

La liaison chimique

du point de vue quantique

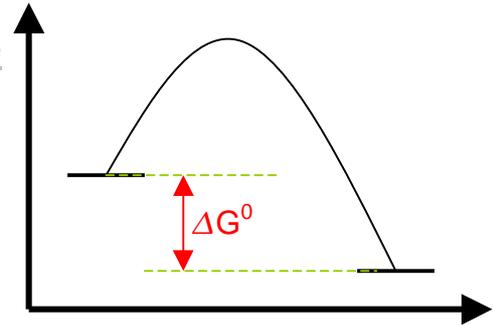
I. Équation de Schrödinger

A. Variations énergétiques macroscopique

Dans une réaction chimique, on casse et on crée des liaisons. Les variations énergétiques sont données par l'enthalpie libre ΔG^0 .

Cette variation d'enthalpie dépend elle-même de plusieurs variations d'énergie. Dans une réaction chimie, c'est la variation d'énergie interne qui est la plus importante.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U + PV - T\Delta S \text{ négligeable}$$



Cette énergie interne est l'énergie des particules intervenant dans la réaction. Elle se compose de l'énergie cinétique des molécules et de l'énergie potentielle des molécules.

L'énergie cinétique représente les différents déplacements dans l'espace des molécules. Elle est la somme des énergies de translation, rotation et vibration. Pour un gaz, c'est une constante qui vaut à peu près $3/2 RT$.

La variation d'énergie provient donc de l'énergie potentielle. Elle est due à la variation d'énergie des électrons. C'est ce que nous permet de calculer l'équation de Schrödinger. On négligera la variation d'énergie des noyaux, intervenant peu dans la réaction chimique.

B. Valeurs quantiques

À partir de la **fonction d'onde**, on peut obtenir toutes les propriétés chimiques d'une molécule, en lui appliquant différents opérateurs. Cependant on ne peut pas résoudre analytiquement ces équations pour plusieurs atomes. Il faut utiliser une méthode numérique.

On étudiera une molécule isolée, dans un espace à 4 dimensions (x,y,z,t). Les particules considérées sont les N noyaux A et les n électrons i . Chaque particule est définie par ses coordonnées d'espace, ainsi que la coordonnée de spin, qui est relative au temps. On l'écrit Ω pour les noyaux et ω pour les électrons.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, on utilise des **approximations**.

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

C. Approximations

1) Système non relativiste

On considère que les vitesse des noyaux et des électrons sont largement inférieures à celle de la lumière. On **ignore ainsi la coordonnée de spin**. Attention, on ne peut pas faire cette approximation pour les atomes lourds.

Les fonctions d'onde peuvent alors être exprimé qu'en fonction des coordonnées de l'espace. On utilise préférentiellement un repère sphérique, plus adapté aux électrons, ce qui nous donne :

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

On a ainsi séparé la **partie radiale** et la **partie angulaire**.

2) Approximation de Born-Oppenheimer

Le noyau est beaucoup plus lourd que les électrons. On les considère fixes par rapport aux électrons. Leurs variables sont indépendantes. Dans l'équation de Schrödinger, cela signifie que l'on distingue l'énergie des noyaux et l'énergie des électrons.

L'énergie des noyaux est leur énergie et l'énergie d'interaction électrostatique avec les autres noyaux. L'énergie des électrons dépend de leur énergie cinétique, mais aussi de l'énergie d'interaction électrostatique entre les électrons et les noyaux.

Ainsi on trouve une équation de Schrödinger, en unités atomiques :

$$\hat{H}_{e,T} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \hat{\Delta}_i + \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{-Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>1}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$$

On obtient l'expression de l'**Hamiltonien électronique total**, qui s'exprime en fonction des **orbitales des électrons**, de l'**interaction électrostatique électron/noyau**, de l'**interaction électrostatique entre électrons** et de l'**interaction électrostatique entre noyaux**.

On note que la fonction d'onde des électrons ne dépend pas des répulsions entre noyaux. On explicite donc l'opérateur **Hamiltonien électronique pur** :

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \hat{\Delta}_i + \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{-Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

On peut tout de même calculer l'Hamiltonien total en ajoutant la valeur, constante dans un même système, du **potentiel de répulsion entre noyaux**, noté **V_{NN}**.

La fonction ne dépend alors plus que de quelques coordonnées :

- _ Les coordonnées *variables* de position des électrons : x_i, y_i et z_i
- _ Les coordonnées *constantes* de position des noyaux : x_A, y_A et z_A

3) Approximation orbitale

On considère que le mouvement d'un électron est indépendant de celui des autres. Dans une réaction chimique, c'est bien évidemment faux, mais le résultat reste quand même valable avec la précision que nous utilisons.

Ainsi la fonction d'onde des électrons est en fait le produit des fonctions d'onde de chaque électron pris séparément, que l'on note φ_i . On considère donc des

$$\Psi_e(n(x_i, y_i, z_i); N(x_A, y_A, z_A)) = \prod_{i=1}^n \varphi_{e_i}(x_i, y_i, z_i)$$

orbitales (atomiques ou moléculaires selon les cas) ne contenant qu'un seul électron.

On note l'énergie associée à ces orbitales ε_i et l'opérateur Hamiltonien monoélectronique \hat{H}_i :

$$\hat{H}_e \Psi_e = \sum_{i=1}^n \hat{H}_i \varphi_{e_i} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \varphi_{e_i}$$

4) Potentiel moyen unique

On écrit facilement l'opérateur **Hamiltonien monoélectronique** à partir de l'opérateur total :

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \hat{\Delta}_i + \sum_{A=1}^N \frac{-Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j>1}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

Au niveau de l'énergie répulsion entre électrons, on observe que la formule est inexacte, elle ne marche pas pour tous les électrons ; il faudrait plutôt écrire :

$$\sum_{j>1}^n \frac{1}{r_{ij}} \rightarrow \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

Or la somme des opérateurs Hamiltoniens monoélectroniques de donnerait plus l'Hamiltonien électronique total.

Pour éviter ce problème, on admet que chaque électron ressent la même répulsion de la part de tous les électrons, quel que soit l'orbitale dans laquelle il se trouve. On note ce potentiel V_{ee} , qui ne peut être explicité.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\hat{H}_e \Psi_{e_i} = \sum_{i=1}^n \hat{H}_i \varphi_{e_i} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \hat{\Delta}_i - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \varphi_{e_i}$$

D. Résolution matricielle

Plutôt que de résoudre analytiquement cette équation, on utilise des matrices pour avoir une résolution plus simple.

1) Approximation CLOA

D'après nos précédentes approximations, l'énergie de deux électrons est égale à la somme des énergies de chaque orbitale prise séparément.

On sait qu'en diminuant la distance, les orbitales atomiques deviennent des orbitales moléculaires. L'énergie dépend alors aussi d'un terme relatif à la distance entre les deux électrons, ce qui donne :

$$\hat{H}_{AB} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{H}_{interaction}(r_{AB})$$

On observe que l'énergie d'interaction est faible devant les énergies des orbitales atomiques. On ne considère alors les orbitales moléculaires comme des **combinaisons linéaires d'orbitales atomiques** (CLOA).

Soit une fonction d'onde d'orbitale moléculaire Ψ_i , on peut donc la décrire comme la somme des orbitales atomiques Φ_μ , associées à leur **coefficient d'interaction** $c_{\mu i}$ entre orbitales.

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \Phi_{\mu}$$

Ainsi lorsqu'on applique l'opérateur Hamiltonien à une orbitale moléculaire Ψ_i , on l'applique en fait à la somme des orbitales atomiques prises deux à deux, Φ_μ et Φ_ν correspondant aux électrons μ et ν , affectées de leur coefficient d'interaction $c_{\mu i}$ et $c_{\nu i}$.

$$\langle \Psi_i | \hat{H} \Psi_i \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} \times \langle \Phi_{\mu} | \hat{H} \Phi_{\nu} \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} \times \hat{H}_{\mu\nu}$$

$$\text{et } \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} \times \langle \Phi_{\mu} | \Phi_{\nu} \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} \times S_{\mu\nu}$$

Ainsi, on note $S_{\mu\nu}$ l'**intégrale de recouvrement**, qui n'a de valeur que là où les orbitales de μ et ν se recouvrent.

2) Matrice associée à l'opérateur Hamiltonien

L'opérateur Hamiltonien peut donc être écrit sous la forme d'une matrice. Son nombre de colonnes et de lignes correspond au nombre d'orbitales atomiques considérées. On a donc une matrice symétrique et carrée, de μ et ν colonnes et lignes.

On considère un électron λ . L'orbitale moléculaire varie en fonction de l'interaction de son orbitale avec les autres orbitales atomiques ; on trouve :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \Psi_i | \hat{H} \Psi_i \rangle}{\partial c_{\lambda i}} &= \sum_{\nu} c_{\nu i} \hat{H}_{\lambda\nu} + \sum_{\mu} c_{\mu i} \hat{H}_{\mu\lambda} & \text{et} & \quad \frac{\partial \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle}{\partial c_{\lambda i}} = \sum_{\nu} c_{\nu i} S_{\lambda\nu} + \sum_{\mu} c_{\mu i} S_{\mu\lambda} \\ &= \sum_{\mu} c_{\mu i} \hat{H}_{\lambda\mu} + \sum_{\mu} c_{\mu i} \hat{H}_{\mu\lambda} \\ &= 2 \sum_{\mu} c_{\mu i} \hat{H}_{\lambda\mu} \end{aligned}$$

En sortant la valeur propre d'énergie ϵ_i de l'opérateur Hamiltonien, on trouve une équation qui nous permet d'obtenir l'énergie de l'orbitale moléculaire, en fonction du recouvrement, de l'interaction et des orbitales atomiques (comprises dans l'opérateur) :

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} \hat{H}_{\mu\lambda} = \epsilon_i \sum_{\mu} c_{\mu i} S_{\mu\lambda} \Leftrightarrow \sum_{\mu} c_{\mu i} (\hat{H}_{\mu\lambda} - \epsilon_i S_{\mu\lambda}) = 0$$

3) Application à un système à deux atomes

Soient deux atomes identiques g et d . On considère une orbitale atomique sur chaque atome Φ_g et Φ_d . Elles forment une orbitale moléculaire de *recouvrement positif*.

$$\rightarrow S_{gd} = S_{dg} = S > 0$$

On doit alors résoudre l'équation trouvée précédemment, en remplaçant l'électron λ par les électrons intervenant dans ce système, c'est-à-dire g et d :

$$\text{Pour } \lambda = g : c_{gi}(\hat{H}_{gg} - \varepsilon_i S_{gg}) + c_{di}(\hat{H}_{dg} - \varepsilon_i S_{dg}) = 0$$

$$\text{Pour } \lambda = d : c_{gi}(\hat{H}_{gd} - \varepsilon_i S_{gd}) + c_{di}(\hat{H}_{dd} - \varepsilon_i S_{dd}) = 0$$

On l'écrit sous forme d'un produit matriciel :

$$\begin{pmatrix} (\hat{H}_{gg} - \varepsilon_i S_{gg}) & (\hat{H}_{dg} - \varepsilon_i S_{dg}) \\ (\hat{H}_{gd} - \varepsilon_i S_{gd}) & (\hat{H}_{dd} - \varepsilon_i S_{dd}) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} c_{gi} \\ c_{di} \end{pmatrix} = 0$$

► Notations des énergies

Les atomes d et g sont identiques, les orbitales ϕ_d et ϕ_g le sont donc aussi. On obtient ainsi pour les différentes énergies :

➔ $H_{gg} = H_{dd} = \alpha$, l'**intégrale Coulombienne**, qui est l'énergie d'un électron dans une orbitale atomique

➔ $H_{dg} = H_{gd} = \beta$, l'**intégrale de résonance**, qui est l'énergie d'un électron qui oscille entre les deux orbitales atomiques

De même pour le recouvrement :

➔ $S_{gg} = S_{dd} = 1$, le recouvrement d'une orbitale avec elle-même est total

➔ $S_{dg} = S_{gd} = S$, le recouvrement entre les deux orbitales

Ainsi la matrice devient :

$$\begin{pmatrix} (\alpha - \varepsilon_i) & (\beta - \varepsilon_i S) \\ (\beta - \varepsilon_i S) & (\alpha - \varepsilon_i) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} c_{gi} \\ c_{di} \end{pmatrix} = 0$$

► Signe

Les coefficients d'interaction sont ici non nuls, on calcule le déterminant de la première matrice :

$$(\alpha - \varepsilon_i)^2 - (\beta - \varepsilon_i S)^2 = 0$$

$$\Leftrightarrow (\alpha - \varepsilon_-) = (\beta - \varepsilon_- S) \quad \text{ou} \quad (\alpha - \varepsilon_+) = -(\beta - \varepsilon_+ S)$$

$$\Leftrightarrow \varepsilon_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad \text{ou} \quad \varepsilon_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

On obtient deux énergies. Il faut maintenant calculer les coefficients d'interaction. On intègre ε_+ dans la matrice :

$$\begin{pmatrix} \left(\alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \right) & \left(\beta - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} S \right) \\ \left(\beta - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} S \right) & \left(\alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \right) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} c_{g+} \\ c_{d+} \end{pmatrix} = 0$$

► Coefficients d'interaction

En faisant la première égalité matricielle, on trouve :

$$\left(\alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S}\right)c_{g^+} + \left(\beta - \frac{\alpha + \beta}{1 + S}S\right)c_{d^+} = 0$$

$$\frac{\alpha + \alpha S - \alpha - \beta}{1 + S}c_{g^+} + \frac{\beta + \beta S - \alpha S - \beta S}{1 + S}c_{d^+} = 0$$

$$\frac{\alpha S - \beta}{1 + S}c_{g^+} + \frac{\beta - \alpha S}{1 + S}c_{d^+} = 0 \Leftrightarrow \frac{\alpha S - \beta}{1 + S}(c_{g^+} - c_{d^+}) = 0$$

$$\rightarrow c_{g^+} = c_{d^+}$$

On considère que l'orbitale moléculaire est la somme des orbitales atomiques accompagnées de leur coefficient d'interaction :

$$\Psi_i = c_{g^+}\Phi_g + c_{d^+}\Phi_d$$

$$\rightarrow \langle \Psi_+ | \Psi_+ \rangle = \langle c_{g^+}\Phi_g + c_{d^+}\Phi_d | c_{g^+}\Phi_g + c_{d^+}\Phi_d \rangle$$

$$= \langle c_{g^+}\Phi_g | c_{g^+}\Phi_g \rangle + \langle c_{g^+}\Phi_g | c_{d^+}\Phi_d \rangle + \langle c_{d^+}\Phi_d | c_{g^+}\Phi_g \rangle + \langle c_{d^+}\Phi_d | c_{d^+}\Phi_d \rangle$$

$$= (c_{g^+})^2 \langle \Phi_g | \Phi_g \rangle + (c_{d^+})^2 \langle \Phi_d | \Phi_d \rangle + 2c_{g^+}c_{d^+} \langle \Phi_g | \Phi_d \rangle$$

$$= (c_{g^+})^2 + (c_{d^+})^2 + 2c_{g^+}c_{d^+}S = 1$$

En couplant ces deux équations, on écrit la dernière :

$$2(c_{g^+})^2(1 + S) = 1 \Leftrightarrow c_{g^+} = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}}$$

► Énergies associées aux fonctions d'onde

On peut ainsi exprimer les énergies associées aux fonctions de l'orbitale moléculaire, elles-mêmes exprimées en fonction des orbitales atomiques.

$$\varepsilon_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \rightarrow \Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}}(\Phi_g + \Phi_d)$$

$$\varepsilon_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \rightarrow \Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}}(\Phi_g - \Phi_d)$$

E. Énergie moléculaire, énergie atomique

α représente l'énergie d'un électron dans une *orbitale atomique théorique* de cette molécule. Lorsqu'on exprime son opérateur Hamiltonien, on trouve que cette énergie dépend de celle que l'électron a dans l'orbitale atomique réelle e^g , ainsi que d'un autre terme représentant l'écart entre l'orbitale atomique et l'orbitale moléculaire.

$$\alpha = \langle \Phi_g | \hat{H}_{\text{mol}} | \Phi_g \rangle = \left\langle \Phi_g \left| \left[-\frac{1}{2}\hat{\Delta}_i - \frac{Z_g}{r_{ig}} + \hat{V}_{ee}^g(i) - \frac{Z_d}{r_{id}} + \hat{V}_{ee}^d(i) \right] \Phi_g \right. \right\rangle$$

$$= \langle \Phi_g | \hat{H}_{\text{atome}}^g | \Phi_g \rangle + \left\langle \Phi_g \left| \left[-\frac{Z_d}{r_{id}} + \hat{V}_{ee}^d(i) \right] \Phi_g \right. \right\rangle$$

$$= e_g + \left\langle \Phi_g \left| \left[-\frac{Z_d}{r_{id}} + \hat{V}_{ee}^d(i) \right] \Phi_g \right. \right\rangle$$

Pour un atome neutre, il y a autant d'attraction que de répulsion. L'écart entre orbitale atomique et orbitale moléculaire est négligeable $\alpha \simeq e^g$ et $\alpha \simeq e^d$ d'où

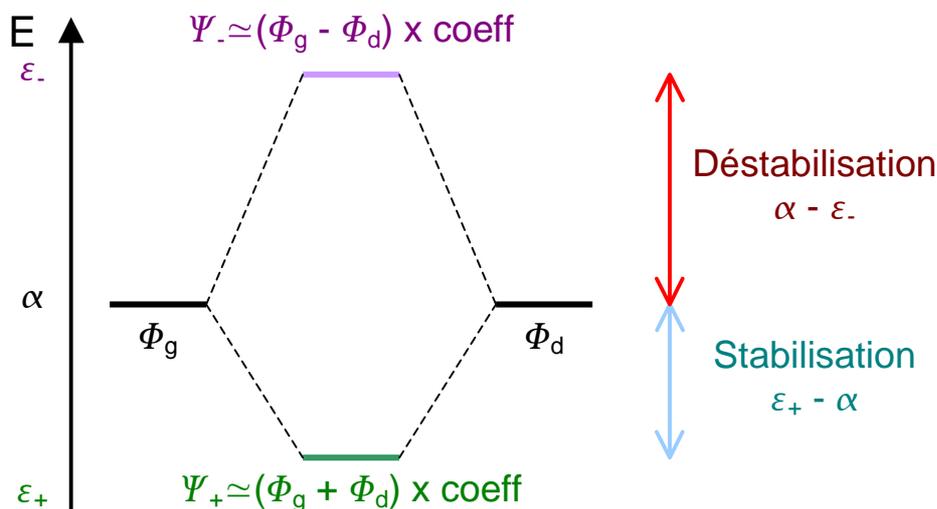
$$2\alpha \simeq e^g + e^d.$$

$$\begin{aligned} \beta &= \langle \Phi_g | \hat{H}_{\text{mol}} | \Phi_d \rangle S = \left\langle \Phi_g \left| \left[-\frac{1}{2} \hat{\Delta}_i - \frac{Z_g}{r_{ig}} + \hat{V}_{ee}^g(i) - \frac{Z_d}{r_{id}} + \hat{V}_{ee}^d(i) \right] \Phi_d \right. \right\rangle S \\ &= \langle \Phi_g | \hat{H}_{\text{atome}}^d | \Phi_d \rangle S + \left\langle \Phi_g \left| \left[-\frac{Z_g}{r_{id}} + \hat{V}_{ee}^g(i) \right] \Phi_d \right. \right\rangle S \\ &= e_d \langle \Phi_g | \Phi_d \rangle S + \left\langle \Phi_g \left| \left[-\frac{Z_g}{r_{id}} + \hat{V}_{ee}^g(i) \right] \Phi_d \right. \right\rangle S \end{aligned}$$

Pour β , on trouve de la même manière $\beta \simeq e^g S$ et $\beta \simeq e^d S$ d'où

$$2\beta \simeq e^g S + e^d S \simeq 2\alpha S.$$

On peut alors tracer le **diagramme d'énergie** de cette molécule.



On observe que la déstabilisation est plus importante que la stabilisation.

F. Liaison chimique

La fonction d'onde Ψ_+ nous dit que l'on peut trouver des électrons entre les deux atomes, on l'appelle **orbitale moléculaire liante**. De même la fonction Ψ_- est une **orbitale moléculaire anti-liante**.

Démonstration :

$$|\Psi_+|^2 = \left(\frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\Phi_g + \Phi_d) \right)^2 = \frac{1}{2(1+S)} (\Phi_g)^2 + \frac{1}{2(1+S)} (\Phi_d)^2 + \frac{1}{(1+S)} \Phi_g \Phi_d$$

$$|\Psi_-|^2 = \left(\frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\Phi_g - \Phi_d) \right)^2 = \frac{1}{2(1-S)} (\Phi_g)^2 + \frac{1}{2(1-S)} (\Phi_d)^2 - \frac{1}{(1-S)} \Phi_g \Phi_d$$

☞ Ces diagrammes ne prennent pas en compte les répulsions entre noyaux

II. Molécule diatomique

A. Homonucléée

On considère un atome A et son électron g, et un atome B et son électron d, d'orbitales respectives Φ_g et Φ_d .

On écrit le recouvrement $S_{ab} = S_{ba} = S$. Celui-ci est toujours inférieur à 1 (sinon les atomes sont confondus), on le néglige devant 1. On le note alors δ . On écrit la matrice en négligeant δ devant l'énergie ce qui donne :

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} (\hat{H}_{\mu\lambda} - \epsilon_i S_{\mu\lambda}) = 0 \quad \begin{vmatrix} (\hat{H}_{gg} - \epsilon_i) & (\hat{H}_{dg}) \\ (\hat{H}_{gd}) & (\hat{H}_{dd} - \epsilon_i) \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} c_{gi} \\ c_{di} \end{vmatrix} = 0$$

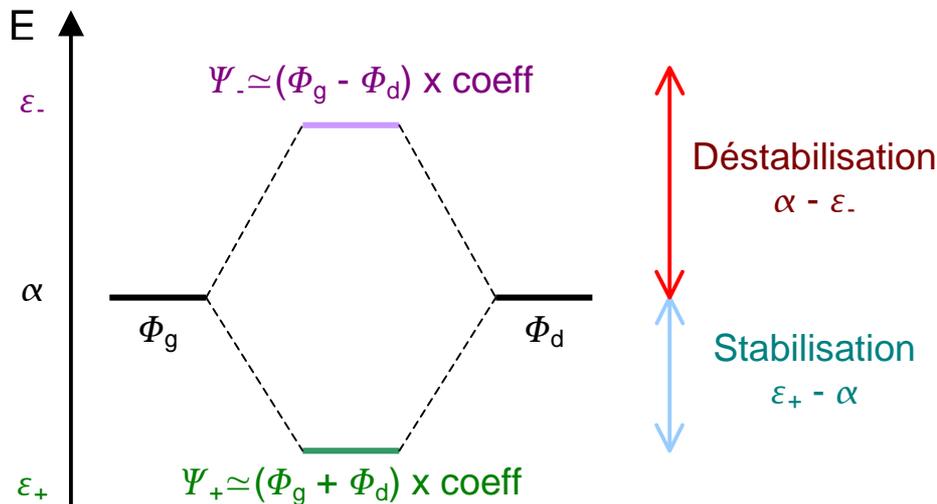
Avec les notations des énergies :

$$\begin{vmatrix} (\alpha - \epsilon_i) & (\beta) \\ (\beta) & (\alpha - \epsilon_i) \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} c_{gi} \\ c_{di} \end{vmatrix} = 0$$

Ici encore les coefficients sont non nuls, on calcul le déterminant de la première matrice :

$$\begin{aligned} (\alpha - \epsilon_i)^2 - \beta^2 &= 0 \\ \Leftrightarrow (\alpha - \epsilon_-) &= \beta \quad \text{ou} \quad (\alpha - \epsilon_+) = -\beta \\ \Leftrightarrow \epsilon_- &= \alpha - \beta \quad \text{ou} \quad \epsilon_+ = \alpha + \beta \end{aligned}$$

L'énergie ne dépend plus du recouvrement. On observe alors sur un diagramme énergétique qu'en négligeant le recouvrement, la déstabilisation est aussi grande que la stabilisation.



En remplaçant la valeur de ϵ_+ dans la matrice, on obtient :

$$\begin{vmatrix} (-\beta) & (\beta) \\ (\beta) & (-\beta) \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} c_{gi} \\ c_{di} \end{vmatrix} = 0$$

On effectue les mêmes opérations, puis on obtient l'expression des fonctions d'ondes.

$$\varepsilon_+ = \alpha + \beta \rightarrow \Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_g + \Phi_d)$$

$$\varepsilon_- = \alpha - \beta \rightarrow \Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_g - \Phi_d)$$

Calculs :

$$-\beta c_{g^+} + \beta c_{d^+} = 0$$

$$\beta(c_{g^+} - c_{d^+}) = 0$$

$$\rightarrow c_{g^+} = c_{d^+}$$

$$\rightarrow 2(c_{g^+})^2 = 1 \Leftrightarrow c_{g^+} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\Psi_i = c_{g^i} \Phi_g + c_{d^i} \Phi_d$$

$$\rightarrow \langle \Psi_+ | \Psi_+ \rangle = (c_{g^+})^2 + (c_{d^+})^2 + 2c_{g^+}c_{d^+}\delta = (c_{g^+})^2 + (c_{d^+})^2 = 1$$

B. Hétéronucléée

On reprend maintenant l'expression de la matrice en fonction de a et de b, des électrons d'orbitales différentes :

$$\begin{vmatrix} (\hat{H}_{aa} - \varepsilon_i) & (\hat{H}_{ba}) \\ (\hat{H}_{ab}) & (\hat{H}_{bb} - \varepsilon_i) \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} c_{ai} \\ c_{bi} \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \begin{vmatrix} (\alpha_a - \varepsilon_i) & (\beta) \\ (\beta) & (\alpha_b - \varepsilon_i) \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} c_{ai} \\ c_{bi} \end{vmatrix} = 0$$

On trouve alors le déterminant :

$$(\alpha_a - \varepsilon_i)(\alpha_b - \varepsilon_i) - \beta^2 = 0 \Leftrightarrow \varepsilon_i^2 - (\alpha_a + \alpha_b)\varepsilon_i + \alpha_a\alpha_b - \beta^2 = 0$$

$$\Rightarrow \varepsilon_{\pm} = \frac{(\alpha_a + \alpha_b) \pm \sqrt{(\alpha_a + \alpha_b)^2 - 4\alpha_a\alpha_b + 4\beta^2}}{2}$$

$$\Leftrightarrow \varepsilon_{\pm} = \frac{(\alpha_a + \alpha_b) \pm \sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2}}{2}$$

$$\Leftrightarrow \varepsilon_{\pm} = \frac{(\alpha_a + \alpha_b) \pm (\alpha_a - \alpha_b) \sqrt{1 + \frac{4\beta^2}{(\alpha_a - \alpha_b)^2}}}{2}$$

► On pose $\alpha_a < \alpha_b$, soit a est plus électronégatif que b :

→ si la différence d'électronégativité est très grande :

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{(\alpha_a + \alpha_b) \pm (\alpha_a - \alpha_b) \sqrt{1 + \frac{4\beta^2}{(\alpha_a - \alpha_b)^2}}}{2}$$

$$\approx \frac{(\alpha_a + \alpha_b) \pm (\alpha_a - \alpha_b) \times 1}{2}$$

$$\rightarrow \varepsilon_+ = \alpha_b$$

$$\rightarrow \varepsilon_- = \alpha_a$$

Ainsi, dans la matrice, en intégrant ε ., on trouve :

$$\begin{vmatrix} 0 & (\beta) \\ (\beta) & (\alpha_b - \alpha_a) \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} c_{a-} \\ c_{b-} \end{vmatrix} = 0$$

$$\varepsilon_+ = \alpha_a \rightarrow \Psi_+ = \Phi_b$$

$$\varepsilon_- = \alpha_b \rightarrow \Psi_- = \Phi_a$$

Calculs :

$$0 \times c_{a-} + \beta c_{b-} = 0$$

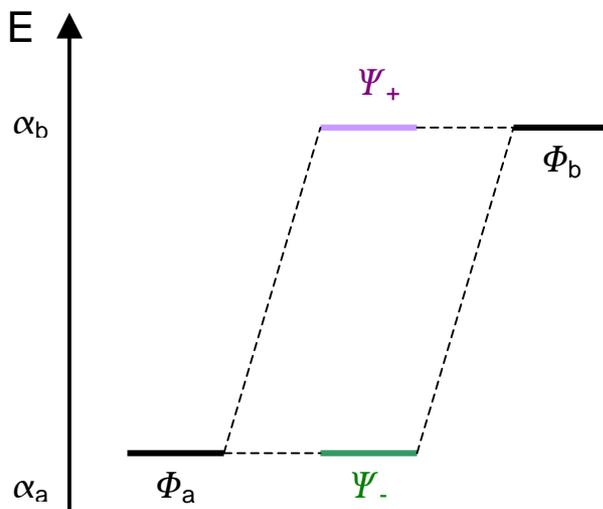
$$\rightarrow c_{b-} = 0$$

$$\rightarrow c_{a-} = 1$$

$$\Psi_i = c_{ai} \Phi_a + c_{bi} \Phi_b$$

$$\rightarrow \langle \Psi_- | \Psi_- \rangle = (c_{a-})^2 + (c_{b-})^2 + 2c_{a-}c_{b-}\delta = (c_{a-})^2 + (c_{b-})^2 = 1$$

► Diagramme d'énergie



→ Quand la différence d'énergie entre deux orbitales est trop importante, elles ne se mélangent pas.
C'est le cas pour les électrons de cœur et ceux de valence, et dans les liaisons ioniques.

→ Si la différence d'électronégativité est plus faible :

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{(\alpha_a + \alpha_b) \pm (\alpha_a - \alpha_b) \sqrt{1 + \frac{4\beta^2}{(\alpha_a - \alpha_b)^2}}}{2}$$

$$\approx \frac{(\alpha_a + \alpha_b) \pm (\alpha_a - \alpha_b) \times \left(1 + \frac{2\beta^2}{(\alpha_b - \alpha_a)^2} \right)}{2}$$

$$\rightarrow \varepsilon_+ = \alpha_b + \frac{2\beta^2}{\alpha_b - \alpha_a}$$

$$\rightarrow \varepsilon_- = \alpha_a - \frac{2\beta^2}{\alpha_b - \alpha_a}$$

Ainsi, dans la matrice, en intégrant ε ., on trouve :

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{2\beta^2}{\alpha_b - \alpha_a}\right) & (\beta) \\ (\beta) & \left(\alpha_b - \alpha_a + \frac{2\beta^2}{\alpha_b - \alpha_a}\right) \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} c_{a-} \\ c_{b-} \end{vmatrix} = 0$$

$$\varepsilon_+ = \alpha_b + \frac{2\beta^2}{\alpha_b - \alpha_a} \rightarrow \Psi_+ \approx \Phi_b + (\text{petit})\Phi_a$$

$$\varepsilon_- = \alpha_a - \frac{2\beta^2}{\alpha_b - \alpha_a} \rightarrow \Psi_- \approx \Phi_a + (\text{petit})\Phi_b$$

Calculs :

$$\left(\frac{2\beta^2}{\alpha_b - \alpha_a}\right) \times c_{a-} + \beta c_{b-} = 0$$

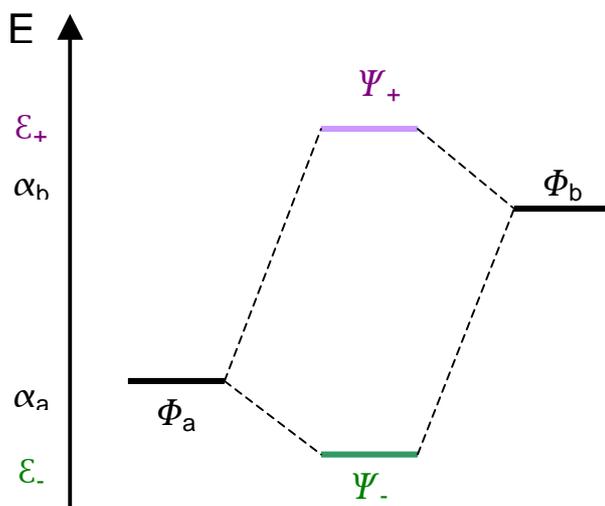
$$\rightarrow c_{b-} = -\frac{2\beta}{\alpha_b - \alpha_a} \times c_{a-}$$

$$\rightarrow c_{b-} \ll c_{a-}$$

$$\Psi_i = c_{a_i} \Phi_a + c_{b_i} \Phi_b$$

$$\rightarrow \langle \Psi_- | \Psi_- \rangle = (c_{a-})^2 + (c_{b-})^2 + 2c_{a-}c_{b-}\delta = (c_{a-})^2 + (c_{b-})^2 = 1$$

► Diagramme d'énergie



C. Population électronique

Une orbitale moléculaire est la somme d'orbitales atomiques associées à leur coefficient d'interaction. On peut écrire que la somme des orbitales atomiques est en fait la somme des orbitales atomiques de chaque atome pris séparément.

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \Phi_{\mu} = \sum_A \sum_{\mu \in A} c_{\mu i} \Phi_{\mu}$$

On détermine le nombre d'électrons :

$$\begin{aligned} n &= \sum_i n_i = \sum_i n_i \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = \sum_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} n_i c_{\mu i} c_{\nu i} \langle \Psi_{\mu} | \Psi_{\nu} \rangle \\ &= \sum_i \sum_A \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} n_i c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu} \end{aligned}$$

Ainsi que le nombre d'atomes, auquel on rattache la **population électronique** P_A qui est le nombre d'électrons par atome.

$$N = \sum_A N_A = \sum_A P_A$$

$$\rightarrow P_A = \sum_i \sum_{\mu \in A} \sum_v n_i c_{\mu i} c_{v i} S_{\mu v}$$

En négligeant le recouvrement, on a :

$$P_A = \sum_i \sum_{\mu \in A} n_i (c_{\mu i})^2$$

La charge est facilement déduite de la population électronique :

$$Q_A = Z_A - P_A$$

III Application à BeH₂

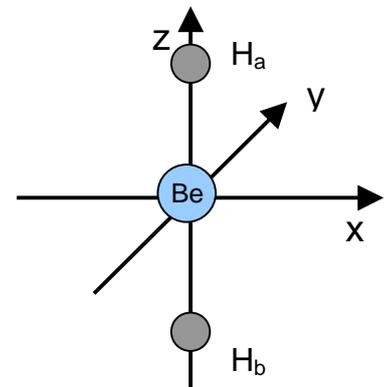
A. Matrice associée

Soit la molécule de BeH₂, alignée avec l'axe z. On considère les orbitales atomiques suivantes :

→ pour H_a : $1s_a \equiv \Phi_1$

→ pour H_b : $1s_b \equiv \Phi_2$

→ pour Be : $2s \equiv \Phi_3$; $2p_x \equiv \Phi_4$; $2p_y \equiv \Phi_5$; $2p_z \equiv \Phi_6$



La fonction d'onde d'une orbitale moléculaire est la somme des fonctions d'onde des orbitales atomiques, affectées de leur coefficient d'interaction :

$$\Psi_i = c_{1i} \Phi_1 - c_{2i} \Phi_2 + c_{3i} \Phi_3 - c_{4i} \Phi_4 + c_{5i} \Phi_5 - c_{6i} \Phi_6$$

En partant de l'équation de Schrödinger, et en vérifiant que $d\varepsilon_i/dc_{\mu i} = 0$, on peut exprimer les énergies dans une matrice.

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} (\hat{H}_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu})$$

	$\hat{H} 2s\rangle$	$\hat{H} 2p_x\rangle$	$\hat{H} 2p_y\rangle$	$\hat{H} 2p_z\rangle$	$\hat{H} 1s_a\rangle$	$\hat{H} 1s_b\rangle$
$\langle 2s $	-10	0	0	0	-9,9	-9,9
$\langle 2p_x $	0	-6	0	0	0	0
$\langle 2p_y $	0	0	-6	0	0	0
$\langle 2p_z $	0	0	0	-6	-9,3	9,3
$\langle 1s_a $	-9,9	0	0	-9,3	-13,6	0
$\langle 1s_b $	-9,9	0	0	9,3	0	-13,6

On écrit cette matrice grâce à la **méthode de Hückel étendue**.

- ➔ **Diagonale** : L'énergie entre deux mêmes orbitales est en fait l'énergie de l'orbitale atomique elle-même. On fait donc correspondre cette énergie à l'énergie d'ionisation d'un électron dans cette orbitale, que l'on peut obtenir expérimentalement ou grâce au **modèle de Slater**.

$$\hat{H}_{\mu\mu} = -I_{\mu}$$

- ➔ L'énergie d'une orbitale moléculaire correspond à celle des orbitales atomiques, affectées de leur coefficient d'interaction et dépendant du recouvrement. ($k=1,75$)

$$\hat{H}_{\mu\nu} = k \frac{\hat{H}_{\mu\mu} + \hat{H}_{\nu\nu}}{2} \times S_{\mu\nu}$$

Ce qui veut dire que lorsqu'un nombre apparaît dans une case hors de la diagonale, les orbitales considérées se recouvrent.

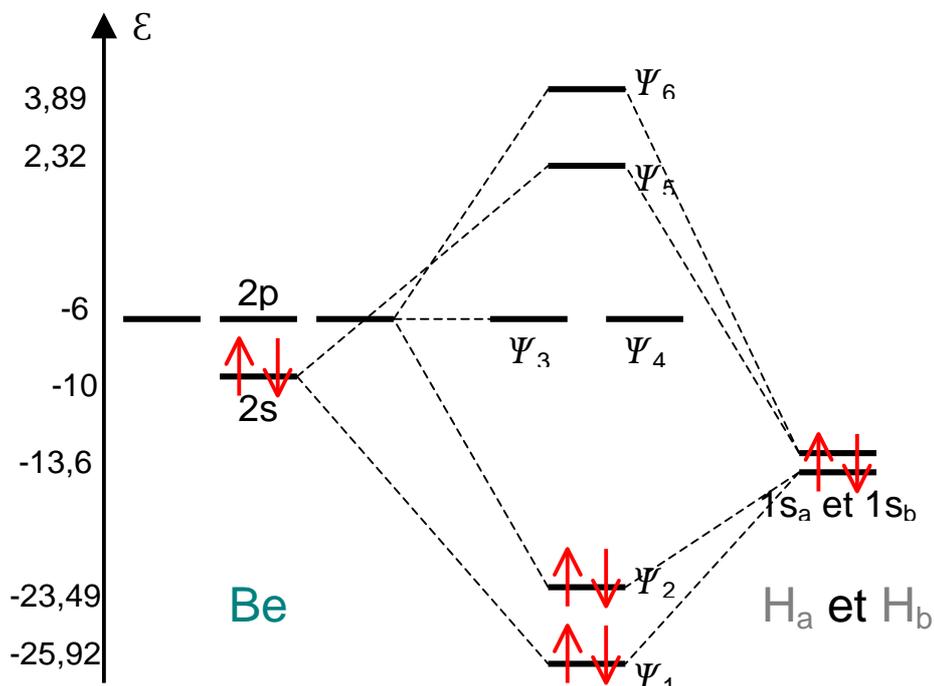
B. Énergies associées

À partir de cette matrice, on calcule les énergies de chaque orbitale moléculaire, en décrivant les orbitales qu'elles contiennent, affectées de leur coefficient d'interaction.

Ψ_i	Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3	Ψ_4	Ψ_5	Ψ_6
ϵ_i	$\epsilon_1 = -25,92$	$\epsilon_2 = -23,49$	$\epsilon_3 = -6$	$\epsilon_4 = -6$	$\epsilon_5 = 2,32$	$\epsilon_6 = 3,89$
C_{2si}	0,66	0	0	0	0,75	0
C_{2pxi}	0	0	1	0	0	0
C_{2pyi}	0	0	0	1	0	0
C_{2pzi}	0	0,6	0	0	0	0,8
C_{1sai}	0,53	0,57	0	0	-0,47	-0,42
C_{1sbi}	0,53	-0,57	0	0	-0,47	0,42

Par exemple, l'expression de Ψ_1 : $\Psi_1 = C_{2s;1} \times \Phi_{2s} - C_{1sa;1} \times \Phi_{1sa} + C_{1sb;1} \times \Phi_{1sb}$.

Le diagramme moléculaire se dessine alors comme suit :



Cette molécule possède donc deux orbitales liantes Ψ_1 et Ψ_2 , l'une faisant intervenir $2s$ et les orbitales des H, l'autre faisant intervenir $2p_z$. Elles forment aussi deux orbitales antiliantes complémentaires Ψ_5 et Ψ_6 . $2p_x$ et $2p_y$ ne se recouvrent pas avec d'autres orbitales, elles forment des orbitales non-liantes Ψ_3 et Ψ_4 .

D'après les énergies des orbitales moléculaires, on peut dire que BeH_2 est beaucoup plus stable que Be , H_a et H_b séparés. Elle a donc toutes les chances d'exister.

On calcule facilement les charges portées par les atomes ; pour H_a :

$$P_{\text{H}_a} = \sum_i n_i (c_{1s_a,i})^2 = 2 \times 0,53^2 + 2 \times 0,57^2 + 0 \times 0 + 0 \times 0$$

$$+ 0 \times (-0,47)^2 + 0 \times (-0,47)^2 = 1,21 \text{ eV}$$

$$\rightarrow Q_{\text{H}_a} = Z_{\text{H}_a} - P_{\text{H}_a} = 1 - 1,21 = -0,21 \text{ eV}$$

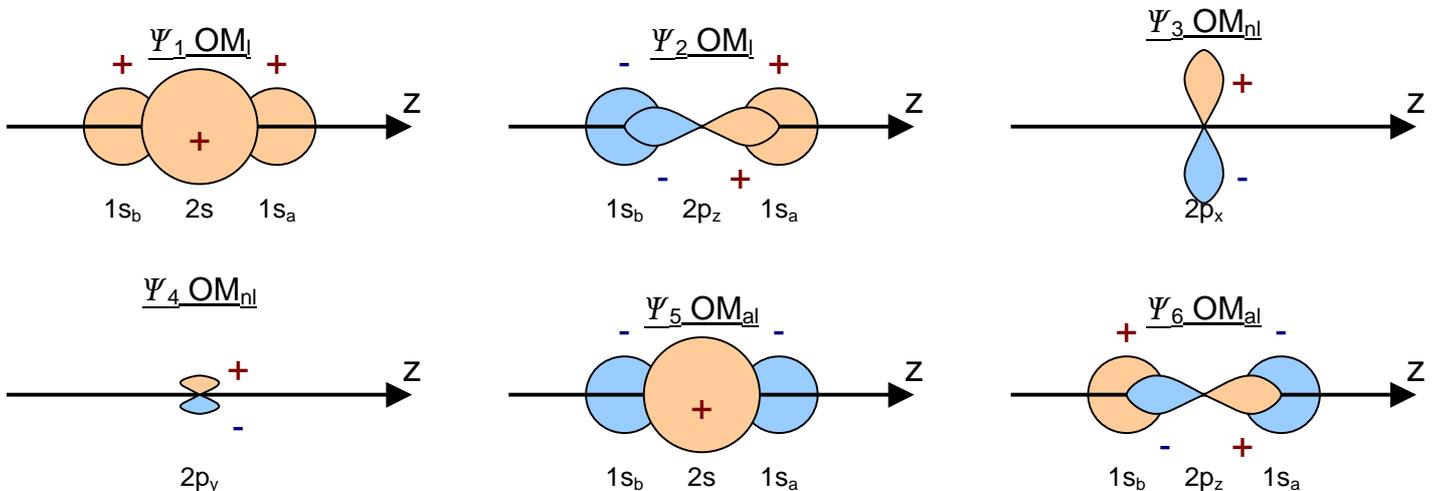
On déduit la charge portée par les autres atomes.

\rightarrow La molécule est symétrique, on a $Q_{\text{H}_b} = Q_{\text{H}_a} = -0,21 \text{ eV}$.

\rightarrow La molécule est neutre, on a $Q_{\text{Be}} = -(Q_{\text{H}_b} + Q_{\text{H}_a}) = 0,42 \text{ eV}$.

C. Recouvrement des orbitales

On peut schématiser les recouvrement entre orbitales atomiques à l'intérieur des orbitales moléculaires.



On observe une irrégularité dans les orbitales moléculaires : Ψ_1 et Ψ_5 font intervenir $1s_a$ et $1s_b$ de même signe, tandis que Ψ_2 et Ψ_6 font intervenir $1s_a$ et $1s_b$ de signes opposés. Pour simplifier la matrice, on utilise plutôt des **orbitales de symétrie** :

$$- \theta_1 = N(1s_a + 1s_b)$$

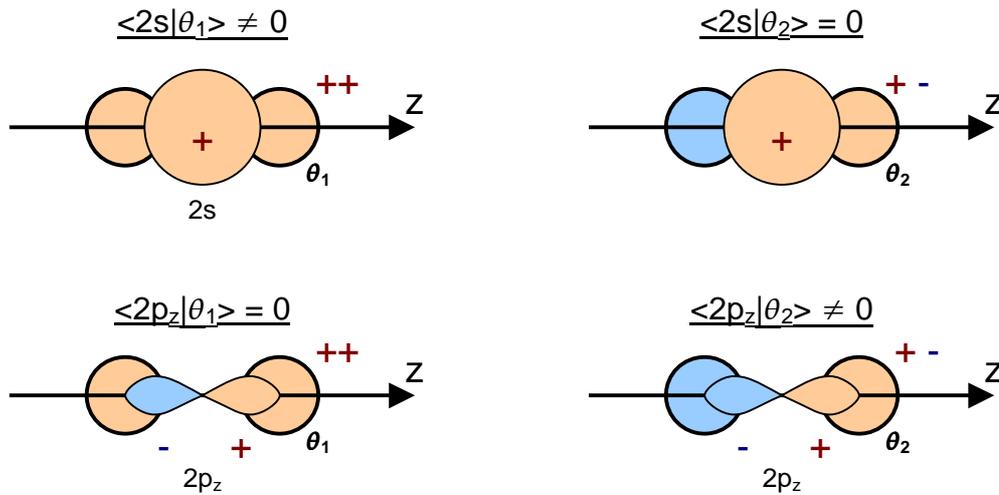
$$- \theta_2 = N(1s_a - 1s_b)$$

Détermination de N :

$$\langle \theta_1 | \theta_1 \rangle = \langle N(1s_a + 1s_b) | N(1s_a + 1s_b) \rangle = N^2 [\langle 1s_a | 1s_a \rangle + \langle 1s_b | 1s_b \rangle + 2\langle 1s_a | 1s_b \rangle] = 1$$

$$\rightarrow N^2 \left(1 + 1 + \underbrace{S_{1s_a, 1s_b}}_0 \right) = 1 \Leftrightarrow N = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Ces orbitales ne se recouvrent spécifiquement qu'avec une seule orbitale atomique :



La matrice s'écrit alors :

	$\hat{H} 2s\rangle$	$\hat{H} \theta_1\rangle$	$\hat{H} \theta_2\rangle$	$\hat{H} 2p_z\rangle$	$\hat{H} 2p_x\rangle$	$\hat{H} 2p_y\rangle$
$\langle 2s $	-10	-14	0	0	0	-0
$\langle \theta_1 $	-14	-13,6	0	0	0	0
$\langle \theta_2 $	0	0	-13,6	-13,2	0	0
$\langle 2p_z $	0	0	-13,2	-6	0	0
$\langle 2p_x $	0	0	0	0	-6	0
$\langle 2p_y $	0	0	0	0	0	-6

Et on la résout facilement en la découpant en blocs (2,2).