

L'atome d'hydrogène est le plus simple des atomes puisqu'il est constitué d'un proton et d'un électron. L'équation de Schrödinger relative à ce système peut s'avérer être facilement intégrable. Nous envisagerons ici le cas général d'un électron gravitant autour d'un noyau de charge $+Ze$ c'est le cas de H, He⁺, Li²⁺.

I - RESOLUTION DE L'EQUATION DE SCHRODINGER.

① Expression de l'hamiltonien

L'étude des systèmes atomiques ou moléculaires, de façon générale, consiste à considérer les interactions des électrons entre eux, des noyaux entre eux et celles entre noyaux électrons. L'hamiltonien d'un système s'écrit : $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$

Avec \hat{T} opérateur énergie cinétique et \hat{V} opérateur énergie potentielle.

Pour un atome :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \Delta_N - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta_i + \hat{V}$$

Δ est le Laplacien.

Le terme relatif à l'interaction entre les noyaux est absent du fait qu'il s'agit d'un seul atome.

M : masse du noyau et m celle de l'électron.

On sait que :

$$M \gg m \Rightarrow \frac{1}{M} \ll \frac{1}{m}$$

Négliger le terme en $\frac{1}{M}$ devant celui en $\frac{1}{m}$, cela revient à négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, c'est à dire, considérer la vitesse des noyaux comme très faible devant celle des électrons, autrement dit considérer les noyaux comme étant fixes. C'est l'approximation de **Born-Oppenheimer**.

L'hamiltonien électronique s'écrit alors : $\hat{H} = -\frac{h^2}{8m\pi^2}\Delta + \hat{V}$ pour un seul électron.

L'opérateur \hat{V} , qui représente l'énergie potentielle, peut- être obtenu à partir de la relation : $dV = Fdr$, F est la force d'attraction.

$$\hat{V} = \int_{\infty}^r F dr = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{r^2} \cdot dr = -\frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

Cela suppose qu'il s'agit de l'atome d'hydrogène avec $Z=1$, e est la charge de l'électron. En remplaçant dans l'expression de \hat{H} on obtient :

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

L'équation à résoudre est : $\hat{H}\psi = E\psi$

En remplaçant Δ et \hat{V} par leurs expressions on a :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \psi = E\psi$$

L'utilisation des coordonnées sphériques constitue un moyen bien pratique qui permet de séparer facilement les variables, puisque \hat{V} ne dépend que de r , et par conséquent l'intégration de l'équation de Schrödinger devient plus accessible. Pour cela on rappelle que :

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

Le laplacien en coordonnées sphériques s'écrit :

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Compte tenu de l'expression analytique du carré du moment cinétique, l'hamiltonien peut inclure \hat{L}^2 dans sa formulation, ce qui permet d'écrire :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2mr^2}(\hat{D} - \hat{L}^2) - \frac{e^2}{r}$$

avec :
$$\hat{D} = \frac{\partial}{\partial r^2} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) h^2$$

$$\hat{L}^2 = \frac{-h^2}{4\pi^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right]$$

On peut montrer aisément que : \hat{H} et \hat{L}^2 commutent.

en effet :
$$\hat{H}\hat{L}^2 = -\frac{1}{2mr^2}(\hat{D} - \hat{L}^2)\hat{L}^2 - \frac{e^2}{r}\hat{L}^2$$

$$\hat{L}^2\hat{H} = -\frac{1}{2mr^2}\hat{L}^2(\hat{D} - \hat{L}^2) - \hat{L}^2\frac{e^2}{r}$$

Ceci est vrai si $\hat{D}\hat{L}^2 - \hat{L}^2\hat{D} = 0$

Or
$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \hat{L}^2 = \hat{L}^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$
 puisque \hat{L}^2 est indépendant de r.

donc :

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0 \quad \Rightarrow \quad [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 ; \text{ par conséquent } \hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z \text{ admettent le même}$$

système de fonctions propres.

② Séparation des variables

La résolution de l'équation de Schrödinger va permettre d'accéder à la détermination des valeurs propres, qui sont les différents niveaux d'énergie de l'atome et les fonctions propres qui sont les orbitales atomiques. Cette résolution est donc possible grâce à une séparation des variables. Nous pouvons, comme auparavant, écrire $\psi(r, \theta, \varphi)$ sous la forme :

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta, \varphi) &= R(r) Y(\theta, \varphi) \\ &= R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi) \end{aligned}$$

$R(r)$ est appelé fonction radiale. $Y(\theta, \varphi)$ sont les fonctions angulaires ou les harmoniques sphériques dont la détermination a été obtenue dans le chapitre précédent.

Nous avons à résoudre : $\hat{H}\psi = E\psi$

d'après ce qui précède \hat{L}^2 , nous savons que :

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L(L+1)Y(\theta, \varphi)$$

cette équation s'écrit alors, en remplaçant \hat{L}^2 par son expression analytique :

$$\frac{-h^2}{8\pi m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \right] - \frac{e^2}{r} \psi = E\psi$$

Si on divise cette équation par $R\theta\Phi$ on obtient :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi m r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \\ &= - \frac{1}{\theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = \lambda \end{aligned}$$

C'est donc une séparation de variables entre r d'un côté et (θ, φ) de l'autre. le même raisonnement nous conduit, comme précédemment, à séparer aussi les variables θ et φ .

on obtient alors :

$$\frac{\sin \theta}{\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta = - \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = m^2$$

L'équation en θ et φ donne comme valeur propre $L(L+1)$ à $\frac{h^2}{4\pi^2}$ près, selon la formulation déjà connue :

$$\begin{aligned} & \hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L(L+1)Y(\theta, \varphi) \\ & - \frac{1}{\theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) - \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = L(L+1)Y(\theta, \varphi) \frac{h^2}{4\pi^2} \end{aligned}$$

Ce qui impose : $\lambda = L(L + 1)$ (L entier ≥ 0)

Nous avons déjà établi que $\theta(\theta)$ dépend des nombres quantiques L et m et $\Phi(\varphi)$ dépend uniquement de m .

Nous rappelons ci-dessus les expressions analytiques des fonctions $\theta(\theta)$ et $\Phi(\varphi)$ déjà obtenues dans le chapitre précédent.

⇒ **Solutions de l'équation en ϕ**

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2\Phi \Rightarrow \Phi = Ae^{im\varphi}$$

avec $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$, $\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$

La fonction doit être uniforme, c'est à dire qu'elle ne doit qu'une seule valeur pour chaque valeur de $\varphi \Rightarrow$ m entier.

⇒ **Solution de l'équation en θ**

$$\theta(\theta) = N(\sin\theta)^{|m|} P_2^m(\cos\theta)$$

$$P_L^m(\cos\theta) = \sum_p a^p (\cos\theta)^p$$

⇒ **Solution de l'équation radiale**

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = L(L + 1)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) R = L(L + 1)R$$

On montre que les solutions de cette équation sont de type :

$$R(r) = N e^{-\frac{r}{na_0}} L_n^L(r)$$

$L_n^L(r)$ est appelé, polynôme de **Laguerre associé**.

La fonction radiale $R(r)$ dépend des nombres quantiques n et L .

Les valeurs propres associées aux fonctions radiales sont les niveaux d'énergie de l'atome, leur expression générale est :

$$E_n = -\frac{Z}{n^2} \cdot \frac{4\pi m e}{2h^2} \quad e = \text{Charge de l'électron}$$

$$m = \text{masse de l'électron}$$

ou encore :

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0} \quad \text{avec } a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m}$$

Pour l'atome d'hydrogène on retrouve la formulation connue :

$$\boxed{E_n = -\frac{1}{2n^2}} \quad \text{avec } a_0 = 1 \text{ en unités atomiques.}$$

La fonction d'onde totale dépend donc des nombres quantique n , l , m et à chaque système de valeurs (n, l, m) correspond une fonction $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$. Ces nombres quantiques résultent de la forme mathématique de l'équation de Schrödinger, donc des expressions analytiques des fonctions R , θ et Φ des conditions physiques imposées à la fonction $\psi(r, \theta, \varphi)$.

③ Conditions aux limites

Lorsque $r \rightarrow \infty$ si le potentiel $\rightarrow 0$ (ce qui est le cas pour le potentiel coulombien) les solutions doivent tendre asymptotiquement vers les solutions de l'équation radiale et la fonction s'annule aux limites du domaine.

- Rappelons que :
- n est toujours > 0
 - $l < n$
 - $-l \leq m \leq l$

④ Expressions des fonctions propres

Nous donnons ci-dessous un tableau récapitulatif des fonctions d'onde $\psi_{n,l,m}$ pour quelques valeurs de ces paramètres.

n	l	m	$R_l^n(r)$	$Y_m^l(\theta, \varphi)$	$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \mu)$	E_n
1	0	0	$R_0^1 = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$	13,6
2	0	0	$2 \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$3,4 Z^2$
	1	0	$\frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{2a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$	$\bullet \bullet Y_0^1$	-3,4 Z^2
		+1	idem	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\varphi$	$\bullet \bullet Y_1^1$	-3,4Z ²
		-1	idem	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\varphi$	$\bullet \bullet Y_{-1}^1$	-3,4Z ²

On rappelle que : $\psi_{n,l,m} = R(r)\gamma(\theta, \phi)$

II- ANALYSE DES RESULTATS

Dans ce qui suit nous allons analyser les résultats obtenus dans le cas de l'atome d'hydrogène pour lequel $Z=1$.

Ⓞ Etat fondamental :

L'état fondamental de l'atome d'hydrogène a la valeur minimum du spectre énergétique.

$$\text{soit : } E_n = -\frac{e^2}{2n^2} \cdot \frac{1}{a_0} \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

$$\text{en u . a : } \quad \frac{h}{2\pi} = 1 \quad a_0 = 1 \quad (a_0 = 0.529167 \text{ \AA}) \quad \text{et } e = 1$$

$$\text{pour } \underline{n=1} \quad E_1 = -\frac{1}{2} u a \quad \text{soit : } \quad \boxed{E_1 = -13,6 \text{ eV}}$$

a) Potentiel d'ionisation :

C'est l'énergie nécessaire à l'arrachement de l'électron pour l'envoyer à l'infini.

$$PI = -E_1 = 13,6 \text{ eV}$$

b) Etude de la fonction d'onde :

$$\psi_{n,l,m} = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

pour $Z=1$

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad \text{c'est l'orbitale } 1s \text{ pour l'atome d'hydrogène}$$

$\psi_{100} = \psi_{1s}$ ne dépend ni de θ ni de φ , elle est donc de symétrie sphérique ; on dit qu'elle présente une isotropie dans l'espace.

$$\psi_{1s} = Ne^{-\frac{r}{a_0}} \Rightarrow N^2 = \langle \psi_{1s} | \psi_{1s} \rangle$$

$$\boxed{\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}}$$

La densité de présence (ou probabilité de présence) est donnée par la relation :

$$P_{1s} = \psi_{1s}^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

On définit aussi la densité radiale : ou probabilité de présence de l'électron entre deux sphères de rayons r et $r + dr$ comme suit :

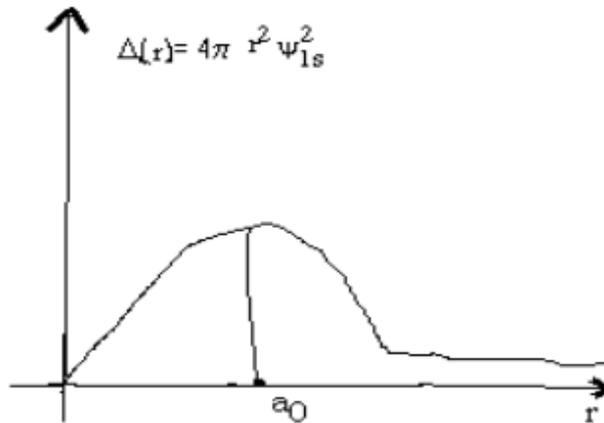
$$dP = \psi^2 d\tau \quad d\tau = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$$

$$= 4\pi r^2 \psi_{1s}^2 \, dr \quad = 4\pi r^2 \, dr$$

$$\frac{dP}{dr} = D(r) = 4\pi r \psi_{1s}^2$$

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

Le maximum est obtenu pour $r = a_0$, c'est ce qui est illustré sur la représentation graphique ci-dessous.



La question qu'on peut se poser est quel est le rayon moyen de cette première orbitale de l'atome d'hydrogène dite orbite de Bohr ? Le rayon moyen de l'orbitale 1s est donnée par la relation ; qui est la valeur moyen de l'opérateur \hat{r} .

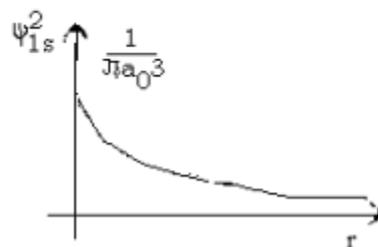
$$\begin{aligned} \langle r_{1s} \rangle &= \langle \psi_{1s} | \hat{r} | \psi_{1s} \rangle \\ &= \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = \frac{4}{a_0^3} \cdot \frac{3a_0^4}{8} \\ &= \frac{3}{2} a_0 \end{aligned}$$

Comme le montre la figure précédente, la sphère de plus forte densité électronique est celle qui correspond à la première orbite de Bohr de rayon a_0 . Or le rayon moyen de l'orbite 1s calculé est supérieur à celui de cette orbite de Bohr.

$r_{moyen} = \frac{3}{2} a_0$: c'est la grandeur observable éventuellement accessible à l'expérience.

Examinons maintenant la densité de présence donnée par le carré de la fonction d'onde : ψ_{1s}^2

Sa représentation graphique nous donne :



Nous constatons sur cette figure que la densité de présence est maximale sur le noyau. Ce qui ne signifie pas que l'électron doit se positionner sur le noyau, mais tout simplement que celui-ci doit être constamment présent dans le voisinage immédiat du noyau. Rappelons que nous avons à faire à un système lié et donc que l'électron a le plus de chance de se trouver en moyenne dans une orbite légèrement plus grande que celle de Bohr.

Pour l'orbitale 2s, elle a l'expression suivante :

$$\psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

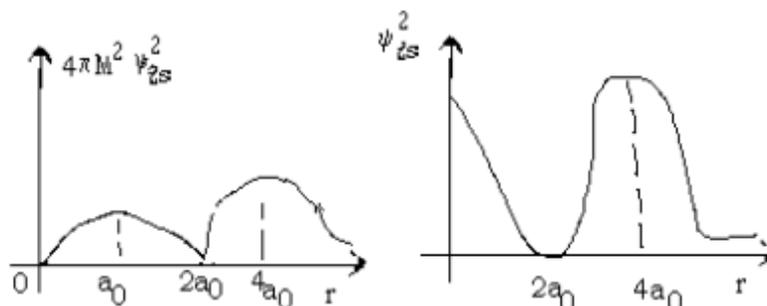
P_{2s} est la densité de présence de l'électron décrit par l'orbitale ψ_{2s} :

de façon similaire à P_{1s} :

$$P_{2s} = \psi_{2s}^2 = \frac{1}{2\pi a_0^3} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Les extremums de cette fonction sont donnés par : $\frac{dP_{2s}}{dr} = 0$; les valeurs correspondantes sont $r = 0$, $r = 2a_0$ et $r = 4a_0$ qui correspondent aux maximum et minimum de la fonction P_{2s} .

Les représentations graphiques de $D(r)$, densité radiale, et P_{2s} , densité de présence, sont données ci-dessous.



En ce qui concerne le rayon moyen de l'orbitale 2s on obtient :

$$\begin{aligned} \langle r_{2s} \rangle &= \langle \psi_{2s} | r | \psi_{2s} \rangle \\ &= 6 a_0 \end{aligned}$$

Cette valeur indique aussi que le rapport entre les sphères 1s et 2s est de 4.

D'une façon générale et pour un n donné et un l donné, le rayon moyen d'une orbitale est donné par la relation :

$$\langle r \rangle_{nl} = \frac{a_0}{2Z} [3n^2 - l(l+1)] r_{Bohr}$$

Connaissant l'expression des orbitales et leurs caractéristiques, leur énergie est donné par :

$$\iiint \psi \hat{H} \psi r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$$

$\psi^2 d\tau$: est la probabilité de présence de l'électron dans un élément de volume $d\tau$.

$4\pi r \psi^2 dr$: est la probabilité de trouver l'électron à une distance r du noyau.

$-e|\psi|^2$: est la probabilité de densité de charge.

La probabilité de présence est maximale pour $r = 0$. Par exemple : ψ_{100}^2 est maximale sur le noyau, et montre que la position probable de l'électron est située dans un voisinage immédiat du noyau ce qui signifie que la chance de trouver l'électron au voisinage du noyau est grande.

Par ailleurs :

$$\langle r \rangle_{1s} = \frac{3}{2}a_0 > a_0 \quad a_0 = 0,529367 \text{ \AA}$$

Cette valeur indique clairement que la probabilité moyenne de présence de l'électron est plus grande à l'extérieur de l'orbite de Bohr de sorte qu'on ne retrouve pas la prévision du modèle de Bohr.

*** Signification des nombres quantiques.**

Nous avons vu que les fonctions d'onde de l'atome hydrogénéoïde dépendent de 3 nombres quantiques n, l, m .

n : nombre quantique principal, positif, et détermine l'énergie de l'électron.

l : nombre quantique secondaire et lié au module du moment cinétique orbital \vec{l} de l'électron.

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$

m : nombre quantique magnétique, lié à la projection de \vec{l} sur l'axe oz .

Pour chaque valeur de n il y a $(n-1)$ valeurs possibles de l et pour une valeur

de l il y a $(2l + 1)$ valeurs possibles de m .

A chaque valeur de n se trouvent associés N états propres tel que $N = n^2$.

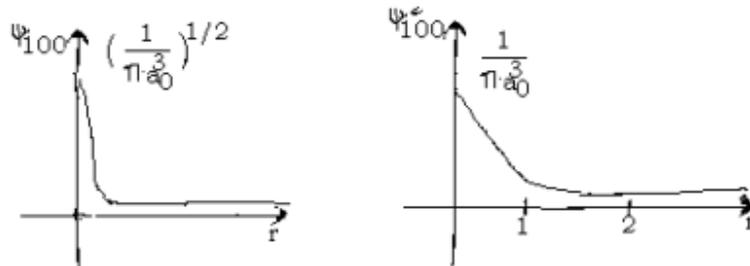
Si on tient compte du spin en plus, ce nombre devient $2 n^2$.

Pour $n = 1$ il n'y a qu'un état propre (non dégénéré).

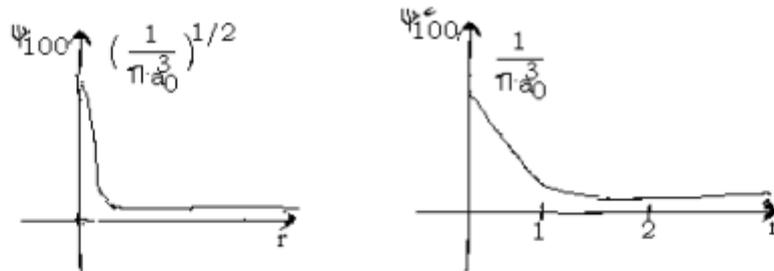
c) Représentation graphique des fonctions d'onde.

$$\psi_{100} = \psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Comme on le constate cette expression ne dépend ni de θ ni de φ et représente par conséquent une fonction d'onde isotrope. Elle possède une symétrie sphérique. Pour illustrations nous reportons ci-dessous les fonctions ψ_{1s} et ψ_{2s} .



$$\psi_{200} = \psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \quad Z=1 \text{ pour l'atome d'hydrogène}$$



On retrouve ainsi un résultat voisin de la théorie de Bohr à savoir que dans l'état fondamental la première pellicule a plus de chance de renfermer l'électron. En effet, elle possède un rayon moyen relativement proche de celui de la première orbite de Bohr.

Ces fonctions hydrogénéoïdes forment un système orthogonal :

$$\langle \psi_{nlm} | \psi_{n'l'm'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

Pour $l=1, \forall n$ on a trois fonctions dont la forme :

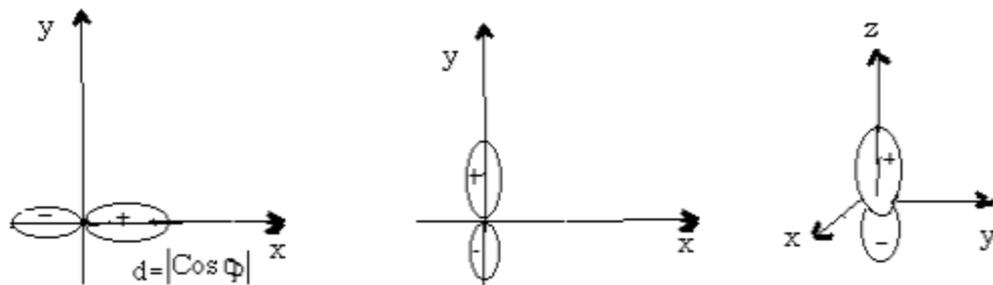
$$R(r)\cos\theta = R(r)\frac{z}{r}$$

$$R(r)\sin\theta\cos\varphi = R(r)\frac{x}{r}$$

$$R(r)\sin\theta\sin\varphi = R(r)\frac{y}{r}$$

Nous représentons les projections sur les axes ox , oy et oz des expressions des fonctions :

$$\psi_{n10}, \psi_{n11} \text{ et } \psi_{n1-1}$$



L'orientation axiale de ces fonctions découle des expressions ci-dessus.

Les signes représentent conventionnellement ceux de la fonction selon les régions de l'espace. Ils n'ont pas de signification physique comme la fonction d'onde elle-même.

Ces courbes s'appellent **les orbitales atomiques hydrogénoïdes**.

Pour $n=2, l=1, m=1, 0, -1$, on a trois OA équivalentes qui pointent chacune dans une direction déterminée (x, y ou z) compte tenu de son expression analytique

② Etat excité

La résolution de l'équation de Schrödinger donne une succession d'états possibles, E_1, E_2, E_3, \dots et une transition électronique (absorption ou émission) correspond au passage d'un électron d'un niveau E_i à un nouveau E_j tel que :

$$\Delta E = E_j - E_i = h\nu$$

$$\nu = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$

On retrouve ainsi la série de Balmer.

$$h\nu = E_j - E_i = -\frac{Z^2}{2n_j^2} + \frac{Z^2}{2n_i^2} + \frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{n_i^2} + \frac{1}{n_j^2} \right)$$

$$\nu = \frac{Z^2}{2h} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$

Cette formule, dont l'interprétation avait fait le succès du modèle de Bohr, permet de rendre compte du spectre d'absorption des atomes hydrogéoïdes.

3.1. Méthode des variations

Si une solution approchée Ψ de l'état fondamental d'un système dépend d'un paramètre ajustable λ , l'énergie moyenne correspondante $E(\lambda)$ est d'autant plus proche de la valeur exacte E_0 qu'elle sera plus faible. On cherchera donc λ qui minimise $E(\lambda)$, ce qui implique la *condition nécessaire (mais non suffisante)* :

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} = 0$$

La démonstration est donnée à titre documentaire.

Soit Ψ une solution approchée normalisée d'un hamiltonien \hat{H} dont les solutions exactes sont $|0\rangle, |1\rangle, \dots, |i\rangle \dots$ et les valeurs propres correspondantes $E_0, E_1, \dots, E_i, \dots$, par ordre croissant d'énergie. La valeur moyenne E de Ψ est

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

Comme Ψ est normalisée, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E_0 &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E_0 \langle \Psi | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \langle \Psi | E_0 | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{H} - E_0 | \Psi \rangle \end{aligned}$$

Les fonctions propres de \hat{H} forment une base orthonormée dans laquelle on peut exprimer Ψ :

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |i\rangle$$

d'où

$$\begin{aligned} \left(\sum_i c_i^* \langle i | \right) (\hat{H} - E_0) \left(\sum_j c_j |j\rangle \right) &= \sum_i c_i^* c_i (\langle i | \hat{H} | i \rangle - \langle i | E_0 | i \rangle) \\ &= \sum_i c_i^* c_i (\langle i | E_i - E_0 | i \rangle) \\ &= \sum_i c_i^* c_i (E_i - E_0) \end{aligned}$$

Comme par hypothèse $E_0 < E_i$, la valeur moyenne E de la solution approchée est toujours supérieure à l'énergie E_0 de l'état fondamental.

3.2. Méthode des perturbations

Elle s'applique au contraire lorsqu'on dispose de solutions exactes $|i\rangle$ (de valeurs propres E_i^0) d'un hamiltonien \hat{H}_0 alors que l'on recherche les solutions de $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{h}$. Les valeurs propres E_i de \hat{H} s'obtiennent sous la forme d'un développement aux ordres successifs 1, 2 etc. :

$$E_i = E_i^0 + E_i^1 + E_i^2 + \dots$$

Avec

$$E_i^1 = \langle i | \hat{h} | i \rangle$$
$$E_i^2 = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle i | \hat{h} | j \rangle|^2}{E_i^0 - E_j^0}$$

3 Systèmes à plusieurs électrons

3.1 Problématique des mouvements corrélés

Approximation des **électrons indépendants** ou **approximation orbitale**: Mouvement de chaque électron dans un potentiel effectif, traité comme indépendant de celui des autres électrons. Dans cette approximation

la fonction d'onde totale $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$ est le produit de fonctions d'onde **mono-électroniques**, les **orbitales**, $\varphi_i(\vec{r}_i)$.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots) \simeq \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)\varphi_3(\vec{r}_3) \dots \quad (1)$$

Concepts importants

- Concept d'**orbitale**

une **orbitale** est une fonction d'onde **mono-électronique**, décrivant l'état d'un et d'un seul électron dans un système à plusieurs électrons (atome ou molécule).

- Contexte où le concept d'orbitale est défini: approximation des **électrons indépendants** ou **approximation orbitale**.

3.2 Spin d'une particule

Toute particule possède un degré de liberté quantique, n'ayant pas d'équivalent classique, appelé le **spin**, $\vec{\sigma}$.

Quantification du spin

Longueur $|\vec{\sigma}|$ spécifiée par un nombre quantique s , fixé, demi-entier ou entier, toujours positif,

$$|\vec{\sigma}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar, \quad s = \{0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \dots\} \quad (2)$$

Composante σ_z spécifiée par, m_s , selon

$$\sigma_z = m_s \hbar, \quad m_s = -s, -s+1, -s+2, \dots, s-2, s-1, s \quad (3)$$

Pour l'électron, $s = 1/2$, donc $m_s = \pm 1/2$.

Fonction d'onde à plusieurs électrons, incluant le spin (dans l'approximation des électrons indépendants):

$$\Psi \simeq \varphi_1(\vec{r}_1)\omega(m_{s_1})\varphi_2(\vec{r}_2)\omega(m_{s_2})\varphi_3(\vec{r}_3)\omega(m_{s_3})\dots \quad (4)$$

où $\omega(m_{s_i})$ représente l'état de spin du i -ème électron:

$$\alpha = \omega(m_s = +\frac{1}{2}), \quad \beta = \omega(m_s = -\frac{1}{2})$$

Le produit d'une orbitale φ_i avec une fonction de spin $\omega(m_{s_i})$ est dite **spin-orbitale**.

$$\varphi_1\alpha(1) \quad \varphi_1\beta(1) \longleftrightarrow \text{spin-orbitales}$$

3.3 Principe de Pauli

Principe de Pauli

La fonction d'onde d'un système de n particules identiques **indiscernables** de spin s doit être

- **symétrique** par rapport à toute permutation de paire d'indices (i, j) des particules, (la fonction d'onde garde son signe dans une telle permutation), si s est un entier ($s = 0, 1, 2, \dots$). Dans ce cas, on dit que les particules en question sont des **bosons**. On notera la fonction totale symétrique d'un système de N bosons identiques Ψ^S .

$$\Psi^S(2, 1, \dots) = \Psi^S(1, 2, \dots)$$

- **antisymétrique** par rapport à toute permutation de paire d'indices (i, j) des particules, (la fonction d'onde change de signe dans une telle permutation), si s est un demi-entier ($s = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$). Dans ce cas, on dit que les particules en question sont des **fermions** et on notera la fonction totale antisymétrique Ψ^A .

$$\Psi^A(2, 1, \dots) = -\Psi^A(1, 2, \dots)$$

Déterminant de Slater

la fonction d'onde antisymétrique, correspondant à la forme produit donnée à l'équation (4) est

$$\Psi^A(1, 2, 3, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1\omega_1(1) & \varphi_2\omega_2(1) & \varphi_3\omega_3(1) & \dots & \varphi_n\omega_n(1) \\ \varphi_1\omega_1(2) & \varphi_2\omega_2(2) & \varphi_3\omega_3(2) & & \varphi_n\omega_n(2) \\ \varphi_1\omega_1(3) & \varphi_2\omega_2(3) & \varphi_3\omega_3(3) & & \varphi_n\omega_n(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1\omega_1(n) & \varphi_2\omega_2(n) & \varphi_3\omega_3(n) & & \varphi_n\omega_n(n) \end{vmatrix}$$

ou

$$\Psi^A(1, 2, 3, \dots, n) = |\varphi_1\omega_1(1)\varphi_2\omega_2(2)\varphi_3\omega_3(3) \dots| \quad (5)$$

3.4 Principe d'exclusion

Corollaires du principe de Pauli:

Corollaire valide seulement **dans l'approximation des électrons indépendants**

principe d'exclusion

Deux électrons ne peuvent pas se trouver dans la même **spin-orbitale**, ou être décrits par les mêmes nombres quantiques.

Corollaire général, exact:

Répulsion de Pauli

'Deux électrons **de même spin** tendent à s'éviter: la probabilité de les trouver exactement au même endroit est nulle'

1 Méthode LCAO

1.1 Principes et règles

1.1.1 Principes

Développement LCAO

$$\psi = \sum_i c_{a_i} \varphi_{a_i} + \sum_j c_{b_j} \varphi_{b_j} \quad (1)$$

ψ = Orbitale moléculaire, $\varphi_{a_i}, \varphi_{b_i}$ = Orbitales atomiques (OA), c_{a_i}, c_{b_j} = coefficients LCAO.

1.1.2 Règles

1. Règle 1

Le mélange de deux orbitales atomiques φ_{a_i} et φ_{b_j} , c'est-à-dire la grandeur relative de c_{a_i} et c_{b_j} dépend de deux facteurs. Le premier de ces deux facteurs est le recouvrement des orbitales atomiques φ_{a_i} et φ_{b_j} , défini par l'intégrale suivante

$$S_{a_i, b_j} \equiv \int \varphi_{a_i} \varphi_{b_j} dV \quad (2)$$

Plus S_{a_i, b_j} est grand, (en valeur absolue), plus le mélange de φ_{a_i} et φ_{b_j} est important; S_{a_i, b_j} mesure la force d'interaction entre les deux orbitales atomiques φ_{a_i} et φ_{b_j} .

2. Règle 2

Le second facteur dont dépend le mélange de φ_{a_i} et φ_{b_j} est leur énergie relative

$$\delta\epsilon = \epsilon_i^{At} - \epsilon_j^{At}$$

Plus $|\delta\epsilon|$ est faible, c. à d. plus les deux orbitales atomiques φ_{a_i} et φ_{b_j} sont proches en énergie, mieux elles se mélangent.

3. Règle 3

Dans le mélange de deux orbitales atomiques φ_{a_i} et φ_{b_j} d'énergie différentes, l'OM de plus basse énergie ressemble le plus à l'OA de plus basse énergie, alors que l'OM de plus haute énergie est dominée par l'OA de plus haute énergie.

4. Règle 4:

à partir de N OA, on obtient N OM

5. Règle 5: Transitivité des interactions d'OA

Si φ_2 interagit fortement avec φ_1 et φ_3 , alors ces deux dernières OA, (φ_1 et φ_3), peuvent aussi se trouver en situation d'interaction forte.

6. Règle 6

Le nombre de surfaces nodales que l'on peut compter dans une OM qui résulte de la combinaison de N OA centrées sur des noyaux différents, augmente avec l'énergie orbitale (de l'OM).

7. Règle 7

Les OM devraient être construites de telle sorte qu'elles aient un *caractère de symétrie bien déterminé* par rapport à tout élément de symétrie présent dans la molécule (dans une géométrie donnée).

IV. Les orbitales moléculaires de l'ion H_2^+

IV.1. Equation matricielle

Dans le cas, de l'ion H_2^+ la fonction d'onde modèle est une orbitale moléculaire. On la choisit comme une combinaison linéaire de 2 orbitales atomiques 1s, supposées connues, des deux hydrogènes notés A et B. On écrit alors :

$$\varphi = c_A 1s_A + c_B 1s_B$$

Compte tenu de l'équivalence des hydrogènes, $H_{AA} = H_{BB}$ et l'équation matricielle s'écrit alors :

$$\begin{pmatrix} h_{AA} & h_{AB} \\ h_{AB} & h_{AA} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}$$

IV.2. Sens physique des différentes intégrales

Différents types d'intégrales interviennent dans les équations matricielles :

Les intégrales de recouvrement :

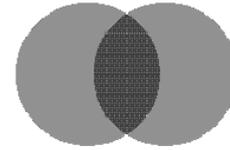
$$S = \int 1s_A 1s_B dV = \int 1s_B 1s_A dV \quad (0 < S < 1)$$

Cette intégrale donne une mesure de l'interpénétration des deux orbitales atomiques.

Quand les deux atomes sont très éloignés, les deux nuages atomiques sont suffisamment séparés pour qu'on puisse négliger leur recouvrement. L'intégrale de recouvrement est nulle, car les deux fonctions 1s ne sont jamais simultanément non nulles.

Quand les deux atomes se rapprochent, les deux orbitales atomiques prennent des valeurs simultanément non nulles dans la zone de liaison autour du centre de la molécule. Dans la limite de fusion des deux noyaux ($R = 0$), les deux orbitales deviennent identiques et l'intégrale de recouvrement devient égale à une intégrale de normalisation ($S = 1$).

Si on représente symboliquement les deux orbitales 1s par des cercles comme ci-contre, la zone d'intersection de ces cercles symbolise alors l'étendue du recouvrement entre les orbitales atomiques.



Les éléments diagonaux de la matrice hamiltonienne :

$$h_{AA} = \int 1s_A \hat{h} 1s_A dV \text{ et } h_{BB} = \int 1s_B \hat{h} 1s_B dV$$

Le terme h_{AA} (h_{BB}) est associé à l'énergie de l'orbitale atomique $1s_A$ ($1s_B$) dans la molécule. Dans le cas de l'ion moléculaire H_2^+ , ces deux termes sont égaux par symétrie. En décomposant ces intégrales suivant les différents termes de \hat{h} , on obtient :

$$h_{AA} = \int 1s_A \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_A}{r_A} \right) 1s_A dV - \int 1s_A \left(\frac{Z_B}{r_B} \right) 1s_A dV = E_A + V_{AB}$$

$$h_{BB} = \int 1s_B \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_B}{r_B} \right) 1s_B dV - \int 1s_B \left(\frac{Z_A}{r_A} \right) 1s_B dV = E_B + V_{BA}$$

Ici, $E_A = E_B$ est l'énergie d'un atome H isolé (-13.6 eV). $V_{AB} = V_{BA}$ représente l'énergie d'attraction classique (<0) d'une distribution de charge correspondant au nuage électronique 1s d'un atome par le noyau de l'autre atome ; mais ce terme n'est pas assez important pour contrebalancer la répulsion des deux noyaux.

Les éléments extra-diagonaux de la matrice hamiltonienne :

$$h_{AB} = h_{BA} = \int 1s_A \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} \right) 1s_B dV = \int 1s_B \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} \right) 1s_A dV = \beta$$

β est un terme d'interaction qui n'a pas d'équivalent classique et qui exprime l'énergie d'une distribution électronique mixte $1s_A 1s_B$ dans le champ moléculaire. **Il dépend essentiellement du recouvrement des orbitales atomiques** et est de signe inverse (plus S est grand et positif, plus β est négatif) ; c'est ce terme qui stabilise la liaison chimique .

IV.3. Détermination des niveaux d'énergie

En appliquant la méthode des variations linéaires, les états quantiques électroniques et les niveaux d'énergies associés sont solutions du système d'équations pouvant s'écrire sous forme matricielle :

$$hC = \varepsilon SC$$

ou encore,

$$\begin{pmatrix} h_{AA} & \beta \\ \beta & h_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix}$$

Avec $h_{AA} = E_A + V_{AB}$ et $h_{BB} = E_B + V_{BA}$, on obtient :

$$\begin{pmatrix} E_A + V_{AB} - \varepsilon & \beta - \varepsilon \\ \beta - \varepsilon S & E_B + V_{BA} - \varepsilon S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = 0$$

Le système d'équations :

$$\begin{aligned} C_A (E_A + V_{AB} - \varepsilon) + C_B (\beta - \varepsilon S) &= 0 \\ C_A (\beta - \varepsilon S) + C_B (E_B + V_{BA} - \varepsilon) &= 0 \end{aligned}$$

possède des solutions non triviales si et seulement si le déterminant associé est nul :

$$\begin{vmatrix} E_A + V_{AB} - \varepsilon & \beta - \varepsilon S \\ \beta - \varepsilon S & E_B + V_{BA} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

Il faut donc résoudre l'équation du second degré :

$$(E_A + V_{AB} - \varepsilon) \cdot (E_B + V_{BA} - \varepsilon) - (\beta - \varepsilon S)^2 = 0$$

On obtient les deux niveaux d'énergie électronique :

$$\varepsilon_1 = \frac{E_A + E_B + 2V_{AB} + 2\beta}{2(1+S)} \text{ et } \varepsilon_2 = \frac{E_A + E_B + 2V_{AB} - 2\beta}{2(1-S)}$$

ε_1 et ε_2 dépendent paramétriquement de la distance internucléaire R . L'énergie potentielle moléculaire est obtenue en ajoutant la répulsion internucléaire. On obtient donc deux courbes distinctes d'énergie potentielle :

$$V_1(R) = \varepsilon_1(R) + \frac{1}{R} \text{ et } V_2(R) = \varepsilon_2(R) + \frac{1}{R}$$

Le signe négatif de β entraîne que l'état de plus basse énergie est l'état 1. On obtient en outre que l'énergie ε_1 est plus basse que l'énergie d'un atome isolé et d'un proton. On en conclut donc que H_2^+ est plus stable que $\text{H} + \text{H}^+$, et que c'est le recouvrement positif des orbitales atomiques qui est à l'origine de cette stabilisation.

IV.4. Détermination des coefficients LCAO

Le système d'équations séculaires fournit pour chaque niveau d'énergie une relation entre les coefficients LCAO :

Avec $\varepsilon = \varepsilon_1$, on obtient $C_A = C_B$

Avec $\varepsilon = \varepsilon_2$, on obtient $C_A = -C_B$

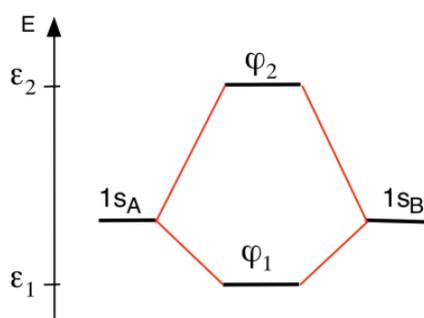
La relation de normalisation des OM fixe la valeur des coefficients :

$$\int |C_A 1s_A + C_B 1s_B|^2 dV = C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S = 1$$

On obtient finalement deux solutions de la forme :

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(1s_A + 1s_B) \quad \text{et} \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(1s_A - 1s_B)$$

Le fait que les coefficients soient égaux ou opposés résulte de la symétrie de la matrice hamiltonienne qui ne fait qu'exprimer la symétrie du problème : si on intervertit A et B, on ne change pas la molécule. Le diagramme de corrélation n'est cependant pas symétrique : l'état φ_2 est plus déstabilisé que l'état φ_1 n'est stabilisé. C'est là un effet du recouvrement des orbitales atomiques.



IV.5. Symétrie des OM

Comme dans les atomes, les orbitales servant à bâtir la structure électronique des molécules doivent respecter certaines règles de symétrie. Ces règles sont dictées par les différents éléments de symétrie de la molécule. Dans l'ion H₂⁺, on distingue l'axe de la liaison qui constitue un axe de révolution. On considère aussi que les deux atomes s'échangent par un centre de symétrie.

Les deux orbitales 1s_A et 1s_B possèdent en commun l'axe de révolution. Une combinaison linéaire quelconque de ces deux orbitales doit également posséder cet axe de révolution. Les deux OM φ₁ et φ₂ vérifient bien cette condition : elles sont toutes deux

invariantes par une rotation quelconque autour de l'axe de la liaison. **Ces OM sont dites de symétrie σ .**

De plus, les orbitales $1s_A$ et $1s_B$ s'échangent par un centre d'inversion :

$$1s_A \rightarrow 1s_B$$

$$1s_B \rightarrow 1s_A$$

Les combinaisons linéaires de ces orbitales doivent refléter cette possibilité d'échange. Les seules combinaisons possibles sont la combinaison symétrique (invariante) et la combinaison antisymétrique (qui change de signe) lors de l'opération d'inversion. Les OM φ_1

et φ_2 vérifient bien cette propriété :

$$\begin{aligned}\varphi_1(1s_A, 1s_B) &= \varphi_1(1s_B, 1s_A) \\ \varphi_2(1s_A, 1s_B) &= -\varphi_2(1s_B, 1s_A)\end{aligned}$$

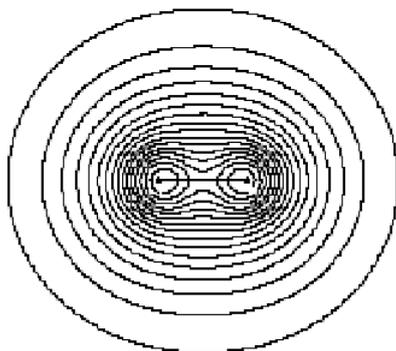
L'OM φ_1 (symétrique par rapport au centre de symétrie de la molécule) est dite de symétrie *g* (*gerade* = pair en allemand). L'OM φ_2 (antisymétrique) est dite de symétrie *u* (*ungerade* = impair).

Les deux OM de l'ion H_2^+ sont donc notées σ_g et σ_u .

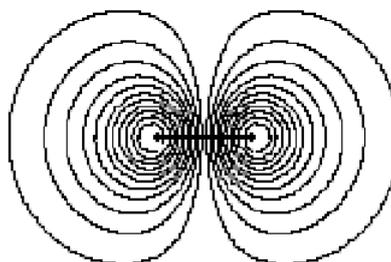
Ces étiquettes de symétrie sont le pendant moléculaire de celles utilisées pour les atomes (orbitales s, p, d, f, ...). Les figures suivantes présentent plusieurs représentations possibles des deux OM σ_g et σ_u .

On utilise des représentation similaires à celles employées pour les atomes, telles que la représentation de courbes et de surfaces d'isovaleurs ou d'isodensité. On a représenté ci-contre les courbes d'isovaleurs des orbitales σ_g et σ_u dans un plan contenant les deux noyaux.

Orbitale σ_g



Orbitale σ_u



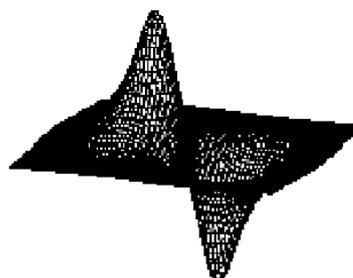
Isovaleurs dans un plan : projection de courbes de niveau dans un plan moléculaire

Ces courbes peuvent également être représentées de manière tridimensionnelle :

Orbitale σ_g

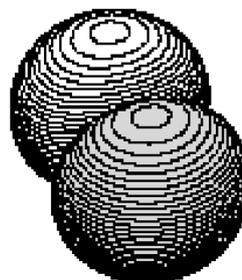
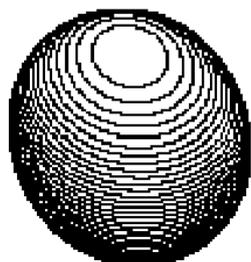


Orbitale σ_u



Isovaleurs dans un plan moléculaire : représentation tridimensionnelle

En tenant compte de la symétrie de révolution autour de l'axe de la liaison, on obtient les surfaces de révolution représentées ci-dessous.



Isovaleurs dans l'espace : représentation tridimensionnelle

Comme pour les OA, il est plus intéressant de représenter la densité de probabilité $|\varphi|^2$, reliée à la densité du nuage électronique représentant l'électron, plutôt que l'orbitale φ elle-même. On conserve l'information relative au signe des différents lobes de l'orbitale en utilisant différentes couleurs.

1 Méthode LCAO

1.1 Principes et règles

1.1.1 Principes

Développement LCAO

$$\psi = \sum_i c_{a_i} \varphi_{a_i} + \sum_j c_{b_j} \varphi_{b_j} \quad (1)$$

ψ = Orbitale moléculaire, $\varphi_{a_i}, \varphi_{b_i}$ = Orbitales atomiques (OA), c_{a_i}, c_{b_j} = coefficients LCAO.

1.1.2 Règles

1. Règle 1

Le mélange de deux orbitales atomiques φ_{a_i} et φ_{b_j} , c'est-à-dire la grandeur relative de c_{a_i} et c_{b_j} dépend de deux facteurs. Le premier de ces deux facteurs est le recouvrement des orbitales atomiques φ_{a_i} et φ_{b_j} , défini par l'intégrale suivante

$$S_{a_i, b_j} \equiv \int \varphi_{a_i} \varphi_{b_j} dV \quad (2)$$

Plus S_{a_i, b_j} est grand, (en valeur absolue), plus le mélange de φ_{a_i} et φ_{b_j} est important; S_{a_i, b_j} mesure la force d'interaction entre les deux orbitales atomiques φ_{a_i} et φ_{b_j} .

2. Règle 2

Le second facteur dont dépend le mélange de φ_{a_i} et φ_{b_j} est leur énergie relative

$$\delta\epsilon = \epsilon_i^{At} - \epsilon_j^{At}$$

Plus $|\delta\epsilon|$ est faible, c. à d. plus les deux orbitales atomiques φ_{a_i} et φ_{b_j} sont proches en énergie, mieux elles se mélangent.

3. Règle 3

Dans le mélange de deux orbitales atomiques φ_{a_i} et φ_{b_j} d'énergie différentes, l'OM de plus basse énergie ressemble le plus à l'OA de plus basse énergie, alors que l'OM de plus haute énergie est dominée par l'OA de plus haute énergie.

4. Règle 4:

à partir de N OA, on obtient N OM

5. Règle 5: Transitivité des interactions d'OA

Si φ_2 interagit fortement avec φ_1 et φ_3 , alors ces deux dernières OA, (φ_1 et φ_3), peuvent aussi se trouver en situation d'interaction forte.

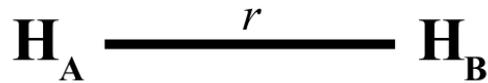
6. Règle 6

Le nombre de surfaces nodales que l'on peut compter dans une OM qui résulte de la combinaison de N OA centrées sur des noyaux différents, augmente avec l'énergie orbitale (de l'OM).

7. Règle 7

Les OM devraient être construites de telle sorte qu'elles aient un *caractère de symétrie bien déterminé* par rapport à tout élément de symétrie présent dans la molécule (dans une géométrie donnée).

LCAO : molécule de H₂



appliquons la méthode aux orbitales Ψ_{1SA} et Ψ_{1SB} . Les fonctions d'ondes de la molécule H₂ s'écrivent

$$\Psi = C_A \Psi_{1SA} + C_B \Psi_{1SB}$$

il y a **deux** solutions mathématiques à cette équation

$$\Psi^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{1SA} + \Psi_{1SB})$$

$$\Psi^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{1SA} - \Psi_{1SB})$$

2 OA \Leftrightarrow 2 OM
n OA \Leftrightarrow n OM

on peut alors calculer les énergies associées à ces états, et les tracer en fonction de r

$$\Psi^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{1SA} + \Psi_{1SB})$$

$$\Psi^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{1SA} - \Psi_{1SB})$$

Construction du diagramme d'énergie de H₂

on représente le diagramme d'énergie par :

les niveaux des OA des atomes

$1s_A$ et $1s_B$

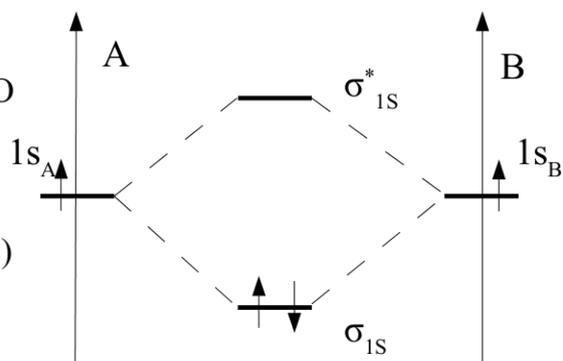
les niveaux des OM obtenues par LCAO

σ_{1s} (liante) et σ_{1s}^* (antiliante)

ordre de liaison : $\frac{1}{2} (e^- \text{ liants} - e^- \text{ antiliants})$

ordre de liaison = $\frac{1}{2} (2-0) = 1$

équivalent à 1 liaison



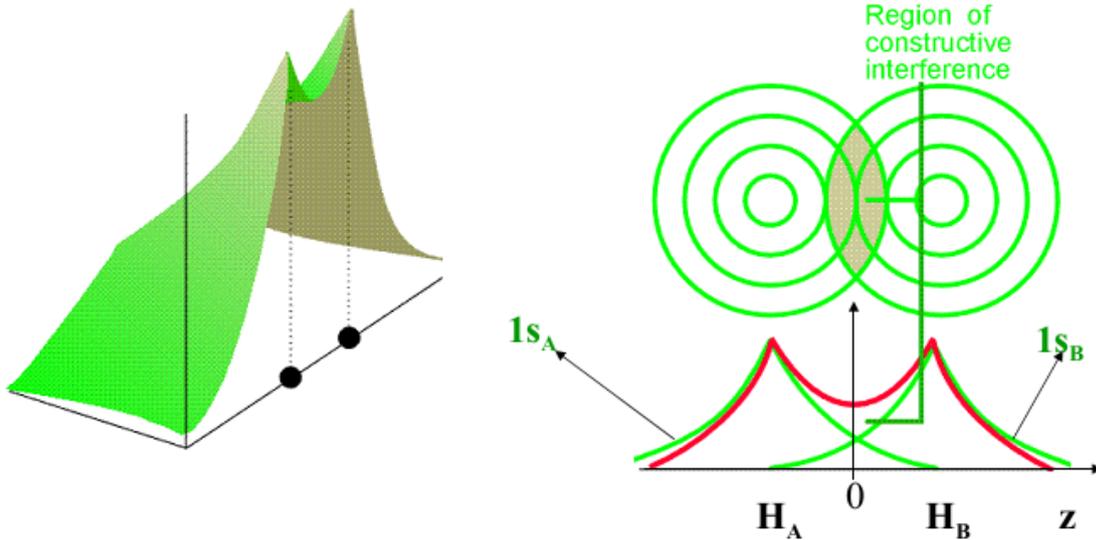
2 OA donnent 2 OM

Le remplissage des niveaux suit les mêmes règles que pour un atome
énergie croissante
principe de Pauli
règle de Hund

Même diagramme pour H_2^+ (ordre de liaison $\frac{1}{2}$), He_2^+ (ordre de liaison $\frac{1}{2}$)
 He_2 n'existe pas (ordre de liaison = 0)

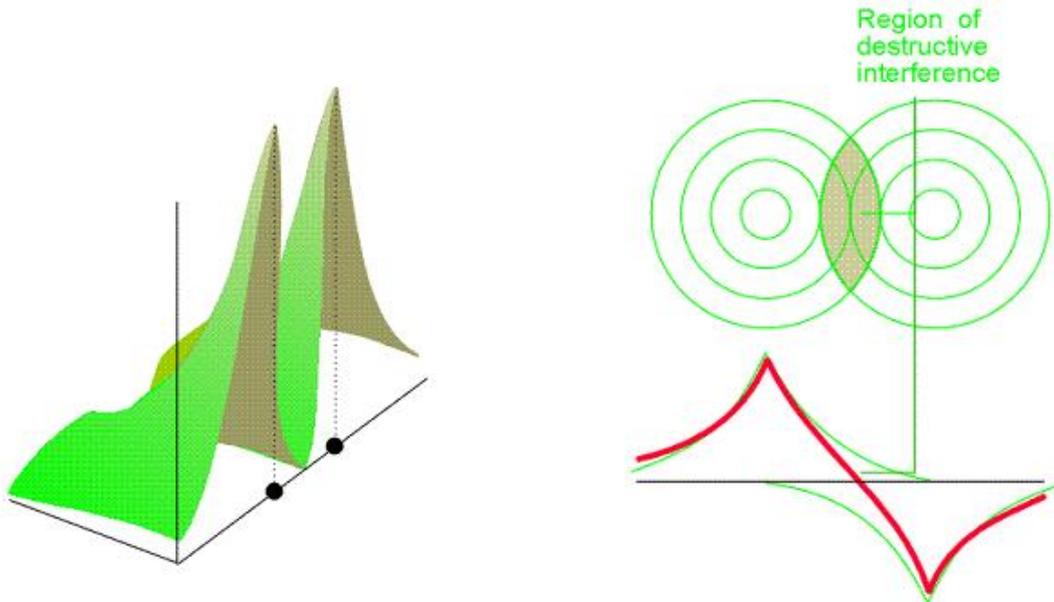
orbitale liante

probabilité de présence importante entre les 2 noyaux



orbitales antiliantes

probabilité de présence nulle entre les 2 noyaux



E^1 passe par un minimum \Rightarrow il y a une distance r pour laquelle l'édifice est stable

Ψ^1 est liante

E^2 toujours supérieure à E^1 , pas de minimum pas de stabilisation

Ψ^2 est anti liante

l'énergie d'un électron sur une orbitale liante est toujours $<$ à l'énergie du même électron dans l'atome

7.4. Molécules de type AB

Les molécules diatomiques hétéronucléaires, de type AB se distinguent des molécules A_2 par le fait que leurs niveaux atomiques ns et np ne sont plus à la même énergie. Les OM ne sont plus symétriques et sont polarisées sur l'atome le plus électronégatif quand elles sont liantes et sur le moins électronégatif quand elles sont antiliantes.

On donne à titre d'exemple les OM calculées du monoxyde de carbone CO (Fig. 25).

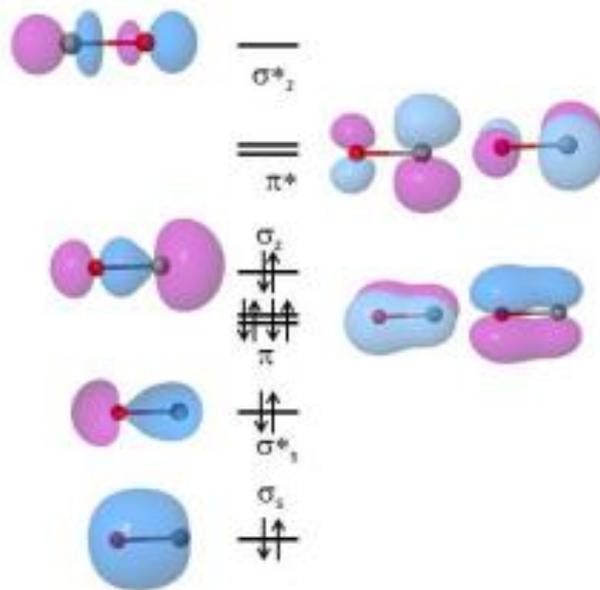


Fig. 25. Isovaleurs calculées de la molécule CO.

On note ici le caractère marqué de « paires non-liantes » des OM notées σ_1^* et σ_2 , localisées respectivement sur l'oxygène et sur le carbone, de sorte qu'une notation alternative n_O et n_C est également pertinente. Ceci est confirmé par les propriétés chimiques de CO. De nombreux complexes métalliques de transition impliquent une liaison donneur-accepteur où CO engage cette paire électronique n_C . Le bilan de liaison de CO est de trois ($D_0 = 1072$ kJ/mol, $R_e = 1.13$ Å), comme N_2 dont il est isoélectronique. La formule de Lewis la plus représentative est donc $|\text{C}=\text{O}|$.

A suivre