

LP43 : La molécule : stabilité, énergie

Elie SEZESTRE, Marc-Antoine MARTINOD

Correcteur : E. DELEPORTE

03/12/2013

Niveau L3

Prérequis :

- Mécanique quantique : atome d'hydrogène, oscillateur harmonique
- Notation spectroscopique

Introduction

Vous avez vu précédemment comment construire un atome à partir des constituants que sont les nucléons et les électrons et vous avez vu quelle stabilisation cela apporte. Mais vous savez que dans la nature, les composés chimiques sont présents sous forme de molécule. Nous allons essayer de comprendre dans ce cours quel phénomène est à l'origine de la liaison atomique et quelle stabilisation cela apporte.

1 Quelques échelles d'énergie [2]

Le système que l'on étudie est le suivant : des noyaux (principalement des protons) reliés entre eux, avec des électrons gravitant autour.

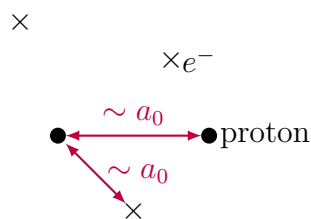


Figure 1 – Exemple de molécule

La première énergie que l'on peut former correspond à celle des électrons. On peut l'assimiler à l'énergie d'ionisation vue pour l'atome d'hydrogène. On notera m la masse d'un électron et M la masse d'un proton.

$$\begin{aligned} E_{el} &\approx E_I \\ &= \frac{\hbar^2}{m(2a_0)^2} \end{aligned} \quad (1)$$

Cette énergie est de l'ordre de 7eV, ce qui correspond à une longueur d'onde de l'ordre de 10^{-7} m, qui se situe dans l'ultra-violet.

La construction de la molécule fait apparaître d'autres échelles d'énergie, liées à des mouvements supplémentaires au sein de la molécule. Intéressons-nous maintenant à la vibration des noyaux autour de leur position d'équilibre. On intuite tout d'abord la forme de l'énergie totale de la molécule en fonction de la distance entre les protons. On prend la référence pour des protons infiniment séparés. A courte distance, les noyaux se repousse par effet de cœur. De plus, on sait que la liaison existe, donc il existe une distance privilégiée R_0 où l'énergie passe par un minimum. La forme générale est donc celle donnée figure 2, et nous la démontrerons plus tard.

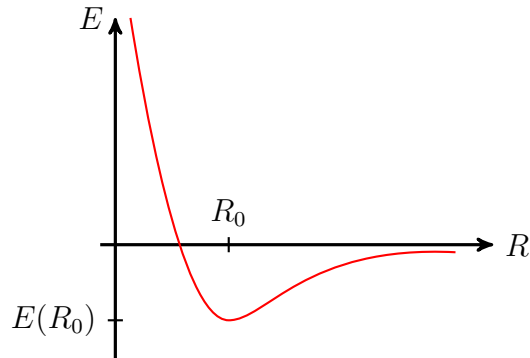


Figure 2 – Forme de l'énergie de la molécule en fonction de la distance proton-proton

On se place autour de la position d'équilibre et on considère des petits déplacements des noyaux autour de leurs positions d'équilibre. On assimile le potentiel à un puit harmonique.

$$E(R) = E(R_0) + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad (2)$$

Le minimum d'énergie correspond à E_{diss} , l'énergie à fournir afin de casser la liaison. On sait que $E_{diss} \approx E_{el}$. De plus, on supposera que pour $R \approx 2R_0$, on a cassé la molécule, donc $E(2R_0) = 0$. On a donc d'après nos hypothèses :

$$E_{diss} = \frac{1}{2}kR_0^2 \quad (3)$$

On introduit la pulsation avec $k = M\omega^2$, M étant ici la masse réduite des protons, que l'on prendra égale à la masse d'un proton.

$$M\omega^2 = \frac{2\hbar^2}{m(2a_0)^4}$$

On a donc :

$$\begin{aligned} E_{vib} &= \hbar\omega \\ &= \frac{\hbar^2}{\sqrt{mM}(2a_0)^2} \end{aligned} \quad (4)$$

On trouve $E_{vib} \approx \sqrt{\frac{m}{M}} E_{el}$, ce qui correspond à 70meV, que l'on peut associer à une longueur d'onde de 10^{-5}m , soit dans l'infrarouge.

Enfin une dernière échelle d'énergie que l'on peut introduire est celle correspondante à la rotation des noyaux. On peut la construire de la manière suivante :

$$E_{rot} = \frac{J^2}{2I} \quad (5)$$

J est un moment cinétique, qui a pour valeur caractéristique \hbar en mécanique quantique, et I est un moment d'inertie que l'on prendra de l'ordre de $M(2a_0)^2$. Finalement,

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2M(2a_0)^2} \quad (6)$$

On a encore $E_{rot} \approx \sqrt{\frac{m}{M}} E_{vib}$, soit environ 0,7meV, associé à une radiation dans les micro-ondes vers 10^{-3}m .

Pour comparaison, à température ambiante, l'énergie d'agitation thermique $k_B T$ correspond à 25meV. A cette température, les énergie de rotation sont donc constamment explorées, ainsi que les énergie de vibration dans une moindre mesure. Les énergie électronique sont en revanche trop élevées.

On obtient donc les échelles suivantes :

$$E_{rot} \ll E_{vib} \ll E_{el} \quad (7)$$

À ces énergies, on peut associer un temps caractéristique qui correspond au temps que met le système pour revenir à une position d'équilibre quand on le perturbe. On obtient :

$$\tau_{rot} \gg \tau_{vib} \gg \tau_{el} \quad (8)$$

Cette échelle de temps nous sera utile pour la suite.

2 L'ion H_2^+

2.1 Position du problème [3]

Pour former une molécule, il "suffit" d'assembler des protons, des neutrons et des électrons, puis de calculer l'hamiltonien correspondant, afin de connaître les états les plus stables. Le problème est qu'on arrive très vite à un problème à n corps, que l'on ne sait pas résoudre dès que $n > 3$. Dans cette section on va donc s'intéresser à l'édifice le plus simple que l'on peut envisager : l'ion H_2^+ .

Le problème reste encore compliqué, donc on va faire l'hypothèse suivante : les protons sont fixes par rapport à l'électron. C'est l'approximation de BORN-OPPENHEIMER. Cette hypothèse peut se justifier grâce aux échelles de temps que l'on vient d'introduire. Le temps caractéristique de mouvement de l'électron est beaucoup plus petit que celui des protons, donc cette hypothèse semble raisonnable. L'hamiltonien du système est alors :

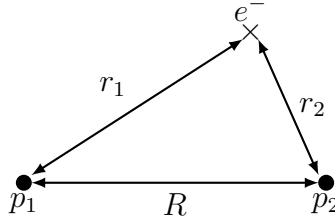


Figure 3 – Ion que l'on étudie

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R} \quad (9)$$

où l'on a posé $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$, q étant la charge de l'électron.

Observons les cas extrêmes : quand $R \rightarrow \infty$ et que l'électron reste localisé autour d'un proton, on retrouve l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène. On a même deux états d'énergie dégénérée suivant si l'électron est autour du noyau 1 ou du noyau 2. On voit donc que les états de l'atome d'hydrogène seront des limites de notre modèle. On va donc chercher les états propres de l'hamiltonien comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques de l'hydrogène, en particulier l'orbitale 1s. C'est une technique que l'on appelle la Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (CLOA). On pose : $|\Psi\rangle = a|\Phi_1\rangle + b|\Phi_2\rangle$.

2.2 Résolution [4]

On va chercher à calculer $\langle\Phi_i|H|\Psi\rangle$. Pour ce faire, on définit différentes intégrales :

- $\langle\Phi_i|\Phi_i\rangle = 1$ car ces fonctions sont normalisées.
- $\langle\Phi_1|\Phi_2\rangle = \langle\Phi_2|\Phi_1\rangle = S$ l'intégrale de recouvrement
- $\langle\Phi_1|H|\Phi_1\rangle = -E_I + \frac{e^2}{R} + C = \alpha$ l'intégrale de Coulomb
- $\langle\Phi_2|H|\Phi_1\rangle = (-E_I + \frac{e^2}{R})S + A = \beta$ l'intégrale de résonance

$|\Psi\rangle$ est un vecteur propre de l'hamiltonien donc on a la relation :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (10)$$

On projette cette relation sur la base ($|\Phi_1\rangle, |\Phi_2\rangle$) et on obtient le système suivant :

$$\begin{cases} \alpha a + \beta b = E a + E S b \\ \beta a + \alpha b = E S a + S b \end{cases} \quad (11)$$

Ce système n'admet une solution que si son déterminant est nul, soit :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - E S \\ \beta - E S & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (12)$$

Les solutions sont :

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} \quad (13)$$

$$|\Phi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 \mp S)}} (|\Phi_1\rangle \mp |\Phi_2\rangle) \quad (14)$$

2.3 Discussion

On projette les résultats obtenus pour la fonction d'onde et les énergies.

On voit d'abord que l'on obtient deux fonctions d'ondes : une symétrique par inversion des protons 1 et 2 et l'autre antisymétrique. Pour la première, on a une probabilité non-nulle de présence de l'électron entre les protons alors que cette probabilité est nulle dans le cas antisymétrique.

L'énergie de l'ion en fonction de la distance entre les proton ne présente pas de minimum pour la fonction d'onde antisymétrique. Il n'y a donc pas de position stable. En revanche, pour la fonction symétrique on observe un minimum autour de $2a_0$: c'est la liaison chimique. C'est grâce au terme d'échange que ce minimum est atteint. C'est donc le fait que l'électron puisse passer d'un proton à l'autre qui crée la liaison. La possibilité pour l'électron de se trouver entre les protons va permettre d'écranter le potentiel d'un proton pour l'autre proton et permettre ainsi la stabilité.

3 Molécules plus compliquées

3.1 Méthode

Pour les molécules plus compliquées, on procède de la façon qui suit :

- On liste les OA qui peuvent participer au calcul
- On résout l'hamiltonien pour ce système
- On remplit les couches les plus basses (règles de Hünd) avec 2 électrons au maximum (principe de Pauli)

3.2 Benzène [2]

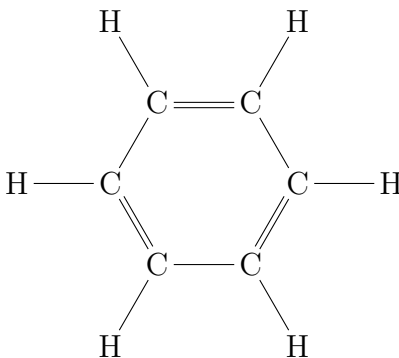


Figure 4 – Schéma de la molécule de benzène

Comme édifice plus compliqué, on va s'intéresser à la molécule de benzène et plus particulièrement à la nature des liaisons entre les atomes de carbone. La construction simple de Lewis nous indique que l'on forme des liaisons simples et doubles. Expérimentalement, on trouve que toutes les liaisons ont la même longueur de 1,4 Å, à comparer aux 1,5 Å pour une liaison simple et aux 1,34 Å pour une liaison double. On voit donc que la structure réelle est plus complexe.

En première approche, on sait que la molécule a une géométrie hexagonale. On peut donc organiser les carbones sur un hexagone avec chacun un hydrogène vers l'extérieur. Vu leurs géométrie, on peut voir que les orbitales s , p_x et p_y des atomes de carbone (en choisissant l'axe z orthogonal

au plan de la molécule) vont s'hybrider pour former des sp_2 à l'origine de la structure. On ne considérera donc dans notre étude que les orbitales p_z des 6 carbones que l'on notera $|\Phi_n\rangle$.

Maintenant que l'on sait quel états on utilise, on va chercher des relations qui vont nous permettre de simplifier l'étude. On introduit l'opérateur \hat{R} , qui correspond à une rotation d'un angle $\pi/3$ autour de l'axe z . D'après la géométrie de la molécule, on a :

$$\hat{R} |\Phi_n\rangle = |\Phi_{n+1}\rangle \quad (15)$$

$$[\hat{R}, \hat{H}] = 0 \quad (16)$$

On va décomposer la solution sur la base des états $|\Phi_n\rangle$. La solution $|\Psi\rangle$ sera à la fois vecteur propre de l'hamiltonien et de l'opérateur rotation \hat{R} .

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=1}^6 c_n |\Phi_n\rangle \quad (17)$$

$$\begin{cases} \hat{H} |\Psi\rangle = \epsilon |\Psi\rangle \\ \hat{R} |\Psi\rangle = r |\Psi\rangle \end{cases} \quad (18)$$

On va travailler sur \hat{R} : cet opérateur est unitaire donc on peut écrire r sous la forme $e^{-i\theta}$.

$$\sum_{n=1}^6 c_n |\Phi_{n+1}\rangle = \sum_{n=1}^6 r c_n |\Phi_n\rangle \quad (19)$$

$$c_n = e^{i\theta} c_{n-1} \quad (20)$$

Si on boucle, on obtient $c_1 = c_7 = c_1 e^{6i\theta}$ donc il existe $k \in \llbracket 0, \dots, 5 \rrbracket$ tel que $6\theta = 2k\pi$ soit $\theta = k\pi/3$. A un facteur de normalisation c près, on a donc :

$$|\Psi_k\rangle = c \sum_{n=1}^6 e^{ink\frac{\pi}{3}} |\Phi_n\rangle \quad (21)$$

Puis :

$$\epsilon_k \langle \Psi_k | \Psi_k \rangle = \langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_k \rangle \quad (22)$$

$$\epsilon_k = \frac{\sum_{n,n'} e^{i(n'-n)k\frac{\pi}{3}} \langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_{n'} \rangle}{\sum_{n,n'} e^{i(n'-n)k\frac{\pi}{3}} \langle \Phi_n | \Phi_{n'} \rangle} \quad (23)$$

Pour simplifier l'écriture, on va poser le paramètre $q = n' - n$ et réécrire $\alpha_q = \langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_{n'} \rangle$ et $S_q = \langle \Phi_n | \Phi_{n'} \rangle$. On obtient :

$$\epsilon_k = E_0 + \frac{2 \sum_{q=1}^3 \cos\left(qk\frac{\pi}{3}\right) \alpha_q}{1 + 2 \sum_{q=1}^3 \cos\left(qk\frac{\pi}{3}\right) S_q} \quad (24)$$

On va faire deux dernières hypothèses pour pouvoir discuter les résultats : on limite le terme au numérateur aux premiers voisins ($q = 1$), en considérant que les effets d'écran et de distance sont forts, et on néglige les termes S_q devant 1. Cette dernière hypothèse est très forte car comme on l'a

vu, c'est le fait que les fonctions d'ondes se recouvrent qui est à l'origine de la liaisons chimique. Au final, on a :

$$\epsilon_k = E_0 + 2 \cos\left(k \frac{\pi}{3}\right) \alpha_1 \quad (25)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_0 = \epsilon_6 = E_0 + 2\alpha_1 \\ \epsilon_1 = \epsilon_5 = E_0 + \alpha_1 \\ \epsilon_2 = \epsilon_4 = E_0 - \alpha_1 \\ \epsilon_3 = \epsilon_7 = E_0 - 2\alpha_1 \end{array} \right. \quad (26)$$

On projette les orbitales moléculaires avec leurs énergie.

On a 1 électron par atome de carbone à placer, soit 6 électrons qui remplissent les 3 plus basses orbitales. L'énergie totale est donc $E_{tot} = 2\epsilon_3 + 4\epsilon_2 = 6E_0 - 8\alpha_1$. Le gain par rapport à 3 liaisons simples et 3 liaisons doubles fixes est de $2\alpha_1$, grâce à la délocalisation des électrons sur les différents atomes de carbone. On retrouve ainsi la grande stabilité de la molécule de benzène, qui en fait un élément dangereux pour l'organisme car les processus biologiques ne sont pas capable de casser ces liaisons.

Comme nous l'avions dit plus tôt, les résultats que l'on obtient par cette méthode ne sont cependant pas quantitatifs à cause l'hypothèse $S_q = 0$.

Conclusion

On vient de voir comment à partir de quelques ordres de grandeur et de modifications légères du modèle de l'atome on peut rendre compte de la liaison chimique par une délocalisation des électrons sur plusieurs sites. On a donc justifié les hypothèses faites lors des cours de chimie que vous avez pu avoir. À une autre échelle, on traite de la même manière pour rendre compte des propriétés des solides, par un continuum de niveaux, ce qui sera le sujet d'un prochain cours.

Références

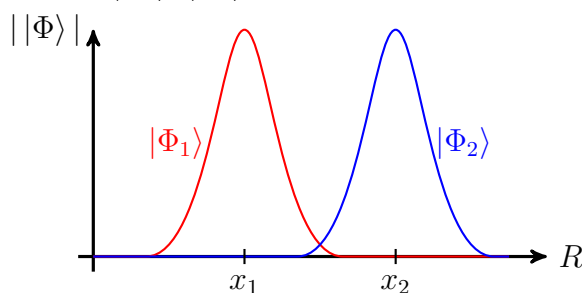
- [1] *Mécanique quantique*
J-L. Basdevant, J. Dalibard
Les éditions de l'école polytechnique
- [2] *Mécanique quantique 2*
C. Aslangul
De boeck
- [3] *Molecular quantum mechanics*
P. W. Atkins, R. S. Friedman
Oxford university press
- [4] *Mécanique quantique II*
C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë
Hermann

Questions

- Quel est le statut de q dans l'expression finale de ϵ_k ? Il est indépendant de q , car on a posé $q = 1$ en ne s'intéressant qu'au premier voisin.
- Ordre de grandeur pour E_{tot} et ϵ_k ? Quelques eV pour les 2, bien supérieur à l'agitation thermique à l'ambiante.
- Dans la CLOA sur le benzène, pourquoi avoir choisi les OA (liantes)? On s'est limité au cas le plus stable.
- Pourquoi ne prend-t-on pas en compte les orbitales 2s? La différence d'énergie entre les 1s et les 2s de l'hydrogène est très grande par rapport à la stabilisation

$$\Delta E = \frac{E_I}{1^2} - \frac{E_I}{2^2} = \frac{3E_I}{4} \approx 9eV$$

- Quels sont les autres méthodes pour le calcul de l'énergie? Il existe une solution exacte pour le problème à 3 corps, on peut aussi prendre des degrés de liberté en autorisant un changement de charge pour les protons.
- À quoi correspondent les lignes dans le graphe d'isodensité? Ce sont les isodensités, les lieux de densité de probabilité donnée.
- Comment peut-on dire que la fonction d'onde s'annule entre les 2 protons pour le cas anti-symétrique? C'est un cas anti-symétrique, donc nul en 0, ou encore les 2 lobes que l'on observe ne sont pas du même signe, donc il y a nécessairement un nœud à un endroit.
- Quels paramètres dépendent de R dans les intégrales? α, β, S, A, C
- À quoi ressemblent les orbitales $|\Phi_1\rangle, |\Phi_2\rangle$?



- Faire un commentaire physique des différents τ . Ils justifient BORN-HOPPENHEIMER, les électrons bougent sur une échelle de temps bien plus faible que les protons.

Remarques

- Plan classique, contient tout ce qu'il faut. Bien insister sur l'effet de stabilisation, en se basant sur le titre de la leçon.
- Bien mettre des ordres de grandeur, parler de la liaison covalente (2-3eV) dans la conclusion (qui correspond vraiment à la délocalisation) à comparer à d'autres types de liaison (ionique, H,...).
- Dans la partie 1, expliquer que les temps caractéristiques correspondent à un temps nécessaire pour revenir à un position d'équilibre. Donner également des ordres de grandeur pour ces temps.
- Dans la partie 2, expliquer pourquoi on ne prend que 2 orbitales atomiques et celle-ci. On dispose ici d'un système dégénéré 2 fois, dans le cas où les protons sont infiniment éloignés :

soit l'électron est sur le proton 1, ce qui donne une énergie semblable à un atome d'hydrogène, soit il est sur le proton 2, et on obtient la même énergie. On cherche à obtenir l'état fondamental (seul état accessible de manière correcte avec la LCAO) donc on prend en compte les états de plus basse énergie, et l'écart en énergie entre les premiers niveaux est tel que les niveaux 2s ne peuvent intervenir. Illustrer les résultats sur les diagrammes d'énergie, avec la levée de dégénérescence quand les protons se rapprochent. Justifier les hypothèses 1s et perturbation à ce moment-là. Reprendre les formules de A, C, S et remonter leur dépendance en R.

- On peut parler de symétrie dès la position du problème, pour dire que l'on obtiendra forcément des solutions symétriques ou anti-symétriques par échange de 1 et 2 (formes en $|\Phi_1\rangle + |\Phi_2\rangle$ et $|\Phi_1\rangle - |\Phi_2\rangle$).
- Au moment de la discussion des transparents, bien dire que l'on suit la méthode variationnelle pour $Z=1$ et éventuellement parler des autres méthodes. Expliquer les résultats exacts.
- Parler de la liaison covalente comme la mise en commun d'électrons grâce à une probabilité de présence non-nulle au milieu des protons.
- Sur le cas du benzène, l'introduction sur la nature des liaisons est intéressante. Expliquer que la stabilité vient de la délocalisation sur 6 sites. Parler d'orbitales moléculaires, qui ne s'annulent jamais. Donner des ordres de grandeur sur l'énergie de dissociation du benzène.