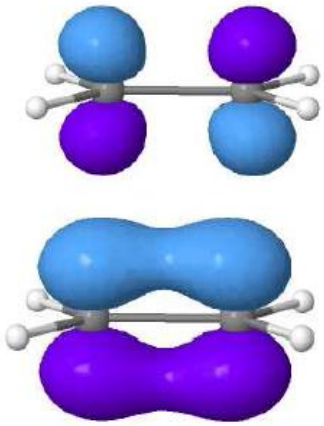
$\Rightarrow$ Substitution par $x = \pm 1$ puis normalisation

OM

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

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





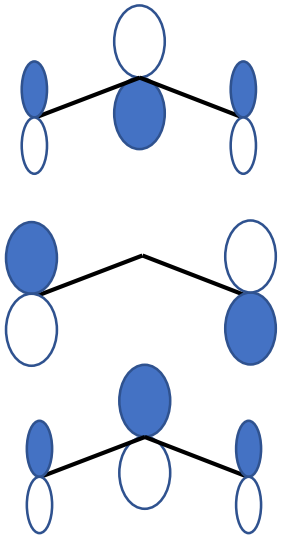
VI. MOLECULES POLYATOMIQUES
1. Hybridation
2. Hückel

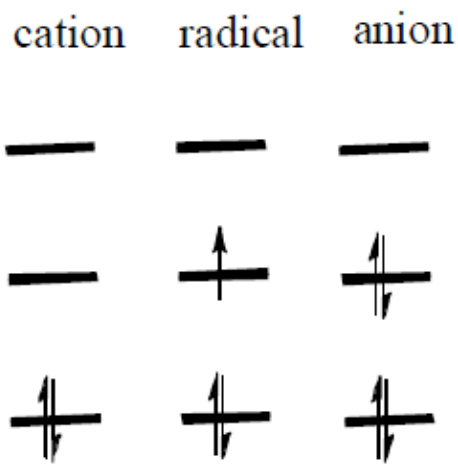
Systèmes conjugués à 3 centres

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta \qquad \pi_1 = 0{,}50\phi_1 + 0{,}71\phi_2 + 0{,}50\phi_3$$

$$E_2 = \alpha \qquad \pi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}(\phi_1 - \phi_3)$$

$$E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta \qquad \pi_1 = 0{,}50\phi_1 - 0{,}71\phi_2 + 0{,}50\phi_3$$





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

2. Théorie de Hückel simple

Butadiène:

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

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

$$x_1 = -\sqrt{\frac{3+\sqrt{5}}{2}} \qquad x_3 = -\sqrt{\frac{3-\sqrt{5}}{2}}$$

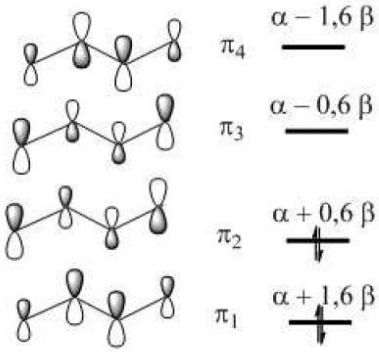
$$x_2 = \sqrt{\frac{3+\sqrt{5}}{2}} \qquad x_4 = \sqrt{\frac{3-\sqrt{5}}{2}}$$

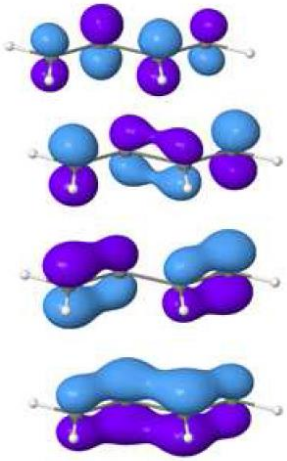
$$\pi_1 = 0{,}37\ \phi_1 + 0{,}60\ \phi_2 + 0{,}60\ \phi_3 + 0{,}37\ \phi_4$$

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

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

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





VI. MOLECULES POLYATOMIQUES
1. Hybridation
2. Hückel

Charges électroniques π et charge π nette

- **Diatomique**
  - $n(i) \quad = \sum_k n_k (c_{ik}^2 + c_{ik} c_{jk} S_{ij})$ Nombre d'électrons
- **Hückel: $S_{ij} = 0$**
  - $n(i) = \sum n_k c_{ik}^2$
  - Charge π nette: $q(i) = p_i - n(i)$
- **Ex: butadiene**
  - $n(C_1) = 2 \times 0{,}37^2 + 2 \times 0{,}6^2 = 1 \quad q(C1) = 1 - 1 = 0$
  - Tous les C d'HC alternants ont une charge π nulle
- **Ex: anion allyle**
  - $n(C_1) = 2 \times 0{,}5^2 + 2 \times \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 = 1{,}5 \quad q(C_1) = -0.5$

2. Théorie de Hückel simple

VI. MOLECULES POLYATOMIQUES
1. Hybridation
2. Hückel

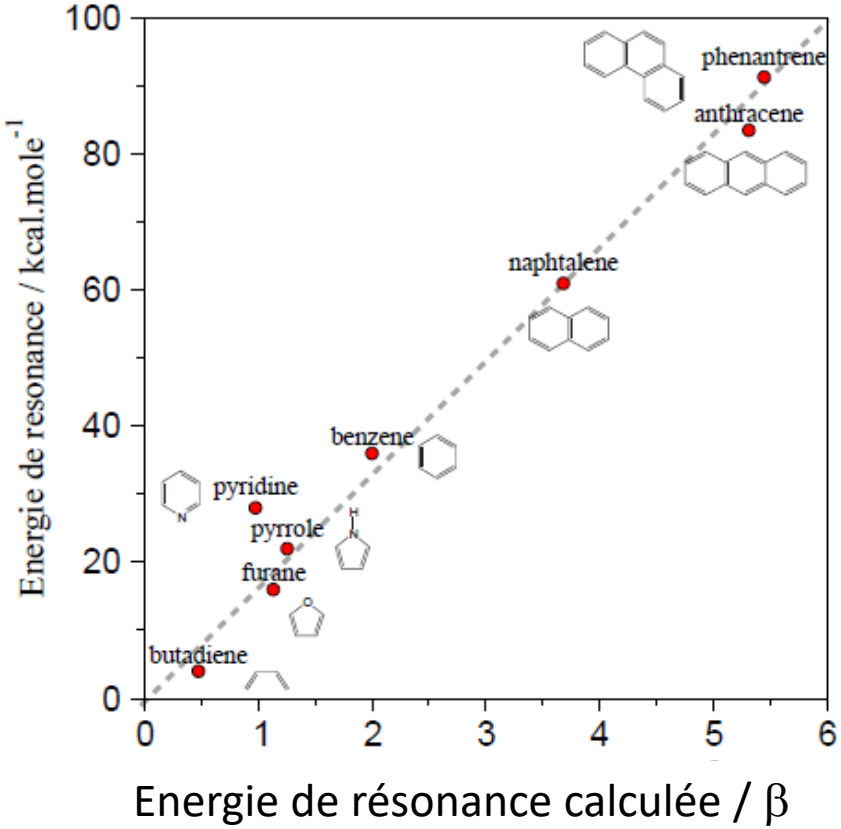
- Indice de liaison π
  - $p_{ij} = \sum_k n_k c_{ik} c_{jk}$

- 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

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

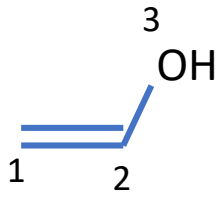
Atome ou groupe	Intégrale coulombienne	Intégrale de résonance	Example
O, 1e	$\alpha_O = \alpha + \beta$	$\beta_{CO} = \beta$	=C-C=O
O, 2e	$\alpha_O = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CO} = 0{,}8\ \beta$	-C=C-OH
N, 1e	$\alpha_N = \alpha + 0{,}5\beta$	$\beta_{CN} = \beta$	=C-C=N-C=
N, 2e	$\alpha_N = \alpha + 1{,}5\beta$	$\beta_{CN} = 0{,}8\ \beta$	=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-

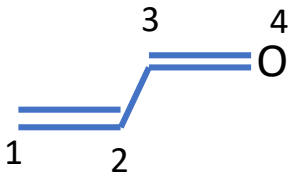
Electronégativité

Force des liaisons

VI. MOLECULES POLYATOMIQUES
1. Hybridation
2. Hückel

Exemples





O, 2e:
$\alpha + 2\beta$
$\beta_{CO} = 0{,}8\,\beta$

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

O, 1e:
$\alpha + \beta$
$\beta_{CO} = \beta$

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