

Introduction à la chimie quantique

I Rappels de mécanique quantique

A. Dualité Onde-Corpuscule

La lumière peut être décrite comme une onde (électromagnétique) et/ou comme une particule (le photon).

Afin de résoudre les incohérences encore persistantes de la physique autour des rayonnements, le physicien Max Planck développe en 1900 la théorie des quanta. Dans cette théorie l'énergie transportée par le rayonnement est quantifiée. Chaque «grain» de rayonnement (ce qui sera identifié plus tard comme étant le photon) possède le quantum d'énergie $E = h\nu$ (qui correspond à la taille minimale d'un «paquet» d'énergie, c'est à dire, l'énergie minimale transmissible entre le photon et la matière).

En 1924, Louis de Broglie émet l'hypothèse d'une dualité onde-corpuscule. Autrement dit, il affirme que toute matière possède une onde associée (ce qui résoudra de nombreuses contradictions apparentes de la physique de son époque). Cette dualité est exprimée par l'équation suivante sous le nom d'«onde de De Broglie»

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

Le **double comportement du rayonnement** est décrit dans l'équation selon les aspects suivants :

- Un rayonnement de longueur d'onde λ peut être décrit par des photons d'énergie $E = h\nu$ et de quantité de mouvement $p = h/\lambda$ (aspect corpusculaire = mécanique).
- À toute particule de quantité de mouvement p est associée une onde (description ondulatoire) de longueur d'onde $\lambda = h/p$.

ν (lettre grecque «nu») = fréquence de rayonnement

v (lettre latine) = vitesse

m = masse

$p = mv$ = quantité de mouvement ; description corpusculaire (c'est à dire particulaire)

h = constante de Planck

λ = description ondulatoire

B. L'équation de Schrödinger

La mécanique tient compte de la dualité onde-corpuscule pour décrire la matière à l'échelle microscopique. On ne peut pas décrire le mouvement des particules par des trajectoires comme en mécanique classique, on décrit plutôt les portions de l'espace où les particules sont réparties. Par exemple, dans le cas d'un électron, on dira qu'il se trouve dans une

portion de l'espace dans laquelle l'onde qui lui est associée est non nulle. La particule quantique est décrite par une fonction d'onde, Ψ (prononcée «psi»), qui représente la répartition de cette particule dans l'espace. La fonction d'onde est solution de l'équation de Schrödinger :

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

Dans l'équation de Schrödinger, le $\hat{H}$ correspond à un opérateur dit «Hamiltonien», E correspond à l'énergie de la particule et Ψ désigne la fonction d'onde. Sa résolution analytique n'est possible que pour les atomes hydrogénoïdes.

C. La fonction d'onde

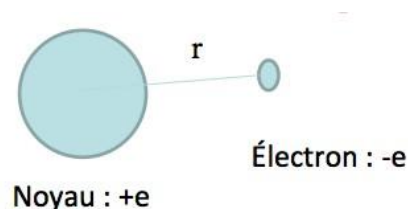
La fonction d'onde est une **fonction mathématique** dont la valeur peut être grande dans certaines régions, faible ou même nulle dans d'autres.

Elle définit **l'état du système**, c'est à dire qu'elle contient **toutes** les informations sur la position et le mouvement de la particule qu'elle décrit.

Si la fonction d'onde associée à une particule prend une valeur Ψ en un point donné r , la probabilité de trouver cette particule au point r est proportionnelle à $|\Psi|^2 d\tau$ où $d\tau$ correspond au volume élémentaire tel que $d\tau = dxdydz$.

On utilise cette formule car notre particule se trouve dans un espace en trois dimensions, mais on pourrait la simplifier en n'utilisant que $|\Psi|^2 dx$ si besoin pour la compréhension.

D. L'atome d'hydrogène en mécanique quantique



La fonction d'onde Ψ de l'atome d'hydrogène décrit l'état de l'électron (état fondamental ou état excité) et est liée au niveau d'énergie de celui-ci. La fonction dépend **uniquement** de trois nombres quantiques: n, l, m (et surtout pas du spin !). Les différentes fonctions d'onde possibles (selon les valeurs de n, l, m) sont appelées des **orbitales**.

Ainsi, l'équation de Schrödinger en fonction de ces valeurs peut se noter:

$$\hat{H}\Psi_{n,l,m}(x, y, z) = E_n \Psi_{n,l,m}(x, y, z)$$

$$E_n = \frac{-13,6}{n^2} \text{ eV}$$

La fonction d'onde est une solution de l'équation de Schrödinger et est donc le résultat de l'interaction entre l'électron et le noyau (terme d'énergie potentielle), et le mouvement de

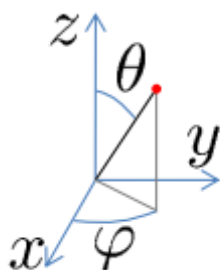
l'électron (son énergie cinétique) en tenant compte du caractère quantique de l'électron.

La fonction en elle-même est complexe et n'a pas de signification physique. En revanche, son module au carré représente la **densité de probabilité** de présence de l'électron dans une portion de l'espace $d\tau$. Ainsi, et c'est un point important à noter, seule $|\Psi|^2$ a une définition physique. On peut donc tout à fait dire que **la probabilité de retrouver l'électron dans un volume de l'espace est proportionnelle à $|\Psi|^2 d\tau$** .

L'électron dans l'atome d'hydrogène va être décrit par une fonction d'onde que l'on choisit d'exprimer en coordonnées sphériques :

$$\Psi(r, \theta, \varphi)$$

On va rechercher des états stables (stationnaires) qui ne dépendent pas du temps.



Signification en mécanique quantique : On va rechercher les états propres et les valeurs propres de l'opérateur énergie. (Nous savons que les orbitales atomiques ont des énergies différentes suivant la couche et la sous-couche auxquelles elles sont associées).

Simplification par la forme de la fonction d'onde :

Grâce à la symétrie sphérique, on peut mettre Ψ sous la forme :

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$R_{n,l}(r)$: fonction radiale ; $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$: fonction angulaire

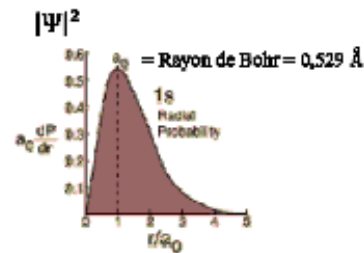
Fonctions radiales et densité radiale de probabilité

n	l	Fonction $R_{n,l}(r)$	Densité de probabilité $u_{n,l}^2(r) = r^2 R_{n,l}^2(r)$
1	0	$2 \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$	$4 \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$
2	0	$2 \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$	$4 \left(\frac{1}{2a_0}\right)^3 r^2 \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$
2	1	$\sqrt{\frac{1}{3}} \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$	$\frac{1}{3} \left(\frac{1}{2a_0}\right)^3 \left(\frac{r^2}{a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$
3	0	$2 \left(\frac{1}{3a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$	$4 \left(\frac{1}{3a_0}\right)^3 r^2 \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2}\right)^2 \exp\left(-\frac{2r}{3a_0}\right)$
3	1	$\frac{4\sqrt{2}}{9} \left(\frac{1}{3a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} \left(1 - \frac{r}{6a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$	$\frac{32}{81} \left(\frac{1}{3a_0}\right)^3 \left(\frac{r^2}{a_0}\right)^2 \left(1 - \frac{r}{6a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{2r}{3a_0}\right)$
3	2	$\frac{4}{27\sqrt{10}} \left(\frac{1}{3a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$	$\left(\frac{4}{27}\right)^2 \frac{1}{10} \left(\frac{1}{3a_0}\right)^3 r^2 \left(\frac{r}{a_0}\right)^4 \exp\left(-\frac{2r}{3a_0}\right)$

Exemple : Densité de probabilité radiale d'un électron 1s.

$$|\Psi|^2 = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2\frac{r}{a_0}}$$

Notez que cette expression ne dépend pas du temps.
C'est un état stationnaire (stable vis-à-vis du temps).



Pour calculer la probabilité de trouver l'électron entre le rayon b et le rayon c, on intègre la densité $|\Psi|^2$ entre b et c :

$$P = \frac{4}{a_0^3} \int_b^c r^2 e^{-2\frac{r}{a_0}} dr$$

Exemple : b=0,5 ; c=1,5 $\Rightarrow P=0,496$

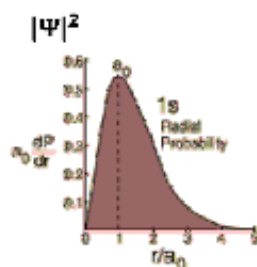
Donc, l'électron se trouve entre 0,5 bohr et 1,5 bohr avec une probabilité de 0,496

Notez que la proba de trouver l'électron à un rayon précis est nulle !!! Car

$$P = \frac{4}{a_0^3} \int_b^b r^2 e^{-2\frac{r}{a_0}} dr = 0$$

Enfin, la fonction doit être normalisée. Ceci signifie que la fonction décrit un objet qui existe quelque part dans son domaine de définition.

$$P_V = \int_{V=\text{tout l'espace}} \psi^* \psi dV = 1$$

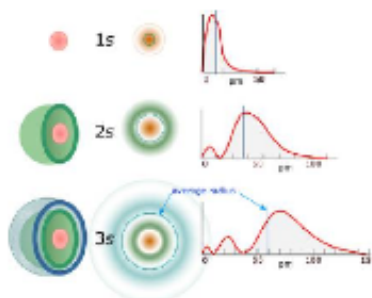


$$P = \frac{4}{a^3} \int_0^\infty r^2 e^{-2\frac{r}{a_0}} dr = 1$$

NB : si b = 0 ; c = 10 $\Rightarrow P = 0.99999954$

A un instant donné, il y a environ une chance sur 10 000 000 qu'un atome d'hydrogène soit plus de 10 fois plus gros qu'un atome d'hydrogène « moyen ».

D'où la notion de nuage électronique....



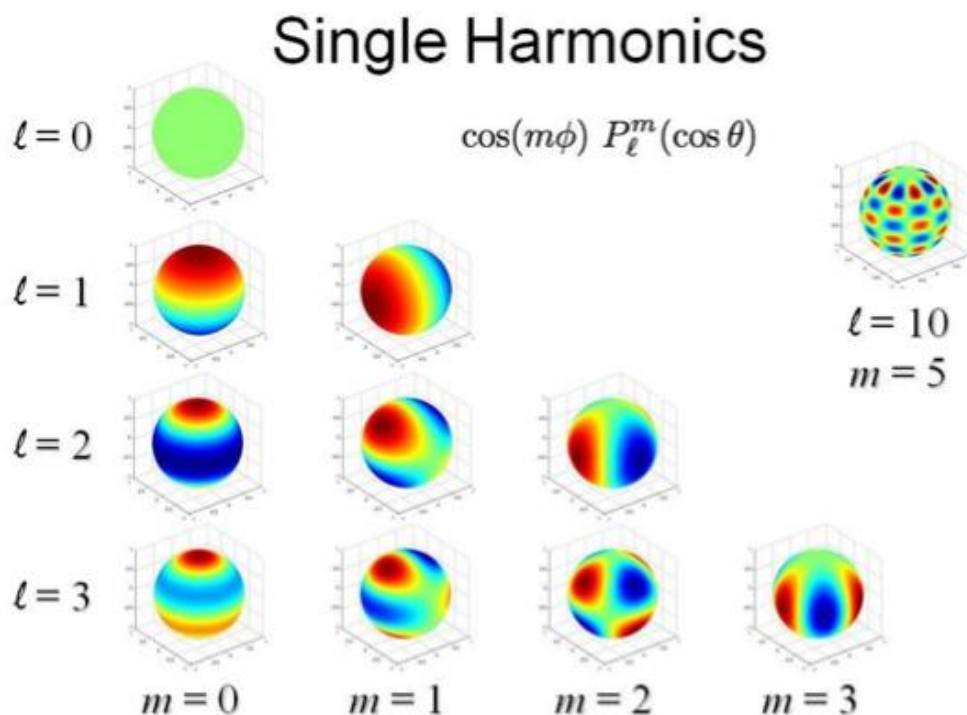
Les fonctions $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ sont des « harmoniques sphériques ». Elles sont très utilisées en physique car elles permettent de décrire n'importe quel mouvement de rotation.

$$\begin{aligned}
 Y_{0,0} &= \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} & Y_{2,0} &= \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
 Y_{1,0} &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta & Y_{2,1} &= -\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi} \\
 Y_{1,1} &= -\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{i\phi} & Y_{2,-1} &= \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi} \\
 Y_{1,-1} &= \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{-i\phi} & Y_{2,2} &= \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{2i\phi} \\
 & & Y_{2,-2} &= \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}.
 \end{aligned}$$

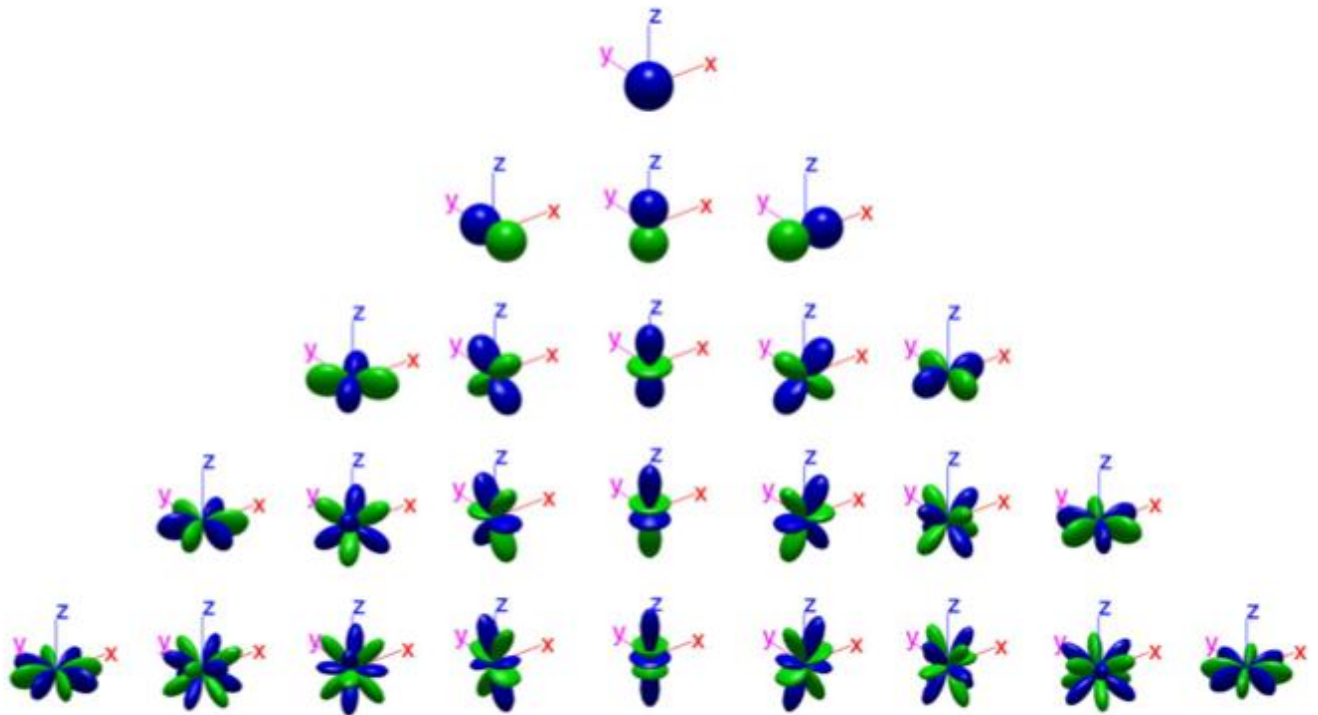
Notez que la première fonction ne dépend pas de θ ou φ (symétrie sphérique). Notez que certaines fonctions ne dépendent pas de φ (symétrie cylindrique). Notez que certaines fonctions sont complexes.

On peut combiner les fonctions ayant le même l et un m différent pour obtenir des fonctions réelles.

On peut les représenter en codant la valeur par une couleur sur une sphère ...



ou en codant leur valeur par une distance plus ou moins grande par rapport à l'origine (mais ce n'est pas une fonction radiale !!!).



Conclusion : On retrouve les trois nombres quantiques connus. On peut montrer que ces nombres quantiques doivent vérifier les relations que l'on avait vues :

$$n > 0 ; \quad 0 \leq l \leq n - 1 ; \quad -l \leq m \leq +l$$

Les fonctions d'ondes décrivant les électrons prennent la forme des orbitales atomiques déjà connues.

E. Les nombres quantiques

1. Le nombre quantique principal n , avec $n = 1, 2, \dots$

C'est le nombre quantique principal, noté n , qui détermine le niveau principal d'énergie E_n de l'atome d'hydrogène et définit les couches énergétiques. C'est un entier strictement positif (donc non nul). L'énergie E_n est quantifiée et se calcule selon la formule :

$$E_n = \frac{-13,6}{n^2} \text{ eV}$$

On appelle niveau (ou couche) l'ensemble des orbitales correspondants à une valeur de n :

- Le niveau **K** correspond à $n = 1$
- Le niveau **L** correspond à $n = 2$
- Le niveau **M** correspond à $n = 3$

2. Le nombre quantique secondaire l , avec $l = 0, 1, \dots, n-1$

Le nombre quantique secondaire, noté l (lettre L minuscule (l), dans son écriture cursive pour plus de lisibilité), est un entier positif (mais qui peut être nul donc non strictement positif) qui définit la notion de sous-couches (tandis que n définit la notion de couches, attention à ne pas confondre). Il peut prendre n valeurs, de 0 à $n - 1$, et détermine la géométrie des orbitales atomiques de sorte que la lettre attribuée à la sous-couche et à l'orbitale est la même. On a donc :

- Orbitale **s** pour $l = 0$;
- Orbitale **p** pour $l = 1$;
- Orbitale **d** pour $l = 2$;
- Orbitale **f** pour $l = 3$.

3. Le nombre quantique magnétique m , avec $m \in [-l, +l]$

Le nombre quantique magnétique (ou tertiaire), noté m , est un entier relatif compris entre $-l$ et $+l$ (inclus). Ce nombre décrit l'orientation de l'électron dans le champ magnétique des autres charges. Autrement dit, m détermine l'orientation de l'orbitale.

Exemple n°1: pour $l = 1$, on peut avoir $m = 1, 0, -1$.

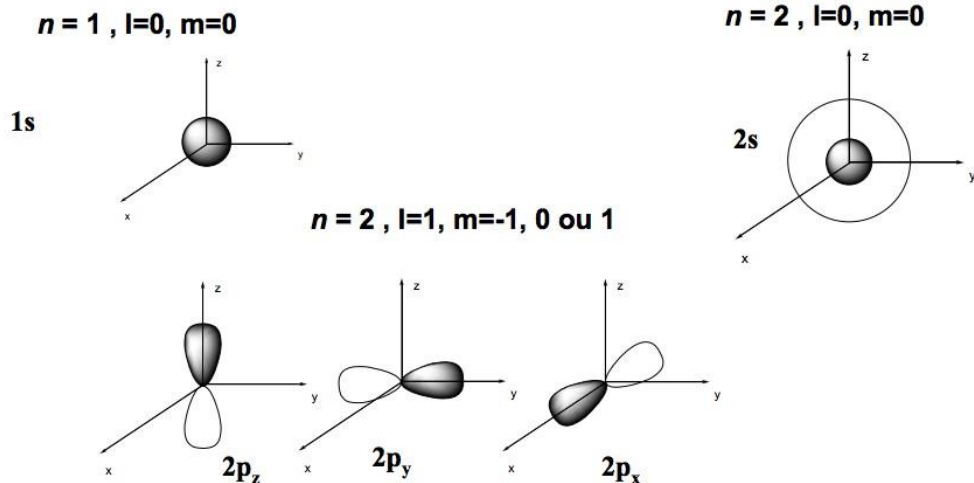
Exemple n°2: pour $l = 3$, on peut avoir $m = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$. Il y a donc $2l + 1$ valeurs possibles de m .

4. Le 4^{ème} nombre quantique: le spin

Le nombre quantique quaternaire dit « nombre de spin » est noté m_s . Il est nécessaire pour que l'électron soit complètement décrit par la fonction d'onde; pour autant, elle n'en dépend pas. Ce nombre ne peut prendre que deux valeurs : $+1/2$ ou $-1/2$. Il définit l'orientation de l'électron dans le champ magnétique. Ce quatrième nombre quantique est lié au spin de l'électron qui est de valeur $s = \frac{1}{2}$: c'est une caractéristique intrinsèque de l'électron.

F. Représentation des orbitales atomiques

À partir des nombres quantiques, nous allons représenter les orbitales. Elles ont une géométrie définie par l qui devient de plus en plus complexe quand l augmente. Pour décrire leur géométrie, on retiendra simplement qu'une orbitale **s** (pour $l = 0$) possède une forme sphérique et qu'une orbitale **p** (pour $l = 1$) a une forme de sablier (ou de 8) de trois orientations possibles (Rappel : pour $l = 1$, on a $m = 1, 0, -1$, soit trois orientations).

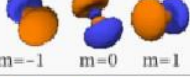
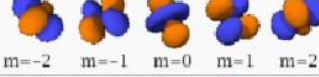
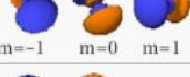


Le volume représenté schématiquement est limité par une **surface d'isodensité** : l'électron a X % (X compris entre 0 et 100) de chance de se retrouver dans ce volume.

Il existe ainsi une probabilité très faible mais non nulle de retrouver l'électron ailleurs que dans ces volumes.

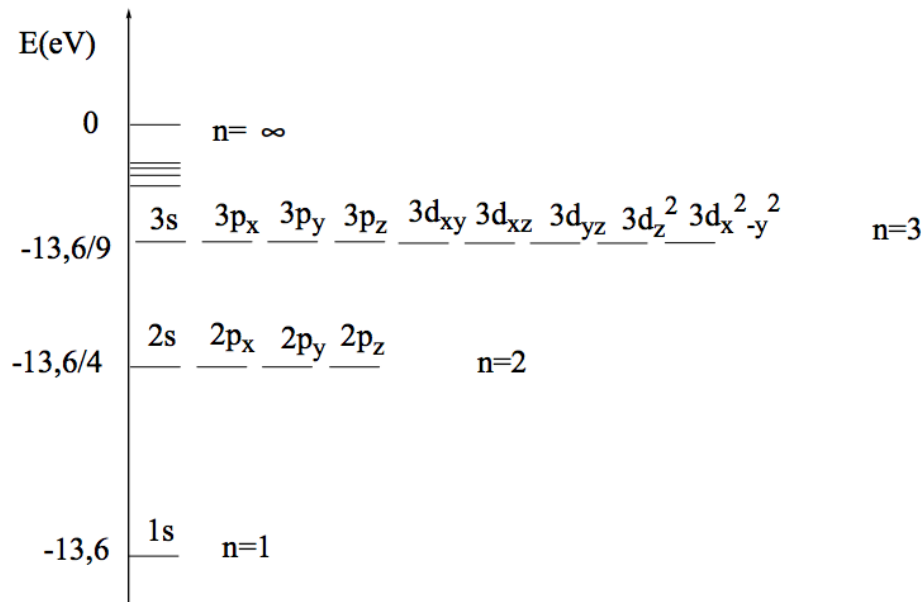
Exceptions : il existe cependant des espaces où la fonction d'onde s'annule, c'est à dire que la probabilité d'y trouver un électron est nulle, comme la surface de la sphère interne de l'orbitale 2s ou le plan (xOy) qui coupe l'OA 2p en deux : on parle alors de **surface nodale** (ou de nœud).

Par ailleurs, un volume marqué de noir (ou d'un +) correspond à une fonction d'onde positive tandis qu'un volume marqué de blanc (ou d'un -) correspond à une fonction d'onde négative. Quel que soit le signe de la fonction d'onde, la probabilité reste cependant la même (nous avons en effet vu plus haut que la probabilité dépendait du carré de sa valeur absolue). Souvent, les orbitales indiquent une direction qui entre en jeu dans l'établissement des liaisons, c'est par exemple le cas de l'orbitale 2p.

	s ($l=0$)	p ($l=1$)	d ($l=2$)	f ($l=3$)
n=1	 m=0			
n=2	 m=0	 m=-1 m=0 m=1		
n=3	 m=0	 m=-1 m=0 m=1	 m=-2 m=-1 m=0 m=1 m=2	
n=4	 m=0	 m=-1 m=0 m=1	 m=-2 m=-1 m=0 m=1 m=2	 m=-3 m=-2 m=-1 m=0 m=1 m=2 m=3
n=5	 m=0	 m=-1 m=0 m=1	 m=-2 m=-1 m=0 m=1 m=2	
n=6	 m=0	 m=-1 m=0 m=1		
n=7	 m=0			

À partir du tableau ci-dessus, on décrit les différents états possibles pour chaque niveau d'énergie désigné par n .

Les énergies des orbitales atomiques (O.A.) de l'hydrogène



Pour $n = 1$, $l = 0$ et $m = 0$. Il n'y a donc qu'un seul état possible (l'état fondamental) correspondant à l'orbitale $1s$. Puis, il y a dégénérescence des états, c'est à dire qu'au-delà de $n = 1$, plusieurs états correspondent à un même niveau d'énergie.

Pour $n = 2$, $l = 0$ et $m = 0$ et $l = 1$ et $m = 1, 0, -1$. On a donc comme orbitales possibles : $2s$, $2p_1$, $2p_0$, $2p_{-1}$ (ou $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$). Soit 4 orbitales.

On poursuit la logique pour trouver 9 orbitales possibles pour $n = 3$ et 16 orbitales possibles pour $n = 4$. Ces n^2 orbitales sont dits «**dégénérées**».

II. STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ATOMES

A. L'état de l'électron dans l'atome d'hydrogène

À ce stade du cours, nous avons défini 4 nombres quantiques essentiels qui nous serviront à décrire l'état d'un électron dans un atome: n, l, m, m_s

L'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène ne dépend que de n et est inversement proportionnelle à n^2 . L'état du l'électron est déterminé par la donnée du quadruplet n, l, m, m_s .

$$E_n = \frac{-13,6}{n^2} \text{ eV}$$

B. Les hydrogéoïdes

On appelle hydrogéoïde un édifice monoatomique ne renfermant qu'un seul électron. Autrement dit, c'est un atome auquel on aurait arraché tous les électrons pour n'en laisser qu'un seul. C'est le cas de H, He⁺, Li²⁺, Be³⁺ et même (dans un cas évidemment théorique) Pb⁸¹⁺. Soit Z le nombre de protons de l'hydrogéoïde, on connaît E_n par la formule :

$$E_n = \frac{-13,6}{n^2} Z^2 \text{ eV}$$

Les orbitales des ions hydrogéoïdes sont similaires à celles de l'atome d'hydrogène mais dépendent de Z .

C. Les atomes polyélectroniques

Dans un atome à Z électrons (avec $Z > 1$), la fonction d'onde décrivant l'ensemble des électrons est une fonction polyélectronique, dépendant des coordonnées de toutes les charges.

• Ce qui a changé par rapport à l'atome d'hydrogène :

- La résolution analytique de l'équation de Schrödinger est impossible (à cause de la répulsion entre électrons) !

Que faire? On cherche une solution approchée dans laquelle la fonction d'onde totale est décrite sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques (hydrogéoïdes) dépendant chacune des coordonnées d'un seul électron (*approximation orbitale*).

$$\Psi(e_1, e_2, \dots, e_Z) \approx \chi(e_1)\chi(e_2) \dots \chi(e_Z)$$

Ces fonctions monoélectroniques χ sont les orbitales atomiques qui dépendent de Z^* (numéro atomique effectif qui dépend de l'écrantage des électrons) et leur énergie dépend des 2 nombres quantiques n et l .

- Chaque électron est décrit par une orbitale atomique (dont l'énergie dépend des deux nombres quantiques n et l).

• Ce qui ne change pas :

- Chaque orbitale atomique (abrégée OA) est caractérisée par les trois nombres quantiques n, l, m :

$$n > 0 ; \quad 0 \leq l \leq n - 1 ; \quad -l \leq m \leq +l$$

- Les OA ont la même forme que les orbitales de l'atome d'hydrogène : on leur donne donc les mêmes noms (1s, 2s, 2p...)

On peut donc retenir que la seule différence pratique notable sera l'impossibilité de résoudre

de façon analytique l'équation de Schrödinger ainsi que le calcul sans approximation de E_n .

D. Configuration électronique

Les différents électrons d'un atome polyélectronique vont être «rangés» dans des «cases», les OA, ressemblant aux «cases» dans lesquelles l'électron de l'atome d'hydrogène pouvait se placer, mais d'énergie différente.

La configuration électronique fondamentale des atomes indique la répartition des électrons dans les différentes orbitales atomiques de façon à conduire à une énergie totale minimale.

Pour établir une configuration électronique, il faut respecter trois règles: la règle de Klechkowski, le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund (voir cours de licence).

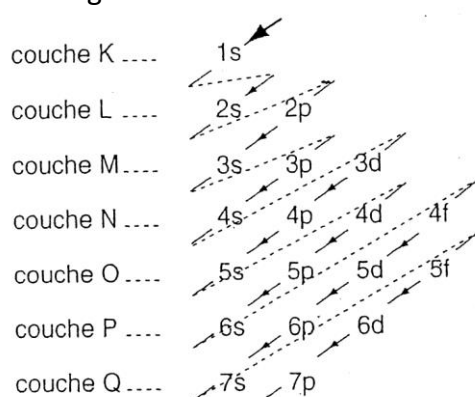
- **Principe d'exclusion de Pauli** : toujours vérifié

Du fait de leur nature indiscernable, deux électrons appartenant au même atome ne peuvent avoir le même état quantique, donc ils ne peuvent pas être décrits par le même ensemble de nombres quantiques (n, l, m, m_s).

Ainsi des électrons peuvent être décrits par la même OA (n, l, m), mais ils doivent avoir un m_s différent. Donc on ne peut associer que 2 électrons à une OA, car $m_s = \frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

- **Règle de Klechkowsky**

Pour que l'énergie totale de l'atome soit minimale, il suffit donc d'attribuer les électrons aux OAs par énergie croissante. On utilise le diagramme d'énergie des OAs.



La règle de Klechkowski permet de retrouver facilement l'ordre dans lequel se remplissent les niveaux d'énergie électronique.

En progressant d'une sous-couche (n, l) à l'autre par énergie croissante, en attribuant deux électrons à chaque OA de la sous-couche, on obtient le schéma ci-dessus. On "remplit" toutes les OAs d'une sous-couche avant de passer à la suivante.

- **Règle de Hund**

Il arrive que toutes les orbitales de la dernière sous-couche atteinte ne soient pas utilisées. On dit que la sous-couche en question est **incomplète**.

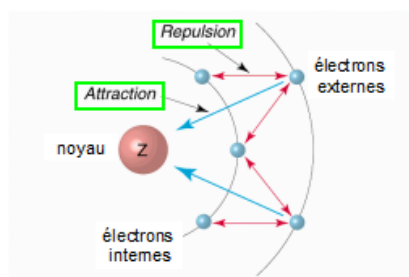
La règle de Hund précise que les électrons de cette sous-couche doivent être décrits par le plus grand nombre d'OAs appartenant à la sous-couche de façon à avoir le plus grand nombre d'électrons célibataires ayant le même spin (on dit aussi ayant des spins parallèles).

Exemple : C pour la couche $n = 2$



III. STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MOLECULES

Une molécule est formée de plusieurs noyaux portant chacun ses électrons. Comme les molécules peuvent se déformer, la fonction d'onde qui décrit la molécule doit donc tenir compte à la fois des coordonnées des noyaux et de celles de tous les électrons !!!



Il est nécessaire de faire des simplifications tout en essayant de garder d'avoir une description la meilleure possible.

a) Séparation du mouvement des noyaux de celui des électrons.

b) On ne tient pas compte des électrons de cœur. Seul les électrons de valence sont intéressants pour décrire les orbitales moléculaires concernées par la liaison chimique.

c) On considérera que chaque électron de la molécule provient d'une orbitale atomique de valence d'un des atomes qui la compose.

d) On ne tiendra pas non plus compte de la partie radiale de l'orbitale atomique car les parties radiales sont toutes de symétrie sphérique et n'apportent pas grand-chose aux raisonnements qui se font principalement à partir de la partie angulaire (mais les programmes de calcul en tiennent compte...).

La partie radiale n'influe que sur la « taille » de l'orbitale. Par la suite on appellera orbitale atomique ce qui est en fait **la partie angulaire de l'orbitale atomique**.

Les orbitales atomiques ainsi sélectionnées servent de « base » pour décrire les orbitales moléculaires. Les OM sont décrites comme des **Combinaisons Linéaires d'OA**. C'est la méthode **CLOA** (LCAO en, anglais)

EXEMPLE : H_2^+ , H_2 , H_2^- , H_2^{2-}

$$\psi_i = c_A \cdot \varphi_A + c_B \cdot \varphi_B$$

Les fonctions φ_A et φ_B sont ici les OA les plus hautes occupées des atomes d'hydrogène soit $1s_A$ et $1s_B$.

Les indices A et B correspondent aux 2 atomes d'hydrogène.

$$\psi^2 = c_A^2 \cdot \varphi_A^2$$

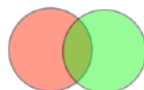
● Condition de normalisation $\iiint_{\text{espace}} \psi^2 d\tau = 1$

$$\iiint_{\text{espace}} c_A^2 \varphi_A^2 d\tau + \iiint_{\text{espace}} c_B^2 \varphi_B^2 d\tau + \iiint_{\text{espace}} 2c_A c_B \varphi_A \varphi_B d\tau = 1$$

Probabilité de trouver l'électron au voisinage de H_A

Probabilité de trouver l'électron au voisinage de H_B

Probabilité de trouver l'électron entre H_A et $H_B \Rightarrow$ contribution à la liaison



2 solutions :

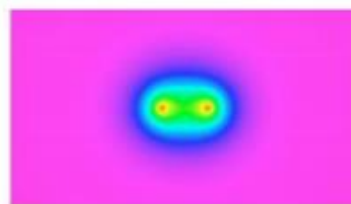
L'orbitale ψ^+ est symétrique par rapport à l'échange A->B on la note aussi ψ_g (g=gerade=symétrique en allemand) ou σ_g (voir plus loin) ou σ .

L'orbitale ψ^- est antisymétrique par rapport à l'échange A->B on la note aussi ψ_u (u=ungerade=antisymétrique en allemand) ou σ_u (voir plus loin) ou σ^* .

Une des OM montre une forte densité électronique entre les atomes. On dit qu'elle est **liante**. L'autre au contraire montre une diminution de la densité électronique. On dit qu'elle est **antiliante**.

ψ^+ OM liante

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\varphi_1 + \varphi_2) \rightarrow$$



ψ^- OM antiliante

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\varphi_1 - \varphi_2) \rightarrow$$

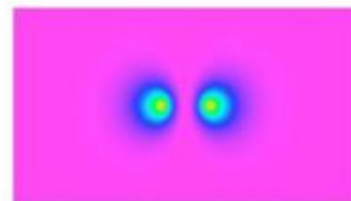
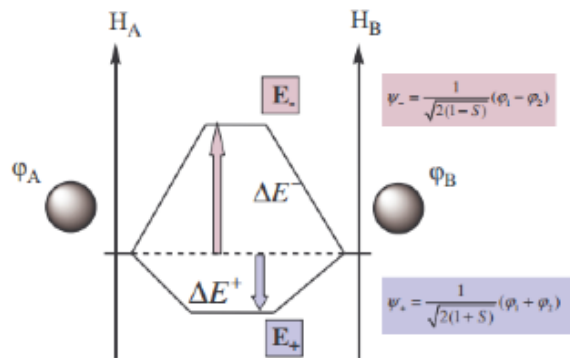


Diagramme d'OM :

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

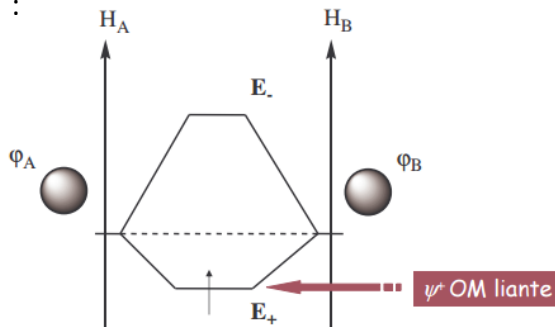
- ▶ L'OM liante ψ^+ est stabilisée par rapport au niveau commun des 2 OA φ_A et φ_B .
- ▶ L'OM antiliante ψ^- est déstabilisée par rapport au niveau commun des 2 OA φ_A et φ_B (déstabilisation plus importante que la stabilisation).



$$|\Delta E^+| < |\Delta E^-|$$

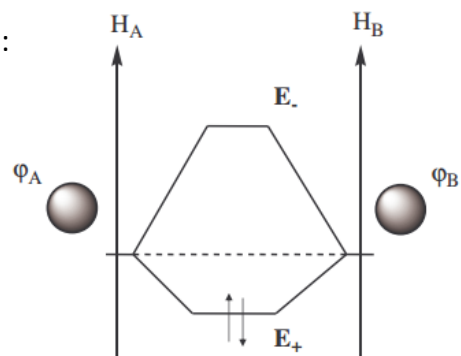
On place ensuite les électrons dans les OM. Si l'on cherche l'état fondamental (de plus basse énergie) on commence par les OM de plus basses énergies. Comme pour les atomes, les règles de Hund et Pauli s'appliquent.

H_2^+ :



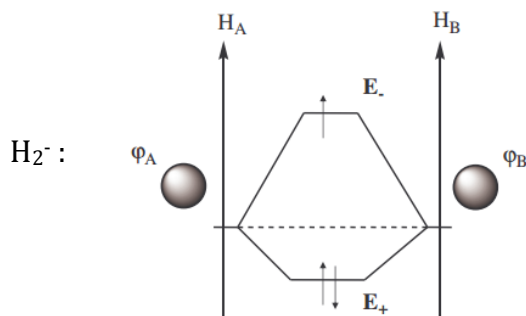
$$0 > \Delta E = E_+ - E_A = \Delta E^+ \Rightarrow H_2^+ \text{ stable}$$

H_2 :



$$0 > \Delta E = 2 \Delta E^+ \Rightarrow H_2 \text{ stable}$$

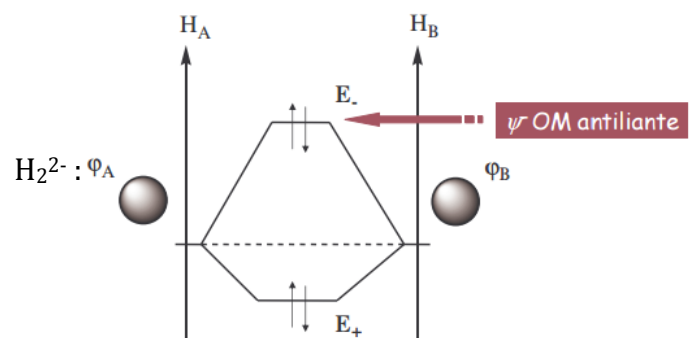
Indice de liaison : $N = 0,5$



$$0 > \Delta E = 2 \Delta E^+ + \Delta E^- \Rightarrow H_2^- \text{ moyennement stable}$$

Indice de liaison : $N = 0,5$
configuration : $\sigma^2 \sigma^{*1}$

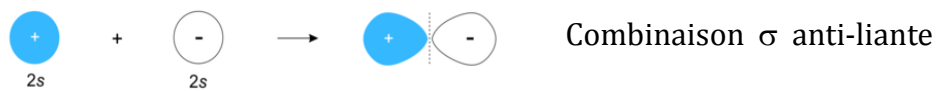
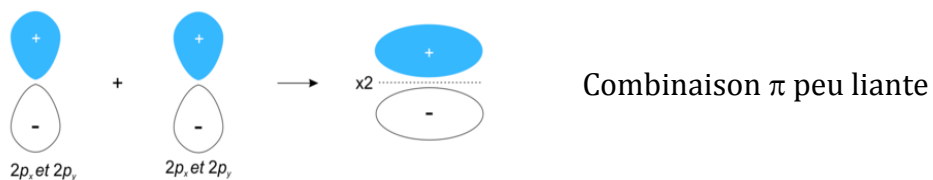
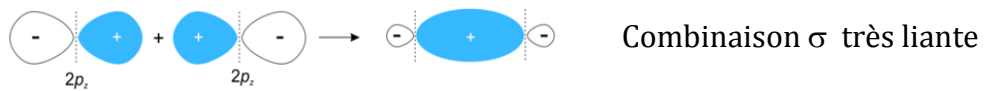
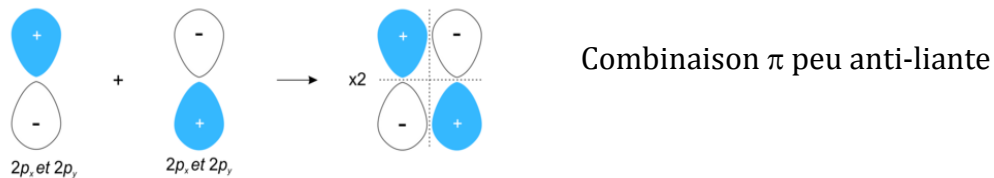
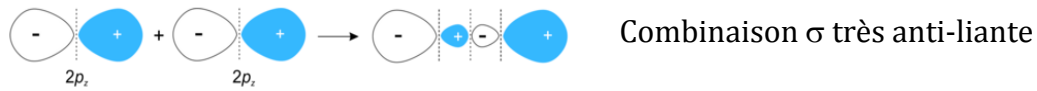
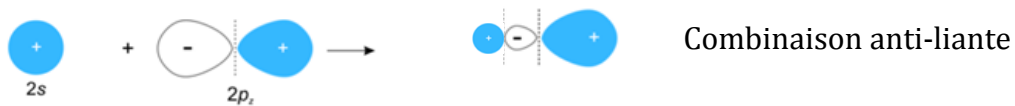
Indice de liaison : $N = 1$



$$0 < \Delta E = 2 \Delta E^+ + 2 \Delta E^- \Rightarrow H_2^{2-} \text{ instable}$$

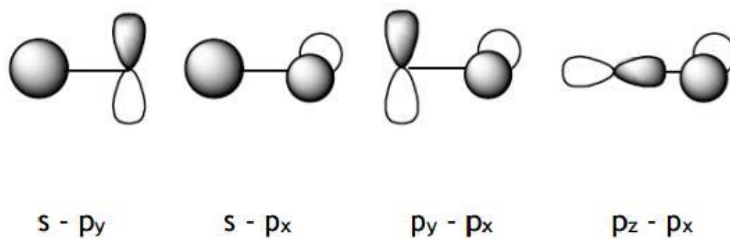
Indice de liaison : $N = 0$
configuration : $\sigma^2 \sigma^{*2}$

Combinaisons possibles avec des OA s et p :



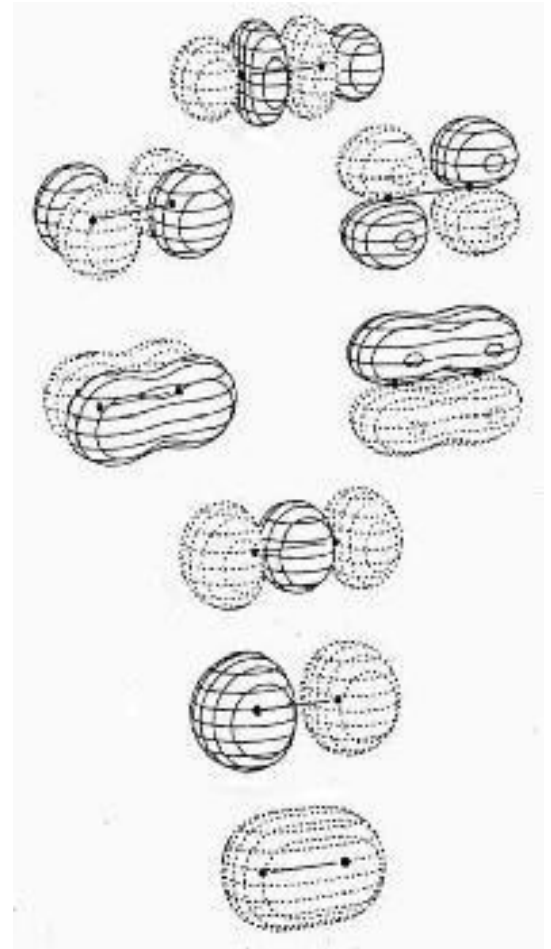
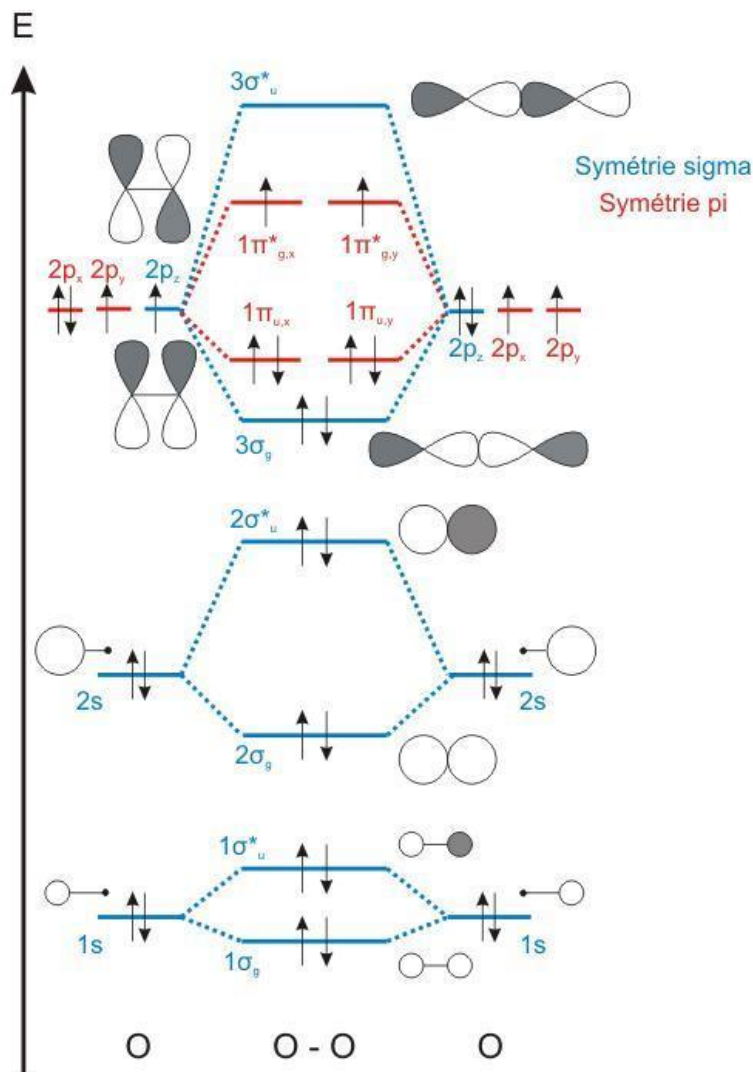
Recouvrements non liants :

Ces recouvrements sont algébriquement nuls (ni liants, ni anti-liants). Ils ne sont ni stabilisants ni déstabilisants et n'interviennent donc pas dans les OM.



Application : Diagramme d'OM de O_2 .

[O] : $1s^2 2s^2 2p^4$ il y a 4 orbitales de valence ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$), et 6 électrons de valence par atome.



Dans ce diagramme d'OM de O_2 , il n'y a que des interactions à 2 orbitales.

Dans la série des molécules homonucléaires diatomiques de la seconde période, Il y a croisement des niveaux 1π et 3σ au passage de N_2 a O_2 car l'interaction s-p devient plus forte et les niveaux σ sont très perturbés.

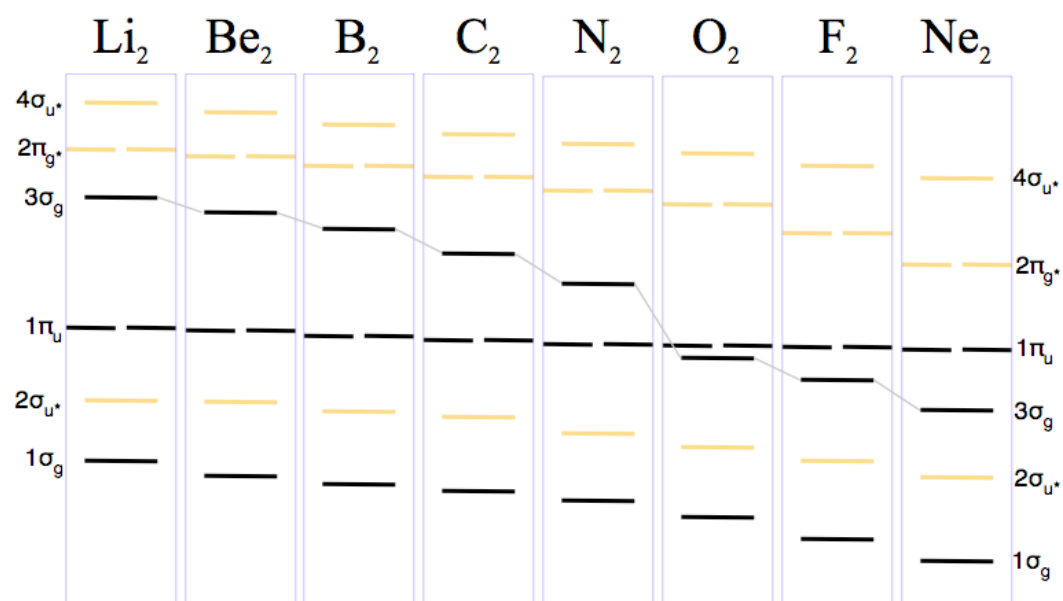


Diagramme d'OM de HF :

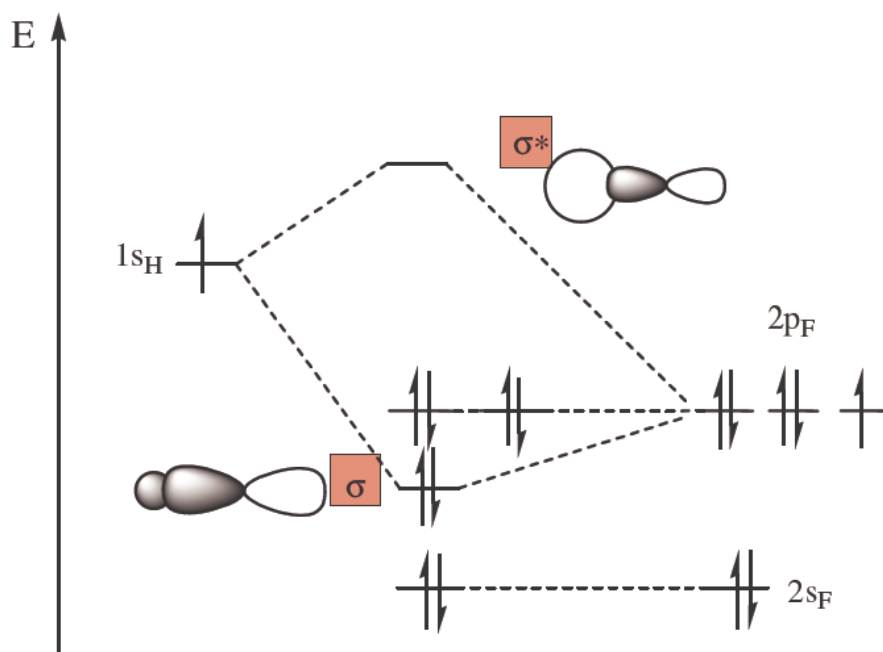


Diagramme d'OM de CO :

