

prerequis | Base de calcul @ atome d'H

Intro

Vous avez vu, en MO, la résolution d'un e⁻ dans 1 potentiel central → atome hydrogénéide $E_n = -\frac{\hbar^2 e^4}{2m a_0^2 n^2}$

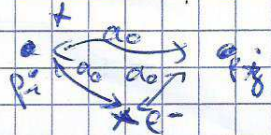
Mais en réalité la matière n'existe pas uniquement sous forme atomique, elle se présente aussi sous forme moléculaire qui sont des assemblages complexe de noyaux et d'e⁻ en interactions.

Dans ce cours, nous allons essayer de comprendre les phénomènes à l'origine de la liaison chimique et quelle stabilisation cela apporte

I) Ordre de Grandeur des énergies

(pour des calcul en eV) : système : {noyaux (protons + e⁻)}

1 eV = 1.6 x 10⁻¹⁹ J
 ↔ λ = 1200 nm

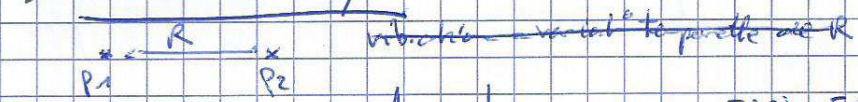


a) Echelle des e⁻ → Analyse dimensionnelle (ħ, m, a₀)

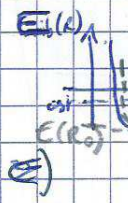
$E_{el} \sim \frac{\hbar^2}{m a_0^2} \sim 10 \text{ eV} \rightarrow \text{UV, visible}$

proportion $\rightarrow E = \frac{p^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{m a_0^2}$

b) Échelle des noyaux



→ Approx harmonique $E(R) = E(R_0) + \frac{1}{2} M \omega^2 (R - R_0)^2$



attractif → 3 μm

Hyp $E(2R_0) \approx 0 = E(R_0) + \frac{1}{2} M \omega^2 R_0^2$

- Ediss^{exp} E_{el}

E_{vib} = ħ ω
 R₀ ≈ 2 a₀ hydrogène

E_{vib} = √(ħ/m) E_{el}

≈ 0,1 eV

→ proche IR

c) Erot de la molécule (hypothèse "pas" de couplage entre rotation et vibration)

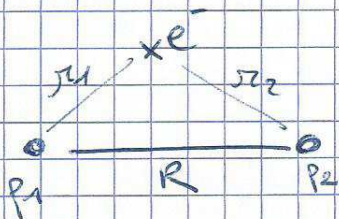
$E_{rot} = \frac{J^2}{2I}$ avec $J \sim \hbar$ et $I \sim M a_0^2$

⇒ E_{rot} ≈ (ħ/m) E_{el} ≈ 1 meV IR lointain

d) Discussion : kT ≈ 25 meV et Born-Oppenheimer (E_{el}) >> E_{vib} >> E_{rot} ⇒ E_{el} ≈ E_{vib} << E_{rot} ⇒ le velle = adiabatique

II) L'ion H_2^+ . nature Ψ de la liaison σ .

1) Position du pb



Rug pb à 3 corps soluble
analytiquement mais lourd
et le but est d'illustrer
(pour vérifier leur base fondée)
les approx employé dans
le but de les appliquer à des
"grosses" molécules (pb non soluble).

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_e^2}{2m_e} + \frac{\hat{p}_p^2}{2m_p} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R} \quad \text{avec} \quad e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$$

→ Born Oppenheimer

→ protons = fixes → R évolue lentement
et sera donc pris comme 1 paramètre
(problème variationnel en R)
ie on minimisera $E(R)$.

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_e^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R}$$

Rug

• $R \rightarrow +\infty$ et e^- reste avec P_1

$$\hat{H} \rightarrow \frac{\hat{p}_e^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1} = \hat{H}_{\text{hydrogène}}$$

on connaît alors la solution :

le fondamental est l'état 1S de l'atome 1
noté $|\Phi_1\rangle$

• si l'e⁻ reste sur le 2nd proton
 c'est la même chose (m^{me} énergie) mais
 pour la fonction d'onde centrée sur p₂: |Φ₂⟩

→ on va chercher les états propres de \hat{H} pour
 tout R dans la base $\{|\Phi_1\rangle, |\Phi_2\rangle\}$

Ruq solution CL de |Φ₁⟩ et |Φ₂⟩ = méthode
 CLOA (LCAO en anglais)

2) Résolution

on cherche à exprimer \hat{H} dans la base $\{|\Phi_1\rangle, |\Phi_2\rangle\}$
 on pose $\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle = \alpha \stackrel{\uparrow}{=} \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle$
 pas symétrie
 $\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = \beta \stackrel{\downarrow}{=} \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle$

$$\alpha = \underbrace{\langle \Phi_1 | \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1} | \Phi_1 \rangle}_{-E_I} + \frac{e^2}{R} - \underbrace{\langle \Phi_1 | \frac{e^2}{r_2} | \Phi_1 \rangle}_{\text{C (intégrale de Coulomb)}}$$

$$\beta = \underbrace{\langle \Phi_1 | \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1} | \Phi_2 \rangle}_{-E_I \times S} + \frac{e^2}{R} \underbrace{\langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle}_S - \underbrace{\langle \Phi_1 | \frac{e^2}{r_2} | \Phi_2 \rangle}_{A = \text{intégrale de résonance}}$$

$$\begin{cases} \alpha(R) = -E_I + \frac{e^2}{R} - C(R) \\ \beta(R) = (-E_I + \frac{e^2}{R})S - A(R) \end{cases}$$

intégrale de résonance

Conversion au dos

~~Discussion d'interaction entre 2 orbitales p_z qui se chevauchent
 p_z = n_z d'interaction entre 2 orbitales p_z qui se chevauchent
 de p_z et d_z avec à l'autre.~~

$C = (\text{au signe près})$ interaction "distribution de charge de e^- sur p_1 avec $e^- p_2$ " > 0 $\left(\frac{e^2}{R} - C > 0\right)$
 $\alpha \rightarrow$ pas de minimum \Rightarrow pas de liaison.
 $\beta \neq 0 \rightarrow$ passage possible pour l' e^- de p_1 à p_2 (et dans $|\Phi_1\rangle \rightarrow e^-$ dans $|\Phi_2\rangle \dots$ \approx oscillateur de Habi)

$\beta < 0$

\rightarrow recherche des états propres de \hat{H}

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad \text{avec } |\psi\rangle = c_1|\Phi_1\rangle + c_2|\Phi_2\rangle$$

(projection sur $\langle\Phi_1|$ et $\langle\Phi_2|$)

$$\begin{cases} c_1 \alpha + c_2 \beta = E(c_1 + S c_2) \\ c_1 \beta + c_2 \alpha = E(S c_1 + c_2) \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \vec{0}$$

admet solution ($\neq 0$) ssi $\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$

$$\rightarrow (\alpha - E)^2 = (\beta - ES)^2$$

$$\rightarrow \alpha - E = \pm (\beta - ES)$$

$$\begin{cases} \alpha - E_+ = -\beta + E_+ S \Rightarrow E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \\ \alpha - E_- = \beta - E_- S \Rightarrow E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \end{cases}$$

\rightarrow en réinjectant dans \hat{H} on trouve

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

\hookrightarrow solut^o recherchées des problème dans le cadre des hyp effectuées.

Discussion (H_2^+)

être projecteur

→ 2 fonctions d'onde 1 sym et l'autre anti-sym
par inversion de p_1 et p_2 .

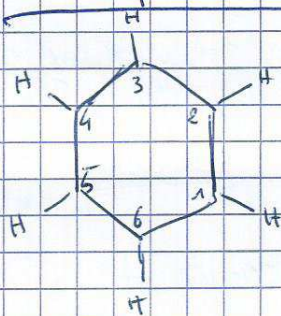
→ Probabilité d'écarter $\neq 0$ par symétrie.
= 0 — anti — 0

→ $E_+(R)$ → pas de minimum

$E_-(R)$ → minimum en $R \sim 2a_0 =$ liaison \times Covale
↳ atteint grâce au terme d'échange Edl
23eV

III Molécules complexes - Cas du benzène

1) description du problème



→ symétrie hexagonale plan.

→ chaque carbone ($Z=6$) possède 1 configuration
électronique $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$

• les 2 e^- (1s) sont liés au noyau avec 1 noy

(hydrogénéide) de l'ordre de $\frac{Z^2 E_H}{1^2} \sim 500 \text{ eV}$

et le niveau suivant est à $\frac{Z^2 E_H}{2^2} \sim 125 \text{ eV}$
soit 1 différence d'énergie de $\sim 400 \text{ eV}$

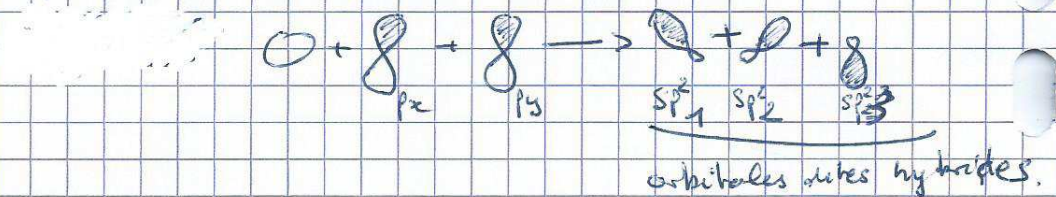
Or les processus chimiques mettent en jeu
de processus $\sim 1 \text{ eV}$

→ noyau + 2 états 1s = cœur

→ il reste 4 e^-/C

→ expérimentalement les angles des liaisons sont tous de 120°

On se place alors dans 1 base adaptée au problème : cad que l'on partit des orbitales atomiques $2s$, $2p_x$ et $2p_y$ ($p_z \perp$ au plan du benzène) on forme par Cl 3 nouvelles orbitales qui possèdent la symétrie du problème :



et on garde l'orbitale $2p_z$ (faible interaction avec plan de la molécule).

Rug technique
empirique

→ A l'aide des orbitales hybridées on voit facilement, à chaque C arrive avec ces 3 orbitales apportant chacune $1 e^-$ qui va s'apparier avec celui des C voisins de H pour former des liaisons.

→ Avec ces orbitales hybrides on construit aisément ce que l'on appelle le squelette benzénique et il reste alors que $6 e^-$ à distribuer selon les orbitales $\langle p_z \rangle$ de chaque atome, on restreint le problème à ces $6 e^-$, les autres étant considérés comme déjà bien décrit

HA's superchauffement $C-C \approx 1,45 \text{ \AA}$
 $C=C \approx 1,34 \text{ \AA}$

et $C=C$ (benzène) $\approx 1,4 \text{ \AA}$ (entre C-C et C=C)

b) Recherche des états propres (du système d'é- π)

la molécule (et donc le potentiel) possède 1 invariante
par rotation d'angle $\frac{\pi}{3}$ (noté \hat{R})
donc $[\hat{H}, \hat{R}] = 0$.

on note $|\phi_n\rangle$ l'OA $|\phi_3\rangle$ de l'ordre $n \in \mathbb{Z} \cap [0, 5]$
alors $\forall i$ $R|\phi_i\rangle = |\phi_{i+1}\rangle$ ($|\phi_7\rangle = |\phi_1\rangle$)

(LOA $\rightarrow |\psi\rangle$ vecteur propre de \hat{H}
de \hat{R})

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^6 c_n |\phi_n\rangle$$

$$\hat{R}|\psi\rangle = \sum_{i=1}^6 c_n |\phi_{n+1}\rangle$$

$$\underbrace{\omega}_{\in \mathbb{C}} |\psi\rangle = \sum_{i=1}^6 \omega c_n |\phi_n\rangle$$

$$\left. \begin{array}{l} \hat{R}|\psi\rangle = \sum_{i=1}^6 c_n |\phi_{n+1}\rangle \\ \omega |\psi\rangle = \sum_{i=1}^6 \omega c_n |\phi_n\rangle \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} \omega c_n = c_{n-1} \\ + \hat{R} \text{ unitaire} \Rightarrow \exists \theta \in \mathbb{R} / \omega = e^{i\theta} \end{array}$$

$$\rightarrow c_n = c_{n-1} e^{i\theta}$$

$$\rightarrow \exists k \in \mathbb{Z} \cap [0, 5] / \theta = 2\pi k$$
$$\theta = \frac{k\pi}{3}$$

$\rightarrow \exists 6k \neq$ possible (après avoir les n états)

$$|\psi\rangle \rightarrow |\psi_k\rangle = C \sum_{n=1}^6 e^{in\frac{k\pi}{3}}$$

comme $[\hat{H}, \hat{R}] = 0$

alors $\langle \psi_k | \hat{H} | \psi_{k'} \rangle = 0$ si $k \neq k'$

\rightarrow on a trouvé 1 base où \hat{H} est diagonale.

$$\langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_k \rangle = E_k \langle \Psi_k | \Psi_k \rangle = E_k$$

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

On pose $q = n - n'$, $\beta_q = \langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_{n'} \rangle$ et $S_q = \langle \Phi_n | \Phi_{n'} \rangle$

$$\rightarrow E_k = E_0 + \frac{2 \sum_{q=1}^3 \cos(q \frac{k\pi}{3}) \beta_q}{1 + 2 \sum_{q=1}^3 \cos(q \frac{k\pi}{3}) S_q}$$

hyp $S_q \ll 1$

$\therefore \beta_1 = \beta$ et $\beta_{q>1} = 0$

$$\Rightarrow E_k = E_0 + 2\beta \cos\left(\frac{k\pi}{3}\right) \quad k \in \{0, 1, 2, 3, 4, 5\}$$

$$\rightarrow E_0 = E_0 + 2\beta$$

$$E_1 = E_5 = E_0 + \beta$$

$$E_2 = E_4 = E_0 - \beta$$

$$E_3 = E_0 - 2\beta$$

$$\text{et } |\Psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^6 e^{i\frac{kn\pi}{3}} |\Phi_n\rangle \quad k \in \{0, 1, 2, 3, 4, 5\}$$

$\beta < 0$

retroprojecter

\rightarrow on remplit les niveaux par energie J' avec

$$\text{les } 6 e^- \text{ restant } \rightarrow \begin{pmatrix} 2 & a & E_0 \\ 2 & a & E_1 \\ 2 & a & E_5 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow E_{\text{tot}} = 6E_0 + 8\beta = 6E_0 - 8|\beta|$$

Rug c'est la méthode de Hückel

Discussion (Benzène)

$$\text{On compare } \underbrace{E_{\text{Benzène}}}_{6\epsilon_0 - 8|\beta|} \text{ à } \underbrace{3(E_{C=C} + E_{C-C})}_{3(\epsilon_0 - 2|\beta|) + 3\epsilon_0 = 6\epsilon_0 - 6|\beta|}$$

donc il y a stabilisation (abaissment de l'énergie de la molécule de $2|\beta|$ par délocalisation des e^-)

$$\beta_{\text{Benzène}} \approx 24 \text{ eV (expérimental)} \rightarrow 2\beta \approx 50 \text{ eV}$$

Cette méthode n'est pas quantitative, principalement à cause de l'hypothèse $S_q = 0$ ($S_1 = S_5 \neq 0$ et $S_{i+1,5} = 0$ serait déjà mieux).

Conclusion

finalment on a vu les phénomènes à l'origine des liaisons chimiques, qui sont indispensables à l'élaboration de modèle décrivant les molécules. La mise en place de méthodes de résolution approchées qui peuvent être utilisées dans de nombreuses molécules très différentes et même être étendu aux solides (à macromolécule 3D). Ces méthodes peuvent être grandement amélioré à l'aide de méthodes variationnelles ou en considérant un espace d'approximation plus grand (ELOA avec base contenant Θ d'OA).

Questions

- R pas une variable quantique ?
 - ↳ les e^- atteignent leurs états d'équilibre à tout instant vis-à-vis des protons → R est traité comme un ~~paramètre~~ paramètre.
- si $T \uparrow$ alors $R \uparrow$, qu'obtient-on si l'on ne peut plus considérer $R \approx \text{const}$?
 - ↳ il faut considérer l'Hamiltonien complet
- qu'est ce que cela permet de décrire en plus ?
 - ↳ vibrations et rotations
- méthode CLOA est une méthode perturbative ou variationnelle ?
 - ↳ variationnelle: on prend des tests d'essais
- quelle est l'approximation faite pour H_2^+ ?
 - ↳ les états moléculaires ressemblent à ceux de l'atome isolé.
- dimension en lien avec la méthode perturbative ?
 - ↳ $\dim = \text{nbr d'OA}$, c'est la preuve que c'est une méthode variationnelle, en particulier, perturbative.
- la méthode variationnelle marche bien pour tout les états ?
 - ↳ pour le fondamental, oui, sinon pas très bien (l'hypothèse de ressemblance de l'état moléculaire avec ceux des atomes isolés ne tient plus).
- OdeG de f ? → 24 eV pour le benzène
- Quelles expériences permettent de justifier que ça marche bien ?
 - ↳ pour H_2^+ on peut résoudre analytiquement et en faisant des approximations et comparer.
 - ↳ pour le reste on a $E(R_0)$ (énergie de dissociation) $\left(\frac{n_{\text{non dissocié}}}{n_{\text{dissocié}}} \propto e^{-\frac{E(R_0)}{k_B T}} \right)$, avec de la diffusion de jets atomique, on a R_0 et avec les niveaux vibrationnels, on peut remonter à la courbe (hypothèse harmonique) du puit.