

Chapitre 03

Molécules

1- La molécule d'hydrogene H₂:

Calcul des OM d'une molécule de type A₂:

Soit une molécule A₂ formée de deux atomes A identiques. Nous supposons pour simplifier que chaque atome utilise une OA de valence et une seule. Ces OA, notées φ_1 et φ_2 , seront choisies réelles et supposées connues. Le calcul des OM est alors très simple :

Soit Ψ l'OM dont nous cherchons l'expression et l'énergie. On commence par exprimer Ψ comme combinaison linéaire des OA, selon l'approximation CLOA.

$$\text{Donc : } \Psi = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2$$

Puis on écrit l'équation de Schrödinger pour l'électron considéré, multiplie à gauche par Ψ et intègre dans tout l'espace :

$$\mathbf{H} \Psi = E \Psi \dots \dots \dots (6)$$

$$\langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle = E \langle \Psi | \Psi \rangle \dots \dots \dots (7)$$

Il s'agit donc d'un simple problème de recherche de vecteur propre Ψ et de valeur propre E dans un espace vectoriel généré par des vecteurs de base φ_1 et φ_2 . Remplaçant Ψ dans (7) par son expression CLOA, il vient :

$$\langle c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 | \mathbf{H} | c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \rangle = E \langle c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 | c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \rangle \dots (8)$$

Tenant compte de la linéarité des intégrales, le premier membre de (8) s'écrit :

$$\begin{aligned}\langle c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 | \mathbf{H} | c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \rangle &= \langle c_1\varphi_1 | \mathbf{H} | c_1\varphi_1 \rangle + \langle c_1\varphi_1 | \mathbf{H} | c_2\varphi_2 \rangle + \dots \\ &= c_1^2 \langle \varphi_1 | \mathbf{H} | \varphi_1 \rangle + c_1c_2 \langle \varphi_1 | \mathbf{H} | \varphi_2 \rangle + \dots\end{aligned}$$

Pour simplifier l'écriture, on pose :

$$\begin{aligned}\langle \varphi_i | \mathbf{H} | \varphi_i \rangle &= \alpha_i \\ \langle \varphi_i | \mathbf{H} | \varphi_j \rangle &= \beta_{ij} \\ \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle &= S_{ij}\end{aligned}$$

α_i est appelée intégrale coulombienne, β_{ij} intégrale de résonance et S_{ij} intégrale de recouvrement. Les OA étant normées, $S_{ii} = 1$.

Les deux atomes étant identiques : $\alpha_1 = \alpha_2$, $\beta_{12} = \beta_{21}$

L'équation (8) s'écrit alors :

$$(c_1^2 + c_2^2)\alpha + 2c_1c_2\beta - E(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S) = 0 \dots\dots\dots$$

(9)

Dans cette équation α , β et S sont des paramètres, c_1 , c_2 et E les inconnues.

Choisissons maintenant c_1 et c_2 de façon à minimiser E (méthode des variations).

On différentie (9) et, après annulation des dérivées partielles

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$$

On obtient le système d'équations séculaires :

$$\begin{aligned}(\alpha - E)c_1 + (\beta - ES)c_2 &= 0 \\ (\beta - ES)c_1 + (\alpha - E)c_2 &= 0 \dots\dots\dots (10)\end{aligned}$$

Ces équations sont linéaires et homogènes en c_i . Pour qu'il existe une solution non triviale, il faut que le déterminant séculaire soit nul :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0 \quad \dots\dots(11)$$

Les solutions de (11) sont évidentes :

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad \text{et} \quad E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad \dots\dots (12)$$

E_1 et E_2 sont les deux seules énergies possibles pour un électron appartenant à la molécule A_2 . À chaque énergie E_i correspond une orbitale moléculaire Ψ_i dont les coefficients CLOA s'obtiennent en résolvant les équations (10) pour $E = E_i$, en tenant compte de la condition de normalisation :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S = 1$$

Les solutions sont :

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\varphi_1 + \varphi_2) \quad \text{et} \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\varphi_1 - \varphi_2) \quad \dots\dots(13)$$

La Figure 1 résume les équations (12) et (13).

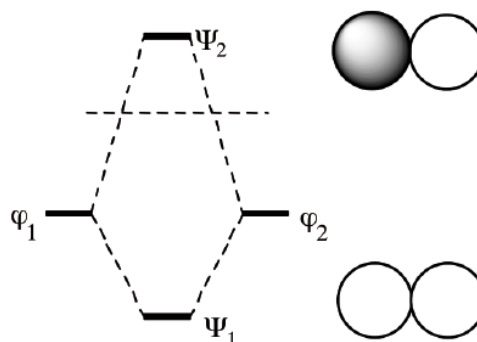


Fig1 : OM de A_2 notez que la déstabilisation de Ψ_2 est plus grande que la stabilisation de Ψ_1 .

