**Chapitre 4:les methodes d’approximation en mecanique quantique**

**1.4- methodes d’approximations:**

1. **Approximation de Born-openheimer:**

Born et Oppenheimer ont proposé une hypothèse simplificatrice qui consiste à considérer que les noyaux, beaucoup plus lourds que les électrons, peuvent être supposés immobiles pendant que les électrons se déplacent autour d’eux. Donc l’energie cenitique des noyons est nul .



1. **Approximation orbitalaire** :

De même qu’il n’était pas possible de résoudre exactement l’équation de Schrödinger pour un atome polyélectronique, il est impossible de trouver une expression analytique de la fonction d’onde électronique Ψ(r) dès que la molécule étudiée a plus d’un électron. Comme dans le cas de l’atome polyélectronique, les répulsions interélectroniques seront modélisées par un champ moyen. Chaque électron voit alors un potentiel qui ne dépend que de sa position. L’hamiltonien électronique du système peut alors s’écrire sous la forme d’une somme d’hamiltoniens monoélectroniques. Les variables électroniques ainsi séparées permettent d'écrire Ψ(r), fonction des coordonnées des n électrons (e1, …en), sous la forme d’un produit de fonctions monoélectroniques Ψi(ei), chacune fonction des coordonnées du seul électron i :

**Ψ(e1,e2, e3,……en)= Ψ(1). Ψ(2). Ψ(3)…… Ψ(n).**

1. **Methodes CLOA:**

les orbitales atomiques forment une base de l’espace des fonctions d’onde. Dans le cas des molécules, l’ensemble des orbitales atomiques de chaque atome de la molécule forme par conséquent une base de l’espace des orbitales moléculaires. Toute orbitale moléculaire peut ainsi s’écrire sous la forme d'une Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (C.L.O.A.)



Cette base est infinie, et ainsi difficilement utilisable. C’est pourquoi, nous ne retiendrons que les orbitales atomiques qui sont, dans les atomes isolés situés à l’infini, peuplées par des électrons, et celles qui leur sont proches en énergie.

Une justification simple de cette théorie est qu’à l’intérieur d’une molécule, un atome ne perd pas totalement son identité et conserve certaines caractéristiques de l’état isolé. Dire qu’une OM est combinaison linéaire des OA des atomes constitutifs de la molécule, c’est dire qu’au voisinage de l’atome A, l’OM se confond pratiquement avec l’OA de A. C'est aussi dire que lors de l'approche de deuxieme atomes, la formation d'une liaison n'est qu'une perturbation des orbitales atomiques de ces atomes.

**4- La notion d’écrantage**

les électrons situés au sein d’une orbitale **ns** sont toujours plus confinés autour du noyau que ceux situés au sein d’une orbitale **np**. Ainsi, les électrons de l’orbitale **np** « voient » moins le noyau que ceux de l’orbitale **ns** et ne ressentent donc pas autant l’attraction électrostatique exercée par le noyau. Les électrons des orbitales **np** sont par conséquent moins stabilisés par la présence du noyau que les électrons des orbitales **ns**. C’est comme s’ils n’étaient plus sous l’effet de la charge totale Z du noyau mais d’une charge partielle effective, notée Z\*, tenant compte de cette écrantage. On écrira alors : **Z\*=Z-σ**

où **σ** est appelée la constante d’écran qui dépend de la position des électrons étudiés par rapport au noyau. Plus les électrons sont éloignés du noyau, plus la constante d’écran est élevée et donc la charge partielle faible ; ces électrons ressentant moins la présence du noyau.

1. L’équation de Schrödinger ne peut pas être résolue analytiquement

en raison de l’interaction électron/électron Vee . donc On néglige cette interaction Vee pour resoudre cette equation.