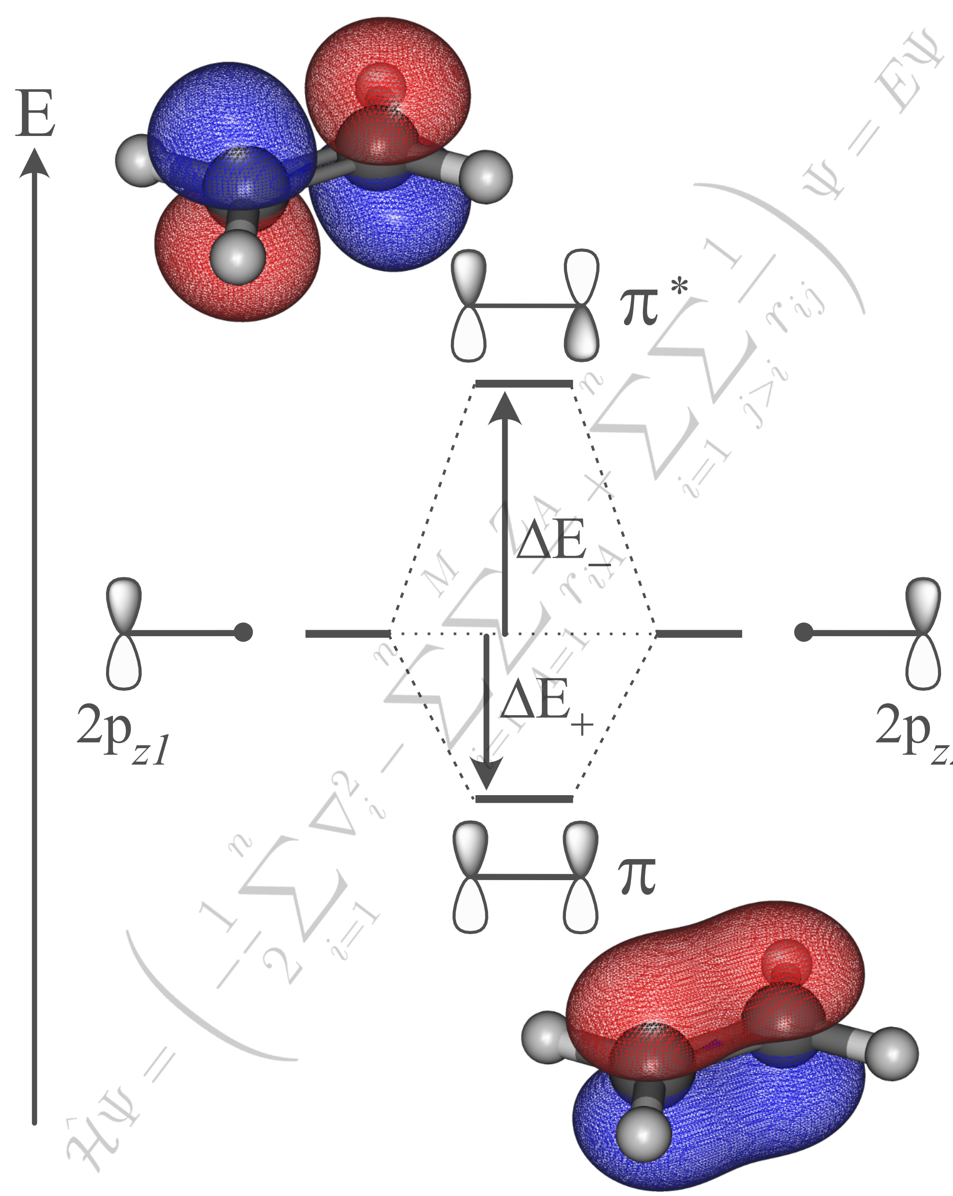
Cours de chimie théorique

Nicolas Chéron
nicolas.cheron@ens.psl.eu

7 décembre 2023



Préparation à l'agrégation de Chimie 2023-2024 – École Normale Supérieure - PSL
Nicolas Chéron

Table des matières

0 Introduction **5**

1 Mécanique quantique **6**
1.1 Historique 6
1.2 Résultats préliminaires 6
1.3 Mécanique quantique 7
1.4 Chimie théorique 10

2 Méthodes de résolutions **11**
2.1 Approche perturbative 11
2.2 Approche variationnelle 13

3 Le problème monoélectronique **14**
3.1 Équation de Schrödinger monoélectronique 14
3.2 Formes des solutions 15
3.3 Représentation des solutions 17
3.4 Énergies des orbitales 19
3.5 Le spin 20
3.6 Unités atomiques 21

4 Les atomes polyélectroniques **22**
4.1 Position du problème 22
4.2 Hamiltoniens effectifs 22
4.3 Électrons de cœur et électrons de valence 23
4.4 Énergie 23
4.5 Atomistique 24
4.6 Modèle de Slater 26

5 Les molécules **30**
5.1 Approximation de Born-Oppenheimer 30
5.2 Approximation orbitalaire 30
5.3 Approximation LCAO 31
5.4 Équations séculaires 31
5.5 Indiscernabilité des électrons 32

6 Théorie des groupes **34**
6.1 Préliminaires 34
6.2 Représentation d'un groupe 37
6.3 Caractères 40
6.4 Réduction d'une représentation 42
6.5 Projecteurs 43
6.6 Exemple : orbitales moléculaires du système π du benzène 45
6.7 Produit direct 47
6.8 Compléments 48

7 Construction d'orbitales moléculaires 49
7.1 Interaction de deux orbitales identiques 49
7.2 Interaction de deux orbitales différentes 54
7.3 Recouvrement 56
7.4 Symétrie 57
7.5 Méthode des fragments 58
7.6 Molécules AH_2 linéaires 58
7.7 Interaction à trois orbitales 60
7.8 Molécules AH_2 coudées (l'eau) 61
7.9 Diagrammes de Walsh et géométries des molécules 63
7.10 Molécules diatomiques de la deuxième période 64

8 Méthodes de Hückel 71
8.1 Historique 71
8.2 Méthode de Hückel simple 71
8.3 Paramètres 71
8.4 Utilisation 72
8.5 Résultats supplémentaires 74
8.6 Polyènes 75
8.7 Utilisation de la symétrie 75
8.8 Règle de Hückel 77
8.9 Méthode de Hückel étendue 77

9 Réactivité et spectroscopie 78
9.1 Orbitales frontières 78
9.2 Règle de Fukui 78
9.3 Électrophile et nucléophile 78
9.4 Contrôle frontalier 78
9.5 Photochimie réactive 79
9.6 Spectroscopie UV-Visible 79

10 Calculs de chimie quantique 80
10.1 Méthode du champ auto-cohérent 80
10.2 Les différentes familles de méthodes 80
10.3 Les bases d'orbitales 81
10.4 Méthode Hartree-Fock 82
10.5 Méthodes semi-empiriques 83
10.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité 84
10.7 Réponses aux questions du jury 84

11 Bonus - Spectroscopie atomique 85
11.1 Perturbations 85
11.2 Moments angulaires - Rappels de mécanique quantique 87
11.3 Termes spectroscopiques des atomes 88
11.4 Dégénerescence des niveaux 88
11.5 Termes associés à une configuration 89
11.6 Etats spectroscopiques 90

11.7 Classement énergetique 91
11.8 Cas du couplage j/j 92
11.9 Applications 92

12 Bonus - Spectroscopie moléculaire 93
12.1 Molécules à couches fermées 93
12.2 Molécules à couches ouvertes 93
12.3 Molécules linéaires 93

13 Exercices 95
13.1 Atomes et atomistique 95
13.2 Théorie des groupes 96
13.3 Diagrammes d'OM 97
13.4 Méthode de Hückel 99
13.5 Bonus - Spectroscopie 100

14 Bibliographie 101

15 Tables de caractères 102

16 Corrections des exercices 103
16.1 Atomes et atomistique 103
16.2 Théorie des groupes 106
16.3 Diagrammes d'OM 119
16.4 Méthode de Hückel 125
16.5 Bonus - Spectroscopie 132

0 Introduction

Ce cours a pour ambitions de revoir des notions de L1/L2/L3, voire M1, pour les étudiants qui préparent l'agrégation de chimie. Il n'a pas la prétention d'être un cours complet de chimie théorique. À ce titre, il n'est pas exhaustif sur ce qu'on peut attendre pour le concours de l'agrégation et certaines parties seront moins détaillées que d'autres, ou directement admises. Certains points sont quant à eux abordés plus spécifiquement dans les exercices. Notre but sera de raviver de vieux souvenirs et rappeler (ou apprendre) d'où viennent certains résultats qui sont utilisés en routine. Nous parlerons entre autre de la construction des orbitales atomiques, d'atomistique, de théorie des groupes, ou encore de la construction d'orbitales moléculaires. Je propose ici un support écrit, dans lequel je détaille certains points plus en détails que ce qui sera vu en séances. C'est volontaire : à la fin d'une leçon, les questions posées peuvent être de différentes natures et de différents niveaux. Le but de ce cours est aussi de vous y préparer. Je n'aborderai pas en séances les chapitres 11 et 12 de ce polycopié sur les spectroscopies atomique et moléculaire car ils seront faits par un(e) autre intervenant(e). Je les ai inclus dans ce document car je les ai écrit par le passé et cela vous fournit un complément qui peut être utile.
Comme tout support écrit, ce document peut comporter des erreurs ou des fautes, et si vous en repérez merci de me les signaler.

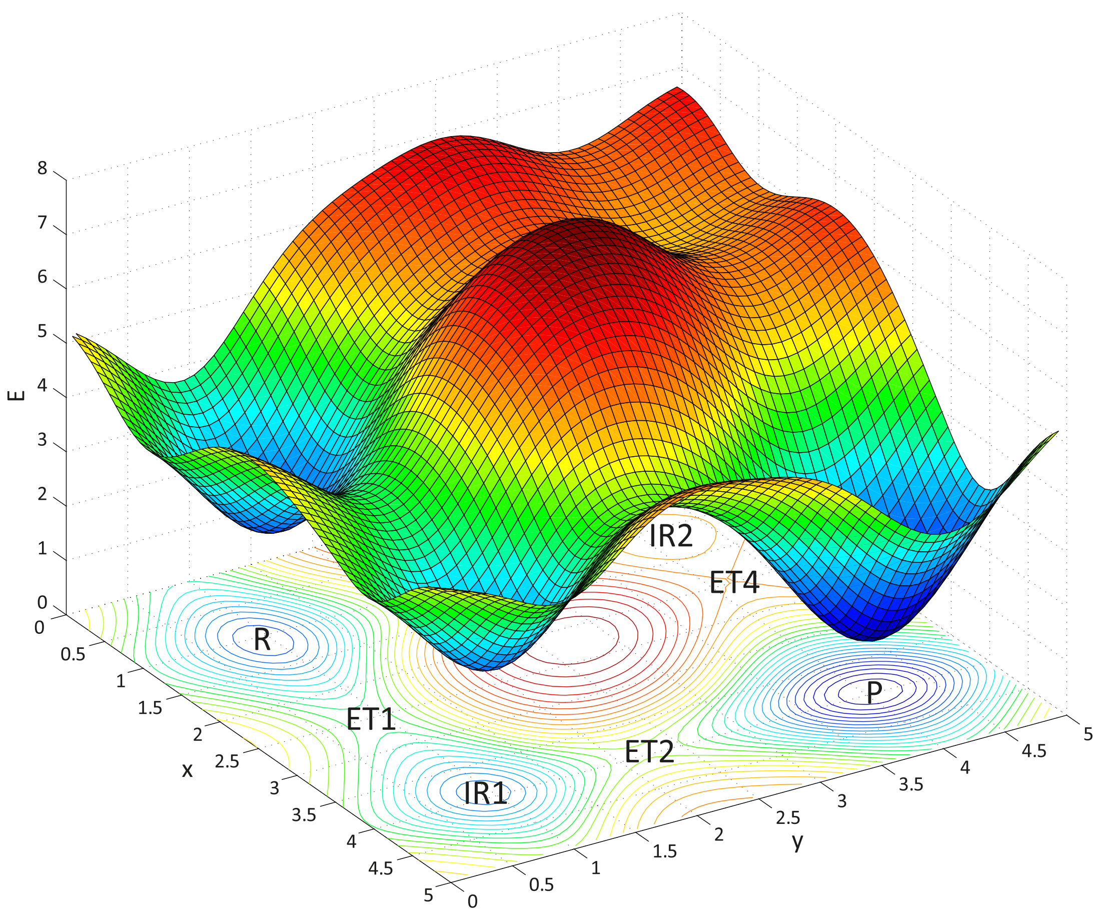


FIGURE 1 – Modèle de surface d'énergie potentielle pour une réaction S_N1, mise là uniquement pour faire joli et éviter d'avoir un gros blanc sur la page.

1 Mécanique quantique

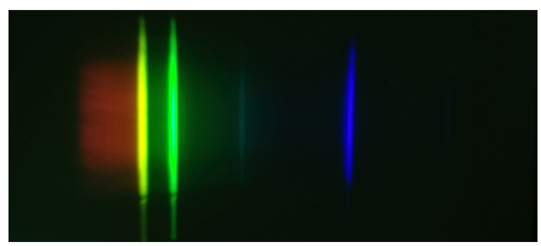
1.1 Historique

Au début était la pomme. Celle de Newton. Avec les équations posées par celui-ci, la mécanique classique pouvait expliquer le mouvement des planètes, les trajectoires des obus, la flottaison des bateaux... Les équations de Maxwell ont ensuite pu expliquer la propagation des ondes électromagnétiques, et l'avènement de la thermodynamique a pu expliquer les transferts de chaleurs et les machines thermiques. A la fin du XIX$^{\text{ème}}$ siècle, un sentiment de complétude animait donc certains scientifiques, ce qui a fait dire à William Thomson (dit Lord Kelvin) en 1897 : "*There is nothing new to be discovered in physics now. All that remains is more and more precise measurement*". Deux ans après la citation de W. Thomson, Joseph John Thomson (aucun lien entre les deux Thomson) découvre l'électron, preuve que W. Thomson s'était bien trompé.

Avec le développement industriel et technologique, de nouvelles expériences peuvent être faites début XX$^{\text{ème}}$ siècle, et certaines ne peuvent pas être expliquées par la physique classique (cf Figure 2) :

- Pourquoi une barre de fer devient rouge, orange puis blanche quand on la chauffe ?
- Quelle est l'origine de l'effet photoélectrique ?
- D'où viennent les spectres de raies ?

(a) Barre de fer chauffée (©ActuSF).



(b) Raies d'une lampe à mercure.

FIGURE 2 – Exemples d'expériences non explicables par la physique classique.

Ces problèmes ont permis le développement d'un nouveau domaine de la physique, la mécanique quantique, dans le premier quart du XX$^{\text{ème}}$ siècle, qui a ensuite été naturellement appliquée à la chimie.

1.2 Résultats préliminaires

Pour expliquer le rayonnement du corps noir, Max Planck postule vers 1900 (prix Nobel 1918) que seules certaines valeurs énergétiques (appelées *quantums d'énergie*) sont possibles dans les échanges matière-rayonnement ; les échanges ne se font que par paquets de quantums. Pour une radiation de fréquence ν (émise ou absorbée), un quantum d'énergie ΔE vaut :

$$\Delta E = h\nu$$

C'est de ce postulat que vient le **caractère particulaire** des radiations. h est la constante de Planck et vaut exactement $h = 6,62607015 \times 10^{-34} J.s$. Planck a ainsi pu expliquer les changements de couleurs lors de l'échauffement d'une barre de fer.

C'est en admettant ce postulat que Einstein démontra l'effet photoélectrique en 1905 (ce qui lui valu le prix Nobel 1921) et donna ainsi plus de crédit à l'hypothèse de Planck (qui n'était alors pas vraiment acceptée).

Louis de Broglie en 1924 (prix Nobel 1929) postule le **caractère ondulatoire** des particules. A toute particule d'impulsion p ($p = mv$), est associée une longueur d'onde λ telle que :

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Si la particule a une masse nulle (comme le photon), $\lambda = hc/\Delta E$. Cette hypothèse a été confirmée ultérieurement par des expériences de diffraction des électrons.

Werner Heisenberg (prix Nobel 1932), se servant de cette hypothèse, montra ce qu'on appelle le *principe d'incertitude* :

$$\Delta x \Delta p \geqslant \hbar/2$$

Δx et Δp étant les incertitudes sur respectivement la position de l'électron et sa quantité de mouvement, et $\hbar = h/2\pi$. Ce qui est sous-jacent derrière cette inégalité est qu'on ne peut pas connaître avec précision à la fois la position et la quantité de mouvement d'une particule (cf Exercice 13.1.1). Il existe d'autres formulations de cette inégalité, faisant intervenir l'énergie et la durée de vie.

En 1926, Erwin Schrödinger (prix Nobel 1933) (qui travaillait sur les mêmes problèmes que Heisenberg, mais avec un formalisme différentiel) postule l'existence des fonctions d'onde (que l'on note Ψ) ainsi que leur évolution temporelle, et formalise ainsi la mécanique quantique.

Notation : les fonctions d'onde Ψ sont des outils mathématiques qui appartiennent à un espace mathématique appelé *espace de Hilbert*. Ce sont en fait des *vecteurs* de cet espace qu'on note sous forme de *kets* $|\Psi\rangle$. À tout *ket* $|\Psi\rangle$ est associé un *bra* $\langle\Psi|$ représentant Ψ^*. Le produit scalaire de ϕ et de ψ s'écrit $\langle\phi|\psi\rangle$ et est à voir comme une intégrale sur l'espace de $\phi^*\psi$. $\langle\phi|f|\psi\rangle$ vaut quant à lui $\int \phi^*(r) f[\psi(r)] d\tau$.

1.3 Mécanique quantique

La mécanique quantique repose sur trois postulats : le postulat d'existence de la fonction d'onde, le postulat de la mesure, l'équation de Schrödinger. Détaillons-les.

1.3.1 Postulat d'existence de la fonction d'onde

Tout état d'un système à N particules ponctuelles peut être décrit par une fonction $\Psi(\mathbf{r_1}, ..., \mathbf{r_N}, t)$ appelée *fonction d'onde*, où $\mathbf{r_i} = (x_i, y_i, z_i)$. La probabilité de trouver simultanément 1 en $\mathbf{r_1}$, ..., N en $\mathbf{r_N}$ à l'instant t est alors donnée par :

$$d\mathcal{P}(1_{r_1}, ..., N_{r_N}) = \Psi^*(\mathbf{r_1}, ..., \mathbf{r_N}, t)\Psi(\mathbf{r_1}, ..., \mathbf{r_N}, t) d\tau_1 ... d\tau_N$$

Les particules étant quelque part, en intégrant sur l'espace on a la condition :

$$\int_{espace} \Psi^*(\mathbf{r_1}, ..., \mathbf{r_N}, t)\Psi(\mathbf{r_1}, ..., \mathbf{r_N}, t) d\tau_1 ... d\tau_N = \int_{espace} |\Psi(\mathbf{r_1}, ..., \mathbf{r_N}, t)|^2 d\tau_1 ... d\tau_N = 1$$

On dit alors que les fonctions d'onde sont normalisées. C'est de la normalisation que vient la quantification dont nous parlerons par la suite.

1.3.2 Postulat de la mesure

Il s'énonce en deux parties :

1. À toute grandeur physique A, on associe une *observable* $\hat{A}$ qui est un opérateur hermitique linéaire agissant dans l'espace des fonctions d'onde.
2. Les seules mesures possibles de A sont les valeurs propres de l'observable $\hat{A}$; après la mesure, le système se trouve dans l'état du vecteur propre associé.

Mathématiquement, cela s'écrit :

$$\hat{A}|\alpha\rangle_i = a_i|\alpha\rangle_i$$

Si la particule se trouve dans l'état $\Psi(\mathbf{r}, t)$, alors la valeur moyenne des résultats d'une mesure est égale à :

$$\langle a \rangle = \frac{\langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}$$

De plus, l'ensemble des états propres de $\hat{A}$ forme une base orthonormée de l'espace de Hilbert, ce qui signifie que tout état Ψ de tout système peut se décomposer sur la base des vecteurs propres $|\phi\rangle_i$ de l'opérateur (c'est un résultat très important) :

$$\Psi = c_1|\phi\rangle_1 + c_2|\phi\rangle_2 + c_3|\phi\rangle_3 + ...$$

Dans le cas de la mesure, on peut donc écrire (si l'opérateur est linéaire) :

$$\langle a \rangle = \frac{\sum_i c_i^2 a_i}{\sum_i c_i^2}$$

La valeur moyenne d'une mesure est donc égale à la somme des mesures possibles, pondérées par la probabilité de trouver le système dans l'état de cette mesure $\left(\frac{c_i^2}{\sum_i c_i^2}\right)$.

1.3.3 Opérateurs

Pour la position, l'opérateur $\hat{\mathbf{r}}$ est la multiplication par $\mathbf{r}$. L'opérateur associé à l'impulsion $\mathbf{p_x}$ est $\hat{\mathbf{p_x}} = -\imath\hbar(\partial \cdot /\partial x)$. Ceci vient du parallèle avec la physique classique. En physique ondulatoire, on peut décrire une onde plane selon :

$$s(x) = A \cdot \exp\left[2\imath\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right)\right]$$

On associe à cette onde une particule de masse m de vitesse $\nu\lambda$ et on utilise le postulat de de Broglie ($\lambda = h/p$). On a alors :

$$\frac{\partial s}{\partial x} = \frac{2\imath\pi}{\lambda} \cdot s(x) = \frac{2\imath\pi p}{h} \cdot s(x) = \frac{\imath p}{\hbar} \cdot s(x) \qquad \text{d'où :} \qquad p_x \cdot s(x) = -\imath\hbar\frac{\partial s(x)}{\partial x}$$

L'observable énergie $\hat{E}$ joue un rôle particulier et s'appelle *hamiltonien* (noté plutôt $\hat{\mathcal{H}}$), nous allons donc détailler un peu son écriture. On va utiliser ce qu'on appelle le principe de correspondance : *pour trouver l'écriture d'un opérateur en mécanique quantique, on l'écrit en mécanique classique avec la position et l'impulsion, puis on le transpose en utilisant les formulations précédentes de ces grandeurs.* L'énergie classique totale d'une particule de masse m s'écrit :

$$\begin{aligned} E = E_c + E_p &= \frac{1}{2} m \left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right) + E_p \\ &= \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) + E_p \end{aligned}$$

Considérons une particule placée dans un potentiel scalaire $V(\mathbf{r})$ [1]. On peut donc écrire l'opérateur hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$ sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \frac{1}{2m}\left[\left(-\imath\hbar\frac{\partial\cdot}{\partial x}\right)^2 + \left(-\imath\hbar\frac{\partial\cdot}{\partial y}\right)^2 + \left(-\imath\hbar\frac{\partial\cdot}{\partial z}\right)^2\right] + V(x,y,z) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\cdot}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\cdot}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\cdot}{\partial z^2}\right) + V(x,y,z) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

1.3.4 Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est une équation d'onde qui permet de décrire l'évolution d'un système. Les variations de la fonction d'onde au cours du temps sont régies par :

$$\imath\hbar\left(\frac{\partial\Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\mathbf{r},t) + V(\mathbf{r},t)\Psi(\mathbf{r},t)$$

En utilisant l'écriture du hamiltonien, l'équation de Schrödinger se re-écrit alors pour un système à N particules :

$$\imath\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{r_1},...,\mathbf{r_N},t)}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{r_1},...,\mathbf{r_N},t)$$

1.3.5 Équation de Schrödinger stationnaire

Pour un phénomène stationnaire (i.e. $\hat{\mathcal{H}}$ indépendant du temps), on peut écrire : $\Psi(\mathbf{r},t) = \psi(\mathbf{r})\phi(t)$, d'où :

$$\phi(t)[\hat{\mathcal{H}}\psi(\mathbf{r})] = \psi(\mathbf{r})\left[\imath\hbar\left(\frac{\partial\phi(t)}{\partial t}\right)\right]$$

$$\text{et donc : } \frac{\hat{\mathcal{H}}\psi(\mathbf{r})}{\psi(\mathbf{r})} = \frac{\imath\hbar\frac{\partial\phi(t)}{\partial t}}{\phi(t)} = K$$

K est à la fois une fonction de l'espace et une fonction du temps. K est donc forcément une constante indépendante du temps et de l'espace. On peut donc écrire :

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(\mathbf{r}) = K\psi(\mathbf{r})$$

$$\text{ainsi que : } \imath\hbar\frac{\partial\phi(t)}{\partial t} = K\phi(t)$$

1. $V(\mathbf{r})$ représente l'énergie potentielle dans le système et pas le potentiel électrostatique.

$\hat{\mathcal{H}}$ étant l'opérateur énergie, on a nécessairement $K = E$. On retrouve donc avec la première équation la formulation stationnaire de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{\mathcal{H}}\psi = E\psi$$

La deuxième équation nous permet de décrire l'évolution temporelle du système. En résolvant l'équation différentielle, on trouve, si le système est dans l'état ψ_0 à t=0 :

$$\phi(t) = e^{-\imath Et/\hbar}$$
$$\text{d'ou : } \Psi(\mathbf{r}, t) = \psi_0(\mathbf{r})e^{-\imath Et/\hbar}$$

1.4 Chimie théorique

On peut définir la chimie théorique comme la description de la chimie à l'aide d'outils mathématiques. Certains domaines de la chimie théorique ne s'intéressent pas du tout à l'équation de Schrödinger, par exemple certaines études des systèmes biologiques où les outils sont ceux des simulations numériques et de la physique statistique. Ce genre de questions se prêtent cependant peu à un problème d'agrégation (ce n'est que mon avis, et j'espère ne pas être un mauvais prophète en écrivant cela). L'équation de Schrödinger est par contre au cœur de la chimie théorique quantique. Le but principal de la chimie théorique quantique est de décrire la structure électronique d'un système (i.e. de décrire les électrons) et donc de trouver la fonction d'onde (il existe une autre façon de procéder, dont nous ne parlerons que peu, qui consiste à regarder non pas la fonction d'onde ψ mais la densité électronique ρ). Une fois que la fonction d'onde est connue, on peut ensuite travailler sur l'énergie du système, ses orbitales, son état de spin, etc... Sauf qu'on ne peut pas le faire de manière exacte, puisque (on le verra par la suite) dès qu'il y a plus d'un électron dans le système, le terme de répulsion inter-électronique bloque la résolution analytique. Des approximations sont donc nécessaires pour résoudre $\hat{\mathcal{H}}\psi = E\psi$.

2 Méthodes de résolutions

On ne peut pas de manière générale résoudre analytiquement les équations des systèmes intéressants. Les approximations faites s'appliquent alors soit à $\hat{\mathcal{H}}$ (et on cherche alors les fonctions d'onde exactes) soit à ψ (on cherche alors des fonctions d'ondes approchées qui répondent le mieux possible au hamiltonien). On présente ici deux grandes stratégies dont les approximations s'appliquent à ψ. Nous verrons par la suite un exemple de cas où on approxime le hamiltonien (méthode de Hückel).

2.1 Approche perturbative

Pour un problème lié à $\hat{\mathcal{H}}$, une méthode consiste à partir des solutions connues d'un problème lié à un hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}^0$ proche de $\hat{\mathcal{H}}$; on va ainsi écrire le nouveau système comme une perturbation de l'ancien.

2.1.1 Exemple analytique

Prenons un exemple analytique : on veut résoudre à la main l'équation $x^2 = 1,20$. Pour cela on écrit $x = x_0 + x_1 + x_2 + ...$ avec $x_0 \gg x_1 \gg x_2 \gg ...$, x_i étant la perturbation à l'ordre i. On connaît les solutions de $x^2 = 1$, on prend donc $x_0 = 1$. On injecte le développement de x dans l'équation :

$$
\begin{aligned}
(x_0 + x_1 + x_2 + ...)^2 &= 1,20 \\
\underbrace{x_0^2}_{\text{Ordre } 0} + \underbrace{2x_0x_1}_{\text{Ordre } 1} + \underbrace{x_1^2 + 2x_0x_2}_{\text{Ordre } 2} + ... &= 1,20
\end{aligned}
$$

On connaît le résultat à l'ordre 0, donc on regarde ce qui se passe à l'ordre 1 où on a : $x_0^2 + 2x_0x_1 = 1,20$ i.e. $x_1 = 0,1$ et $x \approx 1,1$. Si on garde ce résultat et qu'on passe maintenant à l'ordre 2, on arrive à l'équation $x_1^2 + 2x_0x_2 = 0$ et on trouve $x_2 = -0,005$ et $x \approx 1,095$. À l'ordre 3 on aboutit à $x_3 = 0,0005$ et $x \approx 1,0955$. La bonne réponse étant $x = 1,095445...$, on constate que dès l'ordre 2 on trouve un résultat satisfaisant et qu'en augmentant l'ordre, on trouve des résultats de plus en plus intéressants. C'est l'idée de la méthode des perturbations : on part d'un problème connu, et on se rapproche du problème qui nous intéresse. Pour conclure sur cet exemple analytique, il faut remarquer que si on part de $x_0 = 1,1$ (et donc $x_0^2 = 1,21$), on trouve dès l'ordre 1 : $x = 1,095455$. Le choix de la fonction à l'ordre 0 aura donc une grande importance sur la convergence pour la méthode des perturbations.

2.1.2 Retour aux hamiltoniens

Revenons maintenant aux hamiltoniens. On cherche les couples (E_n, ψ_n) vérifiant $\hat{\mathcal{H}}\psi_n = E_n\psi_n$ sachant qu'on connaît les couples (E_n^0, ψ_n^0) solutions de $\hat{\mathcal{H}}^0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0$ (on suppose que le problème connu n'est pas dégénéré). L'indice n représente l'ensemble des solutions du problème. On va ainsi chercher les couples (E_n^i, ψ_n^i) (où i est l'ordre de perturbation) tels que :

$$
\begin{aligned}
E_n &= E_n^0 + E_n^1 + E_n^2 + ... \\
\psi_n &= \psi_n^0 + \psi_n^1 + \psi_n^2 + ...
\end{aligned}
$$

Soit $\hat{W} = \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}^0$ la perturbation. On écrit ensuite $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^0 + \lambda\hat{W}$, où λ est un paramètre de couplage qui nous permettra d'ordonner les calculs. On pose ensuite :

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + ... \\ \psi_n &= \psi_n^0 + \lambda\psi_n^1 + \lambda^2\psi_n^2 + ... \end{aligned}$$

On pourra prendre $\lambda = 1$ à la fin. On injecte cette écriture dans $\hat{\mathcal{H}}\psi_n = E_n\psi_n$:

$$\left(\hat{\mathcal{H}}^0 + \lambda\hat{W}\right)\left(\psi_n^0 + \lambda\psi_n^1 + \lambda^2\psi_n^2 + ...\right) = \left(E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + ...\right)\left(\psi_n^0 + \lambda\psi_n^1 + \lambda^2\psi_n^2 + ...\right)$$

qu'on ré-ordonne :

$$\begin{aligned} 0 = &\left(\hat{\mathcal{H}}^0\psi_n^0 - E_n^0\psi_n^0\right) + \lambda\left(\hat{\mathcal{H}}^0\psi_n^1 + \hat{W}\psi_n^0 - E_n^0\psi_n^1 - E_n^1\psi_n^0\right) \\ &+ \lambda^2\left(\hat{\mathcal{H}}^0\psi_n^2 + \hat{W}\psi_n^1 - E_n^0\psi_n^2 - E_n^1\psi_n^1 - E_n^2\psi_n^0\right) + ... \end{aligned}$$

À l'ordre 0 (terme en λ^0), on retrouve l'équation connue $\hat{\mathcal{H}}^0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0$. À l'ordre 1, on trouve :

$$\hat{\mathcal{H}}^0\psi_n^1 + \hat{W}\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^1 + E_n^1\psi_n^0$$

Comme l'ensemble des vecteurs propres d'un opérateur forme une base orthonormée de l'espace, on peut développer ψ_n^1 sur la base des ψ_i^0 : $\psi_n^1 = \sum_i c_i\psi_i^0$. D'où :

$$\hat{\mathcal{H}}^0\left(\sum_i c_i\psi_i^0\right) + \hat{W}\psi_n^0 = E_n^0\left(\sum_i c_i\psi_i^0\right) + E_n^1\psi_n^0$$

On passe en notation bra-ket et on projette à gauche sur $\langle\psi_n^0|$ en utilisant la linéarité :

$$\sum_i c_i\langle\psi_n^0|\hat{\mathcal{H}}^0|\psi_i^0\rangle + \langle\psi_n^0|\hat{W}|\psi_n^0\rangle = E_n^0\left(\sum_i c_i\langle\psi_n^0|\psi_i^0\rangle\right) + E_n^1\langle\psi_n^0|\psi_n^0\rangle$$

Dans le premier terme de gauche, le terme vaut : $\langle\psi_n^0|\hat{\mathcal{H}}^0|\psi_i^0\rangle = \langle\psi_n^0|E_i^0\psi_i^0\rangle = E_i^0\langle\psi_n^0|\psi_i^0\rangle$. Or la base des $\{\psi_i^0\}$ est orthonormée, on a donc : $\langle\psi_n^0|\psi_i^0\rangle = \delta_{i,n}$. Donc dans la somme sur i, seul le terme en $i = n$ n'est pas nul. Il en est de même pour le premier terme de droite. D'où :

$$c_n E_n^0 + \langle\psi_n^0|\hat{W}|\psi_n^0\rangle = c_n E_n^0 + E_n^1 \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{E_n^1 = \langle\psi_n^0|\hat{W}|\psi_n^0\rangle}$$

Cette expression très simple est à retenir : la correction en énergie à l'ordre 1 ne dépend que du problème connu et de l'opérateur perturbation. En général, on n'utilise la correction à l'ordre 2 que quand celle à l'ordre 1 est identiquement nulle. Vous pouvez cependant vous entraîner à retrouver la valeur de la correction en énergie à l'ordre 2 en procédant de la même façon (projection de l'équation au second ordre) :

$$E_n^2 = \sum_{i\neq n}\frac{\langle\psi_i^0|\hat{W}|\psi_n^0\rangle}{E_i^0 - E_n^0}\langle\psi_n^0|\hat{W}|\psi_i^0\rangle = \sum_{i\neq n}\frac{W_{in}W_{ni}}{E_i^0 - E_n^0} = \sum_{i\neq n}\frac{|W_{ni}|^2}{E_i^0 - E_n^0}$$

Si au lieu de projeter sur $\langle\psi_n^0|$ comme on l'a fait pour l'énergie, on projette sur $\langle\psi_m^0|$ $(m \neq n)$, on trouve de la même façon :

$$c_m E_m^0 + \langle\psi_m^0|\hat{W}|\psi_n^0\rangle = c_m E_n^0 \quad\Rightarrow\quad c_m = \frac{\langle\psi_m^0|\hat{W}|\psi_n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \quad\Rightarrow\quad \psi_n^1 = \sum_{i\neq n} \frac{\langle\psi_i^0|\hat{W}|\psi_n^0\rangle}{E_n^0 - E_i^0}\psi_i^0$$

Ce qu'il faut retenir de tout ça, c'est surtout l'énergie de perturbation au premier ordre, et la méthode pour retrouver les autres expressions. Les retenir par cœur ne présente que peu d'intérêts. De plus, je tiens à rappeler que ce que nous avons fait est valable pour un problème connu non dégénéré ; dans le cas dégénéré, je vous renvoie à la littérature (Leforestier p157 par exemple).

La méthode des perturbations possède un inconvénient majeur : il faut déterminer un hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}^0$ de référence et le résoudre. Elle est cependant parfaitement dans l'esprit de l'agrégation : on travaille sur un problème qu'on résoud, puis on étudie une petite perturbation de ce problème (trouver les orbitales moléculaires de la pyridine à partir de celles du benzène par exemple) ; c'est pourquoi il faut bien connaître son esprit.

2.2 Approche variationnelle

Une autre méthode (qui se prête plus aux calculs sur ordinateur) consiste à partir d'une fonction d'essai $\psi(\lambda)$ qui contient des paramètres λ_i : ces paramètres sont assimilables à des degrés de libertés. On peut démontrer (Leforestier p167 par exemple) que pour toute fonction ϕ décrivant un système, $\langle\phi|\hat{\mathcal{H}}|\phi\rangle \geqslant E_{fondamentale}$ (il y a égalité quand ϕ est la fonction propre associée à $E_{fondamentale}$).

On va donc développer l'énergie associée à la fonction d'essai $\psi(\lambda)$ selon des paramètres λ_i, puis chercher les valeurs qui minimisent l'énergie pour se rapprocher de l'énergie de l'état fondamental. Cette énergie vaut :

$$E(\lambda) = \frac{\langle\psi(\lambda)|\hat{\mathcal{H}}|\psi(\lambda)\rangle}{\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle}$$

On cherche donc les valeurs des λ_i qui vérifient $\partial E/\partial\lambda_i = 0$ puis on re-injècte ces valeurs des λ_i dans $\psi(\lambda)$.

Je ne détaillerai pas plus cette méthode puisque nous en verrons un exemple par la suite lors de la construction des orbitales moléculaires (Partie 7.1.8). C'est une méthode très efficace si on part d'une bonne fonction d'essai, en général plus efficace que la méthode perturbative. À nouveau si vous voulez en savoir plus, je vous renvoie vers la littérature.

3 Le problème monoélectronique

3.1 Équation de Schrödinger monoélectronique

On considère un noyau autour duquel gravite un seul électron ce qui est le cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes [2] (et on considère les particules comme ponctuelles). C'est le seul cas où l'équation de Schrödinger est soluble analytiquement, c'est pourquoi on reviendra souvent à ce cas-là.

On a un problème à 2 corps donc on peut se placer dans le référentiel du centre de masse et étudier le mouvement d'une particule de masse $\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}$ (on note $m_e \approx 9,11 * 10^{-31} kg$ la masse de l'électron et M la masse du noyau). Comme $M_H = 1836 m_e$ pour l'hydrogène, on peut considérer que $\mu = m_e$. On a donc un électron situé à une distance r du noyau (considéré comme immobile et au centre de gravité de l'atome). L'électron ressent une force électrostatique dû au noyau et une force gravitationnelle, mais on néglige cette dernière (rapport de 10^{39} entre les deux). Pour écrire le hamiltonien, on écrit l'énergie électrostatique en faisant intervenir la distance électron-noyau r, et par le principe de correspondance on peut écrire pour un hydrogénoïde :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}$$

En le re-écrivant en coordonnées sphériques, on trouve l'équation :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi$$

Pour simplifier, on pose alors :

$$\Lambda = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

L'équation devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \Lambda\psi\right] - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi$$

On va alors faire une séparation de variables, pour résoudre d'un côté ce qui dépend de r et de l'autre ce qui dépend de θ et ϕ. On écrit donc :

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi)$$

Les fonctions R s'appellent les *fonctions radiales* et ne dépendent que de r, et les fonctions Y sont les *fonctions angulaires* ou *harmoniques sphériques* et dépendent de θ et ϕ. L'opérateur Λ est proportionnel à l'opérateur L^2 associé au carré du moment cinétique $\overrightarrow{L}$, et on peut montrer que les valeurs propres de Λ s'écrivent $l(l+1)$ où l est un entier positif. Les fonctions R et Y vérifient alors les équations suivantes :

$$\Lambda Y + l(l+1)Y = 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - E\right]R = 0$$

2. On appelle hydrogénoïde un noyau autour duquel ne gravite qu'un seul électron.

3.2 Formes des solutions

Il y a un nombre infini de solutions à ces équations. En effet, les fonctions radiales solutions de l'équation ont pour forme “polynôme en r $*$ exponentielle en r”, et il y a un nombre infini de polynômes possibles. Les harmoniques sphériques ont elles pour formes “polynôme en $\cos(\theta)$ et $\sin(\theta)$ $*$ exponentielle en ϕ”. Les différentes solutions de l'équation décrivent des états qui n'ont pas la même énergie, et certaines solutions sont donc plus importantes que d'autres (celles avec une énergie basse).

Au cours de la résolution de l'équation de Schrödinger, trois paramètres apparaissent et on les note n, l et m : n est lié au degré du polynôme en r et l est lié au degré du polynôme en $\cos(\theta)$ et $\sin(\theta)$. Les fonctions R ont ainsi pour paramètres n et l, alors que les fonctions Y ont pour paramètres l et m. On peut donc écrire les solutions de l'équation de Schrödinger sous la forme (le m est indiqué en exposant de Y mais ce n'est pas une puissance de Y) :

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta,\phi)$$

Les paramètres qui apparaissent dans la résolution sont appelés *nombres quantiques* et sont tous des entiers :

- n est le nombre quantique principal et vérifie $n \geqslant 1$. Il détermine la couche quantique et il quantifie l'énergie de l'électron (s'il n'y a qu'un seul électron) ainsi que la distance moyenne au noyau. Les couches K/L/M dont on parle parfois correspondent aux électrons $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$.
- l est le nombre quantique secondaire (ou azimutale) et vérifie $0 \leqslant l \leqslant n - 1$. Il détermine la sous-couche, et quantifie la norme du moment cinétique de l'électron : $||\vec{L}|| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ (cf Figure 3).
- m (aussi noté m_l) est le nombre quantique magnétique et vérifie $-l \leqslant m \leqslant l$. Expérimentalement, on ne peut connaître en même temps que la norme de $\vec{L}$ et 1 de ses composantes, et par convention on regarde la projection selon l'axe z qui ne peut pas prendre n'importe quelle valeur : $L_z = m * \hbar$.

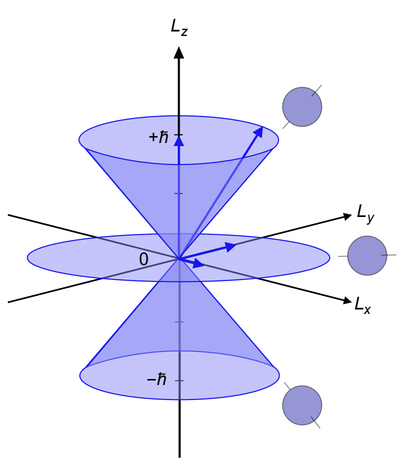


FIGURE 3 – Représentation du moment cinétique de l'électron et de sa projection dans le cas où $l = 1$ et donc $m_l = -1/0/1$: le vecteur $\vec{L}$ peut soit appartenir à un des cônes de révolution autour de Oz soit être dans le plan Oxy (© Wikipedia).

m_l permet de décrire le comportement de l'électron en présence d'un champ magnétique $\vec{B}$ (d'où son nom). Puisque l'électron a un moment cinétique $\vec{L}$, il a aussi un moment magnétique $\vec{M} = \gamma\vec{L}$ où $\gamma = -e/(2m_e)$ est le rapport gyromagnétique. Si un électron est soumis à un champ magnétique orienté selon l'axe Oz, son énergie est modifiée d'une valeur ΔE qui est proportionnel à m_l (effet Zeeman) :

$$\Delta E = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -\gamma * L_z * B = -\gamma * m_l * \hbar * B$$

Je ne détaillerai pas les calculs qui mènent à la résolution de l'équation de Schrödinger monoélectronique (cf Leforestier p112 ou Rivail p27). On trouve au final qu'on peut écrire les fonctions radiales et les harmoniques sphériques sous la forme :

$$R_{n,l}(r) = P_{n,l}(r)e^{-\frac{Zr}{na_0}}$$
$$Y_l^m(\theta,\phi) = Q_l^m(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\imath m\phi}$$

$P_{n,l}(r)$ est un polynôme (dit de Laguerre) de degré $n-1$ et $Q_l^m(\theta)$ est un polynôme (dit de Legendre) en $\cos(\theta)$ et $\sin(\theta)$ de degré global l. La partie radiale est de symétrie sphérique et contrôle donc la distance moyenne de l'électron au noyau ; celle-ci augmente avec n et on parle alors de fonctions diffuses (par opposition aux fonctions contractées). Les harmoniques sphériques sont quant à elles anisotropes. On donne ci-dessous les expressions mathématiques de certaines fonctions radiales (Tableau 1). Il ne faut pas les connaître par cœur bien sûr, elles sont données pour que ce soit clair que les représentations des orbitales viennent de quelque part.

n	l	$P_{n,l}(r)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)$
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}$
3	0	$\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6-\frac{4Zr}{a_0}+\frac{4Z^2r^2}{9a_0^2}\right)$
	1	$\frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{2Zr}{3a_0}\left(4-\frac{2Zr}{3a_0}\right)$
	2	$\frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{4Z^2r^2}{9a_0^2}\right)$

l	m	$Q_l^m(\theta)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta$
	$\pm$ 1	$\mp\sqrt{\frac{3}{4}}\sin\theta$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{8}}\,(3\cos^2\theta-1)$
	$\pm$ 1	$\mp\sqrt{\frac{15}{4}}\sin\theta\cos\theta$
	$\pm$ 2	$\sqrt{\frac{15}{16}}\sin^2\theta$

Table 1 – Expressions mathématiques de certaines fonctions radiales et certaines harmoniques sphériques d'un hydrogénoïde. Le paramètre a_0 sera décrit plus tard.

À n constant on parle de *couche*, à n et l constant on parle de *sous-couche*. On note en général $\psi_{n,l,m}$ sous la forme $|nlm\rangle$ ou nl_m et on appelle la fonction une *orbitale atomique*. Une orbitale atomique est donc une *fonction d'onde monoélectronique solution d'une équation de Schrödinger représentant l'état d'un électron*. Historiquement, on décrit l avec une lettre et non un chiffre, avec la correspondance suivante : $l = 0 \Leftrightarrow s$, $l = 1 \Leftrightarrow p$, $l = 2 \Leftrightarrow d$, $l = 3 \Leftrightarrow f$, $l = 4 \Leftrightarrow g$. Après f et g on suit l'ordre alphabétique. Cette habitude vient de la spectroscopie et de la forme des raies, les lettres venant des termes : sharp, principle, diffuse, fundamental. On a donc $\psi_{100} = |100\rangle = 1s_0$ (les ns_0 sont notées ns car seule une valeur de m est possible), $\psi_{21-1} = |21-1\rangle = 2p_{-1}$ ou encore $\psi_{322} = |322\rangle = 3d_2$.

3.3 Représentation des solutions

Les solutions de l'équation de Schrödinger sont des fonctions de l'espace en 3D, ce qui n'est pas facile à représenter sur un plan en 2D. De plus, on rappelle que les fonctions radiales ne dépendent que de r et ont donc la même valeur quelque soit la direction autour de l'origine du repère (qu'on place sur le noyau de l'hydrogène). Pour représenter les orbitales atomiques, on dessine l'enveloppe d'une surface liée aux harmoniques sphériques à l'intérieure de laquelle la probabilité de trouver l'électron est de 95%. Cela pourrait être 90% ou 99%, ça ne changerait rien à la forme dessinée et cela changerait seulement la taille du dessin. On représente aussi le signe de la fonction d'onde en différenciant les zones positives des zones négatives. Le signe de la fonction n'est pas important, mais sa variation l'est ; on se contente donc en général de griser l'une des deux zones ou de les représenter de différentes couleurs. On présente Figure 4 le nuage de probabilité de présence de différentes orbitales projeté sur un plan ainsi que les isosurfaces à 90% (i.e. les surfaces à l'intérieur desquelles la probabilité de trouver l'électron est de 90%) ; ces images sont issues du site The Orbitron de Mark Winter. On appelle souvent orbitale cette représentation, mais il ne faut pas oublier que par définition une orbitale est une fonction mathématique. On présente Tableau 5 les formes de certaines orbitales atomiques de $1s$ à $4f$. On appelle *surface nodale* une surface où la fonction d'onde s'annule et change de signe en la traversant (cas des orbitales $2p$ par exemple).

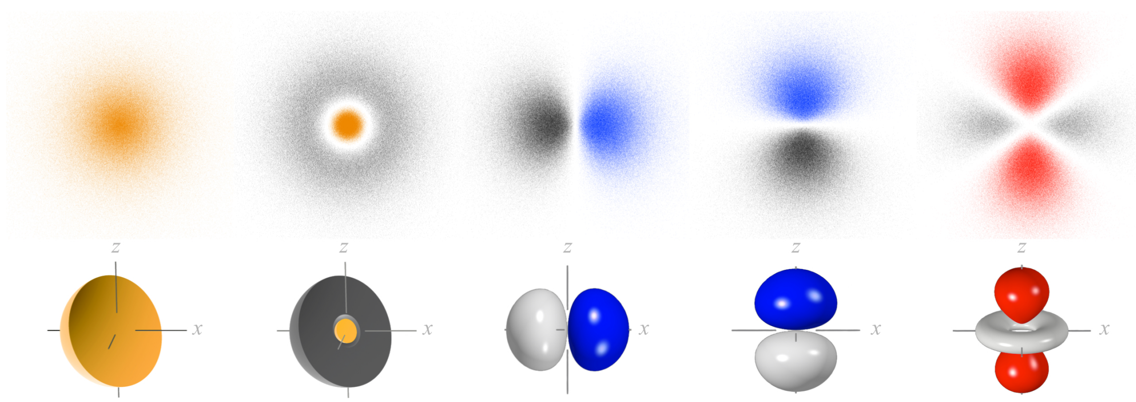


FIGURE 4 – Probabilité de présence de l'électron et isosurfaces pour les orbitales 1s, 2s, $2p_x$, $2p_z$ et $3d_{z^2}$ (©The Orbitron de Mark Winter).

La densité de probabilité de présence d'un électron à la distance r du noyau vaut :

$$\begin{aligned} dP &= \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |R_{n,l}(r)|^2 |Y_l^m(\theta,\varphi)|^2 r^2 dr \sin(\theta)\, d\theta d\varphi \\ &= |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y_l^m(\theta,\varphi)|^2 \sin(\theta)\, d\theta d\varphi \end{aligned}$$

Les harmoniques sphériques sont normées : si on regarde dans toutes les directions en même temps, on "voit" l'électron. Donc la double intégrale sur θ et φ dans l'expression ci-dessus vaut 1, et on a : $dP = |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr$. On définit la densité de probabilité radiale par $D(r) = dP/dr = |R_{n,l}(r)|^2 r^2$. On trace ces densités Figure 6 pour les orbitales $1s$, $2s$ et $3s$ de l'hydrogène (en se servant directement des formules

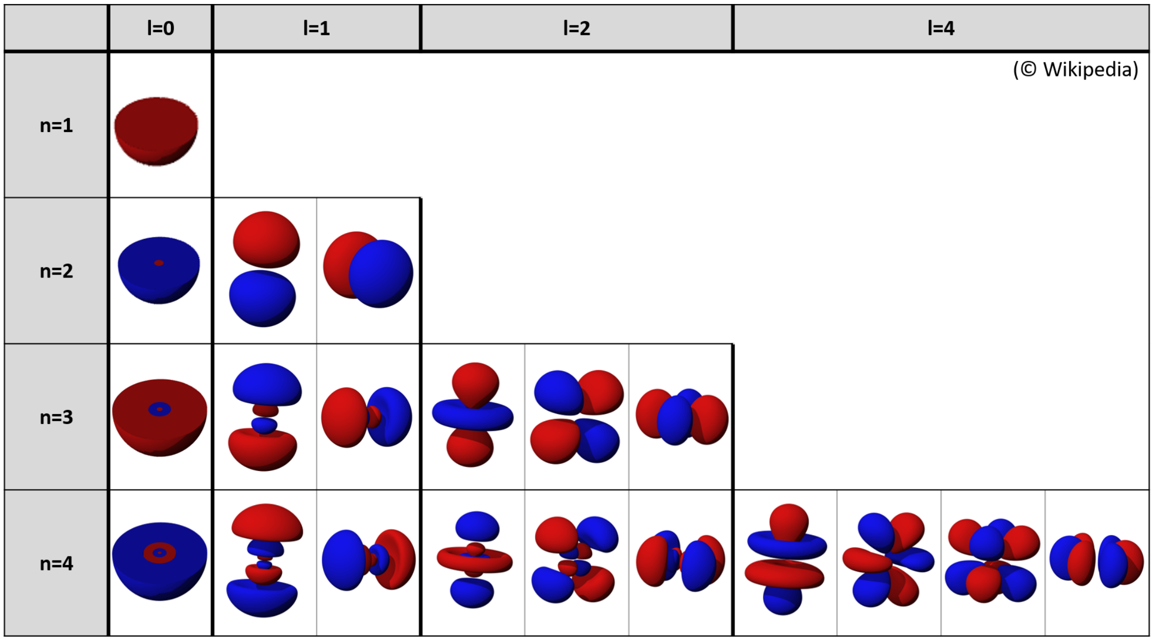


FIGURE 5 – Représentation de certaines orbitales atomiques de $1s$ à $4f$.

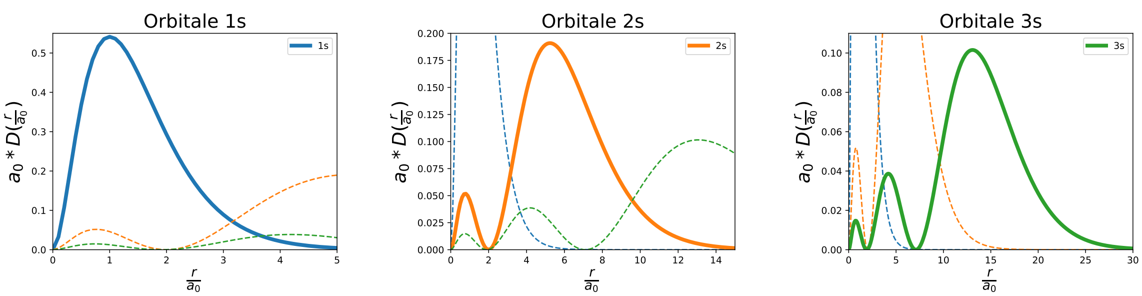


FIGURE 6 – Densités de probabilité de présence d'un électron ns pour l'hydrogène. Sur chaque panel, les densités des trois OA sont représentées pour comparaison.

précédentes). On constate que l'électron peut se trouver partout dans l'espace, mais avec des probabilités plus ou moins grandes. Les orbitales $2s$ et $3s$ ont respectivement 1 et 2 nœuds radiaux alors que la $1s$ n'en a pas. On voit aussi que plus n augmente, plus l'orbitale est diffuse (ce que nous avions vu). Pour l'orbitale $1s$, le maximum de probabilité est en $r = a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 52,92pm$ qui est une grandeur appelée rayon de Bohr. Entre $0,9a_0$ et $1,1a_0$, la probabilité de présence de l'électron $1s$ n'est que de 11%, et entre 0 et $1,337a_0$ l'intégrale vaut 0,5. Cependant, on appelle tout de même rayon de l'orbitale la valeur qui maximise la densité de probabilité, i.e. a_0 pour la 1s.

Il est important de noter que les orbitales $2p_{-1}$ et $2p_{+1}$ (entre autres) sont complexes alors que la $2p_0$ est réelle. Les fonctions qu'on représente sont réelles : les fonctions $2p_x$ et $2p_y$ qu'on utilise couramment sont des combinaisons linéaires des fonctions $2p_{-1}$ et $2p_{+1}$; on les appelle $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ parce qu'écrites en coordonnées sphériques, ces fonctions sont proportionnelles à x, y et z (on rappelle que $x = r\sin\theta\cos\phi$, $y = r\sin\theta\sin\phi$ et $z = r\cos\theta$).

$$2p_z = 2p_0 = \frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} * \underbrace{r\cos\theta}_{=z}$$

$$2p_x = \frac{2p_1 - 2p_{-1}}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} * \underbrace{\frac{r}{2}\left(-\sin\theta e^{\imath\phi} - \sin\theta e^{-\imath\phi}\right)}_{=-r\sin\theta\cos\phi=-x}$$

$$2p_y = \frac{2p_1 + 2p_{-1}}{\imath\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} * \underbrace{\frac{r}{2\imath}\left(-\sin\theta e^{\imath\phi} + \sin\theta e^{-\imath\phi}\right)}_{=-r\sin\theta\sin\phi=-y}$$

Pour passer des OA $\{3d_m\}_{m=-2,-1,0,1,2}$ aux OA $\{3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{2z^2-x^2-y^2}\}$, il faut là aussi faire des combinaisons linéaires. La notation est la même que pour les orbitales $2p$: l'OA $3d_{2z^2-x^2-y^2}$ est proportionnelle à $(2z^2 - x^2 - y^2)$ par exemple [3]. À ce propos, cette orbitale est souvent écrite plus simplement sous la forme $3d_{z^2}$.

$$3d_{z^2} = 3d_0 = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} * \underbrace{r^2\left(3\cos^2\theta - 1\right)}_{3z^2-r^2=2z^2-x^2-y^2}$$

$$3d_{xz} = \frac{3d_1 - 3d_{-1}}{\sqrt{2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} * \underbrace{r^2\sin\theta\cos\theta * \left(-e^{\imath\phi} - e^{-\imath\phi}\right)}_{-2r^2\sin\theta\cos\theta\cos\phi=-2xz}$$

$$3d_{yz} = \frac{3d_1 + 3d_{-1}}{\imath\sqrt{2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} * \underbrace{\frac{1}{\imath}r^2\sin\theta\cos\theta * \left(-e^{\imath\phi} + e^{-\imath\phi}\right)}_{-2r^2\sin\theta\cos\theta\sin\phi=-2yz}$$

$$3d_{xy} = \frac{3d_2 - 3d_{-2}}{\imath\sqrt{2}} = \frac{1}{81\sqrt{8\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} * \underbrace{\frac{1}{\imath}r^2\sin^2\theta * \left(e^{2\imath\phi} - e^{-2\imath\phi}\right)}_{4r^2\sin^2\theta\sin\phi\cos\phi=4xy}$$

$$3d_{x^2-y^2} = \frac{3d_2 + 3d_{-2}}{\sqrt{2}} = \frac{1}{81\sqrt{8\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} * \underbrace{r^2\sin^2\theta * \left(e^{2\imath\phi} + e^{-2\imath\phi}\right)}_{2r^2\sin^2\theta(\cos^2\phi-\sin^2\phi)=2(x^2-y^2)}$$

Enfin, il ne faut pas oublier que les OA sont orthogonales entres elles car fonctions propres d'un même hamiltonien (cf Partie 1.3.2) et il est bon de noter que les OA des hydrogénoïdes sont plus contractées que les OA correspondantes de l'atome d'hydrogène car les électrons sont plus attirés par le noyau qui est plus chargé.

3.4 Énergies des orbitales

Lorsqu'on résoud l'équation de Schrödinger, on trouve comme valeur de l'énergie :

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

On la simplifie en générale en notant :

$$E_n = -Ry\frac{Z^2}{n^2} \qquad \text{avec : } Ry = \frac{m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2} = 13,6\ eV \text{ (constante de Rydberg)}$$

3. L'OA $3d_{xy}$ s'annule en $x = 0$ ou en $y = 0$, on ne peut donc pas se tromper en la dessinant.

L'énergie des hydrogénoïdes ne dépend donc que du nombre quantique principal n (cf Figure 7). Les trois OA $2p$ et l'OA $2s$ sont ainsi dégénérées, de même que les $3s$, $3p$ et $3d$ (pour n donné, on peut montrer qu'on a n^2 fonctions dégénérées). Si $n = \infty$, alors l'électron est à une distance infinie du noyau : on est dans un état ionisé.

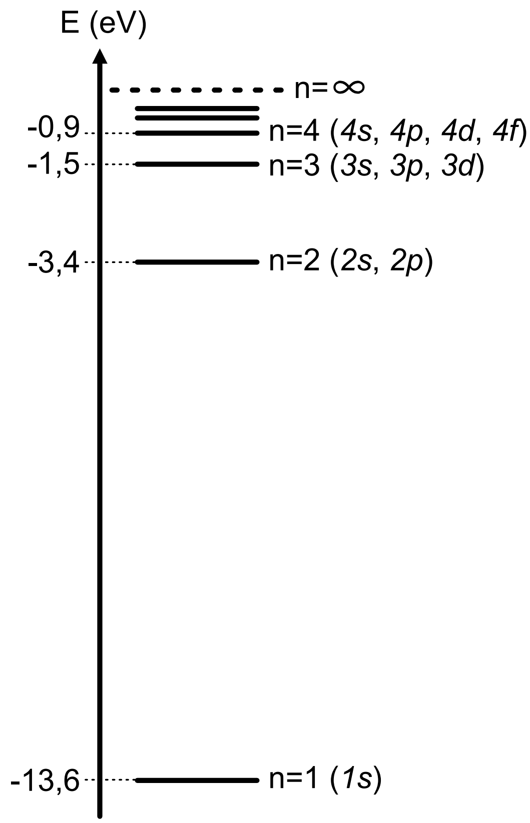


FIGURE 7 – Niveaux énergétiques de l'atome d'hydrogène (à l'échelle).

On appelle *série* un ensemble de raies spectroscopiques qui ont en commun l'état final. L'ensemble des raies qui correspondent aux transitions électroniques entre les états excités $n \geqslant 2$ et l'état fondamental $n = 1$ s'appellent par exemple *série de Lyman*. Les séries ont une grande importance historique, puisque ce sont ces observations qui ont confronté la mécanique classique à ses limites.

3.5 Le spin

Jusqu'à présent, nous avons représenté les électrons uniquement par l'orbitale qui les décrit et donc par trois nombres quantiques. Mais expérimentalement, pour la désexcitation d'un électron 3p du sodium vers un niveau 3s (qui produit une lumière jaune intense), on observe deux raies très proches à 589,0 et 589,6nm. Ce dédoublement de raies est la conséquence d'un dédoublement de niveaux d'énergie. Deux électrons émettant des énergies différentes, il doit y avoir une différence entre leurs états (cf Partie 11.9.2). Pour décrire ce comportement, il faut introduire un nombre quantique supplémentaire, mis en évidence par Stern et Gerlach en 1922, appelé spin. C'est une propriété de toutes les particules qui n'a pas d'équivalent classique, bien qu'on l'associe parfois à une boussole quantique. Chaque particule a une valeur de spin, et pour l'électron S=1/2 (on n'écrit pas 0,5).

Le moment cinétique de spin $\vec{S}$ a les mêmes propriétés que le moment cinétique orbitale $\vec{L}$, à savoir que sa norme et sa projection sur un axe sont quantifiées : $||\vec{S}|| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ et $S_z = m_s\hbar$. C'est un moment magnétique qui va être sensible aux champs magnétiques (cf expériences de RMN et d'IRM). De manière équivalente au moment cinétique orbitale, on a : $-S \leqslant m_s \leqslant S$ (par pas de 1). Le spin de l'électron valant $S = 1/2$, on a donc $m_s = \pm 1/2$. On appelle électron α un électron ayant $m_s = +1/2$ (représenté par une flèche vers le haut $\uparrow$) et électron β un électron ayant $m_s = -1/2$ (représenté par une flèche vers le bas $\downarrow$). Si on veut décrire complètement de façon mathématique un électron, on utilise une *spin-orbitale* : c'est une fonction mathématique du type $\chi_{\alpha_i}\sigma_i$ où χ_{α_i} est l'orbitale et σ_i la fonction de spin (α ou β) ($1s\alpha$ par exemple ou $2p_x\beta$).

3.6 Unités atomiques

Regarder des problèmes au niveau microscopique implique l'utilisation de grandeurs loin de l'unité (grandes puissances de 10). De plus, beaucoup de ces grandeurs interviennent, et on aimerait bien simplifier les écritures. Un système d'unités propre aux problèmes microscopiques a donc été mis au point, appelé *système d'unités atomiques*. Dans ce système :

- l'unité de longueur vaut $a_0 = 52,9.10^{-12}\ m$, rayon de Bohr ;
- l'unité de masse vaut $m_e = 9,11.10^{-31}\ kg$, la masse de l'électron ;
- l'unité de charge vaut $e = 1,60.10^{-19}\ C$, la charge de l'électron ;
- l'unité de moment angulaire vaut $\hbar = 1,05.10^{-34}\ J.S.rad^{-1}$;
- l'unité d'énergie s'appelle *Hartree* et vaut $1H = 2Ry = 27,2\ eV = 4,36.10^{-18}\ J$.

Toutes ces grandeurs valent donc 1 dans ce système d'unités. Ces relations impliquent que dans ce sytème d'unités on a aussi : $4\pi\epsilon_0 = 1$. Passer du système classique aux unités atomiques est assez facile, il suffit de prendre les constantes égales à 1, mais le faire dans l'autre sens l'est moins...

4 Les atomes polyélectroniques

4.1 Position du problème

Considérons un atome de numéro atomique Z ayant n électrons. On considère à nouveau que le noyau est au centre de gravité du système et qu'il est donc immobile. L'énergie du système est la somme de l'énergie cinétique des électrons, de l'énergie potentielle électrostatique noyau-électron et de l'énergie potentielle électrostatique électron-électron. Le hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$ s'écrit donc en unités atomiques et avec les notations classiques :

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2}_{\hat{T}_{elec}} \underbrace{-\sum_{i=1}^{n}\frac{Z}{r_i}}_{\hat{V}_{Ze}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} = \sum_{i=1}^{n}\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}}\right)$$

où $\hat{T}_{elec}$, $\hat{V}_{Ze}$ et $\hat{V}_{ee}$ représentent les trois termes d'énergie décrits ci-dessus. On rencontre souvent des erreurs sur le signe à mettre devant ces termes : on met un signe $-$ pour tout ce qui va stabiliser le système (plus l'énergie est basse, plus le système est stable) et un signe $+$ pour tout ce qui va le déstabiliser. En particulier, plus l'énergie cinétique des électrons est élevée, moins le système est stable et on rappelle (cf Partie 1.3.3) que l'énergie cinétique vaut $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$. Il faut donc écrire $+\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right)$.

Dès qu'on a deux électrons (ou plus) dans le système, on ne peut plus résoudre l'équation de Schrödinger de manière exacte. Le terme d'interaction inter-électronique V_{ee} [4] impose en effet la non-séparabilité des variables. Dès 2 électrons, les solutions ne peuvent donc être que approchées.

4.2 Hamiltoniens effectifs

On connaît les solutions avec des hamiltoniens monoélectroniques, on va donc essayer de s'y rapporter. On écrit :

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^{n}\hat{h}_i \qquad \text{avec} \qquad \hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}}$$

Le terme en $\frac{1}{r_{ij}}$ représente le potentiel ressenti par l'électron i dû aux autres électrons. On va se placer dans le cadre d'une approximation dite *de champ moyen* (ou *des électrons indépendants*) : on considère que chaque électron est placé dans un potentiel moyen ($V_i^{effectif}$) dû au noyau de charge $+Ze$ et aux $n-1$ autres électrons :

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_i^{effectif}$$

L'approximation qui consiste à écrire le hamiltonien comme une somme de hamiltoniens monoélectroniques implique mathématiquement que :

$$\psi(1,...,n) = \chi_\alpha(1)...\chi_\omega(n) \qquad \text{et} \qquad E = \sum_i \varepsilon_{\alpha_i}$$

4. On écrit parfois V_{ee} sous la forme : $V_{ee} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1,j\neq i}^{n}\frac{1}{r_{ij}}$, le terme $\frac{1}{2}$ permettant d'éviter le double-comptage des termes.

avec $\hat{h}_i\chi_{\alpha_i} = \varepsilon_{\alpha_i}\chi_{\alpha_i}$: ε_{α_i} est donc la valeur propre associée à χ_{α_i} (les lettres grecques représentent les fonctions et les chiffres de 1 à n les électrons). Les fonctions χ_{α_i} sont des fonctions d'onde monoélectroniques appelées elles aussi orbitales atomiques (OA) : elles décrivent un électron dans un atome polyélectronique. Les OA des atomes polyélectroniques dépendent elles aussi de nombres quantiques n, l et m qui obéissent aux mêmes règles que pour les hydrogénoïdes, et elles s'écrivent de manières semblables à celles des hydrogénoïdes :

$$\chi_{\alpha_i} = \chi_{n_i,l_i,m_i} = R_{n_i,l_i}(r)Y_{l_i}^{m_i}(\theta,\phi)$$

Les harmoniques sphériques $Y_{l_i}^{m_i}$ sont les mêmes que pour l'hydrogène. La représentation des orbitales sera donc la même. Les parties radiales sont quant à elles adaptées à partir de celles des hydrogénoïdes. La conclusion de ce paragraphe est la suivante : *les électrons d'un atome poly-électronique pourront être décrits par des orbitales atomiques qui se dessinent de la même façon que les orbitales de l'atome d'hydrogène.*

Une des façons de regarder $V_i^{effectif}$ est de considérer que ce potentiel vient d'un potentiel coulombien dû à un noyau fictif de charge $+Z^*e$ résultant de l'écrantage du noyau par les autres électrons (cf modèle de Slater, Partie 4.6). Il existe d'autres façons de résoudre le problème, comme les méthodes auto-cohérentes (cf Partie 10) ou encore écrire (si N=2) $\hat{\mathcal{H}} = h(1) + h(2) + 1/r_{12}$ et le traiter en perturbation.

Note de vocabulaire : on parle d'*approximation orbitalaire* (ou *approximation orbitale*) pour dire qu'on écrit $\psi(1,...,n) = \chi_\alpha(1)...\chi_\omega(n)$; on voit ici que dans le cas des atomes polyélectroniques, la vraie approximation est celle de faire une somme d'opérateurs monoélectroniques et est donc l'approximation de champ moyen.

4.3 Électrons de cœur et électrons de valence

On appelle en général *électrons de valence* les électrons de plus grand nombre quantique principal et ceux des sous-couches non saturées. Ce sont donc les électrons les plus externes de l'atome, et ce sont ceux qui interviendront dans les réactions chimiques (formation de liaison par exemple). On appelle *électrons de cœur* les électrons qui ne sont pas des électrons de valence.

4.4 Énergie

Pour les hydrogénoïdes, nous avons vu que les orbitales ont des niveaux d'énergie qui ne dépendent que de n. Dans l'état fondamental, l'unique électron se place alors dans l'orbitale de plus basse énergie. Dans le cas des atomes polyélectroniques, l'énergie dépend aussi de l, mais on ne peut pas exprimer $E(n,l)$ de manière aussi simple que pour les hydrogénoïdes. De manière générale, on peut dire que :

1. à l constant, $E(n,l)$ augmente avec n : $E(1s) < E(2s) < E(3s)$...
2. à n constant, $E(n,l)$ augmente avec l : $E(3s) < E(3p) < E(3d)$

Il y a donc une levée de dégénérescence (les $2s$ et $2p$ étaient dégénérées pour H par exemple et ne le seront plus ici). Mais ces règles ne suffisent pas, puisqu'on ne peut pas comparer ainsi $E(2p)$ avec $E(3s)$.

4.5 Atomistique

On cherche à savoir où se placent les électrons quand il y en a plusieurs, i.e. à trouver la configuration électronique fondamentale d'un atome. On commence par chercher la répartition dans les sous-couches car les orbitales d'une sous-couche sont dégénérées ($2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ par exemple). Certaines règles empiriques nous permettront ensuite de placer les électrons dans les orbitales. Une assez grande liberté est en général prise dans le vocabulaire, à savoir qu'on s'autorise à parler "d'électron $2p$", ou dire que "l'électron est dans l'orbitale $3d$" ou encore que "la sous-couche contient 5 électrons"...

4.5.1 Principe d'exclusion de Pauli

Dans un même système, deux électrons diffèrent forcément par au moins un nombre quantique (on rappelle que les électrons sont décrits par 4 nombres quantiques) [5]. Une orbitale est définie par n, l et m ; une orbitale peut donc être occupée par 2 électrons, à savoir un électron α et un β. Deux électrons de même spin ne peuvent donc pas être dans la même orbitale. Une sous-couche s ($l = 0$) ne contient qu'une orbitale ($m = 0$) et ne peut donc contenir que deux électrons. Une sous-couche p ($l = 1$) contient 3 orbitales ($m = -1/0/1$) et peut donc contenir 6 électrons. Une sous-couche d ($l = 2$) peut en contenir 10 et une sous-couche f ($l = 3$) 14.

4.5.2 Règle de Klechkowski

Même si les niveaux énergétiques sont souvent accessibles expérimentalement (grâce à la spectroscopie), il n'est pas raisonnable d'essayer de tabuler les niveaux pour tous les éléments. On utilise donc une règle empirique qui nous donne l'ordre de remplissage des sous-couches pour l'état fondamental : *les sous-couches se remplissent par valeurs de $n + l$ croissantes ; à $n + l$ constant, on remplit en premier la sous-couche de plus petit n.* D'où l'ordre :

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s \ ...$$

On se sert en général d'un tableau comme celui représenté Figure 8 pour se rappeler cet ordre. Chaque ligne correspond à une valeur de n et chaque colonne correspond à une valeur de l. On constate que le long des diagonales dessinées en rouge à droite, les valeurs de $n + l$ sont toujours les mêmes. De plus, la première orbitale qu'une flèche rouge croise est celle de plus petite valeur de n (à $n + l$ fixe). On remplit donc les sous-couches en suivant les diagonales, de en haut à droite vers en bas à gauche.

Pour le carbone (Z=6), en suivant cette règle on va mettre 2 électrons dans la sous-couche $1s$ (on ne peut pas en mettre plus), 2 dans la $2s$ et ceux qui restent (2) dans la $2p$. On note en exposant le nombres d'électrons dans une sous-couche : pour dire qu'on met 2 électrons dans une $1s$, on note donc $1s^2$, on le lit "$1s$ deux" mais cela signifie que la fonction d'onde est faite d'un produit de deux $1s$. La configuration électronique fondamentale du carbone est donc : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$. Pour le fer ($Z = 26$), la configuration électronique est $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6$ (savoir la retrouver !).

5. Ce principe, proposé en 1925, s'applique de manière plus générale aux fermions et peut aussi s'énoncer en disant que deux électrons ne peuvent occuper la même spin-orbitale.

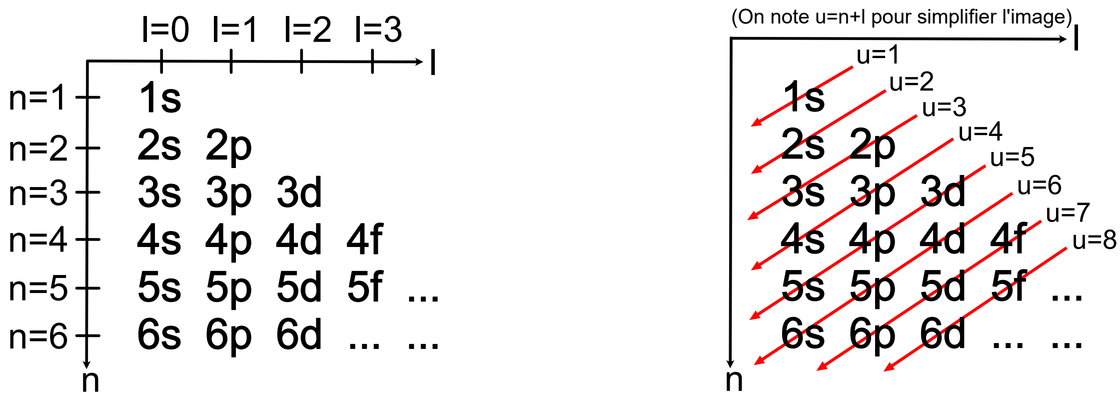


FIGURE 8 – Utilisation de la règle de Klechkowski.

On peut noter que la structure de la classification périodique est intimement liée à cet ordre de remplissage : on peut trouver une configuration électronique fondamentale juste en regardant la classification [6]. Il est fréquent d'omettre dans l'écriture d'une configuration les électrons des premières sous-couches en indiquant le nom du gaz rare précédant l'atome considéré. Ainsi pour le fer on pourra écrire $[Ar]\ 4s^2\ 3d^6$: $[Ar]$ signifie qu'on a pour les électrons de cœur la configuration électronique fondamentale de l'argon. Il y a quelques exceptions à cette règle de remplissage, en particulier le chrome, le cuivre ou l'argent, qu'on peut expliquer avec la règle de Hund.

4.5.3 Règle de Hund

Revenons sur le cas du carbone. Il y a 2 électrons dans la sous-couche $2p$ qui peut en contenir 6. On peut donc mettre ces électrons de différentes façons : les deux électrons dans une même orbitale avec des spins opposés, les deux électrons dans deux orbitales avec des spins parallèles, ou les deux électrons dans deux orbitales avec des spins opposés (cf Figure 9). La règle de Hund (1925) stipule que *la configuration de spin maximal est la plus stable*, i.e. la configuration (b). La configuration (a) est moins stable en raison de la répulsion électrostatique (2 électrons sur une même orbitale occupent la même région de l'espace). Pour ce qui est de la différence entre les configurations (b) et (c) où les électrons sont dans des régions différentes de l'espace, c'est un phénomène quantique appelé *l'échange* (qui ne s'applique qu'aux électrons de mêmes spins) qui est la raison pour laquelle la configuration (b) est la plus stable.

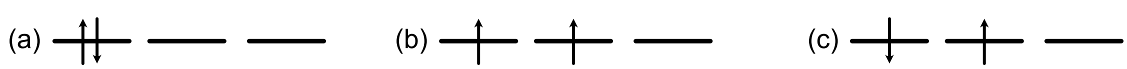


FIGURE 9 – Règle de Hund.

Revenons sur les exceptions évoquées précédemment, telles que le chrome (Z=24). La règle de Klechkowski nous donne comme ordre de remplissage pour la configuration électronique fondamentale : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^4$. Les sous-couches $4s$ et $3d$ sont très proches en énergie et un électron peut donc facilement passer de l'une à l'autre. L'apport énergétique apporté par le passage à un spin supérieur dans la

6. Pour des discussions sur la structure de la classification, voir livres de Jean & Volatron.

configuration $4s^1\ 3d^5$ est suffisant pour inverser l'ordre énergétique des configurations (il y aura plus d'échange). La configuration électronique fondamentale du chrome est donc $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^5$. De manière générale, on utilise pour les exceptions à la règle de Klechkowski une sous-règle qui dit que *des sous-couches remplies ou demi-remplies ont une stabilité particulière*. C'est le cas d'une sous-couche remplie qui explique l'exception du cuivre, et on peut aussi expliquer les configurations du molybdène et l'argent (sous le chrome et le cuivre dans la classification périodique).

Note de vocabulaire sur le magnétisme : un élément pour lequel tous les électrons sont appariés (i.e. avec 2 électrons sur chaque OA) n'a pas de spin intrinsèque : il sera *diamagnétique*, c'est-à-dire qu'il n'a pas de moment magnétique permanent en l'absence de champ extérieur, et il génère un champ magnétique opposé au champ extérieur. Un élément pour lequel le spin est non nul aura des propriétés *paramagnétiques*, c'est-à-dire qu'il n'aura toujours pas de moment magnétique permanent en l'absence de champ extérieur, mais sous l'effet du champ magnétique une aimantation apparaît dans le même sens que le champ.

4.5.4 Ions et états excités

Revenons sur le fer ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6$). On peut exciter l'atome de fer pour le faire passer dans un autre état plus haut en énergie : ce sera le cas si on fait passer un électron $4s$ dans une orbitale $3d$ pour obtenir la configuration $[Ar]\ 4s^1\ 3d^7$ qui est son premier état excité.

On peut aussi enlever des électrons au fer pour obtenir les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} par exemple. La règle est qu'on enlève en premier les électrons de plus grand nombre quantique principale : les $4s$ dans notre cas ($n = 4$). Attention, c'est une erreur classique : on a rempli la sous-couche $3d$ en dernier, ce n'est pourtant pas elle qu'on "vide" en premier. La configuration électronique fondamentale de Fe^{2+} sera alors $[Ar]\ 4s^0\ 3d^6$ (ou $[Ar]\ 4s^1\ 3d^5$ si on utilise la sous-règle précédente) et celle de Fe^{3+} sera $[Ar]\ 4s^0\ 3d^5$. Ces configurations sont valables pour les ions seuls en phase gaz, ce qu'on ne rencontre presque jamais : ils sont toujours sous l'influence d'un champ de ligand, ce qui perturbe les niveaux énergétiques des orbitales. On pourrait ne pas noter le $4s^0$ mais il est bon de le laisser pour bien préciser que ce n'est pas un oubli. Avec la règle de Hund, on voit ici que l'ion Fe^{3+} aura une stabilité particulière par rapport à Fe^{2+}, ce qu'on retrouve dans la nature puisque le fer s'oxyde à l'état +III.

4.6 Modèle de Slater

4.6.1 Orbitales et écrantage

Pour simplifier les calculs, Slater a proposé un modèle (vers 1930) dans lequel la partie radiale des OA ne dépend plus de l et s'écrit :

$$R_n(r) = N \left(\frac{r}{a_0}\right)^{n^*-1} \exp\left(-\frac{Z^*}{n^*}\frac{r}{a_0}\right)$$

avec Z^* et n^* des grandeurs empiriques. Ce modèle prend en compte l'effet des autres électrons en considèrant qu'ils forment comme un nuage autour du noyau et diminuent donc un peu la charge ressentie par l'électron considéré (électron bleu sur la Figure

10) : on appelle cet effet *l'écrantage*. C'est particulièrement vrai pour les électrons de valence qui sont séparés du noyau par les électrons de cœur ou de manière générale pour les électrons n qui sont plus éloignés du noyau que les électrons $n-1$.

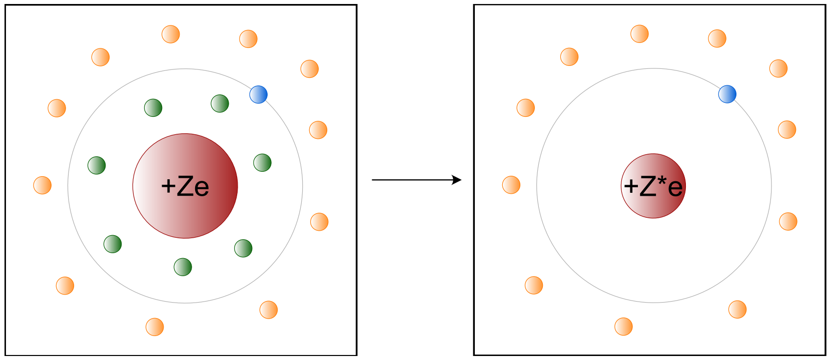


FIGURE 10 – Modèle de Slater.

Slater a donc proposé de considérer que l'électron étudié voit un noyau de charge Z* (Z* < Z) avec $Z^* = Z - \sigma$ où σ est appelé *constante d'écran* et représente l'écrantage du noyau dû aux autres électrons. σ s'écrit $\sigma = \sum_i \sigma_i$ où chaque σ_i représente l'écrantage dû à l'électron i. Les σ_i peuvent se calculer à l'aide de règles empiriques qui sont résumées dans le tableau ci-dessous[7] :

	$n' < n-1$	$n' = n-1$	$n' = n$	$n' > n$
$1s$			0.30	0
ns, np	1	0.85	0.35	0
nd, nf	1	1	0.35	0

On constate que les électrons des OA sont regroupés en familles (ns avec np, ou nd avec nf), ce qui n'est pas forcément intuitif. Le modèle initial de Slater a été amélioré par la suite, et on peut rencontrer des cas où les OA ne sont plus regroupées par famille (on rappelle que ces valeurs sont empiriques, donc on peut les modifier pour mieux coller à la réalité).

n^* est ce qu'on appelle le *nombre quantique apparent*. Il n'est pas toujours utilisé, mais permet de se rapprocher des résultats expérimentaux (une deuxième grandeur empirique qu'on peut ajuster). Pour les grandes valeurs de n, les orbitales ont tendance à se contracter à cause des effets relativistes des électrons (ce qu'on appelle la contraction des lanthanides en est un exemple). À partir de $n = 4$, on diminue donc la valeur prise pour le nombre quantique principal, et on utilise n^*. n^* se trouve selon n avec la correspondance :

n	1	2	3	4	5	6
n*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

7. Quand on regarde les densités de probabilité radiales, on constate qu'un électron $2s$ ou $2p$ (par exemple) peut être plus prêt du noyau qu'un électron $1s$, mais cet effet n'est pas considéré dans le modèle de Slater : les électrons $3s$ ou $3p$ n'écranteront pas un électron $2s$ ou $2p$.

Explicitons la procédure pour se servir de ces règles : on fixe un électron d'une OA ($2s$ par exemple). σ se calcule alors en sommant les contributions σ_i de chacun des autres électrons (attention, une erreur fréquente consiste à compter dans le calcul de la constante d'écran l'électron lui-même : un électron ne s'auto-écrante pas !). Prenons l'exemple du carbone de configuration électronique fondamentale $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$. Les électrons $1s$ ne sont pas écrantés par les électrons de nombre quantique principale $n = 2$; chaque électron $1s$ ne “voit” donc qu'un seul autre électron $1s$: $Z^*_{1s} = 6 - 0,30 = 5,70$. Les électrons $2s$ et $2p$ font partie de la même famille et chaque électron de cette famille “voit” 2 électrons $1s$ et 3 électrons de cette famille $2s/2p$, d'où : $Z^*_{2s/2p} = 6 - 2 \times 0,85 - 3 \times 0,35 = 3,25$.

4.6.2 Rayons et énergies

Dans le cadre de ce modèle, on peut estimer le rayon d'une orbitale atomique. On définit par $dP(r) = r^2R^2(r)dr$ la probabilité de trouver l'électron à la distance r du noyau et $\frac{dP(r)}{dr}$ la densité radiale de probabilité. On a donc :

$$\frac{dP(r)}{dr} = r^2 \times N^2 \left(\frac{r}{a_0}\right)^{2(n^*-1)} \exp\left(-2\frac{Z^*}{n^*}\frac{r}{a_0}\right)$$

Le rayon d'une orbitale atomique ρ est la plus grande valeur finie de r pour laquelle la densité radiale de probabilité est maximale. On cherche donc à annuler $\frac{d^2P(r)}{dr^2}$:

$$\frac{d^2P(r)}{dr^2} = \frac{N^2}{a_0^{2(n^*-1)}}\frac{d}{dr}\left(r^{2n^*}\exp\left(-2\frac{Z^*}{n^*}\frac{r}{a_0}\right)\right)$$

D'où :

$$2n^* \cdot r^{2n^*-1}\exp\left(-2\frac{Z^*}{n^*}\frac{r}{a_0}\right) + r^{2n^*}\left(\frac{-2Z^*}{n^*a_0}\right)\exp\left(-2\frac{Z^*}{n^*}\frac{r}{a_0}\right) = 0$$

On trouve donc :

$$\frac{2n^*}{r} = \frac{2Z^*}{n^*a_0} \qquad \text{et} \qquad \rho = \frac{(n^*)^2}{Z^*}a_0$$

Avec ce modèle, en considérant le rayon des orbitales de valence on peut avoir une estimation du rayon de l'atome.

Quant à l'énergie d'une orbitale atomique, elle est définie dans ce modèle (en se rapportant au cas hydrogénoïde) par :

$$E(n,l) = -Ry\left(\frac{Z^*}{n^*}\right)^2$$

L'écrantage et donc Z^* changent en fonction de la configuration : l'énergie d'une OA calculée de cette façon dépend donc de la configuration électronique.

L'énergie électronique d'un atome ou d'un ion est la somme des énergies des électrons des orbitales de ce système, et seules les différences énergétiques auront une signification physique ici (calcul d'une énergie d'ionisation par exemple). Dans de tels cas, il sera judicieux de réfléchir à ce qu'on a vraiment besoin de calculer : pour calculer l'énergie d'ionisation du fer par exemple ($\mathrm{Fe} \rightarrow \mathrm{Fe}^+ + \mathrm{e}^-$), il ne sera pas nécessaire de calculer les énergies des orbitales de l'argon puisque leurs énergies seront inchangées entre le fer neutre et son ion.

Calculons par exemple l'affinité électronique du chlore ($Z = 17$). La configuration électronique fondamentale du chlore est $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$ et celle de l'anion chlorure est $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$. L'affinité électronique est définie par $AE = E(Cl^-) - E(Cl)$ avec :

$$E(Cl) = 2 \cdot E(1s)_{Cl} + 8 \cdot E(2s, 2p)_{Cl} + 7 \cdot E(3s, 3p)_{Cl}$$
$$E(Cl^-) = 2 \cdot E(1s)_{Cl^-} + 8 \cdot E(2s, 2p)_{Cl^-} + 8 \cdot E(3s, 3p)_{Cl^-}$$

Or $E(1s)_{Cl} = E(1s)_{Cl^-}$ car les orbitales $3s$ et $3p$ n'interviennent pas dans le calcul de Z^*_{1s} ; de même $E(2s, 2p)_{Cl} = E(2s, 2p)_{Cl^-}$. On a donc :

$$AE = 8 \cdot E(3s, 3p)_{Cl^-} - 7 \cdot E(3s, 3p)_{Cl}$$

On trouve $Z^*(3s, 3p)_{Cl} = 6,1$ et $Z^*(3s, 3p)_{Cl-} = 5,75$. D'où $AE(Cl) = 6,1eV$ (la valeur expérimentale est de $3,6eV$).

5 Les molécules

5.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Le hamiltonien total $\hat{\mathcal{H}}$ d'un système à n électrons et M noyaux (de masses M_A et de charges Z_A) s'écrit en unités atomiques et avec les notations classiques (les minuscules représentent les électrons et les majuscules représentent les noyaux) :

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2}_{\hat{T}_{elec}} \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{M_A}\nabla_A^2}_{\hat{T}_{nucl}} \underbrace{-\sum_{i=1}^{n}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{Ze}} \underbrace{+\sum_{i=1}^{n}\sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} \underbrace{+\sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}\frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}}_{\hat{V}_{ZZ}}$$

$\hat{T}_{elec}$ représente l'énergie cinétique des électrons et $\hat{T}_{nucl}$ celle des noyaux. $\hat{V}_{Ze}$ représente l'énergie potentielle électrostatique d'attraction noyau-électron, $\hat{V}_{ee}$ celle de répulsion électron-électron, et $\hat{V}_{ZZ}$ celle de répulsion noyau-noyau.

On se place alors dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer (1927) qui stipule que les électrons ont un mouvement beaucoup plus rapide que les noyaux et s'adaptent instantanément à leurs positions : *on découple donc les deux mouvements, et on considère les noyaux comme immobiles*[8] (comme les noyaux sont au moins 1836 fois plus lourds que les électrons, c'est légitime). Les distances internucléaires sont alors des paramètres, et on cherche des informations sur les électrons avec ces paramètres fixés. Les noyaux étant fixés, leur énergie cinétique $\hat{T}_{nucl}$ est nulle et $\hat{V}_{ZZ}$ est constant. On peut donc écrire :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{elec} + \hat{V}_{ZZ}$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_{elec} + \hat{V}_{Ze} + \hat{V}_{ee}$$

La fonction d'onde se décompose alors sous la forme $\psi(r,R) = \psi_{elec}(r;R)\chi(R)$ où ψ_{elec} est la fonction d'onde électronique. Elle vérifie l'équation de Schrödinger électronique $\hat{\mathcal{H}}_{elec}|\psi_{elec}\rangle = E_{elec}|\psi_{elec}\rangle$ et il vient ensuite que $E_{tot} = E_{elec} + E_{nucl}$, E_{nucl} étant une valeur propre de $\hat{V}_{ZZ}$ associée à $\chi(R)$.

5.2 Approximation orbitalaire

Comme pour les atomes, on ne peut pas obtenir de solutions exactes. On utilise donc l'approximation orbitalaire[9] :

$$\psi(1,...,n) = \phi_\alpha(1)...\phi_\omega(n)$$

8. On connaît donc en même temps la position et la vitesse des noyaux avec certitude ce qui semble être en contradiction avec le principe d'incertitude d'Heisenberg.

9. Il faut garder en tête que les orbitales ne sont pas une réalité physique : ce ne sont pas des observables comme peut l'être la densité électronique par exemple. Il faut les voir comme des outils mathématiques, outils trés efficaces puisque la chimie orbitalaire permet d'expliquer de nombreux problèmes. Il existe d'autres méthodes pour analyser la fonction d'onde, comme les méthodes Valence Bond ou Electron Localization Function qui sont très largement hors du cadre de ce cours.

Les fonctions ϕ_{α_i} sont des fonctions monoélectroniques appelées orbitales moléculaires (OM), solutions d'une équation de Schrödinger mono-électronique $\hat{h}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$. Ces fonctions décrivent un électron dans une molécule (et peuvent contenir deux électrons : un électron α et un électron β). Dans le cas des atomes, ces fonctions monoélectroniques étaient les OA, que l'on pouvait trouver en partant du résultat pour l'atome d'hydrogène. Ici, on ne sait pas *a priori* quelles formes choisir pour ces fonctions.

5.3 Approximation LCAO

On va décomposer les OM ϕ sur une base (au sens mathématique du terme). La question est de savoir sur quelle base les décomposer et il faut bien retenir qu'on peut décomposer les OM sur n'importe quelle base (une base de polynômes ou une base de gaussiennes par exemple). Pour réaliser en pratique un calcul numérique, on est obligé de tronquer la base mais si on utilise une base quelconque, on ne sait pas où la tronquer. On va donc chercher une base qui nous permet d'utiliser notre sens chimique. Le plus naturel est d'utiliser pour les OM une *Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques* : le comportement d'un électron dans une molécule constituée d'atomes dépend un peu du comportement qu'il aurait dans chaque atome, et en particulier dans chaque orbitale atomique de chaque atome. Un atome garde donc ses propriétés au sein d'une molécule : s'il était électronégatif, il le restera et attirera à lui les électrons dans un édifice polyatomique. On va donc écrire :

$$\phi_i = \sum_j c_{ij}\chi_j$$

où la somme se fait sur les j orbitales atomiques χ_j considérées, et est pondérée par des coefficients c_{ij} : les coefficients c_{ij} sont les inconnus puisqu'on connaît la forme des OA. On peut par exemple les déterminer en utilisant une méthode variationnelle (cf Partie 7.1.8). Un point important à retenir est que si on part de n OA dans l'écriture des OM, on aura n OM car on fait un "simple" changement de base.

Cette écriture n'est une approximation que si on tronque la base ; si on ne le fait pas, c'est une théorie exacte. En général, on ne considèrera que les OA de valence : les OA de cœur sont trop contractées et resteront inchangées entre l'atome isolé et la molécule. On considèrera les OA de valence occupées ainsi que celles vacantes de même nombre quantique principale (pour Li par exemple, on prendra en compte les $2s$ et les $2p$ alors que sa configuration électronique fondamentale est $1s^2\ 2s^1$).

5.4 Équations séculaires

On utilise cette écriture de ϕ_i dans l'équation de Schrödinger mono-électronique :

$$\hat{h}\sum_j c_{ij}\chi_j = \varepsilon_i \sum_j c_{ij}\chi_j$$

On projette cette équation sur une orbitale χ_k, et on aboutit à un système d'équation :

$$\sum_j c_{ij}\underbrace{<\chi_k|h|\chi_j>}_{h_{kj}} = \varepsilon_i \sum_j c_{ij}\underbrace{<\chi_k|\chi_j>}_{S_{kj}}$$

$$\sum_j c_{ij}\big(h_{kj} - \varepsilon_i S_{kj}\big) = 0 \qquad (\forall k)$$

On précise qu'on a $h_{kj} = h_{jk}$ et $S_{kj} = S_{jk}$. On a donc ce qu'on appelle un *système d'équations séculaires*, qu'on peut éventuellement écrire sous forme matricielle (on suppose que la dimension de la base d'OA est p, i.e. qu'on a utilisé p OA) :

$$\begin{pmatrix} h_{11} - \varepsilon_i S_{11} & h_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \dots & h_{1p} - \varepsilon_i S_{1p} \\ h_{21} - \varepsilon_i S_{21} & h_{22} - \varepsilon_i S_{22} & \dots & h_{2p} - \varepsilon_i S_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{p1} - \varepsilon_i S_{p1} & h_{p2} - \varepsilon_i S_{p2} & \dots & h_{pp} - \varepsilon_i S_{pp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ \dots \\ c_{ip} \end{pmatrix} = 0$$

On a alors un système de p équations à p inconnues (on rappelle que les inconnues sont les c_{ij} puisqu'étant donné qu'on connaît la forme mathématique des OA, on peut calculer les h_{kj} et les S_{kj}). Une solution triviale (et non physique) de ce système d'équations est : $\forall j, c_{ij} = 0$. Le déterminant de ce système d'équations doit donc être nul pour avoir plus d'une solution :

$$\begin{vmatrix} h_{11} - \varepsilon_i S_{11} & h_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \dots & h_{1p} - \varepsilon_i S_{1p} \\ h_{21} - \varepsilon_i S_{21} & h_{22} - \varepsilon_i S_{22} & \dots & h_{2p} - \varepsilon_i S_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{p1} - \varepsilon_i S_{p1} & h_{p2} - \varepsilon_i S_{p2} & \dots & h_{pp} - \varepsilon_i S_{pp} \end{vmatrix} = 0$$

La résolution de ce problème nous donne la valeur des énergies ε_i. On trouve l'OM i associée en injectant la valeur de l'énergie ε_i dans le système d'équations ; il faut juste enlever 1 des équations (si on garde le même système, on trouvera $\forall i, \forall j, c_{ij} = 0$), et la remplacer par la condition de normalisation $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$. Cette condition se réecrit :

$$\sum_{j=1}^{p} \sum_{l=1}^{p} c_{ij}^* c_{il} S_{jl} = 1$$

Le problème que nous avons maintenant est de calculer h_{kj} et S_{kj}... Nous reviendrons sur ce système d'équations dans le cas de la théorie de Hückel (cf Partie 8).

5.5 Indiscernabilité des électrons

L'écriture de la fonction d'onde comme produit d'orbitales moléculaires ne satisfait pas deux principes de la mécanique quantique : (i) l'indiscernabilité des particules, et (ii) l'antisymétrie de la fonction d'onde. En effet, quand on écrit ψ sous la forme d'un produit (appelé produit de Hartree) :

$$\psi = \phi_\alpha(1) ... \phi_\omega(n)$$

on sous-entend que l'électron 1 est dans la spin-orbitale ϕ_α et que l'électron n est dans la spin-orbitale ϕ_ω. On discerne donc les électrons, qui sont en pratique indiscernables. Si on raisonne sur deux électrons, les deux fonctions d'onde $\phi_\alpha(1)\phi_\beta(2)$ et $\phi_\alpha(2)\phi_\beta(1)$ sont envisageables et ont même poids statistique : il faut donc écrire la fonction d'onde sous la forme $\phi_\alpha(1)\phi_\beta(2) \pm \phi_\alpha(2)\phi_\beta(1)$. Les électrons sont des fermions [10], l'échange de deux d'entre eux inverse donc le signe de la fonction d'onde (à l'opposé des bosons dont l'échange laisse inchangé la fonction d'onde). La bonne écriture de ψ est donc :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_\alpha(1)\phi_\beta(2) - \phi_\alpha(2)\phi_\beta(1) \right]$$

10. Les fermions sont des particules à spin demi-entier, les bosons ont eux un spin entier.

Le facteur $\frac{1}{\sqrt{2}}$ permet de normaliser la fonction ψ. Si on considère deux électrons dans une même orbitale et qu'on veut leur attribuer le même spin, on trouve $\psi = 0$: on retrouve donc le principe d'exclusion de Pauli.

Dans le cas où on a n électrons, il faut écrire la fonction d'onde sous la forme d'un *déterminant de Slater* pour avoir une fonction d'onde qui vérifie les deux propriétés précédentes. Un déterminant de Slater est un déterminant dans lequel chaque ligne correspond à une orbitale, et chaque colonne correspond à un électron. Le développement de ce déterminant permet donc d'obtenir toutes les combinaisons possibles entre électrons et orbitales. De plus l'échange de 2 colonnes d'un déterminant change le signe de celui-ci, ce qui est bien ce que l'on cherchait. Le terme de normalisation du déterminant est $\frac{1}{\sqrt{n!}}$:

$$\psi(1,2,...,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_\alpha(1) & \phi_\alpha(2) & \dots & \phi_\alpha(n) \\ \phi_\beta(1) & \phi_\beta(2) & \dots & \phi_\beta(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_\omega(1) & \phi_\omega(2) & \dots & \phi_\omega(n) \end{vmatrix}$$

6 Théorie des groupes

La théorie des groupes que nous allons décrire dans ce chapitre permet de simplifier la vie du chimiste dans la recherche de la structure électronique d'un système. C'est une théorie mathématique très complexe et complète, et nous allons ici seulement utiliser certains de ses résultats.

6.1 Préliminaires

6.1.1 Groupes

Nous allons nous intéresser à des groupes au sens mathématique du terme. On appelle *groupe* un ensemble G d'éléments muni d'une loi interne * telle que :

1. La loi * est associative : $\forall\ (x, y, z) \in G^3,\ (x * y) * z = x * (y * z)$
2. Il existe un élement neutre e : $\forall\ x \in G,\ x * e = e * x = x$
3. Tout élement a un symétrique : $\forall\ x \in G,\ \exists\ y \in G$ tel que $x * y = y * x = e$; on note $y = x^{-1}$

On démontre assez facilement que l'élement neutre est unique. Si la loi * est commutative on parle de groupe commutatif (ou abélien). On appelle ordre d'un groupe le nombre d'éléments du groupe.

Les groupes que nous allons considérer auront pour éléments des opérations de symétrie : une opération de symétrie R_k est un déplacement par rapport à un élément géométrique tel que son action sur le système étudié (pour nous les atomes de la molécule) laisse inchangé le système. Dit différemment, quand on regarde la molécule, si on ferme les yeux et qu'on applique l'opération de symétrie, en rouvrant les yeux il n'est pas possible de dire en regardant la position des atomes si l'opération de symétrie a été effectuée ou pas. Toutes les grandeurs propres à la molécule sont donc inchangées après R_k (charges des atomes, polarité, etc..).

Vocabulaire : deux éléments A et B d'un groupe sont dits conjugués s'il existe un élément C du groupe tel que $A = C^{-1} * B * C$; on appelle alors classe d'équivalence l'ensemble des éléments conjugués les uns des autres. On peut décomposer un groupe G en ses classes d'équivalence. Par exemple, dans le groupe C_{3v}, les opérations C_3^1 et C_3^2 font partie de la même classe car on peut passer de l'une à l'autre avec σ_v.

6.1.2 Opérations de symétrie

Avant de s'intéresser aux opérations de symétrie, il faut regarder les éléments de symétrie. On confond souvent les deux bien que mathématiquement ils n'aient rien à voir les uns avec les autres. Il existe trois élements de symétrie : les points, les plans, les droites. Ceux-ci donnent naissance aux opérations de symétrie suivantes (une opération de symétrie est un mouvement des atomes) :

- *Identité* (noté E) : c'est l'élément neutre de tous les groupes de symétrie.
- *Inversion* (noté i) : elle inverse un point (x, y, z) en $(-x, -y, -z)$. Par définition, toutes les molécules centro-symétriques ont un centre d'inversion.
- *Rotation propre d'ordre n* (noté C_n) : c'est une rotation d'un angle $2\pi/n$. On note C_n^m si on applique m fois la rotation d'angle $2\pi/n$. On cherche à avoir n le plus grand, i.e. le plus petit angle. Si une molécule a plusieurs axes, l'axe

principal sera celui de plus grand n (et il représentera souvent l'axe des z). Le naphtalène a trois axes C_2 : l'axe principal est celui qui est différent de deux autres, i.e. celui qui est perpendiculaire au plan de la molécule.

- *Réflexion* (noté σ) : c'est une symétrie par rapport à un plan. Il existe plusieurs types de réflexion : les plans de réflexion peuvent contenir l'axe principal (σ_v), y être perpendiculaire (σ_h), ou de seconde espèce (σ_d) i.e. de type σ_v mais bissecteur de deux axes C_2 perpendiculaire à l'axe principal. On construit d'abord les σ_v en les faisant passer par les atomes, puis les σ_d.
- *Rotation impropre d'ordre n* (noté S_n) : c'est la composition entre une rotation propre C_n et une réflexion σ par rapport à un plan perpendiculaire à C_n (ex : l'éthane en position décalée a une rotation propre S_6)

6.1.3 Groupes de symétrie

On parle de *groupe ponctuel de symétrie* car il y a toujours un point inchangé par toutes les opérations (le centre de gravité de la molécule). En cristallographie, on regarde aussi les translations et on parle alors de groupes d'espace ou groupes cristallographiques. On peut faire la liste des groupes ponctuels de symétrie (cf Tableau 2). Ils sont décomposés en plusieurs catégories : les groupes simples (avec un seul élement de symétrie) ; les groupes avec un seul axe de symétrie d'ordre n $\geqslant 2$; les groupes avec plusieurs axes d'ordre n $\geqslant 3$; les groupes spéciaux.

Groupes	Élements de symétrie	Exemples
C_s	1 plan de symétrie	HOCl, $SOCl_2$
C_i	1 centre de symétrie	Acide mésotartrique
C_n	1 axe C_n	H_2O_2 géométrie quelconque
C_{nh}	1 axe C_n, 1 plan σ_h	H_2O_2 transplanaire
C_{nv}	1 axe C_n, n plans σ_v	H_2O_2 cisplanaire
D_n	1 axe C_n, n axes C_2' $\perp$ C_n	C_2H_6 géométrie quelconque
D_{nh}	1 axe C_n, n axes C_2' $\perp$ C_n, 1 plan σ_h, n plans σ_v	C_2H_6 éclipsée
D_{nd}	1 axe C_n, n axes C_2' $\perp$ C_n, n plans σ_d	C_2H_6 décalée
S_{2n}	1 axe S_{2n}	Rien de simple, cf livres
$C_{\infty v}$	1 axe C_∞, une infinité de plans σ_v	NO, HF
$D_{\infty h}$	1 axe C_∞, une infinité de plans σ_v, inversion	CO_2, N_2
T_d	Groupe du tétraèdre	CH_4
O_h	Groupe de l'octaèdre ou du cube	SF_6

TABLE 2 – Les groupes ponctuels de symétrie (avec les notations de Schönflies).

6.1.4 Détermination du groupe de symétrie d'une molécule

La première étape de beaucoup de problèmes sera toujours de déterminer le groupe de symétrie du systéme étudié. Pour ce faire, plusieurs stratégies s'offrent à nous :

- On cherche tous les éléments de symétrie de la molécule ce qui revient à construire le groupe : c'est long, fastidieux, il y a des risques d'erreurs, et c'est surtout sans intérêt puisque d'autres personnes l'ont déjà fait avant nous.
- On utilise notre expérience : si on sait que le benzène fait partie du groupe D_{6h}, on en déduit que l'anion cyclopentadienyl fera partie du groupe D_{5h}.
- On utilise l'organigramme Fig. 11 en commençant par trouver l'axe principal.

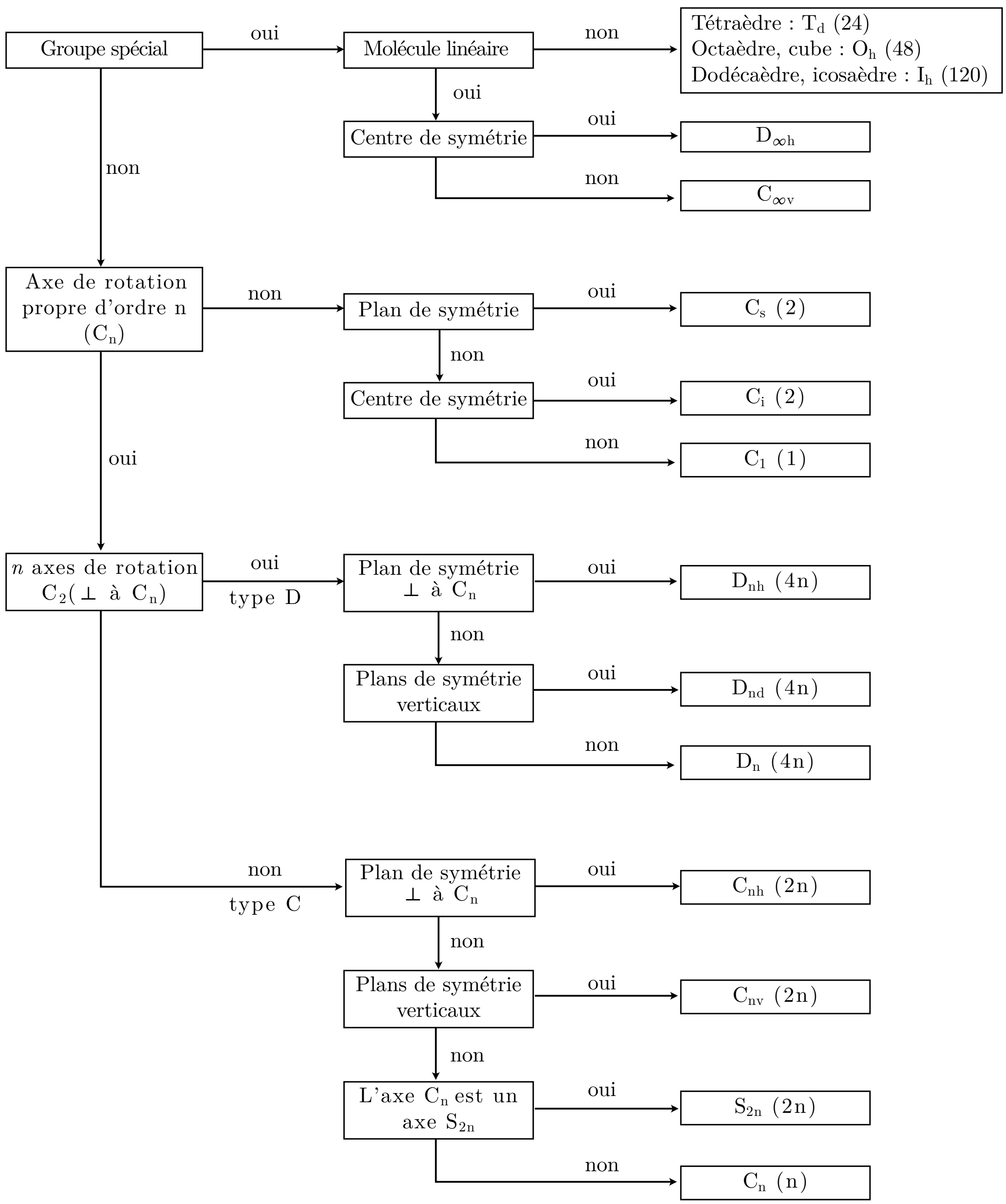


FIGURE 11 – Organigramme pour la détermination du groupe de symétrie d'une molécule (entre parenthèses, le nombre d'éléments du groupe).

6.1.5 Utilité de la théorie des groupes

Prenons l'exemple de la molécule d'eau H_2O. Si on se place dans la base des orbitales de valence (orbitales $1s$ des hydrogènes et orbitales $2s$ et $2p$ de l'oxygène), il nous faut résoudre un problème en dimension 6, i.e. diagonaliser des déterminants séculaires 6*6. Dès que le problème va augmenter en taille, il deviendra insoluble à la main (déterminants 43*43 pour $Fe(H_2O)_6^{2+}$). Nous allons voir qu'on peut construire des diagrammes d'orbitales moléculaires juste avec la théorie des groupes et sans aucuns calculs. En pratique, lorsqu'on aura besoin de diagonaliser le hamiltonien, on travaillera dans des sous-espaces (qui seront les bases des RI, voir plus loin) pour simplifier les calculs. Ces simplifications viennent du fait que la théorie des groupes nous indique que certaines intégrales ne peuvent valoir que 0.

La théorie des groupes permet aussi de prédire les propriétés (ou absence de propriétés) de certaines molécules. Ainsi, une molécule ne peut être chirale que si elle ne possède pas d'axe impropre de rotation S_n. De plus, une molécule ne possède un moment dipolaire permanent que si une des représentations irréductibles de type T_α de son groupe ponctuel est la représentation irréductible totalement symétrique : s'il y a un axe C_n, un éventuel moment dipolaire ne peut pas y être orthogonal mais peut seulement y être aligné. On en déduit que seules les molécules appartenant aux groupes C_n, C_{nv} et C_s peuvent avoir un moment dipolaire électrique permanent.

6.1.6 Nécessité de la théorie des groupes

En plus d'être utile, il est nécessaire d'utiliser la théorie des groupes. On a vu que les opérations R_k laissent inchangées la molécule : l'opérateur $\hat{R}_k$ commute donc avec le hamiltonien $\hat{H}$, i.e. $[\hat{H},\hat{R}_k]$=0. La mécanique quantique nous enseigne alors que $\hat{H}$ et $\hat{R}_k$ ont un même jeu de fonctions propres (i.e. si $\hat{H}\Psi = E\Psi$ alors $\hat{H}(\hat{R}_k\Psi) = E(\hat{R}_k\Psi)$ et donc $\hat{R}_k\Psi = \pm\Psi$). Les fonctions propres de $\hat{H}$ doivent donc être des fonctions propres de $\hat{R}_k$. Si on prend l'exemple de H_2 avec la base des deux orbitales $1s$ (notées $1s_1$ et $1s_2$), on constate que cette base n'est pas bonne : une des opérations de symétrie est l'inversion et suite à cette opération, l'orbitale $1s_1$ devient $1s_2$ et vice-versa. Une bonne base est par contre $\{1s_1+1s_2,\, 1s_1-1s_2\}$, où l'une des fonctions reste inchangée et l'autre est changée en son inverse. "Ôh miracle", ces fonctions sont aussi les deux orbitales moléculaires de H_2 (à un coefficient près). Les orbitales qui doivent être considérées dans un problème ne doivent donc pas être n'importe lesquelles.

6.2 Représentation d'un groupe

6.2.1 Représentation matricielle d'un groupe

Nous allons maintenant rentrer dans le coeur de la théorie des groupes en commençant par étudier la molécule d'eau dans sa géometrie d'équilibre dans la base des orbitales de valence, i.e. $\{2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 1s_1, 1s_2\}$. La molécule d'eau a 4 opérations de symétrie : outre l'identité, un axe C_2, et deux plans $\sigma_v(xz)$ et $\sigma'_v(yz)$ (l'axe z est pris selon l'axe C_2, l'axe des x est dans le plan de la molécule et l'axe y part vers le fond[11], cf Figure 12) : l'eau fait donc partie du groupe ponctuel de symétrie C_{2v}.

11. Par convention, l'axe z est confondu avec l'axe principal et passe par le maximum d'atomes possibles et l'axe x est soit dans un plan σ_v soit confondu avec un axe C_2' (si ces éléments existent).

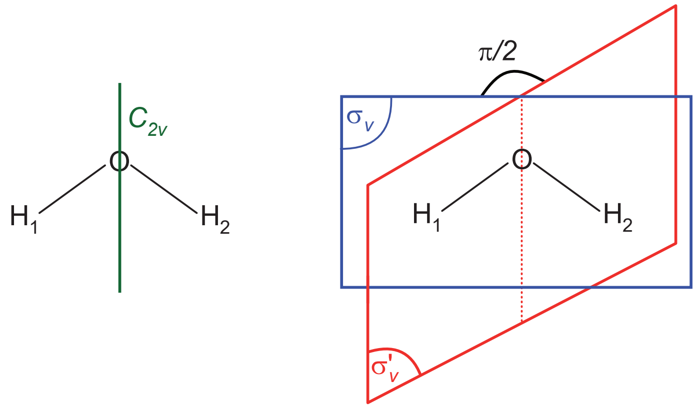


FIGURE 12 – Symétries de la molécule d'eau dans sa géométrie d'équilibre.

Nous allons représenter l'effet de ces quatre opérations de symétrie sur la base considérée sous forme de matrices. On note $M(R_k)$ la matrice de l'opération R_k.

$$M(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; M(C_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$M(\sigma_v(xz)) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; M(\sigma_v'(yz)) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Nous avons donc établi les matrices de chaque opération pour <u>ce</u> problème en dimension <u>6</u>. L'ensemble des matrices qui représentent les opérations du groupe est appelé *représentation matricielle* et on le note Γ ; en base n, on le note Γ_n. Nous venons donc d'établir Γ_6 pour H_2O. Le problème est qu'on peut aussi regarder cette question en dimension 3 avec la base $\{\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}\}$; on a alors quatre matrices $3 * 3$ pour Γ_3 qui représentent comment est transformée la base par les opérations de symétrie :

$$M(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; M(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$M(\sigma_v(xz)) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; M(\sigma_v'(yz)) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

La représentation matricielle dépend donc du choix de la base : ce n'est pas très pratique, puisqu'on aimerait avoir des représentations plus générales pour s'affranchir de ce choix. En particulier, on aimerait savoir quelles sont les représentations de dimensions minimales. On constate au passage que les matrices sont diagonales par bloc (cf les quatres matrices $6 * 6$) : les opérations de symétrie ne mélangent pas certaines orbitales (on imagine mal une orbitale de l'hydrogène se transformer en une orbitale de l'oxygène !). Nous concluons ce paragraphe en notant que raisonner avec des matrices est plus facile à digérer par un ordinateur que raisonner sur des opérations de symétrie en trois dimensions.

6.2.2 Répresentations réductibles et irréductibles

Ce paragraphe est LE point délicat du cours. Je recommande de lire différents ouvrages pour appréhender le sujet de plusieurs façons. Regardons les quatres matrices $3 * 3$: elles sont diagonales. Nous allons les représenter sous la forme de colonnes en utilisant des couleurs différentes pour les éléments de la base :

$$M(E) = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} ; M(C_2) = \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix} ; M(\sigma_v(xz)) = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix} ; M(\sigma'_v(yz)) = \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Ce qu'on peut écrire légèrement différemment, en ne regardant plus les opérations mais les éléments de la base et l'effet des opérations sur ceux-ci :

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	
x	1	-1	1	-1	B_1
y	1	-1	-1	1	B_2
z	1	1	1	1	A_1

Mathématiquement, cela peut s'écrire $\Gamma_3 = B_1 \oplus B_2 \oplus A_1$ où ce qu'on a noté A_1, B_1 et B_2 (nous reviendrons plus tard sur ces notations) sont des quadruplets de matrices de dimension 1. Ils représentent comment est transformé un élément de la base par les différentes opérations de symétrie du groupe (par exemple, en bleu on indique comment est transformé x pour chacune des opérations). Le symbole $\oplus$ représente la somme directe au sens mathématique. A_1, B_1 et B_2 sont des représentations de dimensions 1 : on les appelle des représentations irréductibles (notées RI) parce qu'on ne peut pas les décomposer en des matrices de dimension plus petites (!). On peut ainsi dire par exemple que l'élément $\overrightarrow{y}$ est transformé selon B_2. Chaque groupe ponctuel de symétrie aura un nombre donné de RI.

La représentation Γ_3 est ce qu'on appelle une représentation réductible (notée RR) puisqu'on peut la décomposer en trois matrices de dimension 1. On peut démontrer que toute représentation réductible Γ_n est toujours une combinaison linéaire unique à coefficients entiers de RI. Chaque matrice de la RR peut alors être écrite sous la forme d'une matrice diagonale par bloc où les i-èmes blocs de chaque matrice ont tous la même taille et représentent les RI. Pour des RI de dimension 2 et 3, on ne peut pas trouver de bases où toutes les matrices de la RI sont diagonales.

Regardons maintenant les quatres matrices $6 * 6$: soit on les diagonalise, soit on fait un changement de base avec $1s_1 + 1s_2$ et $1s_1 - 1s_2$ (mathématiquement, cela revient au même). On les représente à leur tour sous forme de vecteurs colonnes :

$$M(E) = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} ; M(C_2) = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} ; M(\sigma_v(xz)) = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} ; M(\sigma_v'(yz)) = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

Pour clarifier, on a directement utilisé des couleurs. Là aussi on peut écrire ceci différemment, et on se rend compte qu'interviennent les mêmes RI que pour Γ_3 :

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	
$2s$	1	1	1	1	A_1
$2p_x$	1	-1	1	-1	B_1
$2p_y$	1	-1	-1	1	B_2
$2p_z$	1	1	1	1	A_1
$s_1 + s_2$	1	1	1	1	A_1
$s_1 - s_2$	1	-1	1	-1	B_1

On a donc ici : $\Gamma_6 = 3A_1 \oplus 2B_1 \oplus B_2$. On constate en effet qu'en base 6, l'effet des 4 opérations est le même sur trois des vecteurs de la base ($2s$, $2p_z$ et $1s_1 + 1s_2$), effet noté A_1 qui est appelé la représentation totalement symétrique.

6.3 Caractères

Rappels : on appelle trace d'une matrice la somme de ses éléments diagonaux (valable pour une matrice carrée, ce qui sera toujours notre cas). On peut démontrer que pour deux matrices A et B, $Tr(AB) = Tr(BA)$, ce qui implique que la trace d'une matrice est indépendante de la base dans laquelle elle est représentée dans une dimension donnée.

6.3.1 Caractères d'une opération

En théorie des groupes, on appellera *caractère de* R_k et on note $\chi(R_k)$ la trace de la matrice $M(R_k)$. Un groupe de symétrie sera représenté par sa table de caractère : c'est un tableau avec d'une part les opérations de symétrie du groupe et d'autre part ses RI. On trouve dans ce tableau les caractères de chaque opération pour chaque RI. Pour les RI de dimension 1, le caractère est l'unique élément de la matrice. La table de caractères du groupe C_{2v} est ainsi donnée ci-dessous en exemple (Tableau 3) :

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	+1	+1	+1	+1	T_z	x^2 ; y^2 ; z^2
A_2	+1	+1	−1	−1	R_z	xy
B_1	+1	−1	+1	−1	T_x ; R_y	xz
B_2	+1	−1	−1	+1	T_y ; R_x	yz

Table 3 – Table de caractères du groupe ponctuel de symétrie C_{2v}.

Il apparaît ici une nouvelle RI (A_2) que nous n'avions pas rencontré dans la décomposition de Γ_3 et de Γ_6 pour l'eau. La troisième partie du tableau précise comment se transforment les translations (T_α) et les rotations selon les différents axes (R_α) et la dernière partie indique comment se transforme les termes carrés et rectangles. Ces deux colonnes sont très utiles en spectroscopie : en spectroscopie Infra-Rouge, on s'intéresse au moment dipolaire et celui-ci a des coordonnées selon les axes (Ox), (Oy) et (Oz) on peut donc d'un coup d'oeil connaître les RI de ces coordonnées. En spectroscopie Raman, on regarde le tenseur de polarisabilité dipolaire dont les composantes se transforment comme les termes carrés ou rectangles.

De manière générale, on notera A et B les RI de dimensions 1. A si le caractère associé à la rotation principale est +1, B si c'est -1. S'il y a un plan de réflexion, on notera A_1 si on a +1 pour toutes les opérations de symétrie et A_2 si on a un caractère -1 pour les réflexions. On notera E les RI de dimensions 2 et T celles de dimensions 3 (attention, ne pas confondre la RI E et l'opération identité notée E), et pour E et T on ne regardera que la trace de chaque bloc (i.e. le caractère). Lorsqu'il y a plusieurs RI du même type, on les différencie par des indices : 1 si la RI est symétrique par rapport à une opération C_2 dont l'axe est perpendiculaire à l'axe principal (ou par rapport à un plan de symétrie si un tel axe C_2 n'existe pas) et 2 si la RI est antisymétrique. Les ' et " indiquent respectivement des RI symétriques/antisymétriques par rapport à une réflexion σ_h. S'il existe une opération inversion dans le groupe considéré, et si le caractère de l'opération i est positif, les RI sont indicées en plus d'un **g** (ou d'un **u** si le caractère de i est négatif).

Commentaire : lorsqu'on fait l'échange x $\curvearrowright$ y, on échange B_1 et B_2 ($B_1 \curvearrowright B_2$, $B_2 \curvearrowright B_1$). Ce qui fait que selon les conventions prises, on trouve pour l'eau soit $\Gamma_6 = 3A_1 \oplus 2B_1 \oplus B_2$ soit $\Gamma_6 = 3A_1 \oplus B_1 \oplus 2B_2$. Il faut donc vraiment faire attention aux conventions. Une bonne façon de vérifier qu'on ne se trompe pas est de regarder la troisième partie des tables de caractères et comment se transforment les axes.

Pour finir notre propos, nous allons regarder la table de caractère du groupe C_{3v} auquel appartient par exemple NH_3 dans sa géométrie d'équilibre (cf Tableau 4) :

C_{3v}	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$		
A_1	+1	+1	+1	T_z	x^2+y^2 ; z^2
A_2	+1	+1	−1	R_z	
E	+2	−1	0	(T_x, T_y) ; (R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) ; (xz, yz)

TABLE 4 – Table de caractères du groupe ponctuel de symétrie C_{3v}.

On note ici que les caractères de l'opération identité pour chaque RI révèlent la dimension de la RI (2ème colonne du tableau), et donc la dégénérescence des orbitales qui auront cette symétrie. On note aussi que les opérations sont regroupées par classes de symétrie : il y a deux rotations C_3 (une de $2\pi/3$ et une de $4\pi/3$) qui sont conjuguées ; leurs caractères sont les mêmes donc on les regroupe dans une même classe (idem pour σ_v). C_{3v} est donc constitué de 3 classes et de 6 opérations de symétrie. Quand des T_i ou des R_i sont entre parenthèses dans une table de caractères, c'est qu'ils sont inséparables : les coordonnées x d'un vecteur transformé par C_3 dépendent de x et de y et donc on ne dissocie pas T_x et T_y.

6.3.2 Caractères d'une représentation

On appelle *caractère d'une RR* Γ_n (noté aussi Γ) la liste des caractères des éléments du groupe. On note donc de la même façon la représentation matricielle et l'ensemble des caractères : on fait ainsi car seuls les caractères nous intéressent puisqu'ils sont indépendants de la base (dans une dimension donnée) et c'est donc aux caractères des représentations qu'on s'intéressera le plus par la suite. Il est par contre évident que l'ordre des caractères des opérations dans le caractère d'une représentation est important et il ne faudra pas passer d'une table de caractères à une autre sans vérifier que l'ordre des opérations et les conventions des axes y sont les mêmes. Avoir des conventions différentes de la table de caractères utilisée est d'ailleurs une source très fréquente d'erreurs. Revenons sur l'exemple de l'eau qui appartient au groupe C_{2v} : le caractère de Γ_3 est $\Gamma = \{3 \ -1 \ 1 \ 1\}$ et celui de Γ_6 est $\Gamma = \{6 \ 0 \ 4 \ 2\}$.

6.4 Réduction d'une représentation

Nous allons maintenant nous intéresser à comment réduire une RR Γ_n en somme de RI. Cela est utile car pour qu'une intégrale $H_{ij} = \int \Psi_i^* \hat{H} \Psi_j d\tau$ soit non nulle il **faut** que Ψ_i^* et Ψ_j appartiennent à la même RI, qu'il aura donc fallu déterminer. On peut établir une stratégie à suivre :

1. on fixe une géométrie pour la molécule qu'on regarde ;
2. on cherche à quel groupe ponctuel de symétrie elle appartient ;
3. on choisit une base adéquate (la base des orbitales de valence par exemple) ;
4. on détermine le caractère Γ de la représentation ;
5. on décompose Γ en somme de RI.

Pour déterminer le caractère de la représentation, on prend successivement chaque opération de symétrie du groupe et pour chacune d'entre elle, on regarde comment est transformé chaque élément de la base : on compte +1 s'il est transformé en lui-même (un 1 apparaîtra sur la diagonale de la matrice), -1 s'il est transformé en son opposé (il y aura -1 dans la matrice), et 0 s'il est transformé en une autre orbitale. Une orbitale peut parfois être transformée en combinaison linéaire d'elle-même et d'une autre orbitale : après une rotation d'un angle θ par exemple, $\overrightarrow{x}$ devient $\cos\theta \cdot \overrightarrow{x} + \sin\theta \cdot \overrightarrow{y}$; on comptera donc $\cos\theta$ pour $\overrightarrow{x}$. Pour finir, on fait la somme. On peut de cette façon retrouver Γ_3 et Γ_6 de l'eau.

Note : il existe un théorème, appelé Grand Théorème d'Orthogonalité (GTO) qui va par la suite nous fournir de nombreuses informations, entre autre comment réduire la RR en somme de RI. On ne présente pas le GTO ici, ni aucunes des démonstrations, mais seulement ses conséquences. Les démonstrations sont dans la Bibliographie (cf Cotton p81 par exemple).

Soit $\chi(R_k)$ le caractère de l'opération R_k dans la RR, $\chi_i(R_k)$ celui de cette même opération R_k dans la i-ème RI, g_k le nombre d'éléments dans la classe k, et g l'ordre du groupe. La i-ème RI apparaîtra n_i fois dans la réduction de Γ_n, avec :

$$n_i = \frac{1}{g} \sum_{Classes} g_k \chi(R_k) \chi_i(R_k)$$

Pour fixer les idées, appliquons la première formule sur la molécule d'eau dans sa géométrie d'équilibre en dimension 6. On rappelle la table de caractères de C_{2v} (où g=4 et où nous avons ajouté des 1 devant chaque classe pour indiquer qu'il n'y a qu'1 opération de symétrie par classe), ainsi que le caractère de la représentation Γ_6 :

C_{2v}	1E	$1C_2(z)$	$1\sigma_v(xz)$	$1\sigma'_v(yz)$
A_1	*+1*	*+1*	*+1*	*+1*
A_2	*+1*	*+1*	*-1*	*-1*
B_1	*+1*	*-1*	*+1*	*-1*
B_2	*+1*	*-1*	*-1*	*+1*
Γ	**6**	**0**	**4**	**2**

$$n_{A_1} = \frac{1}{4}\Big(1\times(+1)\times\mathbf{6}+1\times(+1)\times\mathbf{0}+1\times(+1)\times\mathbf{4}+1\times(+1)\times\mathbf{2}\Big) = \frac{1}{4}\Big(6+0+4+2\Big) = 3$$
$$n_{A_2} = \frac{1}{4}\Big(1\times(+1)\times\mathbf{6}+1\times(+1)\times\mathbf{0}+1\times(-1)\times\mathbf{4}+1\times(-1)\times\mathbf{2}\Big) = \frac{1}{4}\Big(6+0-4-2\Big) = 0$$
$$n_{B_1} = \frac{1}{4}\Big(1\times(+1)\times\mathbf{6}+1\times(-1)\times\mathbf{0}+1\times(+1)\times\mathbf{4}+1\times(-1)\times\mathbf{2}\Big) = \frac{1}{4}\Big(6-0+4-2\Big) = 2$$
$$n_{B_2} = \frac{1}{4}\Big(1\times(+1)\times\mathbf{6}+1\times(-1)\times\mathbf{0}+1\times(-1)\times\mathbf{4}+1\times(+1)\times\mathbf{2}\Big) = \frac{1}{4}\Big(6-0-4+2\Big) = 1$$

On trouve donc $\Gamma_6 = 3A_1 + 2B_1 + B_2$ qui est le résultat que nous avions déjà trouvé (en général on écrit un simple + à la place de $\oplus$). On peut vérifier qu'on ne s'est pas trompé en s'assurant que le caractère de l'opération k dans la RR est égal à la somme des caractères de cette opération dans toutes les opérations qui apparaissent dans la décomposition en RI. On peut aussi parfois essayer de faire ceci de tête pour des petites dimensions (Γ_3 par exemple) :

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
A_1	*+1*	*+1*	*+1*	*+1*
A_2	*+1*	*+1*	*-1*	*-1*
B_1	*+1*	*-1*	*+1*	*-1*
B_2	*+1*	*-1*	*-1*	*+1*
Γ	**3**	**-1**	**1**	**1**

On voit avec le **3** que la RR va faire intervenir 3 RI en tout, et A_1 sera présent. On peut donc soustraire A_1 à la RR et réduire {2 -2 0 0}. On regarde ensuite le caractère de C_2 dans la RR (**-1**) : les seules options sont alors $A_1 + B_1 + B_2$, $A_1 + 2B_1$ ou $A_1 + 2B_2$. Seul $A_1 + B_1 + B_2$ est compatible avec les deux caractères restants.

Lorsqu'on raisonne avec une base d'orbitales, on peut décomposer les représentations : dans la base des orbitales de valence de l'eau par exemple, on peut d'une part chercher à décomposer Γ_2 (formée par les hydrogènes), et d'autre part Γ_4 (formée sur l'oxygène). On a ensuite $\Gamma_6 = \Gamma_2 \oplus \Gamma_4$.

6.5 Projecteurs

Nous avons appris à décomposer une représentation réductible ; on connaît donc la taille qu'aura chaque bloc dans l'écriture diagonale par bloc des matrices des opérations de symétrie. Pour écrire ces matrices sous cette forme diagonale par blocs, on doit donc faire un changement de base, et pour l'instant on ne connaît pas ce changement de base. On va pour cela utiliser des projecteurs, qui nous permettront de trouver ce qu'on appelle des *orbitales de symétrie* (OS). Une OS est une combinaison linéaire des orbitales de la base qui aura la même symétrie que la RI. On fait une projection au sens mathématique du terme, à savoir qu'on cherche la composante d'une orbitale de la base initiale dans le sous-espace de la RI. C'est dans la base des orbitales de symétrie que les matrices seront toutes diagonales par blocs.

Commentaire : Si on considère les caractères d'une RI comme un vecteur ligne, le produit scalaire des vecteurs correspondant à 2 RI différentes est nul. Les RI sont donc des vecteurs orthogonaux ce qui justifie leur utilisation en tant que base. Mathématiquement, cela s'écrit $\sum_{i=1}^{k} g_i \chi_u^*(R_i)\chi_v(R_i) = g\delta_{uv}$ où g_i est la dimension de la classe de l'opération R_i. Le $*$ est le complexe conjugué (certains groupes ont des caractères complexes). Ce résultat est une conséquence du GTO.

L'opérateur $\hat{P}^{(\Gamma_i)}$ suivant projette dans le sous-espace associé à la RI Γ_i (attention, la somme est faite sur les opérations de symétrie et pas sur les classes d'équivalence, et il peut être utile d'écrire une table de caractère où les classes sont décomposées) :

$$\hat{P}^{(\Gamma_i)} = \frac{1}{g}\sum_{k=1}^{g} \chi^{*(\Gamma_i)}(R_k)\cdot \hat{R}_k$$

Les fonctions projetées sont souvent appelées *bases de la RI* Γ_i ; ce sont des bases au sens mathématique du terme i.e. des familles libres et génératrices. Pour des RI de dimension 1 (A et B), toute orbitale de symétrie adaptée sera une base de la RI. Pour des RI de dimension 2 ou 3, il faut que les éléments de la base ne soient pas liés. Pour obtenir une OM $\phi^{(\Gamma_i)}$ associée à la RI Γ_i, on applique $\hat{P}^{(\Gamma_i)}$ à chaque fonction de la base de départ. En pratique, on omet souvent le facteur $\frac{1}{g}$ et on norme ensuite les orbitales. Restons encore et toujours sur l'exemple de l'eau dans sa géométrie d'équilibre avec la base des orbitales de valence.

$$\begin{aligned}
\hat{P}^{(A_1)}(1s_A) &\propto (\mathit{+1})\hat{E}(1s_A) + (\mathit{+1})\hat{C}_2(1s_A) + (\mathit{+1})\hat{\sigma}_v(xz)(1s_A) + (\mathit{+1})\hat{\sigma}_v(yz)(1s_A)\\
&\propto 1s_A + 1s_B + 1s_B + 1s_A \propto 1s_A + 1s_B\\
\hat{P}^{(B_1)}(1s_A) &\propto (\mathit{+1})\hat{E}(1s_A) + (\mathit{-1})\hat{C}_2(1s_A) + (\mathit{+1})\hat{\sigma}_v(xz)(1s_A) + (\mathit{-1})\hat{\sigma}_v(yz)(1s_A)\\
&\propto 1s_A - 1s_B + 1s_A - 1s_B \propto 1s_A - 1s_B\\
\hat{P}^{(B_2)}(1s_A) &\propto (\mathit{+1})\hat{E}(1s_A) + (\mathit{-1})\hat{C}_2(1s_A) + (\mathit{-1})\hat{\sigma}_v(xz)(1s_A) + (\mathit{+1})\hat{\sigma}_v(yz)(1s_A)\\
&\propto 1s_A - 1s_B - 1s_A + 1s_B = 0
\end{aligned}$$

Lors de la construction d'un diagramme d'OM (que nous verrons Partie 7), on notera les OM par la RI à laquelle elles appartiennent en minuscule : on parle d'étiquette de symétrie. Pour finir, on note que cette méthode ne marche pas pour les groupes infinis car $g = \infty$.

Remarque importante : les dégénérescences d'un problème sont la plupart du temps dûes à la symétrie (les dégénérescences accidentelles sont très rares). Ainsi, lorsqu'une représentation réductible contient une RI de dimension 2 (ou 3) par exemple, on aura des OM doublement (ou triplement) dégénérées (cf CH_4 ou C_6H_6).

6.6 Exemple : orbitales moléculaires du système π du benzène

Voyons une utilisation concrète de la théorie des groupes. On va construire le diagramme d'OM du système π de la molécule de benzène dans sa géométrie d'équilibre. On utilise la stratégie proposée au début de la Partie 6.4. La géométrie est fixée, on cherche donc le groupe ponctuel de symétrie et on utilise l'organigramme présenté Figure 11 : la molécule ne fait pas partie d'un groupe spécial, elle a un axe propre d'ordre 6 et 6 axes de rotation C_2 perpendiculaires à C_6, et elle a aussi un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe C_6 (le plan de la molécule) : la molécule appartient donc au groupe ponctuel de symétrie D_{6h}.

Vu ce qu'on cherche à établir, on prend comme base les orbitales $2p_z$ de chaque atome de carbone (l'axe z étant l'axe C_6). On établit ensuite la représentation réductible (on rappelle que pour faire cela, on regarde comment est transformé chaque élément de la base par rapport à lui-même, et on fait la somme) :

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
Γ_{2p_z}	6	0	0	0	-2	0	0	0	0	-6	0	2

On a ici pris comme convention les axes C_2' et les plans σ_v comme passant par 2 atomes et les axes C_2'' et les plans σ_d comme passant par le milieu de liaisons. Il nous reste à réduire cette représentation. Dans le groupe D_{6h} il y a 12 RI. En cas de doutes, on applique la formule de réduction présentée Partie 6.4, mais on va simplifier la résolution car la base qu'on considère est constituée d'orbitales antisymétriques par rapport au plan σ_h. Les caractères des RI qui apparaîtront dans la réduction pour cette opération doivent donc être strictement négatifs. Il ne reste donc plus à considérer que B_{1g}, B_{2g}, E_{1g}, A_{1u}, A_{2u} et E_{2u} (cf Partie 15 pour la table de caractères). On utilise alors la formule et on trouve :

$$\Gamma_{2p_z} = B_{2g} \oplus A_{2u} \oplus E_{1g} \oplus E_{2u}$$

Il faut toujours vérifier que la somme des dimensions des RI est bien égale à la dimension de la base, ce qui est notre cas ici. Pour l'instant, on sait donc qu'il existe une base telle que dans cette base les matrices de toutes les opérations de symétrie du groupe D_{6h} s'écrivent sous forme diagonale par bloc, avec deux blocs de dimension 1 puis deux blocs de dimension 2. De plus, comme des RI de dimension 2 apparaissent 2 fois (E_{1g} et E_{2u}), on aura 2 blocs d'OM 2 fois dégénérées.

Nous allons maintenant chercher la base dont nous avons parlé. On utilise la formule de projection présentée Partie 6.5. Les orbitales de la base sont toutes équivalentes. On va donc commencer par projeter $2p_{z1}$ (qu'on notera juste p_1) sur les différentes RI. Dans le cas des RI de dimensions supérieures à 1, il faut projeter plus d'une orbitale pour trouver une base (il faut 2 combinaisons linéaires non liés pour les RI E, et 3 pour les RI T) ; mais comme les orbitales de la base sont équivalentes, une fois qu'on a projeté p_1, une permutation circulaire permet de trouver la projection des autres orbitales (p_2 par exemple).

$$\begin{aligned}
\hat{P}^{(A_{2u})}(p_1) \propto\; & p_1 + p_2 + p_6 + p_3 + p_5 + p_4 - (-p_1) - (-p_3) - (-p_5) - (-p_2) - (-p_4) \\
& - (-p_6) - (-p_4) - (-p_3) - (-p_5) - (-p_2) - (-p_6) - (-p_1) + p_2 \\
& + p_4 + p_6 + p_1 + p_3 + p_5 \propto \boldsymbol{p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6} \\
\hat{P}^{(B_{2g})}(p_1) \propto\; & p_1 - p_2 - p_6 + p_3 + p_5 - p_4 - (-p_1) - (-p_3) - (-p_5) + (-p_2) + (-p_4) \\
& + (-p_6) + (-p_4) - (-p_3) - (-p_5) + (-p_2) + (-p_6) - (-p_1) - p_2 \\
& - p_4 - p_6 + p_1 + p_3 + p_5 \propto \boldsymbol{p_1 - p_2 + p_3 - p_4 + p_5 - p_6} \\
\hat{P}^{(E_{1g})}(p_1) \propto\; & 2.p_1 + p_2 + p_6 - p_3 - p_5 - 2.p_4 + 2.(-p_4) + (-p_3) + (-p_5) - (-p_2) \\
& - (-p_6) - 2.(-p_1) \propto \boldsymbol{2.p_1 + p_2 - p_3 - 2.p_4 - p_5 + p_6} \\
\hat{P}^{(E_{2u})}(p_1) \propto\; & 2.p_1 - p_2 - p_6 - p_3 - p_5 + 2.p_4 - 2.(-p_4) + (-p_3) + (-p_5) + (-p_2) \\
& + (-p_6) - 2.(-p_1) \propto \boldsymbol{2.p_1 - p_2 - p_3 + 2.p_4 - p_5 - p_6} \\
\hat{P}^{(E_{1g})}(p_2) \propto\; & \boldsymbol{2.p_2 + p_3 - p_4 - 2.p_5 - p_6 + p_1} \\
\hat{P}^{(E_{2u})}(p_2) \propto\; & \boldsymbol{2.p_2 - p_3 - p_4 + 2.p_5 - p_6 - p_1}
\end{aligned}$$

Nous avons donc trouvé 6 orbitales de symétrie qui correspondent à ce qu'on cherchait (il ne reste plus qu'à les normaliser). Nous allons cependant un peu modifier le résultat car les orbitales bases de E_{1g} et E_{2u} que nous avons obtenu ne sont pas orthogonales et ne peuvent donc pas être des orbitales moléculaires. On va prendre la somme et la différence de ce qu'on a obtenu : $(a-b)(a+b) = a^2 - b^2$, donc si a et b ont même normes, prendre la somme et la différence de deux vecteurs donne des vecteurs orthogonaux (qu'on devrait normalement multiplier par un facteur $\frac{1}{\sqrt{2}}$ pour garder des orbitales normées). Ici, les orbitales dont on fait la somme et la différence ont mêmes normes, on peut donc les normer après avoir fait les combinaisons linéaires.

$$\begin{aligned}
\hat{P}^{(E_{1g})}(p_1) + \hat{P}^{(E_{1g})}(p_2) &\propto p_1 + p_2 - p_4 - p_5 \\
\hat{P}^{(E_{1g})}(p_1) - \hat{P}^{(E_{1g})}(p_2) &\propto p_1 - p_2 - 2.p_3 - p_4 + p_5 + 2.p_6 \\
\hat{P}^{(E_{2u})}(p_1) + \hat{P}^{(E_{2u})}(p_2) &\propto p_1 + p_2 - 2.p_3 + p_4 + p_5 - 2.p_6 \\
\hat{P}^{(E_{2u})}(p_1) - \hat{P}^{(E_{2u})}(p_2) &\propto p_1 - p_2 + p_4 - p_5
\end{aligned}$$

Ces orbitales sont aussi bases de E_{1g} et E_{2u} respectivement, mais elles correspondent maintenant à des orbitales moléculaires (tout comme les orbitales bases de A_{2u} et B_{2g} que nous avons obtenu). On peut donc représenter des OM sur un diagramme énergétique qu'on remplit avec 6 électrons (cf Figure 13, où les énergies sont celles qu'on obtient par la méthode de Hückel). On constate qu'on a bien 2 blocs d'OM 2 fois dégénérées.

Trouver des orbitales de symétrie est en général long et fastidieux si on utilise la méthode des projecteurs. C'est celle à utiliser en cas de doutes ou pour vérifier un résultat intuité, mais on essaye le plus souvent de deviner le résultat. Revenons à la décomposition de la représentation en somme de RI : $\Gamma_{2p_z} = B_{2g} \oplus A_{2u} \oplus E_{1g} \oplus E_{2u}$. On peut se douter qu'une des orbitales va être la somme entièrement liante des orbitales de la base, et qu'une autre va être la somme antiliante de ces orbitales. S'il y a un doute pour savoir laquelle sera A_{2u} et laquelle sera B_{2g}, on prend une des

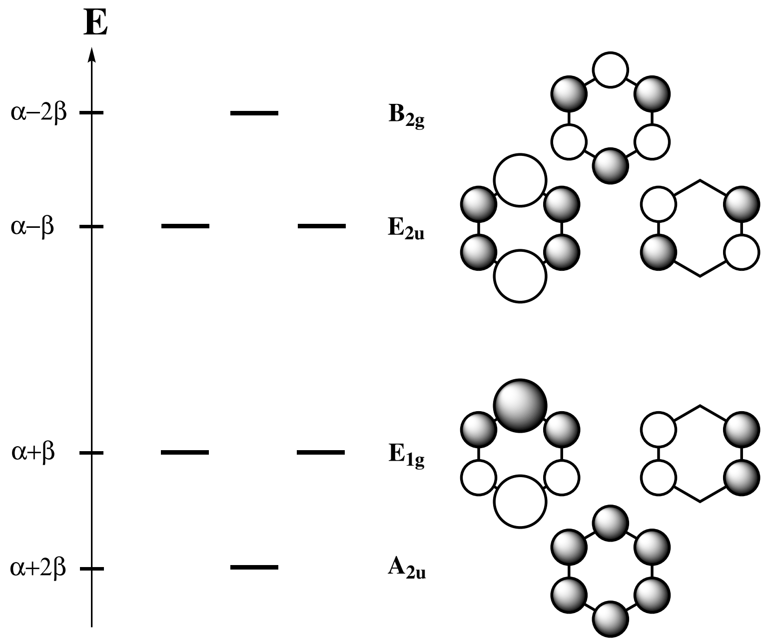


FIGURE 13 – Diagrammes d'OM de la molécule de benzène.

orbitales supposées, et on regarde son caractère pour chaque opération de symétrie. Par définition, une orbitale de symétrie A_{2u} aura exactement les mêmes caractères que A_{2u} dans la table de caractère du groupe : c'est donc un moyen de vérification très rapide. Une autre façon de procéder est de regarder les 3èmes et 4èmes blocs des tables de caractères. On y voit que A_{2u} est de symétrie T_z, ce qui signifie que les orbitales A_{2u} vont avoir le plan xy comme plan d'antisymétrie, et changeront de signe par passage du plan : c'est le cas des orbitales p_i et ce sera donc le cas de la somme de ces orbitales. On peut aussi se servir du fait que E_{1g} a la même symétrie que R_x, R_y, xz et yz même si c'est un peu plus délicat à voir.

La théorie des groupes est donc beaucoup une affaire d'intuition, et pour acquérir de l'intuition, il faut s'y exercer.

6.7 Produit direct

On appelle produit direct de deux représentations U et V la représentation dont les caractères pour chaque opération de symétrie sont égaux aux produits des caractères de U et de V. Pour le groupe C_{2v} par exemple, on a :

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
A_1	+1	+1	+1	+1
A_2	+1	+1	-1	-1
B_1	+1	-1	+1	-1
B_2	+1	-1	-1	+1
A_1*A_2	+1	+1	-1	-1
B_1*B_2	+1	+1	-1	-1
B_1*B_1	+1	+1	+1	+1
...	...	...	...	...

On a donc par exemple : $A_2 = A_1{*}A_2 = B_1{*}B_2$. De manière générale, pour toute RI U de dimension 1, on a $U = A_1{*}U$ et $U{*}U{=}A_1$. Lorsqu'on fait intervenir des RI de dimensions 2 ou 3 dans un produit direct, on peut parfois le décomposer : dans le groupe C_{3v}, $E{*}E = A_1 + A_2 + E$ par exemple. On se sert beaucoup des produits directs en spectroscopie pour déterminer des règles de selection en considérant l'intensité de la transition.

6.8 Compléments

Concluons cette partie par quelques propriétés ou remarques :

- On ne trouve de RI de dimension 2 que si la molécule possède un axe de rotation (propre ou impropre) d'ordre 3 ou plus ; on ne trouve des RI de dimension 3 que pour T_d, O, O_h, I ou I_h.
- Pour les groupes ∞, on utilise pour des raisons historiques les labels Σ, Π, Δ, Φ (et pas A, B, E, T) qui correspondent aux valeurs du nombre quantique associé au moment angulaire orbital électronique (0, 1, 2, 3...).
- Le nombre de type de symétries est égal au nombre de classes de symétries : les tables de caractères sont donc toutes carrées (une conséquence du GTO).
- Si le groupe G possède k RI de dimensions n_i, alors $g = \sum_{i=1}^{k} n_i^2$ (une conséquence du GTO).
- La somme des carrés des caractères dans chacune des RI d'un groupe est égal à l'ordre du groupe : $g = \sum_{k=1}^{g} \chi_\mu(R)^2$ (une conséquence du GTO).

7 Construction d'orbitales moléculaires

On se place dans le cadre des approximations considérées à la Partie 5 : approximation de Born-Oppenheimer (les électrons s'adaptent instantanément à la position des noyaux), approximation orbitalaire (la fonction d'onde poly-électronique est écrite comme un produit de fonctions mono-électroniques qu'on appelle orbitales moléculaires) et combinaison linéaire d'orbitales atomiques (les OM sont des combinaisons linéaires des OA). Seule l'écriture sous forme de déterminant de Slater n'est pas prise en compte (cela ne changerait rien aux résultats, mais compliquerait les écritures), et on écrit la fonction d'onde conformément à l'approximation orbitalaire.

7.1 Interaction de deux orbitales identiques

On va considérer le cas de H_2 où deux orbitales $1s$ interagissent. Ces orbitales ont même forme et même énergie, et on les suppose de même phase. On pourra aussi utiliser le même type de raisonnement si on s'intéresse au système π de l'ethylène (où deux orbitales $2p_z$ interagissent).

7.1.1 Densité électronique

On écrit les OM sous la forme : $\phi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$. On a alors :

$$\langle\phi|\phi\rangle = 1 = c_1^2\langle\chi_1|\chi_1\rangle + c_2^2\langle\chi_2|\chi_2\rangle + 2c_1c_2\langle\chi_1|\chi_2\rangle$$

On rappelle que $\langle\chi_1|\chi_1\rangle = \langle\chi_2|\chi_2\rangle = 1$. On appelle *recouvrement* (noté S) le terme $S_{12} = \langle\chi_1|\chi_2\rangle$, avec $0 \leqslant S \leqslant 1$. L'intégration de la densité électronique s'écrit donc :

$$\langle\phi|\phi\rangle = 1 = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{12}$$

S représente à quel point les nuages électroniques de deux OA se superposent et donc à quel point les électrons pourront se délocaliser. Il ne peut y avoir une interaction que si les nuages électroniques se recouvrent et donc si $S \neq 0$.

7.1.2 Orbitales moléculaires

Le terme c_1^2 représente la densité électronique autour de l'atome **1**, il est donc lié à ce qui se passe autour de **1** ; il en est de même pour c_2^2 qui représente ce qui se passe autour de l'atome **2**. Or le problème étant symétrique, ce qui se passe autour de **1** doit se passer autour de **2**. On a donc $c_1^2 = c_2^2$, i.e. $c_1 = \pm c_2$, et on trouve deux OM :

$$\varphi_+ = N_+\left(\chi_1 + \chi_2\right)$$
$$\varphi_- = N_-\left(\chi_1 - \chi_2\right)$$

En utilisant la condition de normalisation $\langle\varphi_+|\varphi_+\rangle = 1$, on trouve :

$$N_+^2\big(\langle\chi_1|\chi_1\rangle + \langle\chi_2|\chi_2\rangle + 2\langle\chi_1|\chi_2\rangle\big) = 1 \qquad \text{d'où :} \qquad N_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

Et de la même façon on trouve :

$$N_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

On a donc pu obtenir une écriture mathématique des deux OM. On les représente par des schémas avec les OA où la taille relative de chaque OA représente la valeur absolue du coefficient de l'OA dans l'écriture de l'OM. On représente aussi les variations de signe de l'OM (comme pour les OA, qu'on suppose être en phases i.e. elles ont même signe). On représente donc φ_+ et φ_- comme sur la Figure 14. Ici les deux coefficients sont égaux en valeur absolue dans chaque OM et les OA ont donc la même taille dans chaque OM. Cependant, entre les deux OM, la valeur du coefficient n'est pas la même $\left(\frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \text{ et } \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}\right)$ et donc les lobes de φ_- sont plus gros que ceux de φ_+.

FIGURE 14 – Représentation schématique des orbitales moléculaires de H_2.

De plus, on peut vérifier que les orbitales moléculaires sont orthogonales :

$$\begin{aligned}
\langle\varphi_+|\varphi_-\rangle &= N_+N_-\big(\langle\chi_1+\chi_2|\chi_1-\chi_2\rangle\big) \\
&= N_+N_-\big(\langle\chi_1|\chi_1\rangle - \langle\chi_1|\chi_2\rangle + \langle\chi_2|\chi_1\rangle - \langle\chi_2|\chi_2\rangle\big) \\
&= 0
\end{aligned}$$

7.1.3 Énergie

On utilise l'équation de Schrödinger : $\hat{h}\varphi_+ = E_+\varphi_+$. On va noter $\alpha_1 = h_{11} = \langle\chi_1|\hat{h}|\chi_1\rangle$, $\alpha_2 = h_{22} = \langle\chi_2|\hat{h}|\chi_2\rangle$ et $h_{12} = \beta_{12} = \langle\chi_1|\hat{h}|\chi_2\rangle$. Ces notations sont les mêmes que celles de la méthode de Hückel que nous verrons Partie 8 ; en particulier, α représente l'énergie de l'orbitale dans l'atome isolé et β représente la force de la liaison (β est liée à S). On a ici $\alpha_1 = \alpha_2$. On trouve en projettant sur $\langle\varphi_+|$:

$$\begin{aligned}
E_+ &= \frac{\langle\varphi_+|\hat{h}|\varphi_+\rangle}{\langle\varphi_+|\varphi_+\rangle} \\
&= \frac{1}{2(1+S)}\big(\langle\chi_1+\chi_2|\hat{h}|\chi_1+\chi_2\rangle\big) \\
&= \frac{\alpha_1+\beta_{12}}{1+S}
\end{aligned}$$

De la même façon on trouve :

$$E_- = \frac{\alpha_1-\beta_{12}}{1-S}$$

7.1.4 Densité électronique des orbitales moléculaires

Dans l'orbitale φ_+, les deux coefficients sont de même signe : les OA sont dites en phase. Pour un point proche de **1** et loin de **2**, l'amplitude de χ_2 est faible, et donc la densité électronique ressemblera à celle autour de χ_1 isolé. Il en est de même pour un point proche de **2** et loin de **1** : la densité ressemblera à celle autour de χ_2 isolé. Par contre dans la région internucléaire, χ_1 et χ_2 ont des valeurs comparables, et on ne peut pas négliger l'une devant l'autre : les densités électroniques s'y ajoutent et la densité électronique ne ressemble plus à celle des OA seules (cf Figure 15-(a)).

$$\varphi_+^2 = \frac{1}{2(1+S)}\left(\chi_1^2+\chi_2^2+2\chi_1\chi_2\right)$$

Pour φ_-, les coefficients sont opposés et les OA sont dites en opposition de phase : si on est proche des atomes, cela se passera comme pour φ_+, mais dans la région internucléaire les amplitudes se soustraient et la densité électronique s'annule pour des points équidistants de **1** et **2**. On a donc un plan nodal dans φ_- (cf Figure 15-(b)).

$$\varphi_-^2 = \frac{1}{2(1-S)}\left(\chi_1^2 + \chi_2^2 - 2\chi_1\chi_2\right)$$

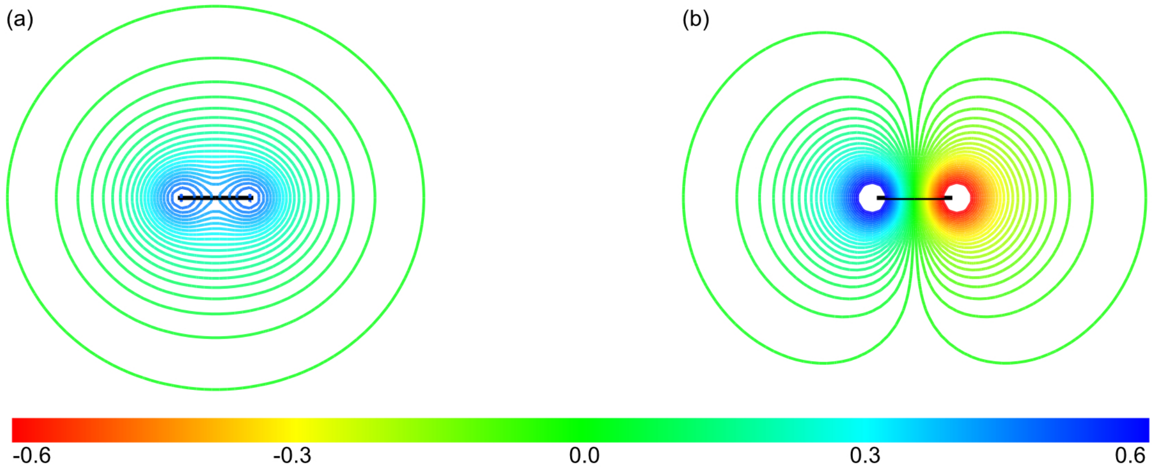


FIGURE 15 – Courbes d'isodensité des OM de H_2 (même échelle, autant de courbes).

On représente Figure 16 l'évolution de la densité électronique de H_2 avec la distance, quand on passe les deux hydrogènes de $4,5 Å$ à la distance d'équilibre $(0,74 Å)$. On peut y voir que plus on rapproche les deux atomes (et donc plus le recouvrement devient important), plus la densité électronique est modifiée (le code couleur est différent entre les Figures 15 et 16 car la gamme de valeurs change).

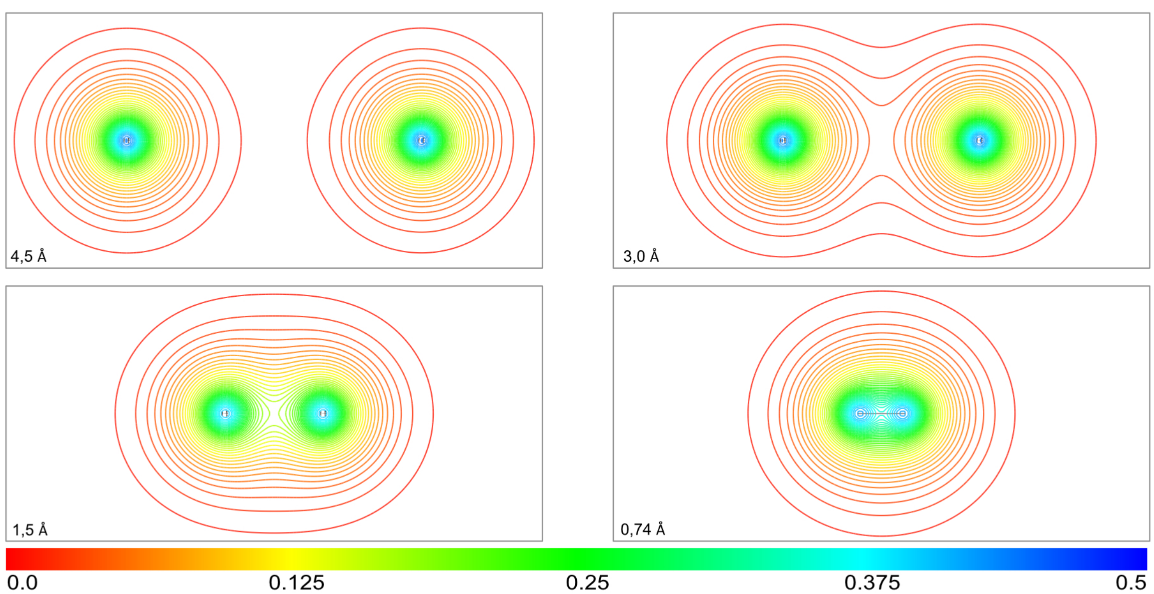


FIGURE 16 – Évolution de la densité électronique de H_2 avec la distance H—H.

7.1.5 Orbitales moléculaires liantes et antiliantes

Un électron dans une orbitale φ_+ aura, nous l'avons vu, une certaine densité de probabilité entre les noyaux. Or la liaison chimique résulte *de la possibilité qu'a le nuage électronique à se délocaliser entre les atomes*. La densité internucléaire aura donc tendance à attirer les noyaux et à stabiliser l'électron en le délocalisant [12] : un électron dans une OM φ_+ aura donc une énergie inférieure à celle qu'il avait dans χ_1 ou χ_2. L'OM est donc dite liante car elle stabilise le système, et elle est d'autant plus liante que le recouvrement S est grand. **Dans le cas du dihydrogène, on peut directement assimiler la liaison chimique à l'orbitale liante**.

Un électron de l'OM φ_- a quant à lui une faible probabilité de se trouver dans l'espace entre les noyaux : l'OM a une énergie supérieure à celle de χ_1 ou de χ_2 car l'électron peut moins se délocaliser : on lui interdit certaines régions de l'espace (le plan nodal). L'OM est dite antiliante. On note parfois les OM antiliantes avec une * en exposant (ainsi si la liante est notée σ, l'antiliante sera notée σ^*). On utilise également beaucoup la notation des OM par étiquette de symétrie.

7.1.6 Diagrammes d'interaction

On représente l'interaction des deux orbitales 1s sur un diagramme énergétique (cf Figure 17). On définit $\Delta E_+ = E_+ - \alpha_1$ et $\Delta E_- = E_- - \alpha_1$.

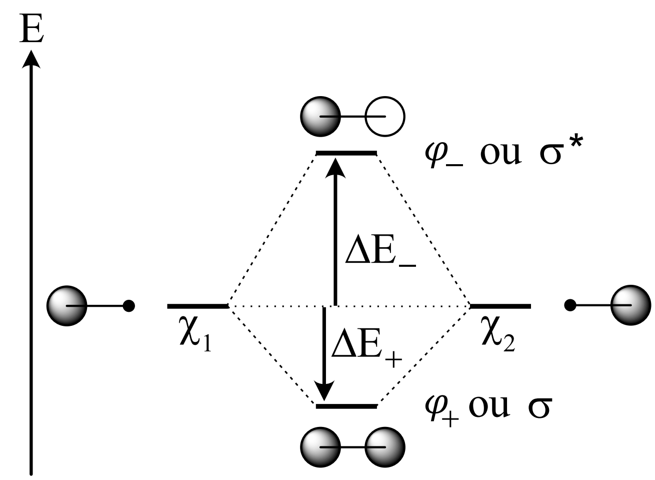


Figure 17 – Diagramme énergétique des OM de H_2.

ΔE_+ représente l'énergie de stabilisation de l'OM φ_+ par rapport à χ_1 et χ_2 et ΔE_- l'énergie de déstabilisation de l'OM φ_- par rapport à χ_1 et χ_2. On a donc :

$$\Delta E_+ = \frac{\alpha_1 + \beta_{12}}{1+S} - \alpha_1 = \frac{\beta_{12} - \alpha_1 S}{1+S}$$
$$\Delta E_- = \frac{\alpha_1 - \beta_{12}}{1-S} - \alpha_1 = \frac{-\beta_{12} + \alpha_1 S}{1-S}$$

Comme $0 \leqslant S \leqslant 1$, on a $\frac{1}{1+S} \leqslant \frac{1}{1-S}$. On a donc $|\Delta E_+| < |\Delta E_-|$. C'est une propriété importante : *la déstabilisation est toujours plus importante que la stabilisation.* Le

12. On peut faire un parallèle avec les formes mésomères : plus on peut écrire de formes mésomères d'une structure, plus les électrons se délocalisent, plus le système sera stable.

recouvrement S a une grande importance ici : en effet, β et S sont liés (on peut considérer en première approximation qu'ils sont proportionnels si $S \neq 0$). ΔE_+ et ΔE_- sont donc proportionnels à S. Si $S = 0$, les orbitales σ et σ^* sont symétriques par rapport au niveau énergétique de χ_1 et χ_2.

7.1.7 Remplissage

On remplit les OM par ordre d'énergie croissante (on rappelle qu'une OM peut décrire au plus deux électrons, qui ont alors des spins opposés). On peut rencontrer plusieurs cas qui font interagir deux orbitales $1s$:

- 2 électrons (H_2 par ex) : le système est alors stabilisé de $2\Delta E_+$ et la molécule existe (pour H_2, la stabilisation est de 435 kJ/mol) ;
- 1 électron (H_2^+ par ex) : le système est stabilisé, mais seulement de ΔE_+ i.e. moins que pour le cas à 2 électrons. Cela se traduit par l'énergie de dissociation de H_2^+ qui vaut 259 kJ/mol. De plus, la distance H−H à l'équilibre vaut 106pm pour H_2^+ et 74pm pour H_2 : il y a moins d'électrons entre les noyaux, ils sont donc moins attirés l'un vers l'autre ;
- 3 électrons (H_2^- par ex) : la variation d'énergie vaut $\Delta E_- + 2\Delta E_+$. Cette valeur est négative pour l'hydrogène (-268 kJ/mol), H_2^- peut donc exister. Dans d'autres cas, la variation pourra être positive : le système ne sera pas stable avec trois électrons et restera sous forme de fragments ;
- 4 électrons (H_2^{2-} ou He_2 par ex) : le système n'est jamais stable car la variation d'énergie vaut $2\Delta E_- + 2\Delta E_+$ et $|\Delta E_+| < |\Delta E_-|$. He_2 n'existe donc pas.

7.1.8 Méthode alternative

Nous allons présenter une autre méthode pour trouver les énergies. On écrit l'équation de Schrödinger qu'on projette sur $\langle\phi|$, et on développe $\langle\phi|\hat{h}|\phi\rangle = E\langle\phi|\phi\rangle$:

$$c_1^2 h_{11} + 2c_1c_2h_{12} + c_2^2h_{22} = E\big(c_1^2 + c_2^2 2c_1c_2S\big)$$

On applique ensuite le principe variationnel. L'énergie dépend de c_1 et c_2, on va donc dériver l'expression précédente par rapport à c_1 et c_2, et chercher les conditions pour que les dérivées s'annulent. On commence par dériver par rapport à c_1 :

$$2c_1h_{11} + 2c_2h_{12} = \underbrace{\frac{\partial E}{\partial c_1}}_{=0}\big(c_1^2 + 2c_1c_2S + c_2^2\big) + E\big(2c_1 + 2c_2S\big)$$

ce qui se ré-écrit : $c_1\big(h_{11} - E\big) + c_2\big(h_{12} - ES\big) = 0$
En faisant de même avec c_2, on trouve : $c_1\big(h_{12} - ES\big) + c_2\big(h_{22} - E\big) = 0$

On retrouve les équations séculaires avec le système :

$$\begin{pmatrix} h_{11} - E & h_{12} - ES \\ h_{12} - ES & h_{22} - E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

Il faut donc annuler le déterminant de ce système. Or $h_{11} = h_{22} = \alpha_1$, on a alors :

$(\alpha_1 - E)^2 - (\beta_{12} - ES)^2 = 0$ d'où : $\alpha_1 - E = \pm(\beta_{12} - ES)$ et donc : $E_\pm = \dfrac{\alpha_1 \pm \beta_{12}}{1 \pm S}$

C'est exactement ce que nous avions trouvé précedemment. On utilise alors les deux équations $c_1\big(\alpha_1 - E\big) + c_2\big(\beta_{12} - ES\big) = 0$ et $c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S = 1$, et en posant $E = E_+$ puis $E = E_-$ on trouve la forme des orbitales moléculaires. On a donc une deuxième méthode pour trouver les orbitales et énergies de H_2.

7.2 Interaction de deux orbitales différentes

On va ici regarder le cas de LiH pour l'exemple, en prenant en compte l'orbitale $1s$ de l'hydrogène (atome **1**), et seulement l'orbitale $2s$ du lithium (atome **2**) alors qu'en général, on prend aussi en compte les $2p$. L'énergie de la $1s$ de H est de -13,6eV, celle de la $2s$ de Li est -5,4eV et celle de la $2p$ de Li est de -3,5eV : nous en verrons plus tard la justification, mais nous négligeons l'interaction entre la $1s$ de H et les $2p$ de Li (on peut aussi considérer qu'on étudie HeH, avec α_{He}=-24,6eV). Le problème n'est plus symétrique, et on ne peut donc plus dire $c_1 = \pm c_2$. On écrit toujours $\phi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$, et on projette l'équation de Schrödinger ($\hat{h}\phi = E\phi$) sur $\langle\chi_1|$:

$$c_1\langle\chi_1|\hat{h}|\chi_1\rangle + c_2\langle\chi_1|\hat{h}|\chi_2\rangle = E\big(c_1\langle\chi_1|\chi_1\rangle + c_2\langle\chi_1|\chi_2\rangle\big)$$

$$\text{d'où : } \; c_1\big(h_{11} - E\big) + c_2\big(h_{12} - ES\big) = 0$$

Si on projette sur $\langle\chi_2|$, on trouve :

$$c_1\big(h_{12} - ES\big) + c_2\big(h_{22} - E\big) = 0$$

On retrouve encore les équations séculaires, avec le système :

$$\begin{pmatrix} h_{11} - E & h_{12} - ES \\ h_{12} - ES & h_{22} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

On peut démontrer que projeter sur une orbitale revient à appliquer le principe variationnel, c'est pour cela qu'on retrouve les mêmes équations. Si $\chi_1 = \chi_2$ (cas de H_2) on retrouve ce qu'on a vu Partie 7.1.8. On a donc ici une troisième façon de présenter la construction des orbitales de H_2 et la détermination de leurs énergies. Mais restons sur le cas de LiH : on note $h_{11} = \alpha_H$, $h_{22} = \alpha_{Li}$ et enfin $\beta = h_{12}$. Là aussi on annule le déterminant, et il faut donc résoudre :

$$\begin{vmatrix} \alpha_H - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_{Li} - E \end{vmatrix} = 0$$

On a $\alpha_H < \alpha_{Li}$. On fait interagir 2 OA, on va donc obtenir 2 OM. On note E_+ l'énergie de l'OM la plus basse en énergie et E_- celle de la plus haute. On définit $\Delta E_+ = E_+ - \alpha_H$ et $\Delta E_- = E_- - \alpha_{Li}$: ΔE_+ représente à nouveau l'énergie de stabilisation et ΔE_- l'énergie de déstabilisation, mais pas par rapport aux mêmes références. On se place d'abord dans le cas $E = E_+$ et le déterminant devient alors :

$$\begin{vmatrix} -\Delta E_+ & \beta - (\Delta E_+ + \alpha_H)S \\ \beta - (\Delta E_+ + \alpha_H)S & \alpha_{Li} - (\Delta E_+ + \alpha_H) \end{vmatrix} = 0$$

On fait ensuite l'hypothèse que $\{|\Delta E_+|, |\Delta E_-|\} \ll \{|\alpha_H|, |\alpha_{Li}|, |\alpha_H - \alpha_{Li}|\}$:

$$\begin{vmatrix} -\Delta E_+ & \beta - (\cancel{\Delta E_+} + \alpha_H)S \\ \beta - (\cancel{\Delta E_+} + \alpha_H)S & \alpha_{Li} - (\cancel{\Delta E_+} + \alpha_H) \end{vmatrix} = 0$$

$$\text{d'où :} \quad \begin{vmatrix} -\Delta E^{+} & \beta - \alpha_H S \\ \beta - \alpha_H S & \alpha_{Li} - \alpha_H \end{vmatrix} = 0$$

On trouve donc en ré-écrivant le déterminant qui a été développé :

$$\Delta E_{+} = E_{+} - \alpha_H \approx \frac{(\beta - \alpha_H S)^2}{\alpha_H - \alpha_{Li}} < 0$$

Ce terme étant négatif, l'orbitale associée est stabilisée par rapport à α_H. Dans le cas $E = E_{-}$, on utilise ΔE_{-} et on trouve :

$$\Delta E_{-} = E_{-} - \alpha_{Li} \approx \frac{(\beta - \alpha_{Li} S)^2}{\alpha_{Li} - \alpha_H} > 0$$

L'orbitale associée est donc déstabilisée par rapport à α_{Li} puisque ce terme est positif. De plus, $\alpha_H < \alpha_{Li} < 0$, d'où :

$$\begin{aligned} 0 > \beta - \alpha_H S &> \beta - \alpha_{Li} S \\ (\beta - \alpha_H S)^2 &< (\beta - \alpha_{Li} S)^2 \\ \frac{(\beta - \alpha_H S)^2}{\alpha_{Li} - \alpha_H} &< \frac{(\beta - \alpha_{Li} S)^2}{\alpha_{Li} - \alpha_H} \\ -\Delta E_{+} &< \Delta E_{-} \end{aligned}$$

La déstabilisation est donc là aussi plus importante que la stabilisation. On peut de plus voir qu'on peut considérer (en grosse approximation) que E_{+} a l'énergie de α_H plus une perturbation, et E_{-} a l'énergie de α_{Li} plus une autre perturbation.

L'une des équations du système pour trouver φ_{+} s'écrit :

$$c_1(-\Delta E_{+}) + c_2(\beta - \alpha_H S) = 0$$

$$\text{d'où :} \quad \frac{c_1}{c_2} = \frac{\beta - \alpha_H S}{\Delta E_{+}} = \frac{\alpha_H - \alpha_{Li}}{\beta - \alpha_H S} = \frac{\alpha_{Li} - \alpha_H}{\alpha_H S - \beta} > 0$$

c_1 et c_2 sont donc de même signe : l'OM est liante. De plus, on a supposé que $|\Delta E_{+}| \ll |\alpha_H - \alpha_{Li}|$. On trouve donc que : $(\beta - \alpha_H S)^2 \ll |\alpha_H - \alpha_{Li}|^2$ i.e. $\frac{c_1^2}{c_2^2} > 1$ d'où $c_1 > c_2$. Dans l'orbitale liante, on a donc le plus gros coefficient sur l'atome le plus électronégatif[13]. Si on mène les calculs pour l'autre OM, on trouve que les coefficents ont des signes opposés, et que le plus gros coefficient (en valeur absolue) est c_2 i.e. celui de l'atome dont l'orbitale est la plus haute en énergie. On retrouve ce qu'on a dit précédemment, à savoir qu'en grosse approximation, φ_{+} est une perturbation de α_H et φ_{-} est une perturbation de α_{Li}. Tout ceci est résumé Figure 18.

Pour résumer : on aura toujours une orbitale stabilisée (liante) et une déstabilisée (antiliante). De plus, même quand on fait interagir deux orbitales d'énergies différentes, on a $|\Delta E_{+}| < |\Delta E_{-}|$. De manière approchée, on peut dire que ΔE_{+} et ΔE_{-} sont proportionnels à $\frac{S^2}{\Delta\varepsilon}$ puisque β est proportionnelle à S. Ce résultat n'est valable que pour des orbitales d'énergies différentes pour lesquelles $\Delta\varepsilon$ est suffisamment grand. Lorsque

13. Les électronégativités de l'hydrogène et du lithium sont respectivement de 2,1 et de 1,0.

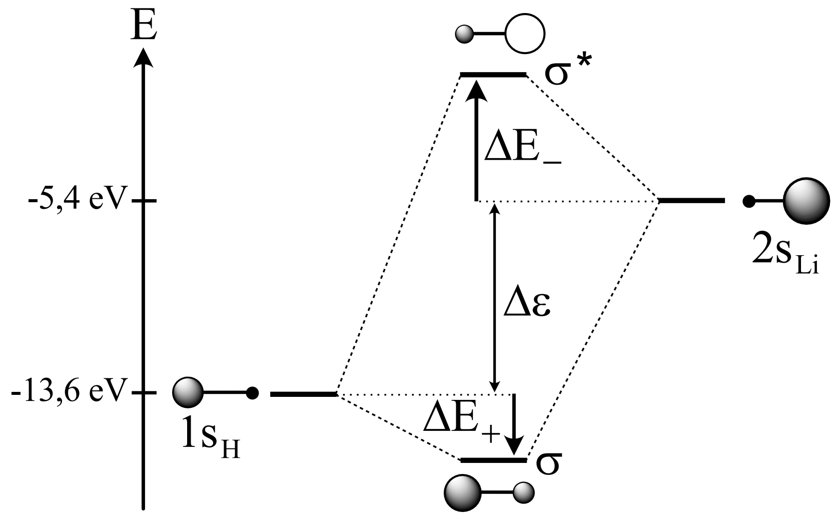


FIGURE 18 – Diagramme d'interaction de LiH.

les orbitales sont proches en énergie, certaines hypothèses faites précédemment pour les calculs ne sont plus valables et donc cette formule n'est plus correcte (et pour des orbitales de même énergie, ΔE_+ et ΔE_- sont proportionnels à S).[14]. De plus, *le coefficient de l'OA la plus basse en énergie dans l'orbitale liante est toujours le plus grand en valeur absolue, de même que le coefficient de l'OA la plus haute en énergie dans l'antiliante.* L'OM liante "ressemble" donc à l'OA de l'atome le plus électronégatif.

7.3 Recouvrement

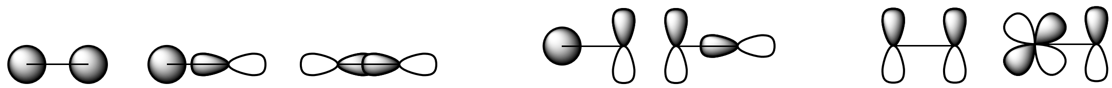
Pour qu'il y ait interaction entre deux orbitales atomiques, il faut que le recouvrement S soit non nul[15]. Deux orbitales orthogonales ne pourront donc pas interagir. De manière générale, si par rapport à un quelconque élément de symétrie donnée, χ_i est symétrique et χ_j est antisymétrique, alors $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = 0$ (on rappelle que les éléments de symétrie à considérer sont ceux qui laissent la position des noyaux invariants). Il n'y a donc pas d'interaction possible entre la $1s$ de H et les $2p_y$ et $2p_z$ de Li (en notant x l'axe de la liaison).

On appellera orbitale σ une orbitale de symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire : le recouvrement est alors dit *axial*. Dans le cas où il y a un plan nodal qui contient l'axe de la liaison, et que ce plan est plan d'antisymétrie, on parlera d'orbitale π. Le recouvrement est alors dit *latéral*. De manière générale, un recouvrement axial est plus important qu'un recouvrement latéral. Plusieurs cas sont à considérer (on appelle x l'axe de la liaison) :

14. C'est pour cela qu'on néglige les orbitales de cœur dans le développement LCAO : le recouvrement S est faible avec les orbitales de valence, et $\Delta\varepsilon$ est grand. C'est aussi une justification pour négliger les $2p$ du lithium dans LiH. Et si $\Delta\varepsilon \to \infty$, il n'y a plus d'interactions et ΔE_+ et ΔE_- tendent vers 0 : les OM sont alors les OA.

15. Si $S = 0$ alors $\beta = 0$. En faisant interagir deux orbitales **1** et **2** de recouvrement nul avec $\alpha_1 < \alpha_2$, on trouve dans le développement de φ_+ : $c_1 = 1$, $c_2 = 0$ et $E_+ = \alpha_1$ et pour φ_- : $c_1 = 0$, $c_2 = 1$ et $E_- = \alpha_2$ (ça se retrouve facilement en regardant les équations séculaires). Les "OM" sont donc les OA de départ.

- recouvrement axial non nul (cf Figure 19(a)) : c'est le cas d'orbitales ns/ns, $ns/2p_x$ ou $2p_x/2p_x$;
- recouvrement axial nul (cf Figure 19(b)) : c'est le cas d'orbitales $ns/2p_y$ ou $2p_y/2p_x$, si l'angle entre l'orientation de la $2p_y$ et l'axe x est 90° ;
- recouvrement latéral (cf Figure 19(c)) : c'est le cas d'orbitales $2p_y/2p_y$ ou $3d_{xy}/2p_y$.



(a) Recouvrements axiaux avec $S \neq 0$. (b) Recouvrements axiaux avec $S = 0$. (c) Recouvrements lateraux.

FIGURE 19 – Recouvrements possibles entre orbitales atomiques.

Dans le cas où il y a un centre d'inversion, on indicera par u les OM anti-symétriques et par g les OM symétriques (de l'allemand *gerade* et *ungerade*). Attention, ces notations n'ont pas de sens s'il n'y a pas de centre d'inversion.

7.4 Symétrie

La symétrie permet d'énormément simplifier les problèmes. En effet, on peut montrer que si 2 orbitales ont des symétries différentes, leur intégrale de recouvrement sera nulle i.e. $S = 0$ (ce qu'on a vu Partie 7.3). Dans tout ce qui va suivre (*méthode des fragments* ou *interaction à trois orbitales*), on ne fera donc pas interagir n'importe quelles orbitales ensembles. La raison de ceci est bien expliquée dans un cours de l'Université de Provence, et plutôt que le paraphraser je préfère le citer :

> "Considérons par exemple l'intégrale du produit de deux fonctions f_A et f_B : $I = \int f_A f_B d\tau$. Cette intégrale sera nulle sauf dans le cas où l'intégrant (= le produit $f_A f_B$) est invariant sous l'action de toutes les opérations de symétrie du groupe auquel la molécule appartient. En effet, toute opération de symétrie est équivalente à un changement de référentiel. Le résultat d'une intégration devant être indépendant du référentiel choisi, seul un intégrant invariant conduit à un résultat non nul. Ce résultat est la généralisation d'un cas bien connu où l'intégrant est simplement une fonction à une variable, $f_A(x)$. Une intégrale du type : $\int_{-\infty}^{\infty} f_A(x)dx$ sera nulle si la fonction f_A est impaire. Dans ce cas, on dit qu'elle n'est pas invariante sous l'action de l'opération d'inversion. Dire que l'intégrant $f_A f_B$ est invariant sous l'action de toutes les opérations de symétrie revient à dire que cette fonction sert de base pour la représentation totalement symétrique du groupe."

Pour que l'intégrale I soit non nulle, il faut donc que $\Gamma_{f_1 f_2}$ contienne A_1 (un point qu'oublie de préciser cette citation est qu'il faut considérer $\Gamma_{f_1 f_2 d\tau}$ mais comme $\Gamma_{d\tau} = A_1$, on ne le considère pas) : on décompose donc $\Gamma_{f_1} * \Gamma_{f_2}$ et on regarde si la réduction contient A_1 ; ce ne sera le cas que si $\Gamma_{f_1} = \Gamma_{f_2}$ i.e. f_1 et f_2 font parties de la même RI. Tout ceci est une condition nécessaire, mais pas suffisante : I peut être nulle pour d'autres raisons que la symétrie. On pourra consulter Chimie Physique de Atkins qui donne un exemple pour $\int xy \cdot dxdy$ sur un triangle.

On peut étendre ce résultat au calcul d'éléments de matrice : $\langle\psi|\hat{P}|\varphi\rangle \neq 0$ si $\Gamma_{\psi^*} * \Gamma_P * \Gamma_\varphi$ contient A_1 ; si $\hat{P} = \hat{H}$, commme $\Gamma_H = A_1$ il y a juste à évaluer $\Gamma_{\psi^*} * \Gamma_\varphi$. C'est pour cela que les orbitales σ et π ne se mélangent pas : pour une molécule plane, les premières sont symétriques par rapport au plan de la molécule alors que les secondes sont antisymétriques.

7.5 Méthode des fragments

Cette méthode consiste à faire interagir un premier lot d'OA entre elles pour obtenir les orbitales d'un premier fragment. Puis on fait interagir les orbitales de fragment (OF) avec le reste ; les OF seront souvent les orbitales de symétrie. Par exemple pour trouver les OM de H_2O, on fait interagir celles de H_2 avec celles de O. Ou pour obtenir les orbitales de CH_4, on cherche celles de H_4 qu'on fait interagir avec celles de C. L'avantage de cette méthode est qu'en cherchant les orbitales de symétrie de chaque fragment on détermine leurs symétries (!) : on simplifie donc l'interaction entre chaques fragments puisqu'on ne regardera alors que les orbitales de même symétrie.

Ce que nous avons vu précédemment reste valable : *le coefficient du fragment le plus bas en énergie dans l'orbitale liante est toujours le plus grand en valeur absolue, de même que le coefficient du fragment le plus haut en énergie dans l'antiliante. L'OM liante "ressemble" donc au fragment le plus bas en énergie.* Il faudra juste faire attention à comment on décompose les orbitales pour faire les fragments : il ne faudra pas le faire n'importe comment, et il faudra garder les opérations de symétrie de la molécule dans les fragments.

7.6 Molécules AH_2 linéaires

Nous commençons notre exploration des diagrammes d'OM de molécules complexes par une molécule de type AH_2, où A est un élément de la deuxième ou troisième ligne de la classification périodique. On s'intéresse en premier à la situation où les atomes sont alignés, en prenant BeH_2 pour l'exemple. On commence par la décomposer en fragments : d'une part H_2, d'autre part Be. On aura donc d'une part les orbitales de fragment σ_{H_2} et $\sigma^*_{H_2}$ que nous connaissons déjà, et d'autre part les orbitales de fragment $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$.

Dans une molécule AH_2 linéaire, les deux hydrogènes sont éloignés et le recouvrement entre les orbitales $1s$ est faible (la distance $H\cdots H$ est de 2,3 Å dans BeH_2) : l'interaction entre les deux orbitales $1s$ est donc faible et les stabilisations et déstabilisations seront faibles. Les orbitales σ_{H_2} et $\sigma^*_{H_2}$ auront donc une énergie très proche de celle de la $1s$ isolée (-13,6 eV). Les valeurs énergétiques des $2s$ et $2p$ du béryllium sont respectivement de -9,4 eV et -6,0 eV.

Nous avons souligné précédemment l'importance de la symétrie. Si suite à une opération de symétrique quelconque deux orbitales réagissent différemment (l'une étant symétrique et l'autre antisymétrique), alors elles n'interagiront pas. Nous appellerons x l'axe de la molécule (H−Be−H). Les orbitales σ_{H_2} et $\sigma^*_{H_2}$ sont symétriques par rapport à toutes les rotations possibles autour de l'axe x. Par contre, les orbitales

$2p_y$ et $2p_z$ sont antisymétriques par rapport à une rotation de 180°. Il n'y aura donc pas d'interactions entre ces deux lots. Si on considère l'inversion (ou la réflexion par rapport à un plan bissecteur de la molécule), σ_{H_2} et la $2s$ sont symétriques alors que $\sigma^*_{H_2}$ et la $2p_x$ sont antisymétriques. Au final, nous pouvons écrire que :

- La σ_{H_2} et la $2s$ interagiront ensembles pour former une liante et une antiliante.

- La $\sigma^*_{H_2}$ et la $2p_z$ interagiront ensembles pour former une liante et une antiliante.

- Les $2p_x$ et $2p_y$ n'interagiront avec aucune autre orbitale et seront inchangées.

On peut donc dessiner le diagramme énergétique présenté Figure 20.

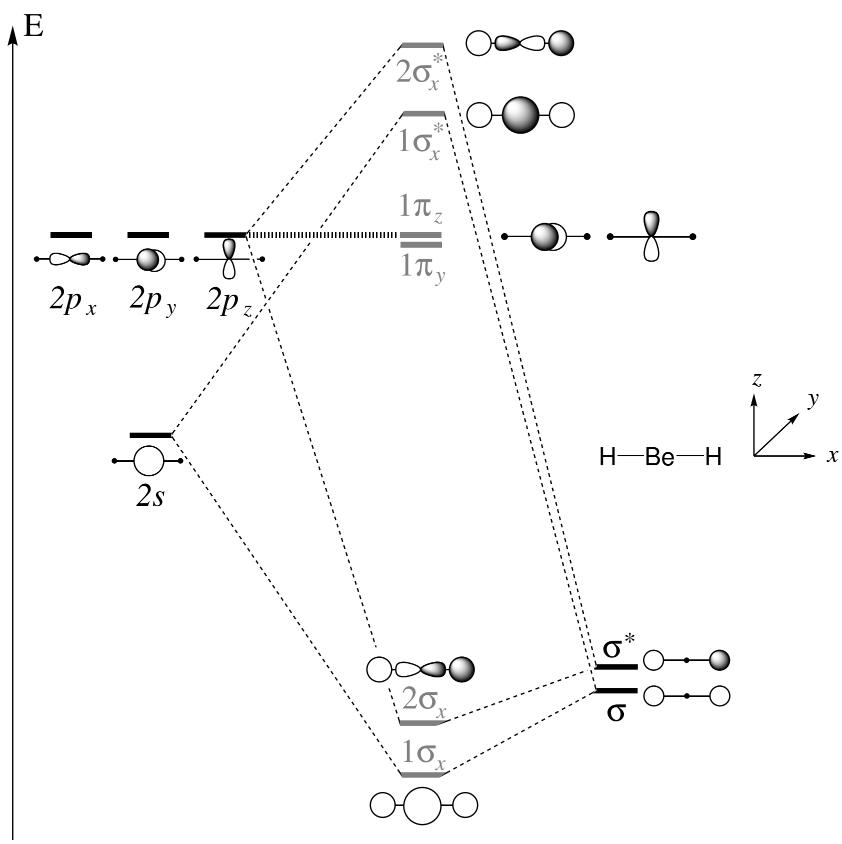


FIGURE 20 – Diagramme d'interaction entre Be et H_2 pour BeH_2 linéaire.

Ce diagramme est générique à toutes les molécules AH_2 linéaires. On trouve deux OM liantes, deux non liantes et deux antiliantes. On appelle non liantes des OM qui ne contribuent pas (ou peu) aux liaisons en ayant une stabilisation ou une déstabilisation nulle ou très faible. L'OM $1\sigma_x$ est plus basse que la $2\sigma_x$ car les OM des fragments initiaux sont plus bas en énergie.

Le béryllium a deux électrons de valence, et chaque hydrogène en a un. Il y a donc quatre électrons à placer sur le diagramme. On en déduit que la configuration électronique à l'état fondamental de BeH_2 est $1\sigma_x^2\ 2\sigma_x^2$. **Contrairement à ce que nous avons vu pour H_2, il n'y a pas de correspondance directe entre une liaison chimique du schéma de Lewis et une OM**. Les OM sont délocalisées sur toute la molécule, et chaque OM contribue aux deux liaisons Be−H. Les OM sont symétriques par rapport à Be, donc les OM liantes contribuent autant à chaque liaison, et les deux liaisons Be−H sont ainsi équivalentes (mais les deux OM qui décrivent ces liaisons ne sont pas équivalentes, que ce soit en forme ou en énergie).

7.7 Interaction à trois orbitales

Lorsqu'on doit faire interagir 2 orbitales ensemble, c'est assez simple : on fait une liante (qui aura un gros coefficient pour le fragment le plus bas en énergie) et une antiliante (qui aura un gros coefficient pour le fragment le plus haut en énergie). Mais il est fréquent qu'il y ait plus de deux orbitales d'une même symétrie à considérer. Dans le cas où il y en a trois, le problème est faisable à la main. On va considérer qu'il y a une orbitale χ_1 sur un fragment, et deux orbitales χ_2 et χ_3 sur l'autre fragment, toutes les trois de même symétrie (χ_2 et χ_3 sont orthogonales car OA d'un même fragment). On obtient un schéma d'interaction représenté Figure 21.

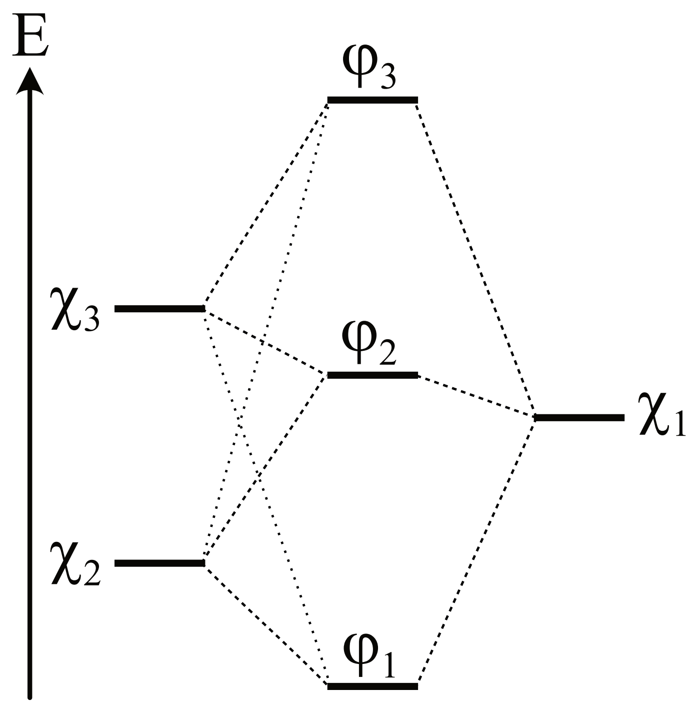


FIGURE 21 – Interaction à trois orbitales.

Les OM φ_i seront des combinaisons linéaires des fragments χ_i. De manière générale, on peut dire que :

- dans φ_1, l'interaction χ_1-χ_2 est liante et l'interaction χ_1-χ_3 aussi : l'énergie est plus basse que toutes les autres : c'est une OM liante ;
- dans φ_3, l'interaction χ_1-χ_2 est antiliante et l'interaction χ_1-χ_3 aussi : l'énergie est plus haute que toutes les autres : c'est une OM antiliante ;

- dans φ_2, l'interaction χ_1-χ_2 est antiliante et l'interaction χ_1-χ_3 est liante : son énergie est autour de celle de χ_1, soit au-dessus, soit au-dessous (en cas d'oubli, on peut le retrouver très facilement : si χ_3 est absente, φ_2 est l'antiliante de l'interaction entre χ_1 et χ_2 ; et si χ_2 est absente, φ_2 est la liante de l'interaction entre χ_1 et χ_3 ; en présence des deux, on moyenne) : c'est une OM non liante.

7.8 Molécules AH_2 coudées (l'eau)

Nous allons appliquer les résultats précédents à la construction du diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule d'eau dans sa géometrie d'équilibre. On commence par la décomposer en fragments : d'une part H_2, d'autre part O. On aura donc d'une part les orbitales de fragment σ_{H_2} et $\sigma^*_{H_2}$, et d'autre part les orbitales de fragment $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$. On appelle z l'axe bissecteur de l'angle $\widehat{HOH}$ et yz le plan de la molécule. L'eau fait partie du groupe ponctuel de symétrie C_{2v} ; on cherche la symétrie des différentes orbitales[16] :

- les orbitales $2s$ et $2p_z$ de l'oxygène ainsi que la σ_{H_2} sont de symétrie A_1 ;
- la $2p_y$ de l'oxygène et la $\sigma^*_{H_2}$ sont de symétrie B_2 ;
- et enfin la $2p_x$ de l'oxygène est de symétrie B_1.

Si on ne veut pas procéder ainsi, on peut aussi travailler avec les opérations de symétrie : à part l'identité, il y en a 3 (1 rotation C_2 et 2 réflexions σ_{xz} et σ_{yz}). Les orbitales A_1 sont symétriques par rapport à ces 3 opérations ; les B_2 sont antisymétriques par rapport à la rotation et par rapport à σ_{xz} et symétriques par rapport à σ_{yz} ; et enfin la B_1 est antisymétrique par rapport à la rotation et par rapport à σ_{yz} et symétrique par rapport à σ_{xz}.

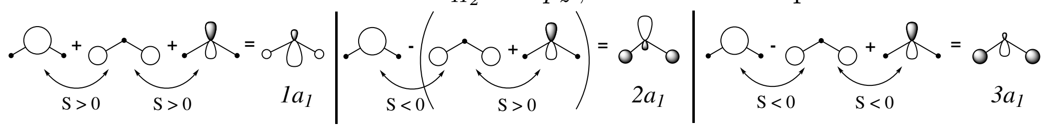
Au niveau énergétique, on a $E(2s_O) = -32,4eV$ et $E(2p_O) = -15,9eV$; dans l'eau les 2 hydrogènes sont à environ $1,5\mathring{A}$ i.e. plus du double de la distance de H_2 à l'équilibre : l'interaction entre les deux orbitales $1s$ est donc faible et les stabilisations et déstabilisations seront faibles. Les orbitales σ_{H_2} et $\sigma^*_{H_2}$ auront donc une énergie très proche de celle de la $1s$ isolée ($-13,6eV$). On peut donc écrire :

- L'orbitale $2p_x$ est seule dans sa géométrie, et sera donc inchangée dans la molécule d'eau ; on l'appellera $1b_1$ et sera une OM non-liante.
- Les deux orbitales de symétrie B_2 interagiront de manière classique : on aura donc une orbitale liante ($1b_2$) et une orbitale antiliante ($2b_2$). De manière générale, quand on labelle les OM par la RI à laquelle elles appartiennent, on les numérote en commençant par la plus basse en énergie.

- Les 3 orbitales A_1 vont interagir conformément à ce que nous avons énoncé Partie 7.7. Pour dessiner les orbitales, on le fait à la main :
  - la $1a_1$ aura une forte contribution de la $2s$ et de la σ_{H_2} et une (toute) petite contribution de la $2p_z$, toutes les interactions étant liantes ;
  - la $3a_1$ aura une forte contribution de la $2p_z$ et de la σ_{H_2} avec une petite contribution de la $2s$, toutes les interactions étant antiliantes ;

16. Dans le cas général, il faut écrire la RR de chaque fragment, la réduire en somme de RI, puis chercher les orbitales qui sont bases des RI par exemple avec la méthode des projecteurs.

- pour l'intermédiaire $2a_1$, on a une interaction antiliante entre σ_{H_2} et $2s$ et une interaction liante entre σ_{H_2} et $2p_z$; l'orbitale sera plutôt non liante.



Pour finaliser le diagramme, on met les orbitales liantes en bas, les non-liantes au milieu, et les antiliantes en haut. On obtient donc un diagramme d'énergie comme celui Figure 22 (l'orbitale $2a_1$ est non-liante et la $1b_2$ est liante, c'est pour ça que l'énergie de la $2a_1$ est supérieure à celle de la $1b_2$). Pour trouver la configuration électronique, on remplit ensuite les OM par ordre d'énergie croissante. Chaque hydrogène apporte 1 électron au système et l'oxygène apporte 6 électrons, on a donc 8 électrons qu'on place sur les orbitales $1a_1$, $1b_2$, $2a_1$ et $1b_1$; la configuration électronique fondamentale de l'eau est donc $(1a_1)^2$ $(1b_2)^2$ $(2a_1)^2$ $(1b_1)^2$.

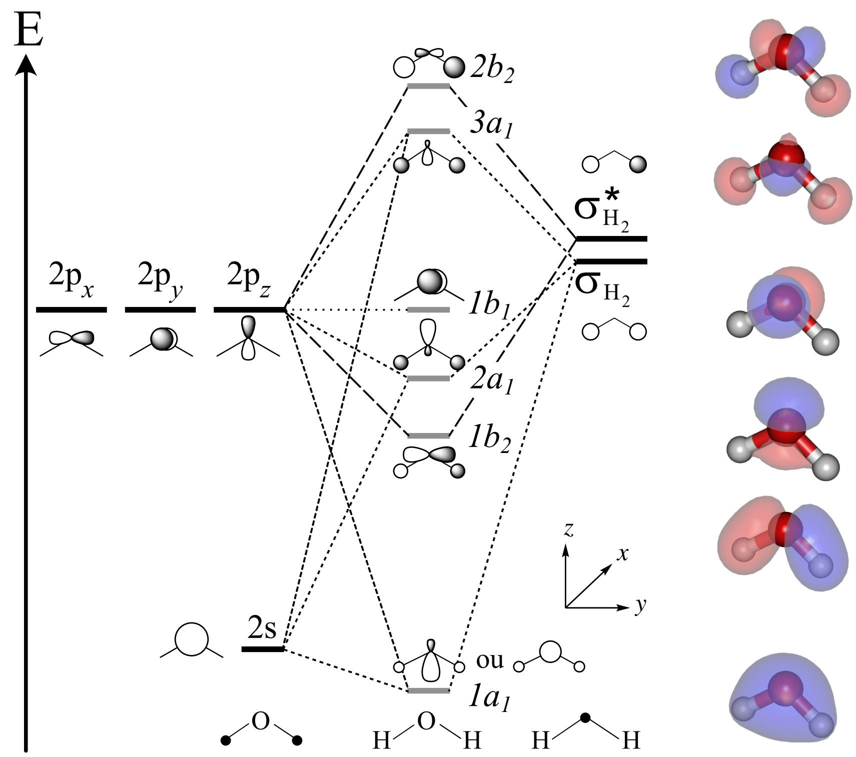


FIGURE 22 – Diagramme d'interaction entre les orbitales de O et celles de H_2 pour OH_2 coudée, et représentation des OM calculées.

On peut considérer que les deux liaisons O−H sont décrites conjointement par les OM $1a_1$ et $1b_2$. Comme ce que nous avions vu pour BeH_2, il n'y a pas de correspondance directe entre une liaison et une OM en raison du caractère délocalisé des OM. Comme les OM sont symétriques par rapport au plan Oxz, les deux liaisons O−H sont équivalentes (les recouvrements sont les mêmes de part et d'autre de l'oxygène). L'OM $2a_1$ a un fort caractère non liant car elle est orientée vers l'extérieur et ne contribue pas (ou peu) aux liaisons. L'OM $1b_1$ est elle strictement non liante. On peut donc considérer que les OM $2a_1$ et $1b_1$ décrivent les doublets non liants de l'oxygène, mais on constate que ces deux paires libres ne sont pas équivalentes en forme ou en énergie, bien que le schéma de Lewis les dessine de la même façon.

La spectroscopie de photoélectrons est une méthode qui permet de sonder les niveaux d'énergies des OM en mesurant les énergies nécessaires pour arracher des électrons. On présente Figure 23 le spectre de l'eau : on constate expérimentalement que les niveaux d'énergie associés aux électrons des OM $2a_1$ et $1b_1$ sont différents de ~ 2 eV : on retrouve que les deux doublets non liants ne sont pas équivalents.

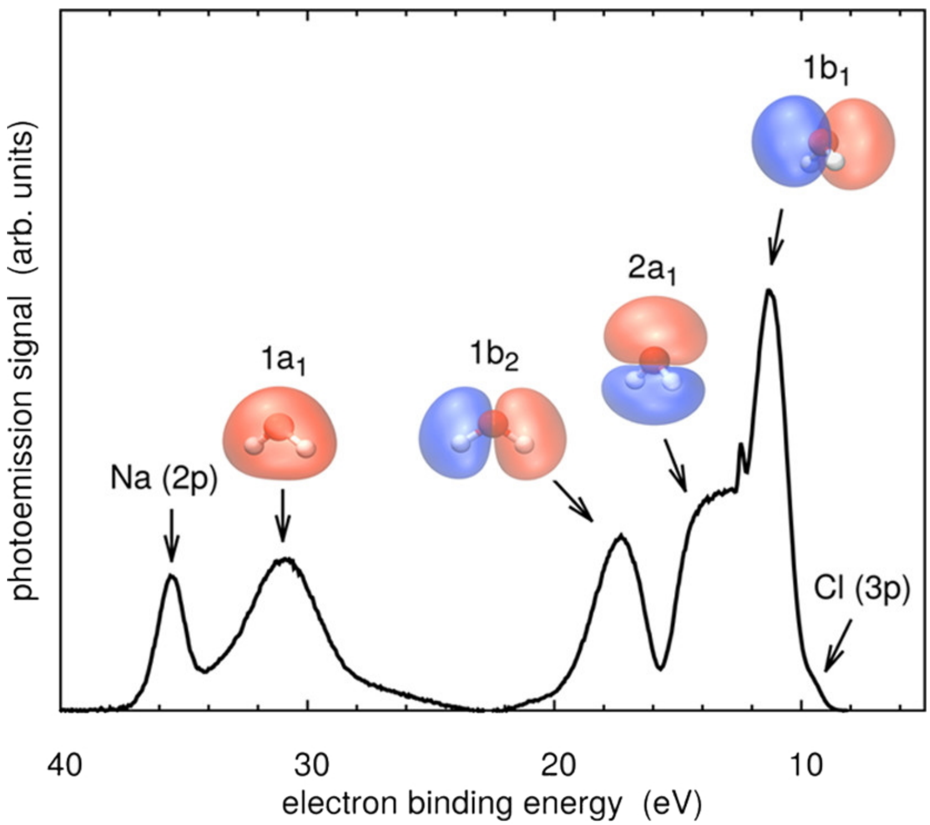


FIGURE 23 – Spectre de photoélectron de l'eau dans une solution de NaCl 1M (issue de *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6912-6915).

7.9 Diagrammes de Walsh et géométries des molécules

On peut déterminer la géométrie d'une molécule en comparant ses diagrammes d'OM tracés dans différentes géométries. Par exemple, on peut tracer le diagramme d'OM d'une molécule AH_2 dans sa géométrie coudée ainsi que dans sa géométrie linéaire et corréler les OM de chaque géométrie, c'est-à-dire les faire correspondre deux à deux en indiquant comment une OM se transformera lors de l'évolution d'un paramètre géométrique. La géométrie d'une molécule sera celle qui minimise l'énergie totale, mais la règle de Walsh nous dit que "*un système aura la même géométrie que son orbitale la plus haute occupée (HO). Lorsqu'on compare deux géométries d'un système, la géométrie d'équilibre est donc celle où la HO est la plus basse en énergie. Si dans deux géométries différentes les HO ont même énergie, alors c'est l'orbitale HO-1 qui donnera la géométrie du système*". Au cours du passage d'une OM à une autre (en faisant varier un angle par exemple), les propriétés de symétries des OM sont conservées : une OM symétrique par rapport à un élément ne deviendra pas antisymétrique par rapport à cet élément de symétrie.

Nous allons utiliser les diagrammes de BeH_2 et OH_2. La position des niveaux énergétiques (aussi bien des $2s$ et $2p$ que des OM formées) dépendent de l'atome A mais l'allure reste toujours la même. La plus grosse incertitude repose souvent sur la position des OM antiliantes qui peuvent parfois être inversées. On représente ensuite la corrélation entre les OM selon l'évolution de l'angle θ en partant de $\theta = 180$ i.e. la géométrie linéaire (cf Figure 24), et on s'intéresse essentiellement à l'évolution du recouvrement au cours de la déformation.

- En partant de l'orbitale $1\sigma_x$ en linéaire, si θ diminue alors un recouvrement avec la $2p_z$ apparaît et favorise les interactions liantes ; l'orbitale prend la forme de la $1a_1$ en étant stabilisée. Les deux OM sont donc corrélées, et l'énergie de la $1a_1$ est plus basse.
- En partant de l'orbitale $2\sigma_x$ en linéaire, si θ diminue alors le recouvrement entre $\sigma^*_{H_2}$ et la $2p_x$ diminue ; l'orbitale prend la forme de la $1b_2$ en étant déstabilisée.
- L'orbitale $2p_y$ donne la $1\pi_y$ dans le cas linéaire et la $1b_1$ dans le cas coudé. Quelque soit la géométrie, elles restent seules dans leurs symétries avec une énergie inchangée.
- L'orbitale $2p_z$ donne lieu à la $1\pi_z$ dans le cas linéaire. Lorsque l'angle diminue, elle prend la forme de l'orbitale $2a_1$ car l'interaction avec la σ_{H_2} apparaît. C'est parfois plus facile de le voir dans l'autre sens, en se demandant quel serait la forme de la $2a_1$ dans une géométrie linéaire. De plus, lorsque θ diminue, le recouvrement avec la σ_{H_2} stabilise l'OM. La $1\pi_z$ et la $2a_1$ sont donc corrélées, et l'énergie de la $2a_1$ est plus faible.
- En partant de la $1\sigma^*_x$ en linéaire, lorsque l'angle diminue des recouvrements antiliants apparaissent entre la σ_{H_2} et la $2p_z$ ce qui déstabilise l'OM qui monte en énergie en prenant la forme de la $2b_2$.
- En partant de la $2\sigma^*_x$ en linéaire, lorsque l'angle diminue les recouvrements antiliants diminuent et l'OM est stabilisée en prenant la forme de la $3a_1$.

On voit que pour les deux OM antiliantes, l'une monte en énergie et l'autre baisse, et elles se croisent donc. Selon l'angle, ce sera la $2b_2$ ou la $3a_1$ qui sera la plus haute en énergie. Dans le cas de l'eau en géométrie d'équilibre, le croisement n'a pas lieu et la Figure 22 est correcte. Dans un diagramme de corrélation, deux orbitales de **mêmes** symétries ne se croisent pas (règle de non-croisement). Si l'une monte et l'autre descend, elles se mettent à interagir et il y a un croisement évité. Nous ne rentrerons pas dans les détails de ce cas-là.

En utilisant la règle de Walsh, on peut prédire que : (1) BeH_2 est linéaire car a 4 électrons ; (2) CH_2 est coudée car a 6 électrons ; (3) NH_2^+ est coudée car a 6 électrons ; (4) OH_2 est coudée : l'eau a 8 électrons mais l'orbitale haute occupée a une droite de corrélation horizontale insensible à la géométrie. En regardant l'OM en dessous ($1\pi_z/2a_1$), la géométrie la plus stable est coudée.

7.10 Molécules diatomiques de la deuxième période

Nous allons maintenant nous intéresser à la construction du diagramme d'OM de molécules comme N_2 ou O_2. Ce sont ces molécules qui ont permis à la théorie des OM d'acquérir ses premières lettres de noblesse car on a ainsi enfin pu expliquer la structure électronique de la molécule de dioxygène, qui est très mal décrite par

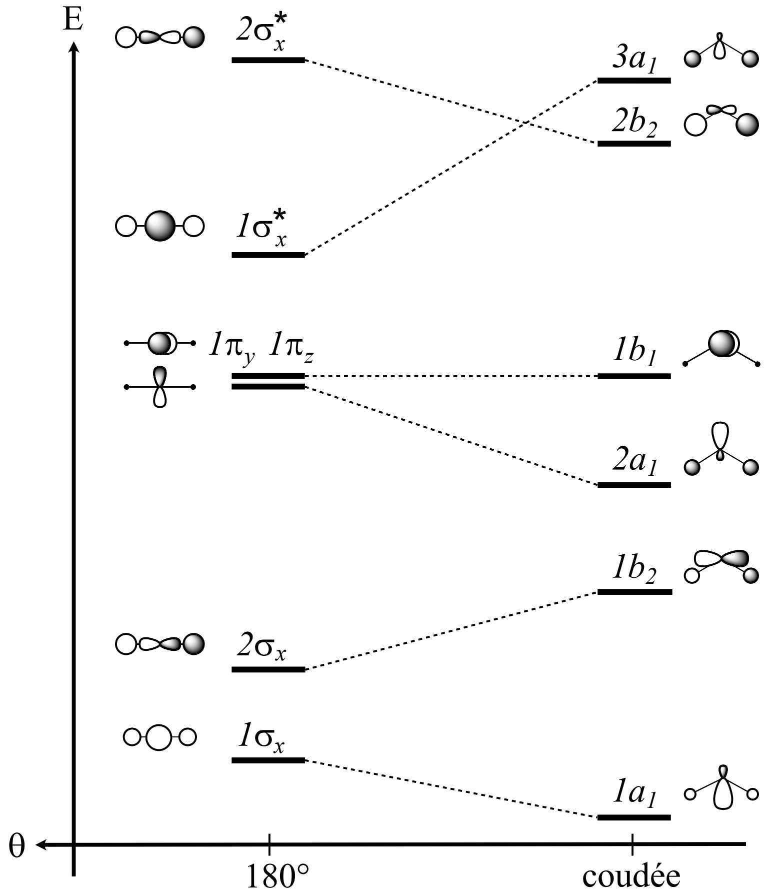


FIGURE 24 – Diagramme de Walsh selon l'angle pour les molécules AH_2.

le modèle de Lewis qui avait cours à l'époque. Pour chaque atome, nous prendrons comme orbitales de valence les $2s$ et les $2p$[17]. Nous allons commencer par regarder le cas de O_2, et nous appellerons z l'axe de la liaison et xz le plan de la feuille.

7.10.1 Diagrammes non corrélés

Nous l'avons vu, on ne fait interagir que des orbitales de même symétrie. Les deux orbitales $2p_x$ ont même symétrie, ainsi que les deux orbitales $2p_y$, et à chaque fois ces deux orbitales sont seules dans leurs symétries. On a donc deux intéractions à deux orbitales, et on va ainsi former pour chaque lot d'orbitales (soit $\{2p_x\}$, soit $\{2p_y\}$) une OM liante et une OM antiliante. Les stabilisations et déstabilisations dûes à ces intéractions ont même valeurs (les orbitales de départ sont les mêmes à une rotation près), on forme donc un lot de 2 OM liantes dégénérées et un lot de 2 OM antiliantes dégénérées. De plus, les orbitales atomiques considérées sont antisymétriques par rapport à un plan contenant l'axe de la molécule, elles sont donc de type π. Les OM liantes seront donc notées π_u^x et π_u^y (u car elles sont antisymétriques par rapport au centre d'inversion) et les OM antiliantes seront quant à elles notées π_g^x et π_g^y (g car elles sont symétriques par rapport au centre d'inversion) (cf Figure 25).

17. Le recouvrement entre les OA de cœurs et les OA de valence est négligeable devant celui entre OA de cœurs ou entre OA de valence. Les OA de cœurs sont donc les OA qui ne participeront pas aux liaisons et qui donneront naissance à des OM non-liantes.

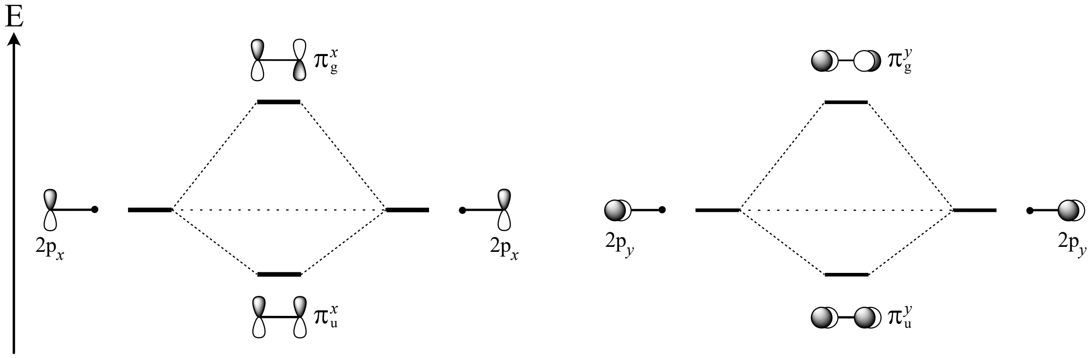


FIGURE 25 – OM de symétrie π des molécules de dioxygène ou de difluor.

Nous allons maintenant regarder les OM σ. Les orbitales $2s$ et $2p_z$ sont de mêmes symétries, elles peuvent donc potentiellement intéragir ensembles dans une intéraction à 4 orbitales. Mais pour les atomes d'oxygène ou de fluor, l'orbitale $2s$ est très basse en énergie par rapport aux orbitales $2p$. Et nous avons vu que plus deux OA sont éloignées en énergie, plus leurs interactions (et donc leurs stabilisation/déstabilisation) diminuent. On pourra donc ici négliger l'intéraction $2s/2p_z$ et on aura deux schémas d'intéraction à deux orbitales (au lieu d'un à quatre orbitales). On va donc ici aussi faire à chaque fois une OM liante et une OM antiliante ; les OM liantes seront notées σ_g et les antiliantes σ_u [18] (cf Figure 26).

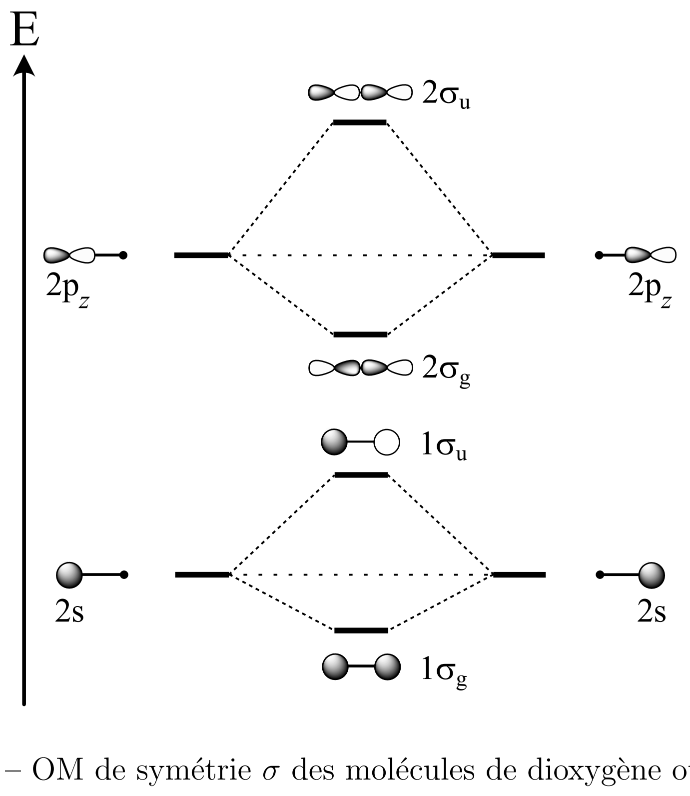


FIGURE 26 – OM de symétrie σ des molécules de dioxygène ou de difluor.

18. Il y a une petite différence à noter entre les OM liantes : si les orbitales atomiques de chaque site sont pris de même phases, l'orbitale $1\sigma_g$ est proportionnelle à $2s_1 + 2s_2$ alors que l'orbitale $2\sigma_g$ est proportionnelle à $2p_{z1} - 2p_{z2}$ pour que les lobes de même signe soient en face. Il en est de même avec les OM antiliantes en changeant les signes respectifs.

On peut maintenant tracer le diagramme complet de la molécule de dioxygène. L'orbitale $2\sigma_g$ sera plus basse en énergie que les π_u car un recouvrement axial est plus important qu'un recouvrement latéral et donc la stabilisation est plus importante. Pour les mêmes raisons, l'orbitale $2\sigma_u$ sera plus haute en énergie que les π_g. On obtient donc le diagramme représenté Figure 27. On appelle ce diagramme un diagramme non corrélé car on ne fait pas intervenir de corrélation entre les orbitales $2s$ et les orbitales $2p_z$. Chaque oxygène apporte 6 électrons de valence. On peut donc mettre deux électrons sur les cinq orbitales les plus basses en énergie (de $1\sigma_g$ à $\pi_u^{x/y}$), un sur la π_g^x et un sur la π_g^y : **deux électrons restent non appariés, ce qui explique les propriétés paramagnétiques de la molécule**.

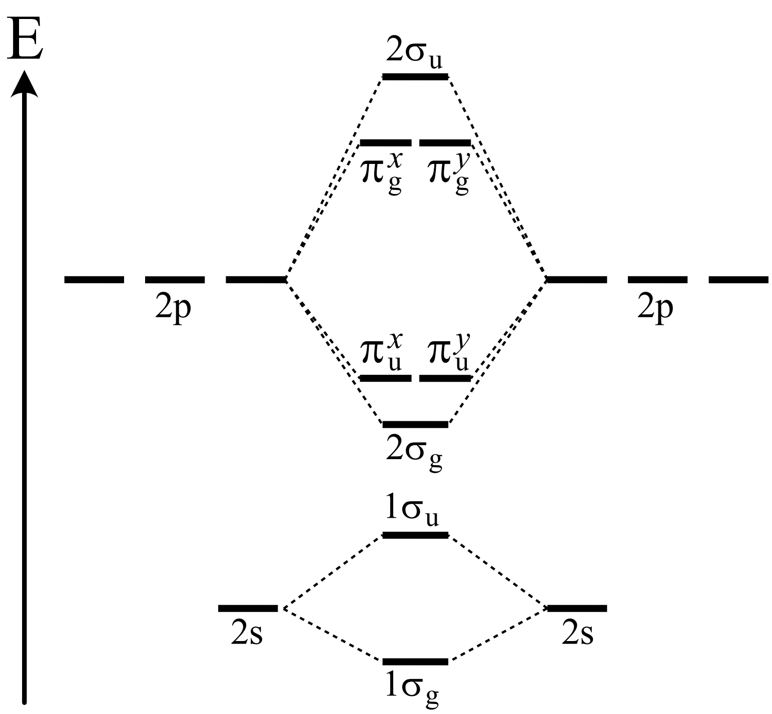


FIGURE 27 – Diagramme d'OM des molécules de dioxygène ou de difluor.

7.10.2 Diagrammes corrélés

Pour tracer le diagramme d'OM du dioxygène, nous avons négligé les interactions $2s/2p_z$. Cela se justifie pour O_2 et F_2, mais pas pour les autres molécules diatomiques de la deuxième période. En effet, les écarts respectifs pour Be, C, N, O, F et Ne sont 9,0 eV, 8,7 eV, 12,7 eV, 16,5 eV, 21,5 eV et 26,8 eV : pour Be, C ou N, les OA sont proches en énergie et interagissent. On doit donc faire une interaction à 4 orbitales.

Regardons donc maintenant le cas de N_2. Pour les orbitales π, rien n'est changé par rapport à O_2. Pour les orbitales σ par contre, on ne peut plus négliger les intéractions entre orbitales $2s$ et $2p_z$ car elles sont trop proches en énergies. Pour résoudre le problème d'intéraction à quatre orbitales, on utilise la méthode des fragments : on fait d'abord interagir les $2s$ et les $2p_z$ ensemble (comme ce qu'on a fait pour O_2, cf Figure 26). Puis on fait interagir les orbitales de fragment de mêmes symétries i.e. les σ_g ensembles et les σ_u ensembles. On a donc à nouveau des intéractions à deux orbitales qu'on sait traiter. On va donc obtenir les OM représentées Figure 28.

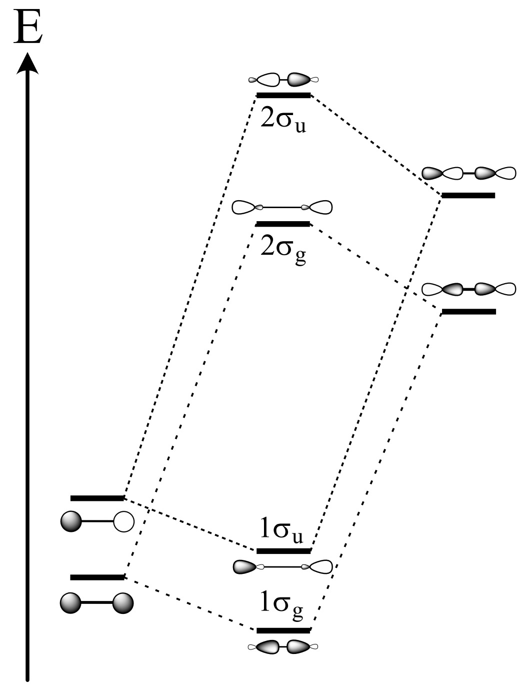


FIGURE 28 – OM de symétrie σ de la molécule de diazote.

Les caractères liants ou antiliants des OM vont être nettement modifiés entre les orbitales de fragment et les orbitales moléculaires. Ceci a pour conséquence directe de modifier les énergies des orbitales : les orbitales 1σ sont globalement abaissées en énergie alors que les 2σ montent en énergie. L'OM $2\sigma_g$ va ainsi avoir une énergie supérieure à celle des orbitales π_u (la $2\sigma_u$ restera par contre plus antiliante que les π_g car le recouvrement axial sera plus antiliant que le latéral). On a alors le diagramme d'orbitales moléculaires représenté Figure 29 qu'on appelle diagramme corrélé.

La grosse différence entre les diagrammes d'OM de N_2 et de O_2 est la position du niveau énergétique de l'orbitale $2\sigma_g$. C'est en fait la différence énergétique entre les OA $2s$ et $2p$ et le recouvrement entre ces orbitales qui permet de quantifier l'importance de la corrélation (le recouvrement étant lui-même lié à la distance entre les atomes et à la contraction des orbitales i.e. à l'électronégativité des atomes). L'écart énergétique et l'électronégativité des atomes prédisent une forte corrélation pour les éléments à gauche de la classification périodique (lithium, beryllium, etc ...). **La transition se fait entre l'azote et l'oxygène. On aura donc un diagramme corrélé pour les molécules de Li_2 à N_2 et un diagramme non corrélé pour O_2 à Ne_2.** Pour les molécules diatomiques de la troisième période, les orbitales $3s$ et $3p$ sont proches en énergie et on a des diagrammes corrélés ; il en sera de même pour tous les dihalogènes autres que F_2.

7.10.3 Structure électronique des molécules A_2

Par analogie avec le modèle de Lewis, on peut définir le nombre de liaisons entre deux atomes par $n = \frac{n_l - n_a}{2}$ où n_l est le nombre d'électrons sur des orbitales liantes et n_a le nombre d'électrons sur des orbitales antiliantes. Etudions le cas des 8 molécules A_2 de la deuxième période :

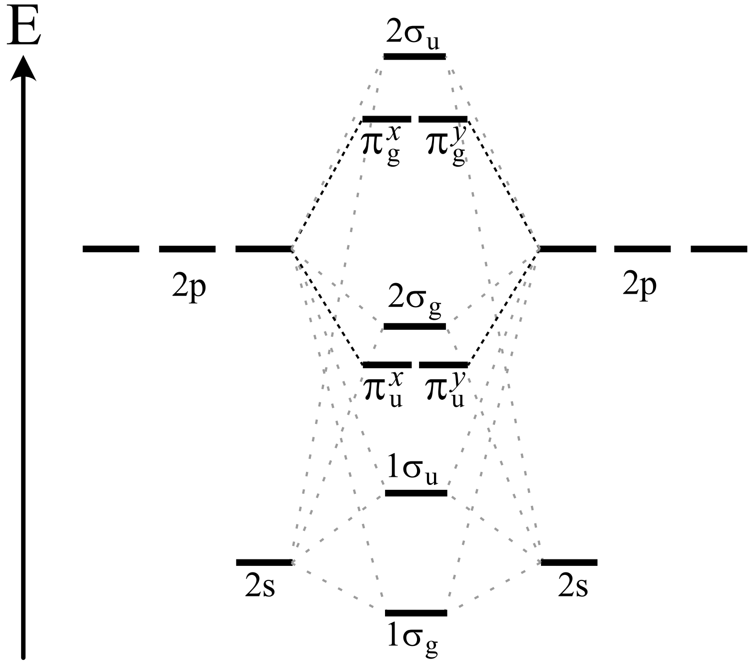


FIGURE 29 – Diagramme d'OM de la molécule de diazote.

- Li_2 de configuration électronique fondamentale $(1\sigma_g)^2$ (abrégée en c.e.f. pour la suite de cette partie) : on trouve $n = 1$ et la liaison est de type σ.
- Be_2 de c.e.f. $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$: on trouve $n = 0$ ce qui est conforme à l'expérience puisque Be_2 n'existe pas.
- B_2 de c.e.f. $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(\pi_u^x)^1(\pi_u^y)^1$: on trouve $n = 1$ et la liaison est de type π (la contribution des électrons σ est nulle et ceux-ci formeront des doublets non liants), une structure de Lewis associée serait donc $|\mathrm{B} - \mathrm{B}|$. On a en fait deux demi-liaisons π dans des plans orthogonaux : 1 électron dans π_u^x et 1 électron dans π_u^y. De plus, on trouve que la molécule B_2 est paramagnétique ce qui est une preuve de validité du modèle : si on n'avait pas pris en compte la corrélation, l'orbitale $2\sigma_g$ serait sous les π_u et B_2 serait donc diamagnétique.
- C_2 de c.e.f. $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(\pi_u^x)^2(\pi_u^y)^2$: on trouve $n = 2$ et les 2 liaisons sont de type π, une structure de Lewis associée serait donc $|\mathrm{C} = \mathrm{C}|$. Il faut noter qu'une quadruple liaison n'est pas envisageable puisque les électrons $1\sigma_u$ annulent le caractère liant des électrons $1\sigma_g$ (les électrons σ forment les doublets non liants). La molécule C_2 peut donc exister, mais polymérise pour donner lieu à des formes plus stables du carbone.
- N_2 de c.e.f. $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(\pi_u^x)^2(\pi_u^y)^2(2\sigma_g)^2$: on trouve $n = 3$, i.e. une triple liaison entre les deux atomes, avec 1 liaison σ et 2 liaisons π [19].
- O_2 de c.e.f. $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(\pi_u^x)^2(\pi_u^y)^2(\pi_g^x)^1(\pi_g^y)^1$: on trouve $n = 2$ et une molécule paramagnétique. Sur les 6 électrons σ, 4 sont liants et 2 antiliants, donc il y a une liaison σ et deux doublets non liants. Il en est de même pour les 6 électrons π : on a donc une liaison π et deux doublets non liants de plus. D'où la structure de Lewis classique de O_2. Notons cependant que la liaison π

19. En y pretant plus attention, la liaison σ est plutôt décrite par l'orbitale $1\sigma_g$ et les doublets non liants par les orbitales $1\sigma_u$ et $2\sigma_g$.

est en fait deux demi-liaisons comme pour B_2 (1 électron dans la π_u et 1 dans la π_g à chaque fois).

- F_2 de c.e.f. $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(\pi_u^x)^2(\pi_u^y)^2(\pi_g^x)^2(\pi_g^y)^2$: on trouve $n = 1$ et l'ensemble des électrons π sont globalement non liants. La liaison σ de F_2 est globalement décrite par l'orbitale $2\sigma_g$ et il y a en tout 6 doublets non liants.
- Ne_2 de c.e.f. $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(\pi_u^x)^2(\pi_u^y)^2(\pi_g^x)^2(\pi_g^y)^2(2\sigma_u)^2$: on trouve $n = 0$ et comme la déstabilisation est supérieure à la stabilisation, cela explique pourquoi les atomes de gaz rares ne forment pas de liaisons entre eux.

7.10.4 Molécules de type AB

Les OM π se construisent de manière similaire à celles des molécules A_2 : on forme donc deux orbitales liantes dégénérées surtout développées sur l'atome le plus électronégatif et deux orbitales antiliantes dégénérées surtout développées sur l'atome le moins électronégatif (les indices u et g n'auront plus lieu d'être puisqu'il n'y a plus de centre d'inversion). Pour les OM σ c'est plus compliqué car selon la différence d'électronégativité entre A et B, les intéractions prépondérantes peuvent être entre OA $2s_A/2s_B$ ou entre OA $2s_A/2p_B$. De plus comme il n'y a plus de centre d'inversion, on ne peux plus utiliser la méthode des fragments comme ce qu'on a fait pour les molécules A_2. Il n'y a donc pas de cas général et tout se fait au cas par cas.

8 Méthodes de Hückel

8.1 Historique

La méthode de Hückel est un calcul d'orbitales moléculaires dans le cadre de l'approximation LCAO. Elle a joué un rôle historique important, et a été très utilisée pour calculer les orbitales moléculaires des molécules aromatiques ou, plus généralement, conjuguées. La méthode a été publiée initialement par Hückel en 1930 pour l'étude de l'éthylène, et en 1931 pour le calcul des OM du benzène. Lennard-Jones l'a généralisée aux polyènes (1937). Coulson et Longuet-Higgins l'ont utilisée et diversifiée jusqu'en 1949. Mais durant et après la seconde guerre mondiale, l'apparition des calculs par ordinateurs a permis de faire des calculs plus quantitatifs (méthode de Hückel étendue, méthodes auto-cohérentes ...). Cependant la méthode est encore utilisée, surtout pour sa simplicité. Elle est donc vraiment importante à connaître et comprendre. En plus des leçons qui portent dessus, c'est quelque chose qui est déjà tombée aux écrits.

8.2 Méthode de Hückel simple

On part de l'équation de Schrödinger stationnaire. On lui applique les approximations de Born-Oppenheimer et de champ moyen, ce qui nous permet d'écrire :

$$\hat{\mathcal{H}}_{el} = \sum_i \hat{h}(i) \quad \text{avec} \quad \hat{h}(i)\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \qquad \psi = \prod_i \phi_i \quad \text{et} \quad E_{el} = \sum_i \varepsilon_i$$

Pour les OM ϕ_i, on utilise l'approximation LCAO et on a donc : $\phi_i = \sum_j c_{ij}\chi_j$ (où les χ_j sont les OA). En injectant ça dans l'équation de Schrödinger mono-électronique, on projette sur les χ_k, et on tombe sur les équations séculaires :

$$\sum_j c_{ij} h_{kj} = \varepsilon_i \sum_j c_{ij} S_{kj}$$

La méthode de Hückel consiste à paramétriser les intégrales h_{kj} et S_{kj}. Elle est valable à condition qu'il n'y ait qu'une orbitale atomique par atome considéré. C'est le cas des polyènes, où la base considérée est alors la base des OA $2p_z$. On pose :

$h_{ii} = \alpha_i$ appelée intégrale coulombienne
$h_{ij} = 0$ si i et j ne sont pas adjacents
$h_{ij} = \beta_{ij}$ sinon (appelée intégrale de résonance)
$S_{ij} = \delta_{ij}$ (approximation la plus forte car pour qu'il y ait conjugaison il faut $S_{ij} \neq 0$)

Cette méthode peut tout à fait s'appliquer à des problèmes autres que les polyènes, l'étude de fragments de n atomes d'hydrogènes par exemple, ou une chaîne H_∞.

8.3 Paramètres

L'intégrale coulombienne représente l'énergie de l'OA χ_i avant interaction [20], c'est donc un paramètre caractéristique de l'atome portant l'orbitale atomique. L'intégrale

20. On a $\alpha_i = h_{ii} = \langle\chi_i|\hat{h}|\chi_i\rangle$. On peut faire apparaître un hamiltonien atomique de l'atome isolé dans $\hat{h}$. On a alors $\alpha_i = \langle\chi_i|\hat{h}_{\text{atome A}}|\chi_i\rangle + \langle\chi_i|\hat{h}_{\text{atomes autre que A}}|\chi_i\rangle$. Ce second terme est nettement plus faible que le premier car l'électron occupe l'OA χ_i centré sur **A**. On peut donc écrire $h_{ii} \approx E_{\chi_i}$, énergie de l'orbitale dans l'atome isolé.

de résonance est caractéristique de la liaison entre les atomes i et j (ainsi évidemment que des orbitales choisies). α_i et β_{ij} sont négatifs. Pauling et Wheland ont montré (1950) que l'on pouvait simplifier les calculs dans le cas de molécules hétéroatomiques en exprimant les intégrales coulombiennes et de résonance en fonction des paramètres du carbone et des électronégativité des atomes : on pose donc $\alpha_X = \alpha + h_X\beta$ et $\beta_X = k_X\beta$. On note en général $\alpha_C = \alpha$ et $\beta_{CC} = \beta$. On donne certains de ces paramètres Tableau 5.

Paramètres de la méthode	Intégrale coulombienne	Intégrale de résonance
Carbone	$\alpha_C = \alpha$	$\beta_{CC} = \beta$
Oxygène à 1 électron	$\alpha_O = \alpha + \beta$	$\beta_{CO} = \beta$
Oxygène à 2 électrons	$\alpha_O = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CO} = 0,8\beta$
Azote à 1 électron	$\alpha_N = \alpha + 0,5\beta$	$\beta_{CN} = \beta$
Azote à 2 électrons	$\alpha_N = \alpha + 1,5\beta$	$\beta_{CN} = 0,8\beta$
Fluor	$\alpha_F = \alpha + 3\beta$	$\beta_{CF} = 0,7\beta$
Chlore	$\alpha_{Cl} = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CCl} = 0,4\beta$
Brome	$\alpha_{Br} = \alpha + 1,5\beta$	$\beta_{CBr} = 0,3\beta$
Methyl (modèle hétéroatomique)	$\alpha_{Me} = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CMe} = 0,7\beta$

TABLE 5 – Paramètres des hétéro-élements dans la méthode de Hückel.

On appelle oxygène à 1 électron, un atome d'oxygène mettant en jeu une seule orbitale $2p_z$ (comme le carbone) : ce sera de le cas d'un oxygène dans un carbonyle. Les oxygènes à deux électrons mettent en jeu un doublet d'électrons comme dans un énol. Il est normal d'avoir $\alpha_O < \alpha_C$ car l'oxygène est plus électronégatif que le carbone, l'énergie de son orbitale est donc inférieure. Le paramètre β_{ij} devrait tenir compte de la longueur de la liaison $i-j$, et donc on pourrait rencontrer la méthode de Hückel avec un paramètre β qui dépend de R_{ij}. Enfin, lorsqu'on a des ramifications (un groupement méthyl par exemple), il est courant de remplacer le groupement par un hétéroatome X fictif qui apporte deux électrons au système π et auquel on donne certains paramètres : deux des OM du fragment CH_3 (une liante et une antiliante) ont la symétrie π et peuvent donc interagir avec les OA $2p_z$. La liante est doublement occupée, et l'antiliante est suffisament haute en énergie pour qu'on la néglige.

8.4 Utilisation

Prenons l'exemple de l'éthylène ($H_2C{=}CH_2$). La première étape dans un problème de Hückel est toujours de numéroter les atomes. On se sert ensuite des équations séculaires établies Partie 5.4, mais qu'on simplifie avec les hypothèses de cette méthode. On a ici un problème de dimension 2. On a donc :

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

Les termes hors diagonaux se limitent à β car pour $i \neq j$, $S_{ij} = 0$. Comme nous l'avons vu, il faut annuler le déterminant de ce système qui a sinon pour solution $c_1 = c_2 = 0$. Une simplification courante est de poser $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$. D'où :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = \beta^2 \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

On doit résouvre $x^2 - 1 = 0$, et on a donc : $x = \pm 1$. D'où $E = \alpha \mp \beta$. On a donc trouvé les énergies de manière très simple et très rapide (c'était le but...). Pour trouver la forme des orbitales, on reprend le système de départ ; le déterminant étant nul, le système d'équations est lié. Dans notre cas, comme il y en a deux, cela veut dire qu'elles sont proportionnelles. On prend donc une des deux équations, et la condition de normalisation. Regardons le cas avec $x = -1$ i.e. $E = \alpha + \beta$:

$$\begin{cases} -c_1 + c_2 = 0 \\ c_1^2 + c_2^2 = 1 \end{cases}$$

On trouve donc $c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$. On a donc $\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{z_1} + 2p_{z_2})$. Pour $x = +1$ i.e. $E = \alpha - \beta$ on trouve $\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{z_1} - 2p_{z_2})$. Ce sont les mêmes formules que celles que nous avions trouvées Partie 7.1.2 avec S=0.

Regardons le cas du méthanal ($H_2C{=}O$) : l'oxygène apporte ici 1 électron au système. On a donc $\alpha_O = \alpha + \beta$ et $\beta_{CO} = \beta$. D'où le déterminant :

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = 0$$

On trouve $E_1 = \alpha + 1.62\beta$ et $E_2 = \alpha - 0.62\beta$. Et ensuite $\phi_1 = 0,532 p_{z_C} + 0,852 p_{z_O}$ et $\phi_2 = 0,852 p_{z_C} - 0,532 p_{z_O}$: on retrouve le fait que l'OM liante a le plus gros coefficient sur l'atome le plus électronégatif.

Prenons un dernier exemple, celui du 2-methylbutadiène. On numérote de 1 à 4 les atomes du butadiène et 5 le methyl. Le déterminant séculaire va s'écrire :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0,7 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 0 \\ 0 & 0,7 & 0 & 0 & x+2 \end{vmatrix} = 0$$

L'utilisation de la méthode de Hückel consiste donc principalement à écrire le déterminant séculaire de la matrice $H - E.Id$, puis le résoudre. Sur le déterminant (qui est symétrique), on a toujours des x sur la diagonale, et des 1 en $\{i, j\}$ si les atomes i et j sont liés (0 sinon) (ou les valeurs correspondantes si on a des hétéro-élements). Cependant, ne serait-ce que pour le benzène, résoudre un déterminant 6x6 n'est pas toujours facile à la main. On peut donc utiliser la symétrie pour simplifier le problème. Dans un problème d'agrégation, il est envisageable qu'on vous donne les résultats et qu'on vous demande de travailler dessus.

Commentaire : lorsqu'il ne manque qu'une valeur des énergies, une méthode pratique est d'utiliser la conservation de la trace. Dans la base des orbitales $2p_z$, la trace de la matrice du hamiltonien vaut $\sum_i \alpha_i$. Quand on cherche les orbitales moléculaires, on fait un changement de base ; dans cette nouvelle base des OM, la matrice est alors diagonale et sur la diagonale on a les énergies des OM ε_i. Or la trace est indépendante de la base dans laquelle on regarde la matrice. On a donc : $\sum_i \alpha_i = \sum_i \varepsilon_i$.

8.5 Résultats supplémentaires

En plus de l'énergie et de la forme des OM, on peut pousser un peu plus loin l'utilisation de cette méthode. On définit l'*énergie totale* π par $E^\pi = \sum_i n_i \varepsilon_i$ où la somme se fait sur les orbitales i, d'énergie ε_i et d'occupation n_i. L'*énergie de liaison* π se définit comme la différence entre l'énergie totale π et l'énergie des électrons pris dans les atomes isolés : $E^\pi - \sum_i \alpha_i$. L'*énergie de délocalisation* (ou *énergie de résonance*) compare l'énergie du système avec l'énergie du même système où les liaisons sont localisées, i.e. avec plusieurs fragments éthylène ayant chacun pour énergie $\alpha + \beta$ (ou avec les fragments associés si on a des hétéro-élements) : $n \times (\alpha + \beta) - E^\pi$.

On définit aussi la *charge globale* de l'atome **A** par $Q_A = \sum_i n_i c_{iA}^2$ où la somme se fait sur les orbitales et où n_i est le nombre d'occupation de l'orbitale i ; c_{iA} représente le coefficient de l'atome **A** dans l'orbitale i. La charge nette est ensuite définit par : $q_A = N_A - Q_A$ où N_A est le nombre d'électrons apportés par l'atome **A** (1 pour un carbone par exemple). On peut aussi définir l'*indice de liaison* entre les atomes **R** et **S** par $p_{RS} = \sum_i n_i c_{iR} c_{iS}$ où là aussi la somme est faite sur les orbitales et n_i représente l'occupation de l'orbitale i alors que c_{iR} et c_{iS} sont les coefficients des atomes **R** et **S** dans l'orbitale. Il y a encore d'autres types de grandeurs qu'on peut définir, comme l'*indice de valence libre*, que nous ne détaillerons pas ici (cf Exercice 13.4.2).

Prenons l'exemple du cation allyle $C_3H_5^+$. Le déterminant séculaire s'écrit :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Ses racines sont $x = \{-\sqrt{2}, 0, \sqrt{2}\}$. On peut ici remarquer que le déterminant séculaire (et donc les énergies et formes des OM) ne dépend pas de l'état d'oxydation du système : on aurait le même déterminant avec le radical $C_3H_5^{\cdot}$ ou avec $C_3H_5^-$; seules les occupations des orbitales changent alors. C'est un des défauts de la méthode de Hückel. Les énergies et formes des OM sont :

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta : \varphi_1 = 0,5 \cdot 2p_1 + 0,707 \cdot 2p_2 + 0,5 \cdot 2p_3$$
$$E_2 = \alpha : \varphi_2 = 0,707 \cdot 2p_1 - 0,707 \cdot 2p_3$$
$$E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta : \varphi_3 = 0,5 \cdot 2p_1 - 0,707 \cdot 2p_2 + 0,5 \cdot 2p_3$$

On a donc une orbitale liante, une non-liante (le coefficient de $2p_2$ y vaut 0) et une orbitale antiliante. On trouve $Q_1 = Q_3 = 2 \cdot (0,5)^2 = 0,5$ et $Q_2 = 2 \cdot (0,707)^2 = 1$ d'où $q_1 = q_3 = 1 - 0,5 = 0,5$ et $q_2 = 1 - 1 = 0$. Les indices de liaison valent $p_{12} = p_{23} = 2 \cdot 0,5 \cdot 0,707 = 0,707$. Dans le cation allyl $C_3H_5^+$, les deux liaisons sont donc les mêmes. De plus l'atome central diffère des deux autres atomes par sa charge : cela nous permettra d'étudier la réactivité par exemple.

8.6 Polyènes

Pour un polyène linéaire de formule C_nH_{n+2}, Coulson a montré que l'énergie de l'orbitale j $(1 \leqslant j \leqslant n)$ et le coefficient de l'atome i dans cette orbitale valent :

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{j\pi}{n+1}\right)$$
$$c_j^i = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{ij\pi}{n+1}\right)$$

Et pour un polyène cyclique C_nH_n, on a $(-\frac{n-1}{2} \leqslant j \leqslant \frac{n-1}{2}$ pour j impair et $-\frac{n}{2} \leqslant j \leqslant \frac{n}{2}$ pour j pair) :

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2j\pi}{n}\right)$$
$$c_j^i = \sqrt{\frac{2}{n}} \sin\left(\frac{2ij\pi}{n}\right) \quad \text{pour } i > 0$$
$$= \sqrt{\frac{2}{n}} \cos\left(\frac{2ij\pi}{n}\right) \quad \text{pour } i \leqslant 0$$

Ceci peut se retrouver en utilisant le *cercle de Frost*, valable pour les cycles plans C_nH_n : on place le polygone régulier dans un cercle centré en α et de rayon 2β, une pointe en bas : la projection orthogonale des sommets du polygone sur l'axe des énergies nous donne les valeurs des énergies des orbitales (cf Figure 30).

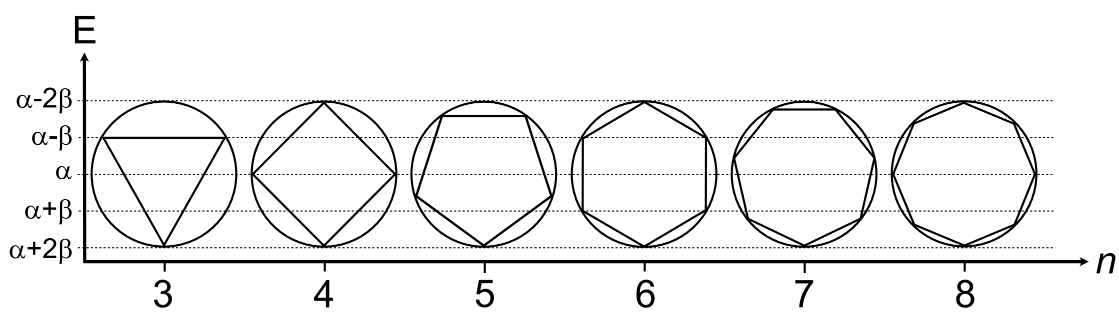


FIGURE 30 – Cercle de Frost.

8.7 Utilisation de la symétrie

Voyons un exemple où la symétrie peut beaucoup s'implifier un problème de Hückel. Le déterminant séculaire de la molécule de cis-butadiène s'écrit :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Pour le développer il faut réussir à le manipuler suffisament ce qui est souvent pénible. On trouve ensuite qu'il se développe en $x^4 - 3x^2 + 1 = 0$ (qui peut éventuellement se résoudre à la main parce que c'est un cas assez simple, en posant $X = x^2$).

On est dans le groupe ponctuel de symétrie C_{2v} et on a $\Gamma_4 = \{4\ 0\ 0\ -4\}$, qui se réduit en $2A_2 \oplus 2B_1$ (l'axe z est pris selon l'axe C_2 et le plan de la molécule est yz ; les orbitales du système π sont donc les orbitales $2p_x$). En notant p_i l'orbitale atomique $2p_x$ de l'atome i (attention aux notations), on peut construire des fonctions symétriques et antisymétriques par rapport au plan médiant (orthogonales au plan moléculaire) ; ces fonctions seront les orbitales de symétrie, respectivement bases de A_2 et bases de B_1 :

$$\phi_{b_1,1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_4) \quad ; \quad \phi_{b_1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 + p_3)$$
$$\phi_{a_2,1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_4) \quad ; \quad \phi_{a_2,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 - p_3)$$

On va chercher à re-écrire le déterminant séculaire dans la base de ces fonctions.

$$\begin{aligned}
(H - E.Id)\big(p_1 + p_4\big) &= (H - E.Id)p_1 + (H - E.Id)p_4 \\
&= \big((\alpha - E)p_1 + \beta p_2\big) + \big(\beta p_3 + (\alpha - E)p_4\big) \\
&= (\alpha - E)(p_1 + p_4) + \beta(p_2 + p_3) \\
(H - E.Id)\big(p_2 + p_3\big) &= \beta(p_1 + p_4) + (\alpha + \beta - E)(p_2 - p_3) \\
(H - E.Id)\big(p_1 - p_4\big) &= (\alpha - E)(p_1 - p_4) + \beta(p_2 - p_3) \\
(H - E.Id)\big(p_2 - p_3\big) &= \beta(p_1 - p_4) + (\alpha - \beta - E)(p_2 - p_3)
\end{aligned}$$

Dans la base $\{\phi_{b_1,1}\ ;\ \phi_{b_1,2}\ ;\ \phi_{a_2,1}\ ;\ \phi_{a_2,2}\}$ on a donc l'écriture suivante de la matrice $H - E.Id$ (on pose $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$) :

$$H - E.Id = \beta^4 \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x+1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x-1 \end{pmatrix}$$

On a donc une écriture diagonale par bloc. Annuler le déterminant associé revient à annuler : $[x(x+1) - 1][x(x-1) - 1] = [x^2 + x - 1][x^2 - x - 1] = x^4 - 3x^2 + 1$: on a donc bien retrouvé le même déterminant. Sauf que là on l'a factorisé, et on peut résoudre $x(x+1) - 1 = 0$ et $x(x-1) - 1 = 0$ à la main. On trouve $x = \frac{-1\pm\sqrt{5}}{2}$ pour le premier bloc et $x = \frac{1\pm\sqrt{5}}{2}$ pour le deuxième. Chaque bloc obtenu correspond à une symétrie : le premier les orbitales symétriques, le second les orbitales antisymétriques. Les 0 de la matrice ne sont donc pas des 0 de la méthode de Hückel qui résultent d'une approximation, mais des 0 exacts dus à la symétrie.

On peut aussi beaucoup simplifier la recherche des OM : on écrit ψ sous la forme $c_1\phi_{b_1,1} + c_2\phi_{b_1,2} + c_3\phi_{a_2,1} + c_4\phi_{a_2,2}$. On a $(H - E.Id)\psi = 0$, et ψ s'écrit donc comme un vecteur colonne $(c_1,\ c_2,\ c_3,\ c_4)$. On va chercher par exemple une orbitale qui résulte de la combinaison de $\phi_{b_1,1}$ et $\phi_{b_1,2}$: on a donc $c_3 = 0$ et $c_4 = 0$, car on ne mélange pas des orbitales de symétries différentes. On ne garde qu'une seule des deux équations du système car l'autre est similaire (vu qu'on a annulé le déterminant). On trouve alors en utilisant la normalisation :

$$\begin{aligned} xc_1 + c_2 &= 0 \\ c_1^2 + c_2^2 &= 1 \end{aligned}$$

Il ne nous reste plus qu'à remplacer x par une des solutions de $x(x+1)-1=0$, et nous prendrons $x=\frac{-1-\sqrt{5}}{2}=-1,618$ pour l'exemple. On trouve $c_1=0,526$ et $c_2=0,851$. On a donc après normalisation :

$$\psi_1 = 1b_1 = c_1\phi_{b_1,1} + c_2\phi_{b_1,2} = 0,37(p_1+p_4) + 0,60(p_2+p_3)$$

qui est l'OM la plus basse en énergie du butadiène. On a donc simplifié beaucoup le problème puisqu'on est passé d'un déterminant 4*4 à deux déterminants 2*2 solubles à la main.

8.8 Règle de Hückel

L'aromaticité est un concept de grande importance en chimie organique, qui n'a pas trouvé de définition rigoureuse (on en rencontre plus d'une dizaine de définitions). L'une d'entre elle est liée à la méthode de Hückel, et *considère comme aromatique tout hydrocarbure insaturé cyclique avec 4n+2 électrons* π (pour $n=1$ on a par exemple le benzène ou l'anion cyclopentadiényle). Ces hydrocarbures tendent à avoir une énergie de délocalisation maximale. Avec la définition précédente, *les systèmes à 4n électrons* π *sont appelés anti-aromatiques* (le cyclobutadiène avec $n=1$ par exemple). Leur énergie de délocalisation est nulle et ils ont tendance à se distordre pour se stabiliser.

8.9 Méthode de Hückel étendue

Cette méthode date de 1963. Elle s'applique aussi bien aux orbitales σ qu'aux orbitales π. Cette une méthode qui a connue son heure de gloire, et qui est encore parfois utilisée en recherche pour calculer des énergies relatives ou comme calcul préliminaire d'un problème compliqué. La première approximation (et la plus grosse) est celle des électrons indépendants. La deuxième est l'utilisation de la relation de Wolfsberg-Helmholtz :

$$h_{ij} = 1,75\frac{h_{ii}+h_{jj}}{2}S_{ij}$$

On retrouve dans cette approximation le fait que $h_{ij}=\beta_{ij}$ et S_{ij} sont proportionnels. On calcule S_{ij} numériquement en écrivant les orbitales atomiques comme des orbitales de Slater, et h_{ii} est égale à l'énergie de l'électron dans l'atome isolé. Cette méthode n'est pas commode à utiliser à la main et sans ordinateurs, c'est pourquoi je ne pense pas que vous la rencontrerez dans une épreuve.

9 Réactivité et spectroscopie

Nous allons aborder rapidement l'étude de la réactivité à l'aide des orbitales moléculaires. Lorsqu'une réaction chimique a lieu, elle peut être contrôlée par deux grandes familles d'interactions : le *contrôle de charge*, si l'interaction principale est électrostatique, ou le *contrôle frontalier* (ou *contrôle orbitalaire*) si l'interaction principale est le recouvrement entre orbitales. Nous ne nous intéressons ici que au contrôle frontalier.

9.1 Orbitales frontières

L'orbitale la plus haute occupée d'un système se note HO (appelée HOMO en anglais) et l'orbitale la plus basse vacante se note BV (appelée LUMO en anglais). Ces deux orbitales sont appelées *orbitales frontières*.

9.2 Règle de Fukui

Lorsque deux réactifs s'approchent, n'importe quelle orbitale de l'un peut potentiellement interagir avec n'importe quelle orbitale de l'autre. Il y a donc beaucoup trop d'interactions à considérer. On peut cependant simplifier le problème :

- l'interaction entre 2 OM vacantes n'apportera aucune stabilisation ou déstabilisation car il n'y a pas d'électrons et ne sera donc pas considérée ;
- l'interaction entre 2 OM occupées apportera surtout de la déstabilisation (cf Partie 7.1.7) et ne sera donc pas considérée ;
- l'interaction entre 1 OM occupée et 1 OM vacante sera stabilisante.

Comme les interactions stabilisantes sont proportionnelles à $S^2/\Delta\varepsilon$ (où S est le recouvrement et $\Delta\varepsilon$ la différence d'énergie entre les deux orbitales), on ne considérera que les interactions où la différence d'énergie entre les 2 OM est faible. D'où l'approximation suivante, appelée règle de Fukui : *on considérera en priorité les interactions entre la HO d'un fragment et la BV de l'autre*. Il n'y a donc que deux interactions entre orbitales à considérer.

9.3 Électrophile et nucléophile

On peut définir un nucléophile comme *un composé ayant sa HO assez haut en énergie* et un électrophile comme *un composé ayant sa BV assez bas en énergie*. On retrouve donc le fait qu'un nucléophile peut céder un doublet électronique et qu'un électrophile peut accepter un doublet. En générale, les HO et BV de chaque groupe ont des énergies différentes. On peut donc encore simplifier la règle de Fukui en considérant qu'on ne regardera que l'interaction entre les deux orbitales de plus proches énergies, i.e. celle entre la HO du nucléophile et la BV de l'électrophile.

9.4 Contrôle frontalier

L'étude des interactions permet de répondre à plusieurs questions. Nous ne rentrerons pas dans les détails ici, ce n'est pas le cadre de ce cours. Nous nous contenterons de dire que :

- pour la réactivité absolue (A et B vont-ils réagir ensemble ?), c'est la symétrie des orbitales HO et BV qui aura une importance ;
- pour la réactivité relative (A préferera-t-il réagir avec B ou C ?) c'est la com-

paraison de l'énergie des HO et BV qui aura une importance (pour avoir $\Delta\varepsilon$ le plus faible possible) ;

- pour la régiosélectivité (si A a deux sites réactifs, où B attaquera-t-il ?), l'attaque se fera sur l'atome avec le plus gros coefficient en valeur absolue pour maximiser le recouvrement ;
- pour la stéréosélectivité (pour un même site de A, quel est le meilleur chemin pour l'approche de B ?), c'est le recouvrement qui aura une importance.

9.5 Photochimie réactive

L'absorption d'un photon peut faire passer un électron d'une OM occupée à une OM vacante. La molécule à l'état excité a des propriétés différentes qu'à l'état fondamental et peut ainsi réagir différemment. Par exemple, le pKa du phénol est 10 à l'état fondamental et 4,1 à l'état excité. On peut aussi citer le cétène $H_2C{=}C{=}O$ qui peut dissocier en H_2C et CO à l'état excité.

9.6 Spectroscopie UV-Visible

Chaque type de spectroscopie sonde des transitions différentes. Les énergies associées aux longueurs d'onde de l'ultraviolet, du visible, et du proche infrarouge sont proches des écarts énergétiques entre les OM. Vu ce qui a été dit précédemment et vu la forme des spectres de raies, on pourrait s'attendre à ce que les bandes observées soient des pics centrés sur chaque longueur d'onde correspondant exactement à une différence d'énergie entre deux OM. Mais chaque molécule est toujours en train de vibrer, et les molécules de solvant peuvent être placées différemment autour de chaque molécule. La position des niveaux d'énergies des OM change donc pour les différentes molécules en solution car la géométrie de la molécule et le solvant environnant sont différents. On observe donc des bandes larges comme celles de la Figure 31. La phénolphtaléine absorbe autour de 370 nm et 550 nm : ces différences peuvent être obtenues entre une OM peuplée et une OM vide, mais on ne peut pas faire passer un électron d'une OM occupée vers n'importe quelle OM : la mécanique quantique impose des règles de transition ce qui explique la présence de seulement deux pics.

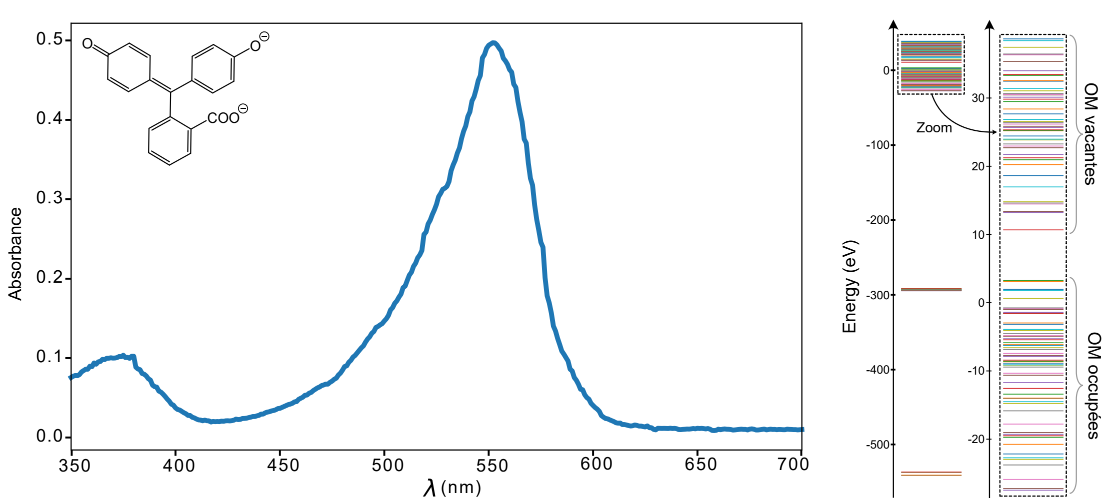


Figure 31 – Spectre d'absorption de la phénolphtaléine et diagramme d'OM (les niveaux énergétiques ne sont qu'approximatifs en raison de la méthode de calcul).

10 Calculs de chimie quantique

Nous avons vu précédemment comment **dessiner** des orbitales dans les cas simples. Nous allons ici décrire (brièvement) les **calculs** d'orbitales, essentiellement afin de pouvoir répondre à des questions du jury. En pratique, pour faire un calcul, on a juste besoin de connaître les positions x/y/z d'un ensemble d'atomes, la charge de l'édifice et son spin total (et choisir la méthode).

10.1 Méthode du champ auto-cohérent

Un point commun à l'ensemble des méthodes décrites ci-dessous est l'utilisation de la **méthode du champ auto-cohérent** (*self consistent field* en anglais, ou SCF). Lorsqu'on a un jeu d'orbitales de départ, on peut résoudre l'équation de Schrödinger (avec forcément quelques approximations) et obtenir de nouvelles orbitales. Si les nouvelles orbitales sont "cohérentes" avec celles de départ (i.e. si la nouvelle énergie du système est suffisamment proche de l'ancienne énergie), le champ électrostatique issu des orbitales de départ est considéré comme étant "auto-cohérent" puisqu'il régénère les mêmes orbitales que celles de départ. On considère alors ces orbitales comme valides et on dit que le calcul est convergé.

Concrètement, il faut partir d'un ensemble d'orbitales de départ (appelons les {OM-0}). Cela peut être des orbitales issues de la méthode de Hückel étendue par exemple. On résout alors un ensemble d'équations, qui donne lieu à de nouvelles orbitales (qu'on va appeler ici {OM-1}) et à une première énergie du système (E1). Puis on réitère la résolution des équations avec les orbitales {OM-1} comme point de départ. On obtient un ensemble d'orbitales {OM-2} et une énergie E2. Si E2 et E1 sont suffisamment proches (typiquement, $E2 - E1 < 10^{-8}\ Hartree$) alors on arrête le calcul. Si la différence d'énergie est supérieure au critère de convergence, on recommence une itération. On arrive souvent à converger le calcul en 15 à 20 cycles.

10.2 Les différentes familles de méthodes

Il existe deux grandes familles de méthodes pour résoudre (approximativement) l'équation de Schrödinger. Ces deux familles sont elles-mêmes divisées en sous-familles.

1. Certaines méthodes utilisent directement la fonction d'onde (*wave function theories* en anglais, ou WFT). La méthode Hartree-Fock et les méthodes post-Hartree-Fock s'appellent des méthodes *ab initio* ("à partir de rien").
   - La base de ces méthodes s'appelle **la méthode Hartree-Fock** (ou HF) : elle repose sur une approche de champ moyen (chaque électron ne voit qu'un potentiel électrostatique moyen) ce qui lui permet d'être rapide mais a pour conséquence de négliger la corrélation électronique (i.e. dans la méthode Hartree-Fock les électrons ne se "voient" pas directement les uns les autres puisqu'ils ne ressentent qu'un potentiel moyen).
   - Pour prendre en compte la corrélation électronique, on peut utiliser des méthodes plus compliquées qu'on regroupe dans la famille des **méthodes post-Hartree-Fock**. Des acronymes connus sont ici MP2, CI ou CCSD(T).
   - On peut aussi choisir de simplifier la méthode Hartree-Fock pour faire des calculs plus rapides (soit parce qu'on veut les faire sur un très gros système, soit parce qu'on veut en faire des millions), et on regroupe alors ces méthodes simplifiées dans la famille des **méthodes semi-empiriques**.

2. D'autres méthodes n'utilisent pas directement les fonctions d'ondes mais plutôt la densité électronique (**théorie de la fonctionnelle de la densité**, ou DFT pour *density functional theory*). Une fonctionnelle est un objet mathématique qui est une fonction de fonction et qui donne un nombre. Par exemple, l'objet "intégrale sur x entre 0 et 1" est une fonctionnelle, qui appliquée à la fonction $f(x) = x^2$ donne le nombre 1/3. L'idée de la DFT est d'avoir une fonctionnelle qui prend en entrée la densité électronique et donne en sortie l'énergie du système. On utilise des fonctions similaires aux OM pour construire la densité et les équations de résolution sont très similaires à celles de Hartree-Fock (i.e. un temps de calcul comparable). Mais il y a une dose d'empirique dans la DFT puisqu'on peut adapter la fonctionnelle, et on peut ainsi prendre en compte la corrélation électronique. C'est donc une méthode très utilisée à l'heure actuelle. Il existe des centaines de fonctionnelles, la plus connue (malgré ses défauts) pour la chimie organique est B3LYP et pour la chimie du solide on peut citer PBE. B3LYP est utilisée pour les calculs de vibration par OrbiMol.

10.3 Les bases d'orbitales

Pour trouver les OM, on les écrit comme une combinaison linéaire des OA. Les OA des différents atomes sont proportionnelles à $e^{-\zeta r}$ ce qui pose un problème numérique. En effet, dans les méthodes décrites ci-dessous, il va falloir calculer les intégrales du produit de plusieurs OA et intégrer les produits de fonctions $e^{-\zeta r}$ n'est pas efficace pour un ordinateur. Il est par contre beaucoup plus facile d'intégrer des produits de fonctions gaussiennes ($e^{-\zeta r^2}$). Comme les deux types de fonctions ont des comportement assez différents, on utilise plusieurs gaussiennes pour mimer chaque fonction de type $e^{-\zeta r}$. On appelle "base d'orbitales" un ensemble de paramètres qui décrivent des gaussiennes, elles-mêmes permettant de décrire les OA. Les vibrations calculées par OrbiMol l'ont été avec la base 6-311+G(d,p) et cet acronyme signifie :

- Les orbitales atomiques de coeur de tous les atomes sont décrites par une somme de 6 gaussiennes, dont les coefficients dans la somme sont fixes.
- Les orbitales de valence sont décrites par trois fonctions (trois parce qu'il y a trois nombres après le 6 : 3/1/1). La première fonction est une somme de 3 gaussiennes (plutôt proches du noyau), les deux autres fonctions ne sont constituées que de 1 gaussienne (de plus en plus éloignées du noyau).
- Le "G" dans le nom signifie que les fonctions sont des gaussiennes.
- Pour pouvoir décrire des anions (qui sont plus gros que les molécules neutres), il faut ajouter des fonctions *diffuses* i.e. qui s'éloignent plus des noyaux. On fait cela avec des fonctions du même type que pour les orbitales de valence, mais qui ont une plus grande expansion spatial. Le "+" dans le nom de la base indique qu'on a fait cela sur tous les atomes lourds. Si on avait écrit "++", on l'aurait fait aussi pour les atomes d'hydrogènes.
- Il faut pouvoir autoriser les orbitales à se déformer. Par exemple, la 1s d'un hydrogène doit pouvoir être légèrement ovoïde sous l'effet de la polarisation. On peut pour cela ajouter à la base des orbitales de *polarisation* qui sont des orbitales de nombre quantique supérieure aux OA de valence (par exemple des orbitales p pour l'hydrogène et des orbitales d pour les éléments de la deuxième période). C'est ce qui est indiqué par la parenthèse "(d,p)" (ou parfois par **).

Comme il y a trois fonctions pour les orbitales de valence, cette base est une base “triple zeta”. On rencontre aussi des bases double, quadruple, quintuple zeta ...

Quand on décrit les OM avec la méthode CLOA, on cherche les coefficients devant chaque OA. Plutôt que d’écrire une OM ϕ sous la forme $a_1 1s_C + a_2 2s_C + ...$ (où les inconnues sont les a_i), on l’écrira pour le calcul avec une base 6-311+G(d,p) :

$$\begin{aligned}
\phi = b_1 &\left(A_1 e^{-\zeta_1 r^2} + A_2 e^{-\zeta_2 r^2} + A_3 e^{-\zeta_3 r^2} + A_4 e^{-\zeta_4 r^2} + A_5 e^{-\zeta_5 r^2} + A_6 e^{-\zeta_6 r^2}\right) && \Big\} \approx a_1 1s_C \\
+ b_2 &\left(A_7 e^{-\zeta_7 r^2} + A_8 e^{-\zeta_8 r^2} + A_9 e^{-\zeta_9 r^2}\right) + b_3\left(A_{10} e^{-\zeta_{10} r^2}\right) + b_4\left(A_{11} e^{-\zeta_{11} r^2}\right) && \Big\} \approx a_2 2s_C \\
+ b_5 &\left(A_{12} e^{-\zeta_{12} r^2}\right) && \Big\} \text{ fonction diffuse (i.e. avec } \zeta_{12} \text{ faible) pour améliorer } 2s_C \\
+ b_6 &\left(A_{13} e^{-\zeta_{13} r^2}\right) && \Big\} \text{ fonction de polarisation de type } d \text{ pour améliorer } 2s_C \\
+ &...
\end{aligned}$$

où les inconnues sont alors les b_i. On augmente le nombre d’inconnues, mais comme le calcul est beaucoup plus rapide avec des gaussiennes cela reste plus efficace. Très concrètement, en allant sur le site https ://www.basissetexchange.org/ on peut trouver tous les paramètres A_i et ζ_i pour des centaines de bases et pour chaque élément.

10.4 Méthode Hartree-Fock

On reprend là où nous nous étions arrêtés Chapitre 5.5. La fonction d’onde totale est écrite comme un déterminant de Slater :

$$\psi(1,2,...,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_\alpha(1) & \phi_\alpha(2) & \dots & \phi_\alpha(n) \\ \phi_\beta(1) & \phi_\beta(2) & \dots & \phi_\beta(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_\omega(1) & \phi_\omega(2) & \dots & \phi_\omega(n) \end{vmatrix}$$

où les OM ϕ_i sont des spin-orbitales mono-électroniques. Après avoir appliqué l’approximation de Born-Oppenheimer, le hamiltonien électronique s’écrit :

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n}\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_{elec} + \hat{V}_{Ze} + \hat{V}_{ee}$$

et on le re-écrit en faisant apparaître des termes mono- et bi-électroniques :

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec} = \sum_{i=1}^{n} \hat{h}_i + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} \qquad \text{avec} \qquad \hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

L’énergie électronique du système s’écrit $E_{elec} = \langle\psi|\hat{\mathcal{H}}_{elec}|\psi\rangle$ (si la fonction d’onde est normée), et en développant on peut écrire l’énergie comme :

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^{n} \left\langle \phi_i(i) \middle| \hat{h}_i \middle| \phi_i(i) \right\rangle + \frac{1}{2}\sum_{i<j} \left\langle \phi_i(i)\phi_j(j) \middle| \frac{1}{r_{ij}} \middle| \phi_i(i)\phi_j(j) \right\rangle - \left\langle \phi_i(i)\phi_j(j) \middle| \frac{1}{r_{ij}} \middle| \phi_j(i)\phi_i(j) \right\rangle$$

Le premier terme consiste en une somme d'intégrales mono-électroniques. Les deux derniers termes (dont la différence vient de l'échange d'indices dans la partie de droite du dernier terme) sont des sommes d'intégrales bi-électroniques. Ils s'écrivent :

$$\begin{aligned}
h_i =& \left\langle \phi_i(i) \middle| \hat{h}_i \middle| \phi_i(i) \right\rangle = \int \phi_i^*(i)\hat{h}_i\phi_i(i)dr_i \\
J_{ij} =& \left\langle \phi_i(i)\phi_j(j) \middle| \frac{1}{r_{ij}} \middle| \phi_i(i)\phi_j(j) \right\rangle = \int \phi_i^*(i)\phi_j^*(j)\frac{1}{r_{ij}}\phi_i(i)\phi_j(j)dr_idr_j \\
K_{ij} =& \left\langle \phi_i(i)\phi_j(j) \middle| \frac{1}{r_{ij}} \middle| \phi_j(i)\phi_i(j) \right\rangle = \int \phi_i^*(i)\phi_j^*(j)\frac{1}{r_{ij}}\phi_j(i)\phi_i(j)dr_idr_j
\end{aligned}$$

Les termes J_{ij} et K_{ij} introduits ci-dessus s'appellent des intégrales de Coulomb et d'échange. L'intégrale d'échange K_{ij} n'est non nulle que si les spin-orbitales ϕ_i et ϕ_j ont même spin et c'est ce terme qui explique la règle de Hund (cf Partie 4.5.3). Il est utile d'introduire également les *opérateurs* de Coulomb et d'échange $\hat{J}_i$ et $\hat{K}_i$:

$$J_{ij} = \langle \phi_j|\hat{J}_i|\phi_j\rangle \quad \text{et} \quad K_{ij} = \langle \phi_j|\hat{K}_i|\phi_j\rangle$$

Nous allons ensuite utiliser le principe variationnel : pour toute fonction ψ décrivant un système, $\langle\psi|\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle \geqslant E_{fondamentale}$. Il va donc falloir minimiser l'énergie électronique et cela se fait avec la méthode des multiplicateurs de Lagrange sous la contrainte d'avoir des OM orthonormées. Après avoir développé les calculs, on arrive aux équations de Hartree-Fock où $\hat{F}_i$ s'appelle l'opérateur de Fock (valable pour chaque OM ϕ_i) :

$$\hat{F}_i\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad \text{avec} \quad \hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_j \left(\hat{J}_j - \hat{K}_j\right)$$

Ce sont des équations aux valeurs propres. On constate cependant que pour résoudre l'équation pour ϕ_i il faut connaître $\hat{J}_j$ et $\hat{K}_j$ et donc l'ensemble des ϕ_j. C'est pour cela qu'on utilise l'approche itérative du champ auto-cohérent. Par ailleurs, on constate que les intégrales J_{ij} et K_{ij} impliquent 4 orbitales : si il y a N fonctions dans la base d'orbitales, un calcul Hartree-Fock a donc un coût proportionnel à N^4 (en doublant N, le calcul dure 16 fois plus longtemps). En écrivant les OM sous la forme $\phi_i = \sum_j c_{ij}\chi_j$ (où les χ_j sont les OA) puis en projettant, les équations de Hartree-Fock peuvent être exprimées comme un problème matriciel plus facile à résoudre.

10.5 Méthodes semi-empiriques

Pour simplifier les calculs de la méthode Hartree-Fock, on peut commencer par négliger les électrons de coeur et diminuer la charge du noyau en conséquence. On peut également utiliser une base minimale (i.e. la plus petite possible) pour chaque atome. On peut ensuite faire plusieurs types d'approximations. L'une d'entre elles considère par exemple que le produit de deux orbitales de la base placées sur des atomes différents est nul : cette hypothèse annule beaucoup de termes et accélère le calcul. En contrepartie, les résultats sont moins satisfaisants et certaines intégrales sont donc pré-calculées puis modifiées pour reproduire des données expérimentales. Il y a donc de nombreux paramètres empiriques dans ces méthodes. Comme le but est ici de simplifier les calculs en ayant calculé à l'avance certains paramètres, les bases d'orbitales sont pré-définies et n'ont pas besoin d'être spécifiées.

Selon ce qu'on néglige dans les intégrales, on rencontre différents acronymes : ZDO (zero differential overlap), CNDO (complete neglect of differential overlap), MNDO (modified neglect of differential overlap) ... (je ne les cite pas tous). Ces méthodes ont été développées dans les années 1960 quand les ordinateurs n'avaient pas la puissance d'aujourd'hui. Les premières approximations étaient donc fortes. Elles ont ensuite continué à être améliorées (d'où la succession d'acronymes) en raffinant les approximations. La méthode AM1 (utilisée par OrbiMol) date de 1985 ; elle a été finalisée à Austin (au Texas) d'où le nom Austin Model 1. D'autres exemples connus sont issus de la famille des PM pour *parametrization method* : la méthode PM3 date de 1989 (le 3 signifie que c'est le 3$^{\text{ème}}$ jeu de paramètres de la famille MNDO, AM1 étant le deuxième jeu de paramètres). La méthode PM6 date de 2007 et la plus récente PM7 de 2013 ; des améliorations de PM7 continuent d'être publiées actuellement.

10.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Comme nous l'avons rappelé au début de la partie sur la méthode Hartree-Fock, le hamiltonien peut s'écrire comme somme de trois termes : $\hat{\mathcal{H}}_{elec} = \hat{T}_{elec} + \hat{V}_{Ze} + \hat{V}_{ee}$. Il a été démontré qu'il est possible de calculer l'énergie associée avec uniquement des fonctionnelles. Le problème qu'on rencontre alors est qu'on ne sait pas écrire la forme de la fonctionnelle exacte qui résoudrait l'équation. On change donc la position du problème en faisant l'hypothèse que les électrons n'interagissent pas, et on peut alors écrire les énergies associées aux termes du hamiltonien dans ce cadre. On introduit ensuite une nouvelle fonctionnelle pour corriger cette (forte) hypothèse. L'énergie s'écrit alors (on note "$[\rho]$" pour indiquer que les différents termes sont des fonctionnelles qui dépendent de la densité électronique) :

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{Ze}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

où $T_S[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons, $E_{Ze}[\rho]$ est l'énergie d'attraction noyaux-électrons, $J[\rho]$ est l'intégrale de Coulomb (similaire à celle de la méthode Hartree-Fock) et $E_{xc}[\rho]$ est **la fonctionnelle d'échange-corrélation**. Les trois premiers termes peuvent être calculés de manière exacte sous l'hypothèse d'électrons sans interactions. E_{xc} est la fonctionnelle qui sert à corriger toutes les hypothèses en regroupant un terme d'échange (équivalent à K_{ij} de la méthode Hartree-Fock) et un terme de corrélation pour corriger l'hypothèse des électrons qui n'interagissent pas. Il existe des fonctionnelles qui ne dépendent d'aucun paramètre, alors que d'autres récemment développées en utilisent environ 60. Pour résoudre les équations, on utilise des fonctions similaires aux OM (notées aussi ϕ) et on peut écrire la densité électronique ρ sous la forme : $\rho(r) = \sum_{i,\text{occupées}} |\phi_i(r)|^2$.

10.7 Réponses aux questions du jury

Résumons ce que nous avons décrit. Si le jury vous demande comment les OM de OrbiMol ont été calculées, vous pouvez répondre quelque chose qui ressemblera à :

> Les OM de OrbiMol sont calculées avec la méthode AM1. C'est une méthode semi-empirique qui se base sur la méthode *ab initio* de Hartree-Fock, en la simplifiant avec des paramètres empiriques pour calculer moins d'intégrales et accélérer le calcul. La résolution des équations est faite avec une approche du champ auto-cohérent.

11 Bonus - Spectroscopie atomique

On va maintenant s'intéresser à la réalité des atomes. Tout ce qu'on a vu jusqu'à présent n'était que théorique. Il ne faut pas oublier que la chimie est une science expérimentale, et que seuls les résultats de l'expérience permettent de rigoureusement démontrer des faits. Ici on va faire un brin de physique atomique, et construire la théorie qui permet d'interpréter les spectres d'émission des atomes. Ce chapitre est inspiré de "Introduction à la chimie quantique" de Claude Leforestier.

11.1 Perturbations

11.1.1 Hamiltoniens de perturbations

Les fonctions d'onde écrites sous forme de déterminants de Slater ne sont qu'une approximation de la fonction d'onde exacte. En effet, nous avons jusqu'à présent moyenné l'énergie de répulsion électronique sous l'effet d'un champ moyen : les électrons ne se "voient" donc pas les uns les autres et ce qu'on appelle la *correlation électronique* n'est pas pris en compte. Si un électron i évolue, le champ moyen peut rester inchangé, et alors cela n'aura aucun effet sur un autre électron j. Or en pratique les électrons sont liés, et chaque mouvement de l'un a des effets sur les autres. La correlation électronique est ainsi au cœur de la bonne description des liaisons chimiques. Le hamiltonien complet peut s'écrire : $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^0 + \hat{\mathcal{H}}_{cor}$ où $\hat{\mathcal{H}}^0$ est le hamiltonien effectif dont nous nous sommes servis Partie 4.2. Le hamiltonien de corrélation tient compte de la répulsion exacte entre les électrons.

$$\hat{\mathcal{H}}^0 = \sum_i \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_i^{effectif} \right)$$
$$\hat{\mathcal{H}}_{cor} = \sum_i \left(\frac{Z}{r_i} + \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - V_i^{effectif} \right)$$

On ne peut pas exprimer l'énergie associée à cet hamiltonien, car cela reviendrait à résoudre de façon exacte l'équation de Schrödinger. C'est pour cela qu'on va travailler avec la théorie des perturbations.

$\hat{\mathcal{H}}^0 + \hat{\mathcal{H}}_{cor}$ représente donc le hamiltonien exact que nous avions considéré jusqu'à présent. Or cet hamiltonien a été écrit dans le cadre de la mécanique quantique non relativiste. Si on prend en compte les effets relativistes et l'équation de Dirac, on constate qu'il faut lui ajouter un terme, $\hat{\mathcal{H}}_{SO}$, lié au couplage spin-orbite (que nous détaillons Partie 11.1.2). Le hamiltonien complet s'écrit alors :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^0 + \hat{\mathcal{H}}_{cor} + \hat{\mathcal{H}}_{SO}$$

11.1.2 Couplage spin-orbite

Dans un atome, les électrons bougent. Chaque électron a 2 mouvements caractérisés par le moment angulaire orbital $\overrightarrow{l}$ et le moment angulaire de spin $\overrightarrow{s}$. Ces mouvements peuvent se coupler par le biais de $\overrightarrow{j} = \overrightarrow{l} + \overrightarrow{s}$. Le couplage de ces moments s'appelle *couplage spin-orbite* et est dû strictement aux effets relativistes des électrons [21]. Le terme perturbatif qu'on doit rajouter dans le hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$ est proportionnel à $Z^3\overrightarrow{L}\cdot\overrightarrow{S}$. Si on décompose $(\overrightarrow{L}+\overrightarrow{S})^2$, on peut écrire :

$$2\overrightarrow{L}\cdot\overrightarrow{S} = \overrightarrow{J}^2 - \overrightarrow{L}^2 - \overrightarrow{S}^2$$

L'énergie d'un état (L, S, J) s'écrit alors (avec $A \propto Z^3$) :

$$E_{L,S,J} = \frac{1}{2}hcA\Big[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\Big]$$

11.1.3 Ordre de perturbations

Les configurations électroniques données par la règle de Klechkowski sont des solutions de $\hat{\mathcal{H}}^0$. Ce qu'on va faire dans la suite, c'est essayer de trouver à partir d'une configuration électronique donnée les couplages énergétiques possibles ainsi que la dégénérescence de ces niveaux énergétiques. En effet, selon la position des électrons dans les spin-orbitales, la configuration n'a pas la même énergie (d'où la règle de Hund qui nous permet de trouver la plus stable). On va procéder par étapes, selon la perturbation qu'on regarde en premier.

1. Si les électrons sont en assez forte interaction, on les considèrera en bloc. On couplera donc les moments angulaires orbitaux ensemble $\left(\overrightarrow{L} = \sum_i \overrightarrow{l_i}\right)$ et les moments angulaires de spin ensemble $\left(\overrightarrow{S} = \sum_i \overrightarrow{s_i}\right)$. On commencera par prendre en compte la répulsion exacte entre les électrons (en considérant $\hat{\mathcal{H}}_{cor}$) par perturbation des configurations électroniques. On aura ainsi une première levée de dégéneréscence (qui fera intervenir les nombres quantiques L et S) et qui nous permettra de construire les *termes spectroscopiques*. Puis on fera le couplage entre ces moments $\left(\overrightarrow{J} = \overrightarrow{L} + \overrightarrow{S}\right)$ et on prendra en compte le couplage spin-orbite. On fera intervenir le nombre quantique J en plus de L et S pour donner naissance aux *états spectroscopiques* dans une seconde levée de dégénérescence. Procéder dans cette ordre s'appelle *couplage L/S* ou *couplage de Russel-Saunders*. C'est valable pour les atomes légers soit environ jusqu'à $Z = 40$, i.e. les 4 premières périodes. Dans le champ du noyau, ces électrons sont dans un petit volume donc en forte interaction. On le schématise Figure 32, et ce sera le cas que nous allons étudier le plus.
2. Si les électrons sont assez indépendants, on commencera par faire le couplage des moments angulaires pour chaque électron indépendemment $\left(\overrightarrow{j_i} = \overrightarrow{l_i} + \overrightarrow{s_i}\right)$ (en considérant $\hat{\mathcal{H}}_{SO}$) . Puis on fera intervenir la corrélation et on fera le couplage total $\overrightarrow{J} = \sum_i \overrightarrow{j_i}$. On a là aussi deux levées de dégéneréscence successives. On appelle cette façon de faire *couplage j/j*. Il est surtout valable pour les électrons périphériques des atomes lourds qui sont éloignés les uns des autres donc relativement indépendants.

Sous l'effet d'un champ magnétique ou d'un champ électrique, on pourra faire une levée de dégéneréscence supplémentaire (*effet Zeeman* et *effet Starck*), qui permettent de construire des *micro-états spectroscopiques*, mais nous n'en parlerons pas ici.

21. La structure d'un spectre dû au couplage spin-orbite s'appelle structure fine.

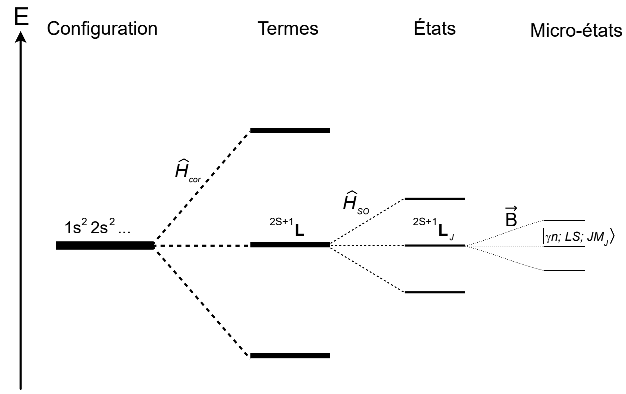


FIGURE 32 – Perturbations successives dans le cadre du couplage de Russel-Saunders (inspiré de “Introduction à la chimie quantique” de Claude Leforestier).

11.2 Moments angulaires - Rappels de mécanique quantique

Puisque nous allons nous intéresser à l'étude de moments angulaires [22], nous allons faire quelques rappels de mécanique quantique. On définit le moment angulaire orbitale $\overrightarrow{l}$, le moment angulaire de spin $\overrightarrow{s}$ ainsi que le moment angulaire total $\overrightarrow{j} = \overrightarrow{l} + \overrightarrow{s}$. La mécanique quantique impose :

$$\|\overrightarrow{l}\| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$$
$$\|\overrightarrow{s}\| = \hbar\sqrt{s(s+1)}$$
$$\|\overrightarrow{j}\| = \hbar\sqrt{j(j+1)}$$

où l, s et j sont entiers ou demi-entiers. Il en est de même pour les moments angulaires polyélectroniques $\overrightarrow{L}$, $\overrightarrow{S}$ et $\overrightarrow{J}$ définis par $\overrightarrow{L} = \sum_i \overrightarrow{l_i}$, $\overrightarrow{S} = \sum_i \overrightarrow{s_i}$ et $\overrightarrow{J} = \sum_i \overrightarrow{j_i}$:

$$\|\overrightarrow{L}\| = \hbar\sqrt{L(L+1)}$$
$$\|\overrightarrow{S}\| = \hbar\sqrt{S(S+1)}$$
$$\|\overrightarrow{J}\| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$$

Puisque $\overrightarrow{j} = \overrightarrow{l} + \overrightarrow{s}$ et $\overrightarrow{J} = \overrightarrow{L} + \overrightarrow{S}$, et que ces six vecteurs doivent vérifier les relations précédentes, on démontre qu'on doit avoir :

$$|l-s| \leqslant j \leqslant (l+s) \quad \text{par pas de 1}$$
$$|L-S| \leqslant J \leqslant (L+S) \text{ par pas de 1}$$

Soit $A = L, S$ ou J. À $\overrightarrow{A}$ est associé les opérateurs $\hat{A}^2$ de valeur propre $A(A+1)$ et $\hat{A}_z$ de valeur propre M_A avec A et M_A des nombres quantiques tels que $-A \leqslant M_A \leqslant A$ par pas de 1. On peut donc écrire que $A = max(M_A)$:

$$-L \leqslant M_L \leqslant L \quad ; \quad L = max(M_L)$$
$$-S \leqslant M_S \leqslant S \quad ; \quad S = max(M_S)$$
$$-J \leqslant M_J \leqslant J \quad ; \quad J = max(M_J)$$

22. Dans la résolution de l'équation de Schrödinger monoélectronique (pour laquelle nous avons admis les résultats), on se sert des moments angulaires dans la séparation des variables.

Les fonctions d'ondes polyélectroniques seront prises sous forme de déterminants de Slater et en les notant $|LM_LSM_S\rangle$, on aura :

$$\hat{L}^2|LM_LSM_S\rangle = L(L+1)|LM_LSM_S\rangle \quad ; \quad \hat{L}_z|LM_LSM_S\rangle = M_L|LM_LSM_S\rangle$$
$$\hat{S}^2|LM_LSM_S\rangle = S(S+1)|LM_LSM_S\rangle \quad ; \quad \hat{S}_z|LM_LSM_S\rangle = M_S|LM_LSM_S\rangle$$

$\overrightarrow{L} = \sum_i \overrightarrow{l_i}$ reste valable pour toute projection ; on a donc $\overrightarrow{L_z} = \sum_i \overrightarrow{l_{z_i}}$. Si on écrit ça en terme d'opérateurs et qu'on cherche la valeur propre, on trouve $M_L = \sum_i m_{l_i}$, les m_{l_i} étant les valeurs monoélectroniques. De même on aura $M_S = \sum_i m_{s_i}$. Au final on trouve :

$$M_J = M_L + M_S$$

11.3 Termes spectroscopiques des atomes

On se place dans le cadre du couplage L/S et on va travailler sur l'état fondamental du carbone pour l'exemple : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$. Occupons-nous d'abord des électrons $1s$ et $2s$: une sous-couche complète a autant d'électrons α ($m_s = +$) que d'électrons β ($m_s = -$) : on n'a donc pas le choix et $M_S = 0$ d'où $S = 0$. De plus on a autant d'électrons $+m_l$ que d'électrons $-m_l$ ($\forall l$) : on a donc là aussi $M_L = 0$ et donc $L = 0$. On a donc toujours pour une sous-couche complète $S = 0$ et $L = 0$ (d'où un état ${}^1S_0$, voir plus loin) : les sous-couches complètes ne seront donc jamais considérées car elles donnent toutes le même résultat.

On ne regarde donc que la sous-couche $2p^2$: on peut mettre 2 électrons sur 6 spin-orbitales, d'où C_6^2=15 configurations possibles. Chaque terme est caractérisé par les valeurs de L et de S. On les note ${}^{2S+1}X$ avec une notation spéciale pour L :

L =	0	1	2	3	4	...
X =	S	P	D	F	G	...

On a donc la même notation que pour les orbitales, mais en utilisant des lettres majuscules. Un terme ${}^3P$ correspond donc à $S = 1$ et $L = 1$. La valeur de $2S + 1$ s'appelle la multiplicité de spin ; on parle de singulet, doublet, triplet... selon sa valeur. Pour ${}^3P$ on dit donc "*triplet P*" et pas "*trois P*".

11.4 Dégénerescence des niveaux

L'énergie ne dépend alors que des valeurs de L et S. Fixons nous les idées sur une fonction $2p^2$ et regardons la fonction d'onde $|2200\rangle$ ($L = 2$, $M_L = 2$, $S = 0$, $M_S = 0$) : $M_L = 2$ implique que les deux électrons soient sur l'orbitale $2p_1$. Ils auront donc forcément des spins opposés, ce qui se vérifie par $M_S = 0$. Cette fonction d'onde est donc associée à la configuration ($2p_1\alpha$,$2p_1\beta$) qui sera relative au terme ${}^1D$.

En général, on veut plus savoir combien il y a de fonctions d'ondes associées à un terme, que quelles sont ces fonctions. À une valeur de L sont associées $2L+1$ valeurs de M_L, et à une valeur de S sont associées $2S + 1$ valeurs pour M_S. Pour un terme (i.e. un L et un S donnés), on a donc $g = (2L + 1)(2S + 1)$ fonctions $|LM_LSM_S\rangle$. Reprenons l'exemple de ${}^1D$ ($S = 0$, $L = 2$) : on a une dégénerescence de 5 ; les déterminants associés sont $|2200\rangle$, $|2100\rangle$, $|2000\rangle$, $|2-100\rangle$ et $|2-200\rangle$.

11.5 Termes associés à une configuration

Rappellons-nous notre question initiale : pour une configuration électronique donnée (ex : np^2), quels sont les termes spectroscopiques associés ? (i.e. les niveaux d'énergie de l'atome, qu'on appellera aussi *couplages* ou *multiplets*).

11.5.1 Cas d'électrons équivalents (i.e. sur la même sous-couche)

On commence toujours par calculer le nombre de cas possibles ; pour np^2 on en a $C_6^2 = \frac{6!}{(6-2)!2!} = 15$. Pour une orbitale de la sous-couche np, $l = 1$ et $m_l = -1/0/+1$. On fait donc la liste des micro-états possibles en utilisant le principe des cases quantiques et ↑/↓ pour symboliser les électrons. Pour chaque micro-état, on somme pour trouver M_L et M_S. Cette méthode s'appelle *méthode des diagrammes de Slater*.

$m_l = -1$	$m_l = 0$	$m_l = +1$	M_L	M_S
↑↓			-2	0
↑	↑		-1	+1
↑		↑	0	+1
↑	↓		-1	0
↑		↓	0	0
↓	↑		-1	0
↓		↑	0	0
↓	↓		-1	-1
↓		↓	0	-1
	↓↑		0	0
	↑	↑	+1	+1
	↑	↓	+1	0
	↓	↑	+1	0
	↓	↓	+1	-1
		↓↑	+2	0

On fait ensuite un tableau en notant combien de fois apparaît chaque couple.

M_L / M_S	-2	-1	0	1	2
1		**1**	**1**	**1**	
0	**1**	**2**	**3**	**2**	**1**
-1		**1**	**1**	**1**	

On a $max(M_L) = 2$ qui n'apparaît qu'une fois : cela veut dire qu'on aura un terme $L = 2$ qui aura une multiplicité de spin $2S + 1 = 1$ soit ${}^1D$. Il a une dégénérescence de 5 ($M_L = -2/-1/0/1/2$, $M_S = 0$) d'où 5 agencements qui donnent un terme ${}^1D$ (ce que nous avions déjà vu). On retire donc de notre bilan des états correspondants à chacun des termes ($M_L = -2$, $M_S = 0$), ($M_L = -1$, $M_S = 0$), ($M_L = 0$, $M_S = 0$), ($M_L = 1$, $M_S = 0$), ($M_L = 2$, $M_S = 0$). On fait un nouveau bilan :

M_L / M_S	-2	-1	0	1	2
1		**1**	**1**	**1**	
0		**1**	**2**	**1**	
-1		**1**	**1**	**1**	

On a maintenant $max(M_L)_{\text{nouveau}} = 1$ qui apparaît 3 fois, on a donc un terme ^3P de dégénérescence 9 : 9 fonctions selon $M_L = -1/0/1$ et $M_S = -1/0/1$. On retire les fonctions associées, et on fait un nouveau bilan :

M_L / M_S	-2	-1	0	1	2
1					
0			**1**		
-1					

Ce qui correspond à ^1S, $g = 1$. On a donc 3 termes spectroscopiques pour une configuration np^2 : ^1D, ^3P et ^1S.

Il est nécessaire de travailler en même temps sur M_L et sur M_S : si on détermine indépendamment les valeurs de L et de S, on trouve que $2p^2$ implique $L = 0/1/2$ ou $S = 0/1$. On obtient donc trop de termes spectraux. C'est normal car alors on a oublié les contraintes sur les moments : $(L = 2, S = 1)$ par exemple (qui donnerait un terme ^3D) correspond à une configuration où les deux électrons sont parallèles sur une orbitales $2p_1$ ce qui est interdit par le principe de Pauli. Travailler indépendemment sur L et S n'est valable que si les électrons sont indépendants.

Commentaire : en faisant appel à l'antisymétrie de la fonction d'onde, on peut montrer que pour 2 électrons dans la même sous-couche, il FAUT que $L+S$ soit pair. Pour une configuration nd^2 par exemple, on peut avoir $S = 0/1$ et $L = 0/1/2/3/4$. Seuls $L = 0/2/4$ sont compatibles avec $S = 0$ et $L = 1/3$ avec $S = 1$. D'où des termes ^1S, ^1D, ^1G, ^3P et ^3F.

11.5.2 Cas d'électrons non équivalents ou indépendants

Dans les cas d'électrons non équivalents ou indépendants, qui correspondent souvent à des états excités, il faut réfléchir avant d'appliquer les règles.

- $2s^13s^1$: on a pour chaque électron 2 possibilités de spin-orbitales soit 4 configurations, qui donnent toutes $M_L = 0$. On aura donc $L = 0$. On pourrait croire à un état ^4S mais ceci impliquerait S=3/2 et donc 3 électrons dans le système. Les 2 électrons sont en fait soit parallèles, soit anti-parallèles ce qui donne $S = 0$ ou $S = 1$. On aura donc des termes ^1S et ^3S ;
- $2s^12p^1$: on a $C_2^1C_6^1 = 12$ possibilités, et là aussi $S = 0$ ou $S = 1$. On a $M_L = \pm 1$ d'où $L = 1$. On aura donc des termes ^1P $(g = 3)$ et ^3P $(g = 9)$.

11.6 Etats spectroscopiques

Quand on prend en compte le couplage spin-orbite, on a une nouvelle levée de dégénerescence, qui nous fait passer des *termes* aux *états*. On note $^{2S+1}X_J$ les états spectroscopiques qui apparaissent suite à cette levée de dégénérescence avec $|L - S| \leqslant J \leqslant L + S$ et $-J \leqslant M_J \leqslant J$. Pour 1 valeur de J, il y a donc $g = 2J + 1$ valeurs de M_J. Un terme ^3P $(S = 1,\ L = 1)$ donne donc naissance à 3 états spectroscopiques $^3P_0$ $(g = 1)$, $^3P_1$ $(g = 3)$ et $^3P_2$ $(g = 5)$ $(1 + 3 + 5 = 9$, on retrouve donc bien la dégénerescence d'un terme $^3P)$. Pour la configuration np^2 qu'on a regardé précedemment, on trouve $^1D_2$, $^3P_{0,1,2}$ et $^1S_0$ [23]. On présente Figure 33 les levées de

23. On note souvent les états spectroscopiques précédés d'un n : quel que soit la valeur de n, la notation est la même, mais l'énergie diffère. On note donc le n pour rappeller que les énergies

dégénerescence suite aux perturbations considérées. On voit bien que la levée de dégénérescence dûe au couplage spin-orbite est nettement inférieure à celle dûe à la corrélation.

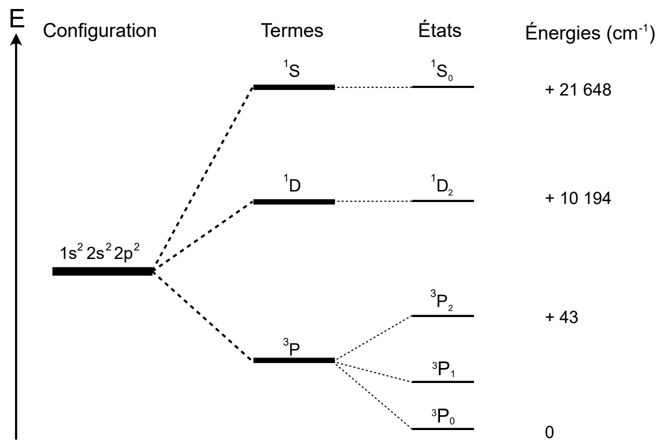


FIGURE 33 – Énergies des termes et états spectroscopiques du carbone (inspiré de "Introduction à la chimie quantique" de Claude Leforestier).

Soit q électrons avec $q < 2l + 1$: les configurations avec q électrons et $4l + 2 - q$ électrons auront les mêmes valeurs de L et de S, seul J différera : on appelle ça *l'analogie électrons/trous*. Pour le carbone ($2p^2$), l'état fondamental est $^3P_0$; pour l'oxygène ($2p^4$), ce sera donc par exemple $^3P_2$ (cf Partie 11.7).

Les états spectroscopiques sont les véritables niveaux d'énergie des atomes et des ions dans les états fondamentaux et excités observés expérimentalement. La règle de Klechkowski n'est en fait qu'un moyen mnémotechnique pour retrouver les niveaux énergétiques des états spectroscopiques. On peut ainsi tracer un diagramme de niveaux d'énergie sans résoudre une quelconque équation de Schrödinger et en utilisant juste les moments angulaires.

11.7 Classement énergetique

Il nous faut maintenant classer les états par ordre énergétique. Pour cela des calculs d'intégrales sont nécessaires. On peut cependant facilement trouver l'état fondamental en suivant les règles suivantes (ces règles ont toutes été proposées par Hund) :

— l'état de plus basse énergie est celui de multiplicité de spin maximal (*règle de Hund*). S'il y a plusieurs termes de même valeur de S maximale, on prend celui de plus grande multiplicité spatiale (pour une configuration nd^2 par exemple il y a des termes ^3P et ^3F : c'est le terme ^3F le fondamental) ;

— si la sous-couche est moins qu'à moitié remplie, l'énergie croît avec J ; si le nombre d'électrons est inférieur au demi-remplissage (i.e. $2l + 1$), on aura donc une valeur de J minimale. Si la sous-couche est plus qu'à moitié remplie,

dépendent de n.

on aura une valeur de J maximale. Si la sous-souche est exactement à moitié remplie, le terme fondamentale correspond à $L = 0$ et on a alors l'état $^{2S+1}L_{J=S}$ (comme $L = 0$, c'est un état S).

Attention, ces règles ne sont valables que pour déterminer l'état fondamental.

11.8 Cas du couplage j/j

Regardons une configuration np^2 dans l'hypothèse d'un couplage j/j. On a pour ces électrons $l_1 = l_2 = 1$ et $s_1 = s_2 = 1/2$. On a $\overrightarrow{j_i} = \overrightarrow{l_i} + \overrightarrow{s_i}$ qui conduit aux valeurs telles que $|l_i - s_i| \leqslant j_i \leqslant (l_i + s_i)$. D'où $j_i = 1/2$ ou $3/2$. Et ensuite $\overrightarrow{J} = \overrightarrow{j_1} + \overrightarrow{j_2}$ avec $|j_1 - j_2| \leqslant J \leqslant (j_1 + j_2)$. On trouve donc :

- $j_1 = \frac{1}{2}$, $j_2 = \frac{1}{2}$: $J = 0$, (1)
- $j_1 = \frac{1}{2}$, $j_2 = \frac{3}{2}$ ou $j_1 = \frac{3}{2}$, $j_2 = \frac{1}{2}$: $J = 1$, 2
- $j_1 = \frac{3}{2}$, $j_2 = \frac{3}{2}$: $J = 0$, (1), 2, (3)

Les valeurs entre parenthèses ne sont pas acceptables d'après le principe d'exclusion de Pauli. Pour le premier cas on a $n_1 = n_2 = n$, $l_1 = l_2 = 1$ et $j_1 = j_2 = 1/2$. Si on a $J = 1$ on aura la possibilité d'une valeur $M_J = 1$ i.e. $m_{j_1} = m_{j_2} = 1/2$ i.e. 4 nombres quantiques identiques. Ce qui est interdit par le principe d'exclusion de Pauli.

On peut ensuite faire des diagrammes qui corrèlent les états selon les couplages L-S et j/j. Et dans le cas du couplage j/j, on note plutôt les états sous la forme $(j_1, j_2)J$.

11.9 Applications

11.9.1 État spectroscopique et configuration électronique

D'après la règle de Klechkowski, le chrome a pour configuration électronique à l'état fondamental $[Ar]\ 4s^2\ 3d^4$. Expérimentalement, on observe un état fondamental pour le chrome $^7S_3$. On a donc $S = 3$ ce qui veut dire qu'il y a 6 électrons non appariés. On va donc avoir la configuration électronique $[Ar]\ 4s^1\ 3d^5$. De plus cette configuration est compatible avec $max(M_L) = L = 0$ (autant d'électrons $m_l = -2$ que d'électrons $m_l = +2$ par exemple). La règle de Klechkowski ne nous donne donc pas la bonne configuration pour le chrome qui est une exception, et c'est la spectroscopie atomique qui nous permet de le dire.

11.9.2 Le doublet du sodium

La configuration électronique du sodium est $3s^1$ et implique un état $^2S_{1/2}$ ($S = \frac{1}{2}$ et $L = 0$) ; le premier état excité est $3p^1$ et implique deux états $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ ($S = \frac{1}{2}$ et $L = 1$). Après excitation, il y a donc 2 valeurs énergétiques proches pour le retour à l'état fondamental. Si on calcule la différence entre ces différences énergétiques, ce qui revient à calculer la différence énergétique entre l'état $^2P_{1/2}$ et l'état $^2P_{3/2}$, on trouve $\frac{3hcA}{2}$ (avec ce qu'on a vu Partie 11.1.2). C'est cette différence d'énergie qui est la cause du doublet du sodium à $589,0nm$ et $589,6nm$. On voit d'ailleurs que ce n'est pas spécifique au sodium, et tous les alcalins ont donc un doublet dans leur spectre d'émission. La différence énergétique entre les états $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ vaut respectivement pour les atomes Li, Na, K, Rb, Cs : $0,3\ cm^{-1}$; $17,2\ cm^{-1}$; $57,7\ cm^{-1}$; $237,6\ cm^{-1}$; $554,1\ cm^{-1}$.

12 Bonus - Spectroscopie moléculaire

Pour les molécules, $\hat{L}^2$ ne commute plus avec $\hat{\mathcal{H}}_{el}$ et donc L n'est plus un bon nombre quantique. On peut caractériser chaque niveau d'énergie par la représentation irréductible (RI) Γ_i à laquelle il appartient et par sa dégénerescence de spin. On obtient un terme ${}^{2S+1}\Gamma_i$ avec $g = g_{\Gamma_i} \times (2S+1)$. On rappelle que pour une RI A ou B, $g_A = g_B = 1$; pour une RI E, $g_E = 2$; pour une RI T, $g_T = 3$.

12.1 Molécules à couches fermées

La symétrie d'une configuration électronique se trouve en faisant le produit direct des symétries des électrons (i.e. des orbitales qui contiennent les électrons). Pour une molécule à couche fermée, la configuration fondamentale engendre toujours l'unique terme ${}^1\Gamma_1$ où Γ_1 est la RI totalement symétrique (cf Partie 6.7). C'est le même type de résultat que celui qui disait dans le cas de l'atome que pour une sous-couche pleine on trouve un état ${}^1S_0$. Pour le méthane CH_4 on a donc un état ${}^1A_1$ et pour H_2 (qui appartient au groupe $D_{\infty h}$) on a ${}^1\Sigma_g^+$.

12.2 Molécules à couches ouvertes

On a besoin du diagramme d'orbitales moléculaires pour pouvoir écrire la configuration électronique et donc trouver la symétrie de cette configuration. Il faut toujours commencer par penser à utiliser l'analogie électron/trou si besoin est.

— Pour CH_4^+ on a une configuration $(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^5$. On regarde donc le cas de $(1t_2)^1$. Il y a 6 possibilités car T est 3 fois dégénérée et l'électron peut être α ou β. On a un état ${}^2T_2$.

— Pour CH_4^* on a une configuration $(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^5(2t_2)^1$ qui équivaut à $(1t_2)^1(2t_2)^1$. Les deux électrons sont indépendants ; chaque terme implique un terme ${}^2T$, on a donc ${}^2T_2 \otimes {}^2T_2$, produit direct entre deux ${}^2T$ qu'on peut réduire : $T_2 \otimes T_2 = A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$. De plus on a $S = 0/1$. On a donc une configuration : ${}^2T_2 \otimes {}^2T_2 = {}^1A_1 \oplus {}^3A_1 \oplus {}^1E \oplus {}^3E \oplus {}^1T_1 \oplus {}^3T_1 \oplus {}^1T_2 \oplus {}^3T_2$ (avec g=36).

12.3 Molécules linéaires

Pour les molécules linéaires on caractérise chaque terme électronique par une RI désignées par $|M_L|$.

$\|M_L\| =$	0	1	2	3	...
Γ	$\Sigma^{+/-}$	Π	Δ	Φ	...

À toute RI dégénérée (i.e. $M_L \neq 0$) sont associées 2 composantes ($+|M_L|$ et $-|M_L|$). Un terme sera caractérisé par les deux nombres quantiques $|M_L|$ et S. Prenons l'exemple de O_2 dont nous avons établi le diagramme d'OM Partie 7.10 ; on ne regarde que $(1\pi_g)^2$ car les autres niveaux sont remplis. On procède comme pour les atomes : on a $C_4^2 = 6$ déterminants. On écrit ces 6 possibilités de placer les électrons sur $1\pi_{g+1}$ et $1\pi_{g-1}$. On a alors $max(M_L) = 2$ qui est associé à M_S=0. Les couples ($M_L = 2$, $M_S = 0$) et ($M_L = -2$, $M_S = 0$) correspondent donc à un terme caractérisé par $|M_L| = 2$ et $S = 0$. Les deux OM sont symétriques par rapport à l'inversion (i.e. notées g) donc le produit le sera aussi : le premier terme est donc ${}^1\Delta_g$. Il reste alors 4 déterminants avec $M_L = 0$ et $M_S = -1/0/0/1$. Un des couples ($M_L = 0$, $M_S = 0$)

correspond à un terme $^1\Sigma_g^{+/-}$. Les trois couples restant donnent lieu à un terme $^3\Sigma_g^{+/-}$. Il faut ensuite déterminer la parité vis-à-vis d'une réflexion σ_v de ces termes pour savoir s'ils sont $+$ ou $-$. On peut aussi dire que la fonction d'onde devant être antisymétrique, si on a un triplet de spin on aura un état $-$ par exemple. Au final, on trouve $^1\Delta_g \oplus {}^3\Sigma_g^- \oplus {}^1\Sigma_g^+$. Pour ce qui est du classement énergétique, la règle de Hund précise que l'énergie diminue avec la multiplicité de spin, et à même multiplicité de spin, l'énergie diminue quand $|M_L|$ augmente. D'où $^3\Sigma_g^- < {}^1\Delta_g < {}^1\Sigma_g^+$.

13 Exercices

Les exercices qui suivent sont à savoir faire ou au moins à bien comprendre. Certains exercices sont très calculatoires, mais il faut savoir maîtriser ces calculs puisqu'ils peuvent constituer des débuts de problèmes.

13.1 Atomes et atomistique

13.1.1 Trajectoire d'un avion et d'un électron

1. Un avion de 40m de long et pesant 100t est en vol. On mesure sa vitesse à 900 +/- 10km/h. En appliquant le principe d'incertitude d'Heisenberg, quelle sera la plus petite valeur possible de l'incertitude sur sa position ? Est-ce satisfaisant comme valeur ?
2. On considère un électron ($m_e \approx 9,11 * 10^{-31}\ kg$) se déplaçant à 10^5 m/s. Si on connaît sa vitesse à 1% près, quelle sera la plus petite valeur possible de l'incertitude sur sa position ? Commentez, sachant que l'ordre de grandeur de la taille d'un nuage électronique est de 100pm.

On assimilera écart-type et incertitude dans la formule de Heisenberg : $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$.

13.1.2 Spectres et énergie d'ionisation

1. Dans le spectre d'émission de l'hydrogène, on trouve une série (dite de Balmer) dont les longueurs d'onde sont $656,46\ nm$, $486,27\ nm$, $434,17\ nm$ et $410,29\ nm$. Quelle est la longueur d'onde de la raie suivante ?
2. On considère l'ion C^{5+}. Quelles sont les longueurs d'onde extrêmes de la série pour laquelle l'état final de l'électron est 3s.
3. Quel est l'énergie d'ionisation de C^{5+} lorsqu'il est dans son état fondamental ?

13.1.3 Configuration électronique et orbitale

1. Donnez la configuration électronique fondamentale du platine ($Z = 78$) qui respecte la règle de Klechkowski. Sachant que les niveaux des OA $6s$ et $5d$ sont très proches en énergie, proposer deux autres configurations électroniques possibles pour cet atome dans son état fondamental.
2. Le cuivre a une orbitale dont l'expression mathématique en coordonnées sphériques est donnée ci-dessous. Dessiner cette orbitale dans le plan, en prenant soin de libeller les axes, et nommer là.

$$\phi = -\frac{1}{81\sqrt{2}\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cdot 2r^2 \sin(\theta)\cos(\theta)\cos(\varphi)$$

13.1.4 Modèle de Slater

On se place dans le cadre du modèle de Slater défini Partie 4.6. Calculer :

1. les énergies de première et de seconde ionisation du carbone ;
2. l'énergie d'extraction $E_{extr}(1s)$ d'un électron $1s$ du carbone ;
3. les rayons des atomes et ions suivants : He, F, F^-, Mg, Mg^{2+} (on admet que le rayon d'un atome peut être assimilé au rayon de l'orbitale atomique la plus externe).

13.1.5 Classification périodique

1. Dessiner schématiquement (i.e. par bloc) la classification périodique dans son format étendu, en incluant le bloc g. Préciser la taille de chaque bloc.
2. L'un des derniers éléments synthétisés est un gaz noble. Il est sur la 7ème période. Quel est son numéro atomique ?

13.2 Théorie des groupes

13.2.1 Opérations de symétrie, classes et groupes de symétrie

1. Faire la liste des opérations de symétrie pour les molécules suivantes, dans leurs géométries d'équilibre : NH_3, CH_4, SF_6, N_2.
2. A quels groupes ponctuels de symétrie appartiennent les molécules suivantes dans leurs géométries d'équilibre ?
   - CH_4, CH_3D, CH_2D_2 ;
   - $C_2H_2Cl_2$ (configurations Z et E) ;
   - C_2H_6 (conformations : éclipsée, décalée, intermédiaire) ;
   - Cyclohexane en conformation chaise.

13.2.2 Représentations d'un groupe ponctuel

1. Déterminer la représentation matricielle du groupe ponctuel de symétrie de NH_3 (dans sa géométrie d'équilibre) dans une *base orthonormée de* R^3. Où doit-on placer l'origine de la base de représentation ?
2. Déterminer les représentations matricielles des opérateurs de symétrie de NH_3 (dans sa géométrie d'équilibre) dans la base des *orbitales 1s des 3 atomes d'hydrogène*. Pourrait-on réduire cette base en ne prenant qu'une ou deux des orbitales ? Exprimer ces matrices dans la base $\{1s_1 + 1s_2 + 1s_3,\ 2 \cdot 1s_1 - 1s_2 - 1s_3,\ 2 \cdot 1s_2 - 1s_3 - 1s_1\}$.
3. Déterminer les représentations matricielles des opérateurs de symétrie de NH_3 (dans sa géométrie d'équilibre) dans la base des *orbitales* (p_x,p_y,p_z) *de l'atome d'azote*. Comment faire pour en déduire la représentation sur la base des orbitales (p_1, p_0, p_{-1}) de l'atome d'azote ?

13.2.3 Réduction d'une représentation

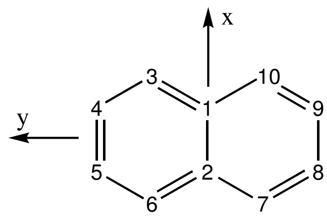
Réduire en représentations irréductibles les représentations des groupes de symétrie des molécules suivantes dans les bases données :

1. Pour la molécule NH_3 : base des orbitales $1s$ des hydrogènes et base des orbitales $(2p_x, 2p_y, 2p_z)$ de l'atome d'azote.
2. Pour un complexe octaédrique d'un métal de transition : base constituée des 5 orbitales d de l'atome métallique.

En déduire ensuite les orbitales moléculaires de symétrie de NH_3 par exemple dans la bases des orbitales $1s$ des hydrogènes.

13.2.4 Application à la méthode de Hückel : le naphtalène

On s'intéresse ici au système π du naphtalène ($C_{10}H_8$). Le but est de déterminer partiellement le diagramme d'orbitales moléculaires.



Naphtalène

1. Écrire le déterminant séculaire du système dans la base constituée des orbitales $2p_z$ de chacun des atomes de carbone.
2. Trouver le groupe de symétrie de la molécule de naphtalène. Déterminer les orbitales bases des RI de la molécules construites à partir des orbitales $2p_z$ de chaque atome de carbone.
3. Écrire le déterminant séculaire du système dans la base des orbitales de symétrie. Quel est l'intérêt du changement de base ? Déterminer les énergies des OM du naphtalène.
4. On donne les expressions des OM sous forme de CLAO, chaque ligne correspondant à la décomposition d'une orbitale moléculaire sur les différentes OA $2p_z$. Attribuer à chaque orbitale son énergie et tracer le diagramme d'OM du naphtalène.

atomes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
OM1	0,461	0,461	0,301	0,231	0,231	0,301	0,301	0,231	0,231	0,301
OM2	0,000	0,000	0,263	0,425	0,425	0,263	-0,263	-0,425	-0,425	-0,263
OM3	-0,347	0,347	-0,400	-0,174	-0,174	0,400	0,400	0,174	-0,174	-0,400
OM4	0,408	0,408	0,000	-0,408	-0,408	0,000	0,000	-0,408	-0,408	0,000
OM5	0,000	0,000	-0,425	-0,263	0,263	0,425	-0,425	-0,263	0,263	0,425
OM6	0,000	0,000	-0,425	0,263	0,263	-0,425	0,425	-0,263	-0,263	0,425
OM7	-0,408	0,408	0,000	0,408	-0,408	0,000	0,000	-0,408	0,408	0,000
OM8	0,347	0,347	-0,400	0,174	0,174	-0,400	-0,400	0,174	0,174	-0,400
OM9	0,000	0,000	0,263	-0,425	0,425	-0,263	0,263	-0,425	0,425	-0,263
OM10	-0,461	0,461	0,301	-0,231	0,231	-0,301	-0,301	0,231	-0,231	0,301

13.3 Diagrammes d'OM

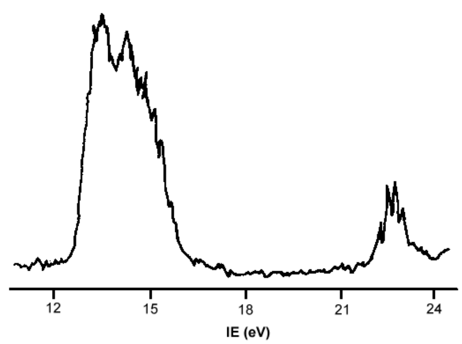
13.3.1 Diagramme de Cl_2

1. Tracer, en le justifiant, le diagramme d'OM de la molécule de dichlore et donner sa configuration électronique fondamentale.
2. F_2, Cl_2, Br_2, I_2 sont à l'état gazeux respectivement jaune, jaune-vert, rouge-brun, violet. Justifier cette évolution (on ne considérera pas le cas du dibrome qui est une exception ici).

13.3.2 Méthode des fragments : le méthane

On cherche l'allure du diagramme d'OM du méthane sous la forme de combinaisons linéaires des orbitales de valence des atomes constitutifs. On envisage de construire les OM par combinaisons linéaires d'orbitales de C et de H_4 qui ont des recouvrements non nuls. Tout d'abord on va étudier le fragment H_4 tétraédrique, puis le fragment C, et finalement on considèrera les intéractions entre les deux. On donne en unités atomiques les énergies des orbitales atomiques : $2s_C$ = -0,706 ; $2p_C$ = -0,433 ; $1s_H$ = -0,5.

1. Quelle est la base à considérer ?
2. Justifier que l'on peut d'emblée, pour trouver les orbitales de symétrie, séparer les orbitales du carbone et les orbitales des hydrogènes.
3. Fragment H_4 : trouver le groupe de symétrie de H_4 tétraédrique. Quels sont les caractères de la représentation de ce groupe dans la base des orbitales $1s_H$? Décomposer la représentation en somme de représentations irréductibles ; donner les orbitales de symétrie construites à partir des orbitales $1s_H$. Pour la RI T_2, on cherchera des bases ayant les mêmes propriétés de symétrie que x, y et z (c'est-à-dire ayant les mêmes caractères).
4. Fragment C : décomposer en représentations irréductibles les orbitales $2s$ et $2p$ du carbone dans le groupe de CH_4, puis donner les bases pour ces représentations irréductibles.
5. Déterminer les orbitales couplées via l'hamiltonien moléculaire. En se limitant à des interactions à deux niveaux, tracer qualitativement le diagramme d'orbitales moléculaires du méthane.
6. Donner la configuration électronique du méthane dans son état fondamental. Interpréter le spectre de photoélectrons du méthane suivant :



13.3.3 Diagrammes d'OM de AH_2 et diagramme de Walsh (© X. Assfeld & C. Millot)

On considère une molécule de type AH_2 où A est un élément de la deuxième période du tableau périodique.

1. Construire les OM de cette molécule pour la configuration angulaire et pour la configuration linéaire. Afin de faire une comparaison directe des deux diagrammes d'OM, on choisira l'axe z selon l'axe C_2 de la configuration coudée et perpendiculaire à l'axe H-A-H pour la configuration linéaire.
2. Corréler deux à deux les OM des deux conformères en précisant l'effet du changement de géométrie sur l'énergie de chaque OM.
3. En appliquant la règle de Walsh, prédire la géométrie de BeH_2, CH_2, NH_2^+ et OH_2.

13.3.4 Diagramme d'OM de CO_2

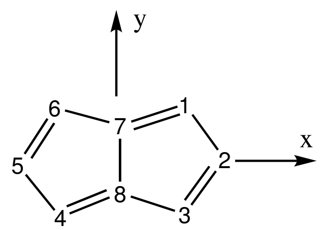
1. Construire les OM du fragment O$\cdots$O (molécule O_2 étirée).
2. Donner la forme approximative des OM de CO_2 par interaction entre les OS de O$\cdots$O et les OA de symétries convenables du carbone. Préciser leurs symetries.
3. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires du dioxyde de carbone.

13.4 Méthode de Hückel

13.4.1 Formules de Coulson

Déterminer la longueur de chaîne minimum d'un polyène linéaire pour que ce dernier absorbe dans le visible. On prendra $\beta = -250\ kJ \cdot mol^{-1}$.

13.4.2 Le pentalène (© X. Assfeld)

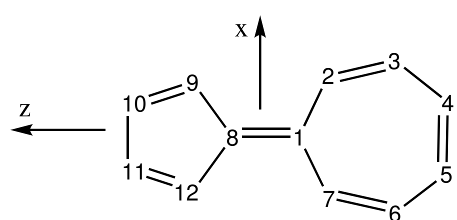


Pentalène

1. Quel est le groupe de symétrie du pentalène ?
2. Trouver les OM π et leurs énergies dans le cadre de la méthode de Hückel (on indique qu'une orbitale moléculaire π a l'énergie $\alpha - 1,8136\beta$).
3. Déterminer la population électronique et la charge nette de type π de chaque carbone.
4. Calculer l'énergie de résonance.
5. Calculer les indices de liaison π. Déterminer l'indice de valence libre de chaque carbone.

13.4.3 Le sesquifulvalène (© X. Assfeld & C. Millot)

La molécule de sesquifulvalène possède un fort moment dipolaire orienté du cycle à 5 atomes de carbone vers celui à 7. Nous expliquerons l'existence de ce moment dipolaire en calculant les charges électriques π des deux cycles.



Sesquifulvalène

Le tableau ci-dessous donne certains coefficients des OA dans les OM, le type de symétrie (A ou B) des OM et l'énergie de certaines OM ($\varepsilon = \alpha + m\beta$) calculées par la méthode de Hückel simple. Les OM sont sur les colonnes, les OA sont en ligne.

1. Retrouver les symétries manquantes.
2. Retrouver les coefficients manquants.
3. Retrouver les énergies manquantes.
4. Déterminer l'énergie de formation du système π.
5. Déterminer l'énergie de résonance de cette molécule.

6. Calculer les indices de liaison π (P_{ij}) entre les atomes i et j, ainsi que les longueurs de liaison (R_{ij}) en appliquant la formule $R_{ij} = 1.517 - 0.18 P_{ij}$ $\mathring{A}$.
7. Calculer toutes les charges atomiques π. Calculer la charge nette de chaque cycle.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
m	2,284	1,893	1,354	? ?	0,618	0,570	-0,445	-0,473	-1,465	-1,618	-1,802	? ?
Sym	? ?	B	B	A	A	B	? ?	B	B	A	A	B
1	0,449	0,149	-0,459	0,000	0,000	0,064	0,000	-0,490	-0,173	0,000	0,000	0,540
2	0,277	0,248	-0,226	-0,418	0,000	0,284	-0,521	0,092	0,333	0,000	0,232	-0,334
5	0,144	0,359	0,433	0,232	0,000	-0,228	-0,418	-0,303	0,127	0,000	-0,521	-0,057
6	0,184	? ?	0,153	0,521	0,000	0,098	-0,232	0,446	-0,314	0,000	0,418	0,181
8	0,470	-0,214	-0,169	0,000	0,000	-0,531	0,000	0,048	-0,411	0,000	0,000	-0,501
10	0,244	-0,310	0,325	0,000	-0,372	0,426	0,000	-0,158	-0,157	-0,602	0,000	-0,086
12	0,313	-0,277	0,115	0,000	? ?	-0,183	0,000	0,233	0,388	? ?	0,000	0,272

13.5 Bonus - Spectroscopie

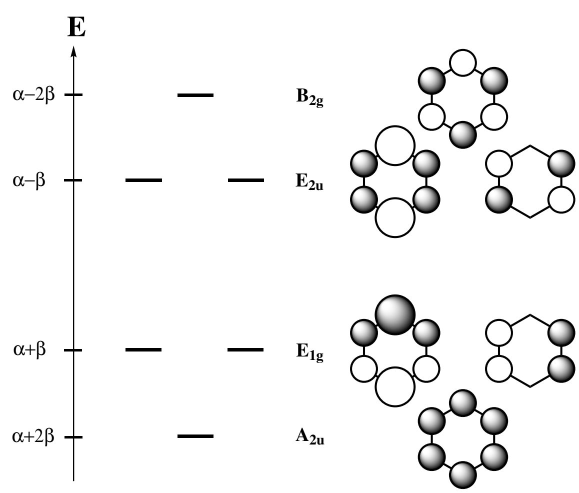
13.5.1 L'atome d'Helium

On considère les configurations électroniques $1s^2$, $1s^1\ 2s^1$, $1s^1\ 2p^1$ de l'atome d'hélium.

1. Déterminer tous les termes spectroscopiques engendrés par ces trois configurations. Donner les dégénérescences associées.
2. Déterminer tous les états spectroscopiques engendrés par les termes spectroscopiques de l'hélium. Donner la dégénérescence associée à ces états.
3. Classer en énergie les différents termes et états, en justifiant la réponse. Sur un même diagramme, représenter les trois configurations électroniques, et les termes et états spectroscopiques associés.

13.5.2 Le benzène

On donne les OM du benzène, avec leurs symétries et leurs énergies calculées par la méthode de Hückel :



1. On donne $\beta = -294\ kJ \cdot mol^{-1}$. Quelle est la longueur d'onde d'absorption attendue pour la transition électronique la moins énergétique du benzène ?
2. Le spectre U.V.-visible du benzène présente une bande d'absorption avec trois maxima pour : $\lambda = 180$ nm ($\varepsilon = 40000$), $\lambda = 203{,}5$ nm ($\varepsilon = 7400$) et $\lambda = 254$ nm ($\varepsilon = 204$). Commenter.

14 Bibliographie

Pour préparer ce cours, je me suis servi de (par ordre de difficulté croissante) :

- "Chimie théorique - Applications à la spectroscopie" de Roland Lissillour chez Dunod : bien pour une première approche très simple. C'est celui que je recommande pour appréhender les notions générales si vous vous sentez perdu(e)s. L'ouvrage est parfois lacunaire, ne vous arrêtez donc pas trop longtemps sur cet ouvrage et lisez plus en détails l'un des ouvrages suivants.
- "Manuel de chimie théorique" de Patrick Chaquin : beaucoup de sujets abordés, à chaque fois en assez peu de pages : il va donc directement à l'essentiel. Certain(e)s apprécieront le peu de détails, d'autres pas.
- "Les orbitales moléculaires en chimie" de Yves Jean & François Volatron chez Ediscience International, ou sa version plus récente "Structure électronique des molécules" tomes 1 et 2 chez Dunod : je me suis beaucoup servi de ce livre pour tout ce qui est construction d'OM et je le recommande <u>fortement</u>.
- "Chimie physique" de Peter Atkins chez De Bœck (en français) ou Oxford University Press (en anglais) : la théorie des groupes y est faite en 20 pages et est axée sur ses applications, et la construction d'OM y est clair.
- "Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes" de Jean-Louis Rivail chez Interéditions du CNRS : un livre complet et bien fait sur la chimie théorique et la théorie des groupes.
- "Introduction à la chimie quantique" de Claude Leforestier chez Dunod : cet ouvrage est très complet et très mathématique ; il est d'un niveau plus élevé que les précédents (donc plus intéressant pour certain(e)s) et traite de chimie théorique avancée, de spectroscopie et de théorie des groupes.

Pour des ouvrages spécifiques à la théorie des groupes, je vous recommande :

- "Notions de théorie des groupes appliquée à la chimie" : c'est un polycopié de télé-enseignement sur la théorie des groupes fait par l'Université de Provence : il fait 100 pages dont beaucoup que vous pourrez sauter, et est excellent. L'approche y est claire, rigoureuse, pédagogique et surtout complète : une autre solution que le Lissillour si vous êtes perdus et si vous avez un peu plus de temps. Je le recommande vraiment.
- "La théorie des groupes en chimie" de François Volatron et Patrick Chaquin chez De Boeck : un livre récent sur le sujet. Je ne l'ai pas lu en détails, mais il semble être clair et bien structuré et je le recommande.
- "Chimie et théorie des groupes" de Paul H. Walton chez De Boeck : un ouvrage très pédagogique qui guide le lecteur pas à pas avec beaucoup d'exercices (mais dont j'apprécie peu le format à titre personnel).
- "Chemical applications of group theory" de F. Albert Cotton chez Wiley-Interscience (ou "Applications de la théorie des groupes à la chimie" chez Dunod Université) : un livre dédié exclusivement au sujet, donc forcément complet, avec par endroit beaucoup de détails sur lesquels on fera l'impasse.
- "Symétrie et structure : théorie des groupes en chimie" de Sidney Kettle chez Masson : idem que pour le Cotton, mais je préfère le plan du Cotton.

15 Tables de caractères

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	+1	+1	+1	+1	T_z	x^2 ; y^2 ; z^2
A_2	+1	+1	−1	−1	R_z	xy
B_1	+1	−1	+1	−1	T_x ; R_y	xz
B_2	+1	−1	−1	+1	T_y ; R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$		
A_1	+1	+1	+1	T_z	x^2+y^2 ; z^2
A_2	+1	+1	−1	R_z	
E	+2	−1	0	(T_x, T_y) ; (R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) ; (xz, yz)

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1		x^2 ; y^2 ; z^2
B_{1g}	+1	+1	−1	−1	+1	+1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	+1	−1	+1	−1	+1	−1	+1	−1	R_y	xz
B_{3g}	+1	−1	−1	+1	+1	−1	−1	+1	R_x	yz
A_u	+1	+1	+1	+1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	+1	+1	−1	−1	−1	−1	+1	+1	T_z	
B_{2u}	+1	−1	+1	−1	−1	+1	−1	+1	T_y	
B_{3u}	+1	−1	−1	+1	−1	+1	+1	−1	T_x	

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1		x^2+y^2 ; z^2
A_{2g}	+1	+1	+1	+1	−1	−1	+1	+1	+1	+1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	+1	−1	+1	−1	+1	−1	+1	−1	+1	−1	+1	−1		
B_{2g}	+1	−1	+1	−1	−1	+1	+1	−1	+1	−1	−1	+1		
E_{1g}	+2	+1	−1	−2	0	0	+2	+1	−1	−2	0	0	R_x ; R_y	xz ; yz
E_{2g}	+2	−1	−1	+2	0	0	+2	−1	−1	+2	0	0		x^2-y^2 ; xy
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	+1	+1	+1	+1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	+1	+1	T_z	
B_{1u}	+1	−1	+1	−1	+1	−1	−1	+1	−1	+1	−1	+1		
B_{2u}	+1	−1	+1	−1	−1	+1	−1	+1	−1	+1	+1	−1		
E_{1u}	+2	+1	−1	−2	0	0	−2	−1	+1	+2	0	0	T_x ; T_y	
E_{2u}	+2	−1	−1	+2	0	0	−2	+1	+1	−2	0	0		

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	+1	+1	+1	+1	+1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	+1	+1	+1	−1	−1		
E	+2	−1	+2	0	0		$2z^2-x^2-y^2$; x^2-y^2
T_1	+3	0	−1	+1	−1	R_x ; R_y ; R_z	
T_2	+3	0	−1	−1	+1	T_x ; T_y ; T_z	xy ; xz ; yz

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	+1	+1	−1	−1	+1	+1	−1	+1	+1	−1		
E_g	+2	−1	0	0	+2	+2	0	−1	+2	0		$2z^2-x^2-y^2$; x^2-y^2
T_{1g}	+3	0	−1	+1	−1	+3	+1	0	−1	−1	R_x ; R_y ; R_z	
T_{2g}	+3	0	+1	−1	−1	+3	−1	0	−1	+1		xy ; xz ; yz
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	+1	+1	−1	−1	+1	−1	+1	−1	−1	+1		
E_u	+2	−1	0	0	+2	−2	0	+1	−2	0		
T_{1u}	+3	0	−1	+1	−1	−3	−1	0	+1	+1	T_x ; T_y ; T_z	
T_{2u}	+3	0	+1	−1	−1	−3	+1	0	+1	−1		

16 Corrections des exercices

16.1 Atomes et atomistique

16.1.1 Trajectoire d'un avion et d'un électron

1. Un avion de 40m de long et pesant 100t est en vol. On mesure sa vitesse à 900 +/- 10km/h. En appliquant le principe d'incertitude d'Heisenberg, quelle sera la plus petite valeur possible de l'incertitude sur sa position ? Est-ce satisfaisant comme valeur ?

On commence par convertir la vitesse : 900 km/h = 250 m/s et 10 km/h = 2,78 m/s. L'incertitude sur la quantité de mouvement vaut Δp = mΔv = $2,78 * 10^5$ kg.m/s. La relation d'Heisenberg s'écrit $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ d'où $\Delta x \geq h/(4\pi\Delta p)$.

$$\Delta x \geq 0,527 * 10^{-34} J \cdot s \cdot \frac{1}{2,78 * 10^5 \ kg \cdot m/s}$$

$$\text{i.e. :} \quad \Delta x \geq 0,19 * 10^{-39} m$$

On peut donc connaître la position de l'avion avec toute la précision voulue.

2. On considère un électron ($m_e \approx 9,11 * 10^{-31} \ kg$) se déplaçant à 10^5 m/s. Si on connaît sa vitesse à 1% près, quelle sera la plus petite valeur possible de l'incertitude sur sa position ? Commentez, sachant que l'ordre de grandeur de la taille d'un nuage électronique est de 100pm.

Si on connaît la vitesse à 1% près, cela signifie que $\Delta v/v$=0,01. On a donc :

$\Delta p = m * 0,01v = 9,11 * 10{-}31 \ kg * 0,01 * 10^5 \ m/s = 9,11 * 10{-}28 \ kg \cdot m \cdot s^{-1}$

Avec $\Delta x \geq h/(4\pi\Delta p)$:

$$\Delta x \geq 0,527 * 10{-}34 \ J \cdot s \cdot \frac{1}{9,11 * 10^{-28} \ kg \cdot m/s} \quad \text{i.e. :} \quad \Delta x \geq 58nm$$

On a un objet qui mesure environ 100pm et on le connaît avec une précision de l'ordre de 58000 pm. Un ballon de football fait environ 30cm de diamètre et un terrain fait 90m : cela revient donc à dire qu'on connaît la position du ballon +/- la taille de deux terrains, donc qu'on ne sait pas où est le ballon.

On assimilera écart-type et incertitude dans la formule de Heisenberg : $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$.

16.1.2 Spectres et énergie d'ionisation

1. Dans le spectre d'émission de l'hydrogène, on trouve une série (dite de Balmer) dont les longueurs d'onde sont $656,46 \ nm$, $486,27 \ nm$, $434,17 \ nm$ et $410,29 \ nm$. Quelle est la longueur d'onde de la raie suivante ?

On a vu que l'énergie dans le cas de l'atome d'hydrogène s'écrit $E_n = -\frac{Ry}{n^2}$ avec $Ry = 13,6eV$. Pour une émission entre une couche p et une couche n on a donc :

$$E_p - E_n = -Ry\left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2}\right) = \frac{hc}{\lambda}$$

D'où :

$$\lambda_{p\to n} = \frac{hc}{Ry\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right)}$$

On commence par supposer que $n = 1$. La transition de $p = 2$ à $n = 1$ correspond à une longueur d'onde de $121,5\ nm$. Si p augmente, λ va diminuer. La série considérée ne correspont donc pas à un retour sur une couche $n = 1$.
On suppose donc que $n = 2$. La transition de $p = 3$ à $n = 2$ correspond à une longueur d'onde de $656,39\ nm$ qui est l'une des longeurs d'onde données. Les transitions entre $p = 4, 5, 6$ et $n = 2$ correspondent aux autres longueurs d'onde de la série. La longueur d'onde de la raie suivante est donc $\lambda_{7\to 2} = 397,07\ nm$.

2. On considère l'ion C^{5+}. Quelles sont les longueurs d'onde extrêmes de la série pour laquelle l'état final de l'électron est 3s.

C^{5+} est un hydrogénoïde. On regarde les transitions dont l'état final est avec n=3, donc les transitions $4 \to 3$, $5 \to 3$, $6 \to 3$, $7 \to 3$, etc... Les transitions extrêmes sont $4 \to 3$ et $\infty \to 3$. Pour la première, $\Delta E = 23,8eV$ et $\lambda = 52,2nm$. Pour la seconde, $\Delta E = 54,4eV$ et $\lambda = 22,8nm$.

3. Quel est l'énergie d'ionisation de C^{5+} lorsqu'il est dans son état fondamental ?

$$E_i(C^{5+}) = 489,6eV = 7,8 * 10^{-17}J$$

16.1.3 Configuration électronique et orbitale

1. Donnez la configuration électronique fondamentale du platine ($Z = 78$) qui respecte la règle de Klechkowski. Sachant que les niveaux des OA $6s$ et $5d$ sont très proches en énergie, proposer deux autres configurations électroniques possibles pour cet atome dans son état fondamental.

On peut écrire :

$$\begin{array}{ll} 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6 & 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^8 \\ & 6s^1\ 4f^{14}\ 5d^9 \\ & 6s^0\ 4f^{14}\ 5d^{10} \end{array}$$

2. Le cuivre a une orbitale dont l'expression mathématique en coordonnées sphériques est donnée ci-dessous. Dessiner cette orbitale dans le plan, en prenant soin de libeller les axes, et nommer là.

$$\phi = -\frac{1}{81\sqrt{2}\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cdot 2r^2 \sin(\theta)\cos(\theta)\cos(\varphi)$$

Dans la fonction Ψ, au dénominateur de l'exponentielle on lit $3a_0$: donc n=3. On rappelle que $z = r \cdot cos(\theta)$, $x = r \cdot sin(\theta) \cdot cos(\varphi)$, $y = r \cdot sin(\theta) \cdot sin(\varphi)$. On constate donc que cette orbitale est proportionnelle à $x * z$: c'est l'orbitale $3d_{xz}$.

16.1.4 Modèle de Slater

On se place dans le cadre du modèle de Slater défini Partie 4.6. Calculer :

1. les énergies de première et de seconde ionisation du carbone ;

L'énergie de première ionisation correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour arracher un électron selon la réaction : $C \rightarrow C^{+} + e^{-}$; c'est une grandeur définie comme étant positive i.e. $PI = E_{C^{+}} - E_{C}$.

$$\begin{aligned} E_C &= 2 \cdot E(1s_C) + 4 \cdot E(2s_C, 2p_C) \\ E_{C^+} &= 2 \cdot E(1s_{C^+}) + 3 \cdot E(2s_{C^+}, 2p_{C^+}) \end{aligned}$$

Comme l'énergie d'un électron $1s$ est la même dans C et dans C^{+}, il n'y a pas besoin de calculer cette valeur puisque les termes se compenseront lorsqu'on fera la différence.

$$\begin{aligned} Z^{*}(2s, 2p)_C &= Z - \sigma = 6 - (2 \cdot 0,85 + 3 \cdot 0,35) = 3,25 \\ Z^{*}(2s, 2p)_{C^+} &= 6 - (2 \cdot 0,85 + 2 \cdot 0,35) = 3,60 \end{aligned}$$

On peut donc écrire :

$$\begin{aligned} PI &= 3 \cdot E(2s, 2p)_{C^+} - 4 \cdot E(2s, 2p)_C \\ &= -13,6 \times \left[3 \cdot \left(\frac{3,60}{2} \right)^2 - 4 \cdot \left(\frac{3,25}{2} \right)^2 \right] = 11,5eV \end{aligned}$$

L'énergie de deuxième ionisation est celle pour la réaction : $C^{+} \rightarrow C^{2+} + e^{-}$ i.e. $PI_2 = E_{C^{2+}} - E_{C^{+}}$. On ne calcule que ce qui nous manque :

$$Z^{*}(2s, 2p)_{C^{2+}} = 6 - (2 \cdot 0,85 + 0,35) = 3,95$$

D'où :

$$\begin{aligned} PI_2 &= 2 \cdot E(2s, 2p)_{C^{2+}} - 3 \cdot E(2s, 2p)_{C^+} \\ &= -13,6 \times \left[2 \cdot \left(\frac{3,95}{2} \right)^2 - 3 \cdot \left(\frac{3,60}{2} \right)^2 \right] = 26,1eV \end{aligned}$$

2. l'énergie d'extraction $E_{extr}(1s)$ d'un électron $1s$ du carbone ;

Le produit de la réaction sera le carbone dans la configuration : $1s^1\ 2s^2\ 2p^2$

$$\begin{aligned} Z^{*}(1s)_C &= 6 - 0,30 = 5,70 \\ Z^{*}(1s)_{C^{+}_{1s}} &= Z = 6 \\ Z^{*}(2s, 2p)_{C^{+}_{1s}} &= 6 - (0,85 + 3 \cdot 0,35) = 4,10 \end{aligned}$$

D'où :

$$\begin{aligned} E_{extr}(1s) = E_{C^{+}_{1s}} - E_C &= 1 \cdot E(1s)_{C^{+}_{1s}} + 4 \cdot E(2s, 2p)_{C^{+}_{1s}} - 2 \cdot E(1s)_C - 4 \cdot E(2s, 2p)_C \\ &= -13,6 \cdot \left[\left(\frac{6}{1} \right)^2 + 4 \cdot \left(\frac{4,10}{2} \right)^2 - 2 \cdot \left(\frac{5,70}{1} \right)^2 - 4 \cdot \left(\frac{3,25}{2} \right)^2 \right] = 309,2eV \end{aligned}$$

3. les rayons des atomes et ions suivants : He, F, F^-, Mg, Mg^{2+} (on admet que le rayon d'un atome peut être assimilé au rayon de l'orbitale atomique la plus externe).

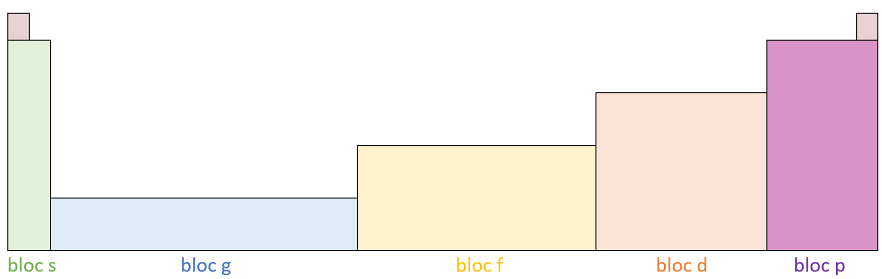
On rappelle que : $\rho = \frac{(n^*)^2}{Z^*} a_0$ avec $a_0 = 52,92pm$

He : $1s^2$: $Z^*(1s)_{He} = 2 - 0,30 = 1,70$: $\rho = 31,1pm$
F : $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$: $Z^*(2s,2p)_F = 9 - (6 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85) = 5,20$: $\rho = 40,7pm$
F^- : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$: $Z^*(2s,2p)_{F^-} = 9 - (7 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85) = 4,85$: $\rho = 43,6pm$
Mg : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$: $Z^*(3s)_{Mg} = 12 - (0,35 + 8 \cdot 0,85 + 2 \cdot 1) = 2,85$: $\rho = 167,1pm$
Mg^{2+} : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ (comme pour F^-, donc le même écrantage, mais avec un noyau différent) : $Z^*(2s,2p)_{Mg^{2+}} = 7,85$: $\rho = 27,0pm$.
On constate que le rayon calculé de Mg^{2+} est très éloignée de la valeur expérimentale ($66pm$) ; il en est de même pour F^- dont le rayon est $136pm$. La formule de Slater donne des résultats corrects pour les atomes mais pas pour les ions atomiques.

16.1.5 Classification périodique

1. Dessiner schématiquement (i.e. par bloc) la classification périodique dans son format étendu, en incluant le bloc g. Préciser la taille de chaque bloc.

En utilisant le schéma pour la règle de Klechkowski, on voit que le bloc 5g sera après les 8s. Le bloc p a 6 éléments, le d a 10 éléments, le f a 14 éléments. Pour le bloc g, il en aura 4 de plus donc 18 éléments.



2. L'un des derniers éléments synthétisés est un gaz noble. Il est sur la 7ème période. Quel est son numéro atomique ?

Il y a 2 éléments sur la 1ère ligne, 8 sur les 2ème et 3ème ligne, 18 éléments sur les 4ème et 5ème lignes et 32 (=18+14) sur les 6ème et 7ème lignes. Le numéro atomique du oganesson (Og) est donc Z=118.

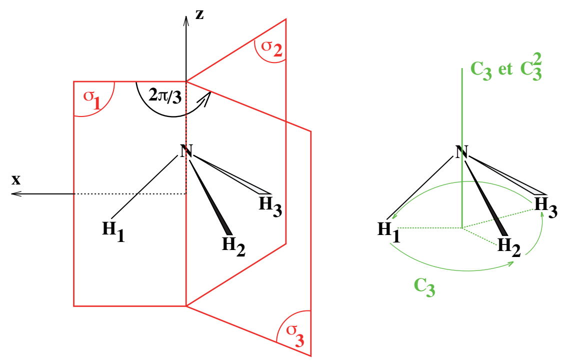
16.2 Théorie des groupes

16.2.1 Opérations de symétrie, classes et groupes de symétrie

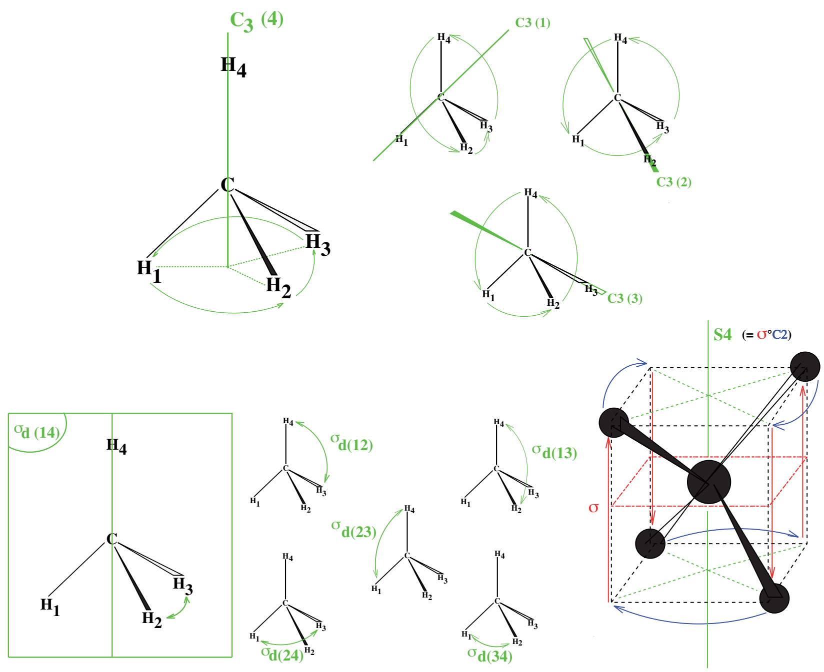
1. Faire la liste des opérations de symétrie pour les molécules suivantes, dans leurs géométries d'équilibre : NH_3, CH_4, SF_6, N_2.

Pour vérifier qu'on a la liste de toutes les opérations, il faut déterminer le groupe ponctuel de symétrie et regarder la première ligne de sa table de caractères.

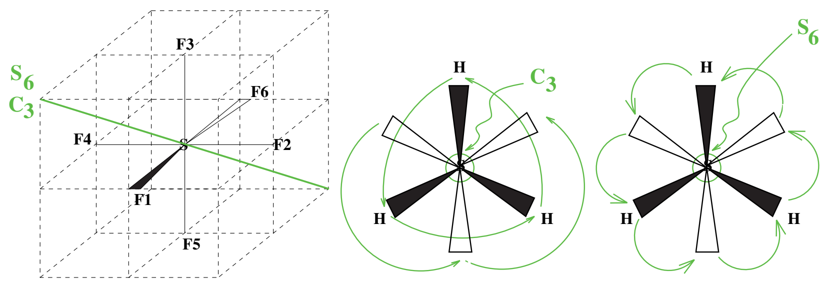
Pour l'ammoniac : E, C_3^1, C_3^2, σ_{v1}, σ_{v2}, σ_{v3} (groupe C_{3v}). On voit ici la différence entre l'élément de symétrie C_3 et l'opération C_3^1.

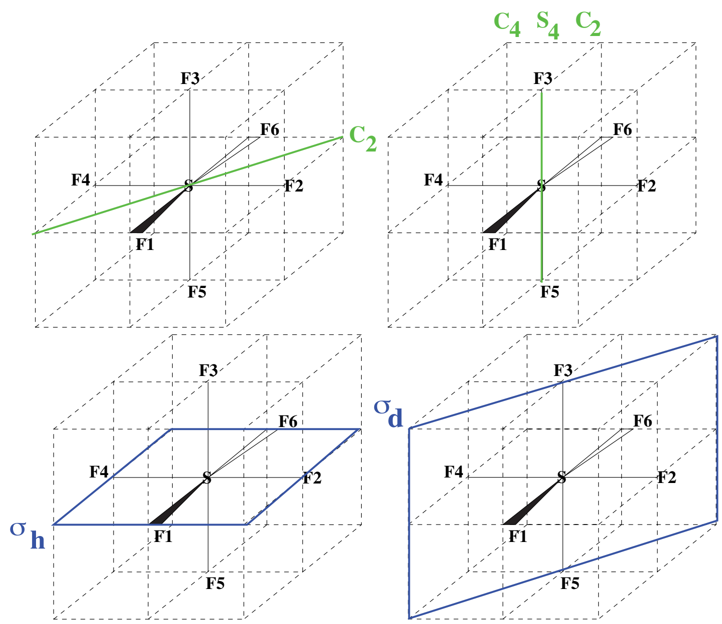


<u>Pour le méthane</u> : E, $4C_3^1$, $4C_3^2$, $6\sigma_d$, $3C_2$, $3S_4^1$, $3S_4^3$ (groupe T_d). On ne prend pas en compte S_4^2 car il correspond à C_2 ; de manière générale, $S_{2n}^{2k} = C_n^k$.



<u>Pour l'hexafluorosulfure</u> : E, $4C_3^1$, $4C_3^2$, $4S_6^1$, $4S_6^5$, i, $3C_4^1$, $3C_4^3$, $3C_2(=C_4^2)$, $3S_4^1$, $3S_4^3$, $6C_2'$, $3\sigma_h$, $6\sigma_d$ (groupe O_h) ($S_2 = i$ donc on ne la prend pas en compte).





Pour le diazote : on est dans le groupe $D_{\infty h}$; donc outre l'identité et l'inversion, on a une infinité de rotations C_ϕ, une infinité de plans σ_v, une infinité de S_ϕ ainsi qu'une infinité de rotation C_2.

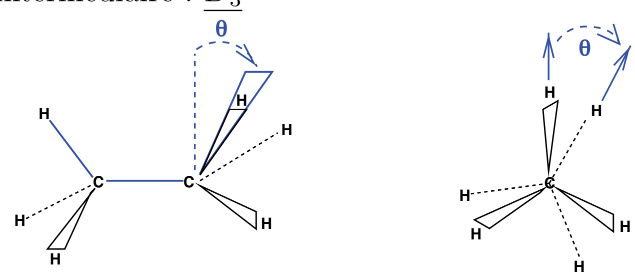
2. A quels groupes ponctuels de symétrie appartiennent les molécules suivantes dans leurs géométries d'équilibre ?
   — CH_4, CH_3D, CH_2D_2 ;
   — $C_2H_2Cl_2$ (configurations Z et E) ;
   — C_2H_6 (conformations : éclipsée, décalée, intermédiaire) ;
   — Cyclohexane en conformation chaise.

On se sert de l'organigramme ou de son intuition/expérience.

— CH_4 : $\underline{T_d}$, CH_3D : $\underline{C_{3v}}$, CH_2D_2 : $\underline{C_{2v}}$

— $C_2H_2Cl_2$ configuration Z : $\underline{C_{2v}}$, $C_2H_2Cl_2$ configuration E : $\underline{C_{2h}}$

— C_2H_6 conformation éclipsée : $\underline{D_{3h}}$, C_2H_6 conformation décalée : $\underline{D_{3d}}$, C_2H_6 conformation intermédiaire : $\underline{D_3}$



— Cyclohexane en conformation chaise : $\underline{D_{3d}}$: il faut le représenter un peu penché, on voit alors un axe C_3 perpendiculaire au plan moyen du cycle et 3 plans σ_d contenant l'axe C_3 et passant par des carbones opposés.

16.2.2 Représentations d'un groupe ponctuel

1. Déterminer la représentation matricielle du groupe ponctuel de symétrie de NH_3 (dans sa géométrie d'équilibre) dans une *base orthonormée de* R^3. Où doit-on placer l'origine de la base de représentation ?

On place l'origine de la base sur N, et on prend l'axe z aligné avec l'axe C_3 et l'axe x dans le plan (NH_1,z) (comme sur la figure de la question 16.2.1-1.). Pour les matrices de C_3^1 et de C_3^2 ce sont des matrices de rotations. Pour les matrices des opérations σ_v, il faut revenir à des matrices de rotations et chercher les angles associés. Le plus simple est de regarder comment se transforme chaque élément de la base ; la transformation du i-ème élément donnera la i-ème colonne.

$$M(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; M(C_3^1) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; M(C_3^2) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$M(\sigma_{v1}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; M(\sigma_{v2}) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; M(\sigma_{v3}) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

On constate qu'on peut écrire la base sous la forme $\{x, y\} \oplus \{z\}$ car z ne se mélange pas à x et y.

2. Déterminer les représentations matricielles des opérateurs de symétrie de NH_3 (dans sa géométrie d'équilibre) dans la base des *orbitales 1s des 3 atomes d'hydrogène*. Pourrait-on réduire cette base en ne prenant qu'une ou deux des orbitales ? Exprimer ces matrices dans la base $\{1s_1 + 1s_2 + 1s_3,\ 2 \cdot 1s_1 - 1s_2 - 1s_3,\ 2 \cdot 1s_2 - 1s_3 - 1s_1\}$.

On n'écrit les matrices que pour E, C_3^1, σ_{v1} :

$$M(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; M(C_3^1) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} ; M(\sigma_{v1}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

On ne peut bien sur pas prendre moins de trois orbitales puisqu'alors on n'a plus un système générateur (i.e. on ne peut pas décrire tout l'espace considéré) : ce n'est donc plus une base. Dans la base proposée, les matrices s'écrivent :

$$M(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; M(C_3^1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} ; M(\sigma_{v1}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Les matrices sont diagonales par blocs avec un bloc de dimension 1 et un bloc de dimension 2. Ceci est plus commode à manipuler. On ne peut pas rendre certains blocs diagonales pour toutes les opérations, c'est pour ça que certaines RI sont de dimensions 2 voires 3.
On verra par la suite que ces combinaisons linéaires ne sortent pas de n'importe où. On a une représentation $\Gamma = \{3\ 0\ 1\}$ qui se réduit en $A_1 \oplus E$ (on rappelle que E est de dimension 2, on reste donc bien en dimension 3). En utilisant les formules de projection, on trouve qu'une base de A_1 est $1s_1 + 1s_2 + 1s_3$ et que $\{2 \cdot 1s_1 - 1s_2 - 1s_3,\ 2 \cdot 1s_2 - 1s_3 - 1s_1\}$ est une base de E.

3. Déterminer les représentations matricielles des opérateurs de symétrie de NH_3 (dans sa géométrie d'équilibre) dans la base des *orbitales (p_x,p_y,p_z) de l'atome d'azote*. Comment faire pour en déduire la représentation sur la base des orbitales (p_1, p_0, p_{-1}) de l'atome d'azote ?

On a bien évidemment ici la même représentation matricielle pour une base $\{p_x, p_y, p_z\}$ que pour une base $\{x, y, z\}$ et là aussi on ne peut pas prendre moins d'orbitales. De plus, il faut se souvenir que $p_x = \frac{p_1 - p_{-1}}{\sqrt{2}}$, $p_y = \frac{p_1 + p_{-1}}{\imath\sqrt{2}}$, $p_z = p_0$. On a donc : $p_1 = \frac{p_x + \imath p_y}{\sqrt{2}}$, $p_{-1} = \frac{\imath p_y - p_x}{\sqrt{2}}$, $p_0 = p_z$. On peut alors écrire :

$$\begin{aligned} C_3^1(p_1) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\big(C_3^1(p_x) + \imath C_3^1(p_y)\big) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(-\frac{1}{2}p_x + \frac{\sqrt{3}}{2}p_y\right) + \frac{\imath}{\sqrt{2}}\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}p_x - \frac{1}{2}p_y\right) \\ &= -\frac{1+\imath\sqrt{3}}{2}\left(\frac{p_x + \imath p_y}{\sqrt{2}}\right) \end{aligned}$$

Dans la base $\{p_1, p_{-1}, p_0\}$ on a donc :

$$M(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; M(C_3^1) = \begin{pmatrix} -\frac{1+\imath\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-1+\imath\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; M(\sigma_{v,xz}) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

16.2.3 Réduction d'une représentation

Réduire en représentations irréductibles les représentations des groupes de symétrie des molécules suivantes dans les bases données :

1. Pour la molécule NH_3 : base des orbitales $1s$ des hydrogènes et base des orbitales ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) de l'atome d'azote.

Pour trouver une représentation, ce qu'on fait le plus couramment est de prendre chaque opération du groupe de symétrie (qu'il faut donc au préalable déterminer) et regarder comment est transformé chaque élément de la base ; on s'intéresse à la trace, donc on va sommer les éléments diagonaux de la matrice. On a donc juste besoin de savoir si chaque élément est transformé en lui même, en un autre ou en une combinaison linéaire des éléments de la base. Dans la base des orbitales $1s$ des hydrogènes par exemple, pour l'identité chaque élément reste lui-même on a donc un caractère de 3. Pour les rotations C_3, chaque élément de la base devient un autre ($1s_1$ devient $1s_2$ par exemple) on a donc 0. Pour les plans de symétrie, une orbitale est inchangée (celle contenue dans le plan). On a donc : $\Gamma_3 = \{3\ 0\ 1\}$. On réduit ensuite en utilisant les formules du cours. On va détailler ici ce calcul pour être bien clair :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	*+1*	*+1*	*+1*
A_2	*+1*	*+1*	*-1*
E	*+2*	*-1*	*0*
Γ_3	**3**	**0**	**1**

$$n_{A_1} = \frac{1}{6}\Big(1 \times (\mathit{+1}) \times \mathbf{3} + 2 \times (\mathit{+1}) \times \mathbf{0} + 3 \times (\mathit{+1}) \times \mathbf{1}\Big) \quad = \frac{1}{6}\Big(3 + 0 + 3\Big) = 1$$
$$n_{A_2} = \frac{1}{6}\Big(1 \times (\mathit{+1}) \times \mathbf{3} + 2 \times (\mathit{+1}) \times \mathbf{0} + 3 \times (\mathit{-1}) \times \mathbf{1}\Big) \quad = \frac{1}{6}\Big(3 + 0 - 3\Big) = 0$$

$$n_E = \frac{1}{6}\Big(1 \times (\mathit{+2}) \times \mathbf{3} + 2 \times (\mathit{-1}) \times \mathbf{0} + 3 \times (\mathit{0}) \times \mathbf{1}\Big) \quad = \frac{1}{6}\Big(6+0+0\Big) = 1$$

On trouve donc $\Gamma_3 = A_1 \oplus E$. On vérifie trés facilement qu'on ne s'est pas trompé en sommant les caractères de A_1 et de E pour chaque opération : on retrouve $\{3\ 0\ 1\}$. On a ici fait une somme sur les classes de symétrie, en faisant apparaître le nombre d'opérations dans chaque classe (respectivement 1, 2 et 3). Si on ne trouve pas des entiers, c'est qu'il y a une erreur.
La base des orbitales (p_x,p_y,p_z) est de dimension 3, tout comme celle des orbitales $1s$ des hydrogènes. Or la trace est indépendante de la base dans une dimension donnée. On a donc le même résultat pour la base des orbitales p que pour la base des orbitales $1s$.

2. Pour un complexe octaédrique d'un métal de transition : base constituée des 5 orbitales d de l'atome métallique.

Ici on est obligé de procéder de manière un peu différente à ce qu'on fait usuellement. On va explicitement écrire ce que devient chaque élément de la base suite à chaque opération pour pouvoir trouver les caractères qu'on cherche. On travaille dans le groupe O_h, avec la base $\{d_{2z^2-x^2-y^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}\}$. Il faut bien se rappeller que quand on note $d_{x^2-y^2}$, la forme mathématique de l'orbitale est proportionnelle à x^2-y^2. Ce qu'on va faire ici, va être de regarder les effets des opérations de symétrie sur les coordonnées cartésiennes, puis d'en déduire la décomposition sur la base de la nouvelle orbitale pour trouver la diagonale de la matrice (qu'on note sous forme de colonne). On ne regardera qu'un élément par classe (et on en prendra un pour lequel la transformation du trièdre est facile à voir). Pour les opérations de symétrie, on précise un ou deux points de l'espace contenu dans l'axe ou le plan considéré, le dernier point nécessaire étant bien entendu le métal i.e. le point (0,0,0).

$$C_3(1,1,1) : \begin{pmatrix} x & \to & y \\ y & \to & z \\ z & \to & x \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 2z^2-x^2-y^2 & \to & 2x^2-y^2-z^2 \\ x^2-y^2 & \to & y^2-z^2 \\ xy & \to & yz \\ yz & \to & xz \\ xz & \to & xy \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Car : $2x^2-y^2-z^2 = \frac{3}{2}(x^2-y^2) - \frac{1}{2}(2z^2-x^2-y^2)$ et : $y^2-z^2 = -\frac{1}{2}(x^2-y^2) - \frac{1}{2}(2z^2-x^2-y^2)$

$$C_2(1,1,0)(\neq C_4^2) : \begin{pmatrix} x & \to & y \\ y & \to & x \\ z & \to & -z \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 2z^2-x^2-y^2 & \to & 2z^2-x^2-y^2 \\ x^2-y^2 & \to & y^2-x^2 \\ xy & \to & xy \\ yz & \to & -xz \\ xz & \to & -yz \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \\ +1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$C_4(0,0,1) : \begin{pmatrix} x & \to & y \\ y & \to & -x \\ z & \to & z \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 2z^2-x^2-y^2 & \to & 2z^2-x^2-y^2 \\ x^2-y^2 & \to & y^2-x^2 \\ xy & \to & -xy \\ yz & \to & -xz \\ xz & \to & yz \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$C_4^2(0,0,1) : \begin{pmatrix} x & \to & -x \\ y & \to & -y \\ z & \to & z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2z^2-x^2-y^2 & \to & 2z^2-x^2-y^2 \\ x^2-y^2 & \to & x^2-y^2 \\ xy & \to & xy \\ yz & \to & -yz \\ xz & \to & -xz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} +1 \\ +1 \\ +1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$i(0,0,0) : \begin{pmatrix} x & \to & -x \\ y & \to & -y \\ z & \to & -z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2z^2-x^2-y^2 & \to & 2z^2-x^2-y^2 \\ x^2-y^2 & \to & x^2-y^2 \\ xy & \to & xy \\ yz & \to & yz \\ xz & \to & xz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} +1 \\ +1 \\ +1 \\ +1 \\ +1 \end{pmatrix}$$

$$S_4(0,0,1) : \begin{pmatrix} x & \to & y \\ y & \to & -x \\ z & \to & -z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2z^2-x^2-y^2 & \to & 2z^2-x^2-y^2 \\ x^2-y^2 & \to & y^2-x^2 \\ xy & \to & -xy \\ yz & \to & xz \\ xz & \to & -yz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$S_6(1,1,1) : \begin{pmatrix} x & \to & -z \\ y & \to & -x \\ z & \to & -y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2z^2-x^2-y^2 & \to & 2y^2-x^2-z^2 \\ x^2-y^2 & \to & z^2-x^2 \\ xy & \to & xz \\ yz & \to & xy \\ xz & \to & yz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_h(1,0,0)(0,1,0) : \begin{pmatrix} x & \to & x \\ y & \to & y \\ z & \to & -z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2z^2-x^2-y^2 & \to & 2z^2-x^2-y^2 \\ x^2-y^2 & \to & x^2-y^2 \\ xy & \to & xy \\ yz & \to & -yz \\ xz & \to & -xz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} +1 \\ +1 \\ +1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_d(1,0,0)(1,1,0) : \begin{pmatrix} x & \to & y \\ y & \to & x \\ z & \to & z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2z^2-x^2-y^2 & \to & 2z^2-x^2-y^2 \\ x^2-y^2 & \to & y^2-x^2 \\ xy & \to & xy \\ yz & \to & xz \\ xz & \to & yz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \\ +1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

On peut donc écrire la représentation réductible :

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6\ C_4$	$3\ C_4^2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_d	5	-1	1	-1	1	5	-1	-1	1	1

que l'on peut décomposer en $\Gamma_d = E_g \oplus T_{2g}$. On retrouve les labels de symétrie des orbitales des métaux dans la théorie du champ cristallin ou dans la théorie du champ des ligands. On peut directement lire dans la table de caractères (dernier bloc) les bases de chaque RI (on pourra le vérifier avec les formules de projection) : ce sont les orbitales elles-mêmes, $d_{2z^2-x^2-y^2}$ et $d_{x^2-y^2}$ pour E_g et d_{xy}, d_{yz} et d_{yz} pour T_{2g}.

En déduire ensuite les orbitales moléculaires de symétrie de NH_3 par exemple dans la bases des orbitales $1s$ des hydrogènes.

On utilise cette fois les formules de projections. Attention, il y a ici une erreur trés classique : dans la formule de projection, la somme se fait sur les opérations de symétrie, et pas sur les classes de symétrie : on projette une orbitale sur une RI, et chaque opération de symétrie d'une même classe donne un résultat différent. On détaille le calcul pour NH_3 dans la base des orbitales $1s$ des hydrogènes (on rappelle la table de caractères et que $\Gamma_3 = A_1 \oplus E$) :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	*+1*	*+1*	*+1*
A_2	*+1*	*+1*	*-1*
E	*+2*	*-1*	*0*

$$\begin{aligned}\hat{P}^{(A_1)}(1s_1) &\propto (+1)\hat{E}(1s_1) + (+1)\hat{C}_3^1(1s_1) + (+1)\hat{C}_3^2(1s_1) + (+1)\hat{\sigma}_{v,NH_1}(1s_1) + (+1)\hat{\sigma}_{v,NH_2}(1s_1)\\ &\quad + (+1)\hat{\sigma}_{v,NH_3}(1s_1)\\ &\propto 1s_1 + 1s_2 + 1s_3 + 1s_1 + 1s_2 + 1s_3\\ &\propto 1s_1 + 1s_2 + 1s_3\end{aligned}$$

Les projections de $1s_2$ et de $1s_3$ donnent exactement le même résultat. Le résultat trouvé se vérifie trés facilement : l'orbitale $1s_1 + 1s_2 + 1s_3$ reste elle-même pour toutes les opérations de symétrie du groupe : ce elle-même est l'écriture du caractère *+1* des 3 classes. On pourra vérifier que la projection sur A_2 donne 0. Intéressons-nous maintenant à la projection sur E :

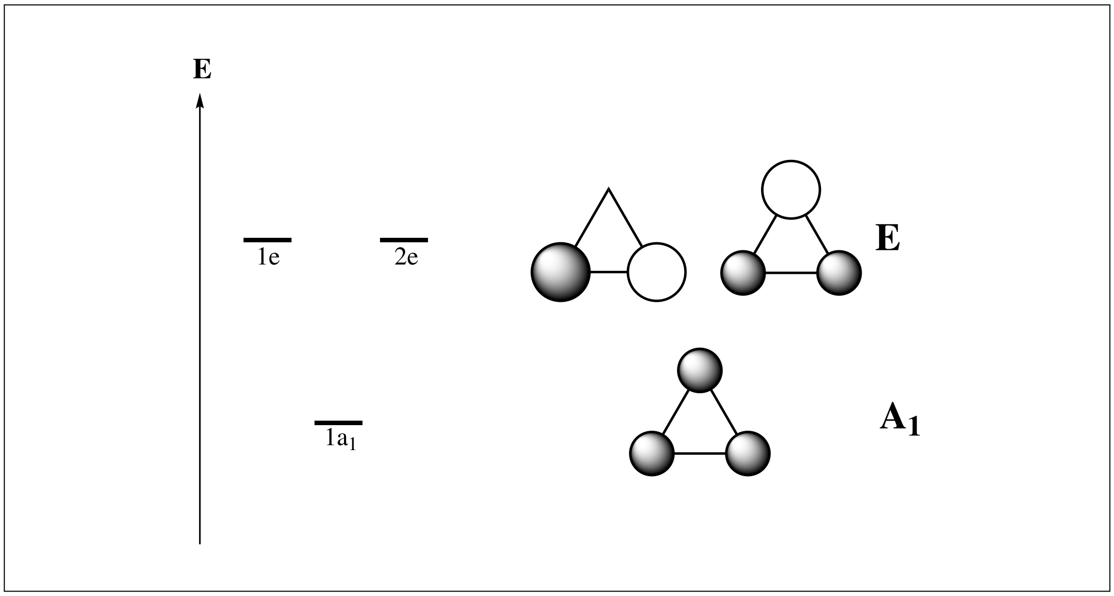
$$\begin{aligned}\hat{P}^{(E)}(1s_1) &\propto 2 \cdot 1s_1 - 1s_2 - 1s_3\\ \hat{P}^{(E)}(1s_2) &\propto 2 \cdot 1s_2 - 1s_3 - 1s_1\\ \hat{P}^{(E)}(1s_3) &\propto 2 \cdot 1s_3 - 1s_1 - 1s_2\end{aligned}$$

Seul le calcul de la projection de $1s_1$ est nécessaire, on obtient les autres par permutations circulaires. On constate que la somme des 3 est nulle : c'est normal, la RI E est de dimension 2, il nous faut donc 2 éléments pour former une base. On fait ici une projection au sens mathématique du terme, à savoir qu'on cherche la composante d'un élément ($1s_1$ par exemple) sur deux espaces (A_1 et E). On peut ainsi écrire :

$$1s_1 = \frac{1}{3}\underbrace{\left(1s_1 + 1s_2 + 1s_3\right)}_{\hat{P}^{(A_1)}(1s_1)} + \frac{1}{3}\underbrace{\left(2 \cdot 1s_1 - 1s_2 - 1s_3\right)}_{\hat{P}^{(E)}(1s_1)}$$

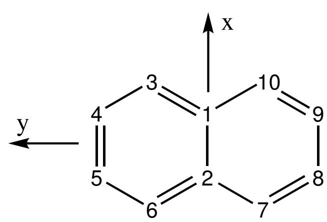
Et on pourra vérifier que la projection de $1s_1 + 1s_2 + 1s_3$ sur A_1 redonne $1s_1 + 1s_2 + 1s_3$ alors que sa projection sur E donne 0. Il faut donc vraiment voir ça comme si on raisonnait dans l'espace et qu'on projette un point sur une droite ou sur un plan en cherchant ses coordonnées.
Si on cherche à établir une base orthogonale pour E, on peut faire la somme et la différence des 2 premières projections (faire la somme et la différence de deux orbitales pour en trouver deux nouvelles qui sont orthogonales n'est valable que si les orbitales sont normées ou ont même normes). On trouve alors comme base $\{1s_1 + 1s_2 - 2 \cdot 1s_3\ ;\ 1s_1 - 1s_2\}$.

Lors de la construction d'un diagramme d'OM, on note les OM par la RI à laquelle elles appartiennent en minuscule : on parle d'étiquette de symétrie. Dans le diagramme d'OM du fragment H_3, on a donc une orbitale $1a_1$ et deux orbitales $1e$ et $2e$. Pour des orbitales dégénérées, on les labelle aussi parfois en ajoutant un élément de symétrie ($1e_x$ et $1e_y$ par exemple).



16.2.4 Application à la méthode de Hückel : le naphtalène

On s'intéresse ici au système π du naphtalène ($C_{10}H_8$). Le but est de déterminer partiellement le diagramme d'orbitales moléculaires.



Naphtalène

1. Écrire le déterminant séculaire du système dans la base constituée des orbitales $2p_z$ de chacun des atomes de carbone.

Le déterminant s'écrit comme suit. On voit directement que le résoudre à la main n'est pas chose aisée.

$$\begin{vmatrix}
x & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
1 & x & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
1 & 0 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & 1 & x & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & x & 1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\
1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x
\end{vmatrix}$$

2. Trouver le groupe de symétrie de la molécule de naphtalène. Déterminer les orbitales bases des RI de la molécules construites à partir des orbitales $2p_z$ de chaque atome de carbone.

Le groupe de symétrie de la molécule est D_{2h}. On peut décomposer la base en trois bases qui comportent les orbitales des atomes symétriquement équivalents : $\Gamma_{10p} = \Gamma_{4,5,8,9} \oplus \Gamma_{3,6,7,10} \oplus \Gamma_{1,2}$ (les atomes 4, 5, 8 et 9 par exemple s'échangent entre eux par les différentes opérations de symétrie et ne se mélangent pas avec les autres atomes : ils forment donc un système stable par toutes les opérations de symétrie). Et on voit directement que les deux bases $\Gamma_{4,5,8,9}$ et $\Gamma_{3,6,7,10}$ sont bases de la même représentation. On a :

D_2h	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_{10p}	10	0	0	−2	0	−10	2	0
$\Gamma_{4,5,8,9}$	4	0	0	0	0	−4	0	0
$\Gamma_{1,2}$	2	0	0	−2	0	−2	2	0

Et on trouve :

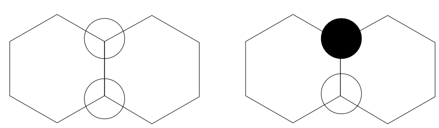
$$\Gamma_{4,5,8,9} = \Gamma_{3,6,7,10} = A_u \oplus B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g} \quad et \quad \Gamma_{1,2} = B_{1u} \oplus B_{2g}$$

$$\text{D'où : } \Gamma_{10p} = 2A_u \oplus 3B_{1u} \oplus 3B_{2g} \oplus 2B_{3g}$$

Détermination des OS

On a $\Gamma_{1,2} = B_{1u} \oplus B_{2g}$. On voit ici qu'on n'a pas trop le choix, et qu'on a forcément une des orbitales qui sera la somme de p_1 et de p_2, et l'autre la différence. Celle qui sera la somme a la symétrie de T_z i.e. est B_{1u}, l'autre sera la B_{2g} (et a la même symétrie que R_y) :

B_{1u} a pour base $\phi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_2)$; B_{2g} a pour base $\phi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_2)$

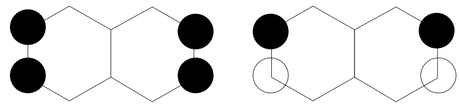


ϕ10 **B1u** ϕ5 **B2g**

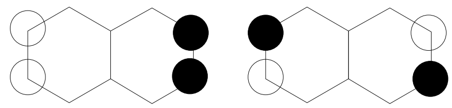
$\Gamma_{4,5,8,9} = \Gamma_{3,6,7,10} = A_u \oplus B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$. Là aussi, l'orbitale de symétrie B_{1u} est facile à trouver, c'est la somme des 4 (symétrie T_z). On peut trouver les OS pour B_{2g} et B_{3g} en regardant les rotations (même si ce n'est pas forcément le plus facile à voir). Pour la dernière RI, on peut se dire qu'on a 4 orbitales $2p_z$ et donc que le problème ressemble au cyclobutadiène que l'on connaît, et donc en déduire la dernière orbitale de symétrie. En cas de doutes, le mieux à faire est de supposer une certaine combinaison linéaire pour une des bases de RI, et de vérifier si cette orbitale a bien la symétrie de la RI i.e. si l'effet des opérations est le bon en regardant les caractères de la RI. En cas de gros doutes, le mieux est de revenir aux projections. On trouve ici les bases suivantes :

$B_{1u} : \phi_8 = \frac{1}{2}(p_4 + p_5 + p_8 + p_9)$; $B_{2g} : \phi_6 = \frac{1}{2}(p_4 - p_5 - p_8 + p_9)$

$B_{3g} : \phi_3 = \frac{1}{2}(-p_4 - p_5 + p_8 + p_9)$; $A_u : \phi_1 = \frac{1}{2}(p_4 - p_5 + p_8 - p_9)$

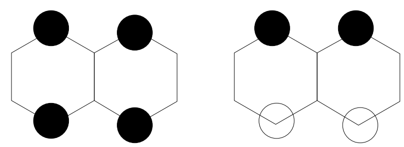


ϕ8 **B1u** ϕ6 **B2g**

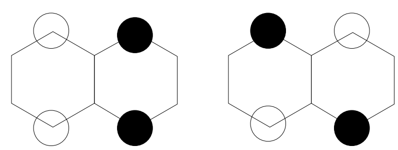


ϕ3 **B3g** ϕ1 **Au**

Par identification on trouve donc :
$B_{1u} : \phi_9 = \frac{1}{2}(p_3 + p_6 + p_7 + p_{10})$; $B_{2g} : \phi_7 = \frac{1}{2}(p_3 - p_6 - p_7 + p_{10})$
$B_{3g} : \phi_4 = \frac{1}{2}(-p_3 - p_6 + p_7 + p_{10})$; $A_u : \phi_2 = \frac{1}{2}(p_3 - p_6 + p_7 - p_{10})$



ϕ9 **B1u** ϕ7 **B2g**



ϕ4 **B3g** ϕ2 **Au**

3. Écrire le déterminant séculaire du système dans la base des orbitales de symétrie. Quel est l'intérêt du changement de base ? Déterminer les énergies des OM du naphtalène.

On va regrouper les combinaisons linéaires de même symétrie ensembles (dans l'ordre A_u, B_{3g}, B_{2g}, B_{1u} i.e. ϕ_1, ϕ_2, ..., ϕ_{10}). On va donc avoir un déterminant diagonal par bloc (car on ne mélange pas des orbitales de symétrie différentes). On va ici étudier chaque bloc de façon indépendante.
(a) Pour A_u : ϕ_1 et ϕ_2

On applique le hamiltonien de Hückel aux orbitales de symétrie qu'on décomposent sur les orbitales atomiques.

$$\begin{aligned}
H\phi_1 &= H\left(\frac{1}{2}(p_4 - p_5 + p_8 - p_9)\right) \\
&= \frac{1}{2}(\underbrace{Hp_4}_{\alpha p_4 + \beta(p_3+p_5)} - \underbrace{Hp_5}_{\alpha p_5 + \beta(p_4+p_6)} + \underbrace{Hp_8}_{\alpha p_8 + \beta(p_7+p_9)} - \underbrace{Hp_9}_{\alpha p_9 + \beta(p_8+p_1 0)}) \\
&= \frac{\alpha}{2}(p_4 - p_5 + p_8 - p_9) + \frac{\beta}{2}\left[(p_3 + p_5) - (p_4 + p_6) + (p_7 + p_9) - (p_8 + p_{10})\right] \\
&= \alpha\phi_1 + \frac{\beta}{2}\left[-2\phi_1 + 2\phi_2\right] = (\alpha - \beta)\phi_1 + \beta\phi_2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H\phi_2 &= \alpha\phi_2 + \frac{\beta}{2}\left[(p_1+p_4)-(p_2+p_5)+(p_2+p_8)-(p_1+p_9)\right] \\ &= \alpha\phi_2 + \beta\phi_1 \end{aligned}$$

Et on peut vérifier que : $\langle\phi_2|\phi_1\rangle = 0$ et $\langle\phi_2|\phi_2\rangle = \langle\phi_1|\phi_1\rangle = 1$. On a donc un bloc 2*2 qui s'écrit dans la base $\{\phi_1 \; ; \; \phi_2\}$:

$$|H - E.Id| = \beta^2 \begin{vmatrix} x-1 & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix}$$

Les énergies associées à ce déterminant sont solutions de $x(x-1)-1=0$, d'où : $x = \frac{1\pm\sqrt{5}}{2}$. Les valeurs des énergies sont donc :

$$E_5 = E(1a_u) = \alpha + 0.618\beta \quad ; \quad E_9 = E(2a_u) = \alpha - 1.618\beta$$

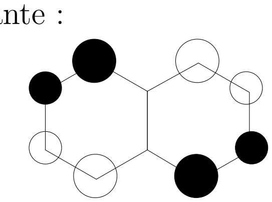
Pour la forme des orbitales, on re-écrit $H\psi = E\psi$ en écrivant ψ sur la base $\{\phi_1 \; ; \; \phi_2\}$ sous la forme (c$_1$; c$_2$). On a donc :

$$\begin{aligned} (x-1)c_1 + c_2 &= 0 \\ c_1^2 + c_2^2 &= 1 \end{aligned}$$

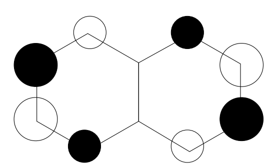
(vu qu'on a annulé le déterminant pour trouver les énergies, l'autre équation qui est $c_1 + xc_2 = 0$ est proportionnelle à la première). Pour $x = \frac{1-\sqrt{5}}{2}$ on trouve $c_2 = 1,618c_1$ et donc $c_1 = 0,53$ et $c_2 = 0,85$. On a donc :

$$\psi_5 = 0,265(p_4 - p_5 + p_8 - p_9) + 0,425(p_3 - p_6 + p_7 - p_{10}) \quad \text{d'énergie} \quad \alpha + 0.618\beta$$

Pour $x = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ on trouve $\psi_9 = 0,85\phi_1 - 0,53\phi_2$. Et on retrouve (aux erreurs d'arrondis près) les expressions des orbitales données dans l'énoncé qui ont la forme suivante :



1a_u (OM5)



2a_u (OM9)

(b) Pour B_{3g} : ϕ_3 et ϕ_4
On procède de la même façon :

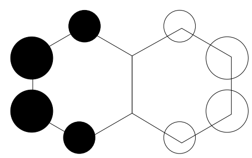
$$\begin{aligned} H\phi_3 &= \alpha\phi_3 + \frac{\beta}{2}\left[-(p_5+p_3)-(p_4+p_6)+(p_7+p_9)+(p_8+p_{10})\right] \\ &= (\alpha+\beta)\phi_3 + \beta\phi_4 \\ H\phi_4 &= \alpha\phi_4 + \beta\phi_4 \end{aligned}$$

$$|H - E.Id| = \beta^2 \begin{vmatrix} x+1 & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix}$$

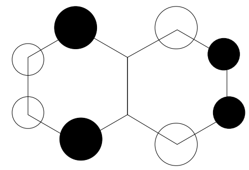
Les énergies associées à ce déterminant sont solutions de $x(x+1)-1=0$, d'où $x = \frac{-1\pm\sqrt{5}}{2}$. Les valeurs des énergies sont donc :

$$E_2 = E(1b_{3g}) = \alpha + 1.618\beta \quad ; \quad E_6 = E(2b_{3g}) = \alpha - 0.618\beta$$

On a donc $\psi_2 = 0,85\phi_3 + 0,53\phi_4$ et $\psi_6 = 0,53\phi_3 - 0,85\phi_4$, et les orbitales ont la forme :



1b_3g (OM2)



2b_3g (OM6)

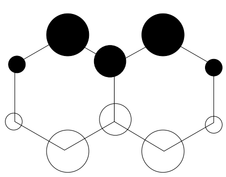
(c) Pour B_{2g} : ϕ_5, ϕ_6 et ϕ_7

$$|H - E.Id| = \beta^3 \begin{vmatrix} x-1 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & x-1 & 1 \\ \sqrt{2} & 1 & x \end{vmatrix}$$

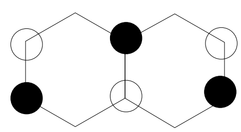
Les énergies associées à ce déterminant sont solutions de $(x-1)[x(x-1)-3] = 0$, d'où $x = 1$; $x = \frac{1\pm\sqrt{13}}{2}$. Les valeurs des énergies sont donc :

$E_3 = E(1b_{2g}) = \alpha{+}1.303\beta$; $E_7 = E(2b_{2g}) = \alpha{-}\beta$; $E_{10} = E(3b_{2g}) = \alpha{-}2.303\beta$

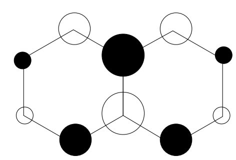
Pour $x = -1,303$, on trouve $\psi_3 = 0,49\phi_5 + 0,35\phi_6 + 0,80\phi_7$; pour $x = 1$, on trouve $\psi_7 = 0,58\phi_5 - 0,82\phi_7$; pour $x = 2,303$, on trouve $\psi_{10} = -0,65\phi_5 - 0,46\phi_6 + 0,60\phi_7$; , et les orbitales ont la forme :



1b_2g (OM3)



2b_2g (OM7)



3b_2g (OM10)

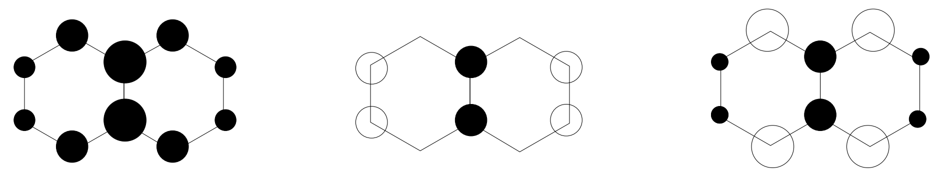
(d) Pour B_{1u} : ϕ_8, ϕ_9 et ϕ_{10}

$$|H - E.Id| = \beta^3 \begin{vmatrix} x+1 & 1 & 0 \\ 1 & x & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & x+1 \end{vmatrix}$$

Les énergies associées à ce déterminant sont solutions de $(x+1)[x(x+1)-2] - (x+1) = (x+1)[x(x+1)-3] = 0$, d'où : $x = -1$; $x = \frac{-1\pm\sqrt{13}}{2}$. Les valeurs des énergies sont alors :

$E_1 = E(1b_{1u}) = \alpha{+}2.303\beta$; $E_4 = E(2b_{1u}) = \alpha{+}\beta$; $E_8 = E(3b_{1u}) = \alpha{-}1.303\beta$

Pour $x = -2,303$, on trouve $\psi_1 = 0,65\phi_7 + 0,46\phi_8 + 0,60\phi_9$; pour $x = -1$, on trouve $\psi_4 = 0,58\phi_7 - 0,82\phi_8$; pour $x = 1,303$, on trouve $\psi_8 = -0,49\phi_7 - 0,35\phi_8 + 0,80\phi_9$, et les orbitales ont la forme :



1b_1u (OM1) **2b_1u (OM4)** **3b_1u (OM8)**

Le déterminant séculaire dans la base des OS est diagonale par bloc, avec en position i l'énergie de l'orbitale ψ_i.

4. On donne les expressions des OM sous forme de CLAO, chaque ligne correspondant à la décomposition d'une orbitale moléculaire sur les différentes OA $2p_z$. Attribuer à chaque orbitale son énergie et tracer le diagramme d'OM du naphtalène.

On a numéroté les différentes énergies de la même façon que les OM du tableau. Le diagramme d'OM se trace directement par ordre croissant des énergies. La configuration électronique de l'état fondamental du naphtalène est alors : $(1b_{1u})^2(1b_{3g})^2(1b_{2g})^2(1b_{1u})^2(1a_u)^2$.

atomes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
OM1	0,461	0,461	0,301	0,231	0,231	0,301	0,301	0,231	0,231	0,301
OM2	0,000	0,000	0,263	0,425	0,425	0,263	-0,263	-0,425	-0,425	-0,263
OM3	-0,347	0,347	-0,400	-0,174	-0,174	0,400	0,400	0,174	-0,174	-0,400
OM4	0,408	0,408	0,000	-0,408	-0,408	0,000	0,000	-0,408	-0,408	0,000
OM5	0,000	0,000	-0,425	-0,263	0,263	0,425	-0,425	-0,263	0,263	0,425
OM6	0,000	0,000	-0,425	0,263	0,263	-0,425	0,425	-0,263	-0,263	0,425
OM7	-0,408	0,408	0,000	0,408	-0,408	0,000	0,000	-0,408	0,408	0,000
OM8	0,347	0,347	-0,400	0,174	0,174	-0,400	-0,400	0,174	0,174	-0,400
OM9	0,000	0,000	0,263	-0,425	0,425	-0,263	0,263	-0,425	0,425	-0,263
OM10	-0,461	0,461	0,301	-0,231	0,231	-0,301	-0,301	0,231	-0,231	0,301

16.3 Diagrammes d'OM

16.3.1 Diagramme de Cl_2

1. Tracer, en le justifiant, le diagramme d'OM de la molécule de dichlore et donner sa configuration électronique fondamentale.

On a vu dans les cours que “pour les molécules diatomiques de la troisième période, les orbitales 3s et 3p sont proches en énergie et on a donc des diagrammes corrélés. Il en sera donc de même pour tous les dihalogènes (autres que le difluor)”. On va donc avoir pour le dichlore qualitativement le même diagramme d'OM que pour le diazote.

2. F_2, Cl_2, Br_2, I_2 sont à l'état gazeux respectivement jaune, jaune-vert, rouge-brun, violet. Justifier cette évolution (on ne considérera pas le cas du dibrome qui est une exception ici).

Les couleurs de ces dihalogènes ont leurs longueurs d'onde vues qui diminuent, donc la couleur absorbée a sa longueur d'onde qui augmente donc une énergie de radiation qui diminue. La couleur vient d'une absorption entre les niveaux $1\pi_g$ et $2\sigma_u$.

Les distances à l'équilibre sont : $d(F-F) = 143pm$; $d(Cl-Cl) = 199pm$; $d(Br-Br) = 228pm$; $d(I-I) = 266pm$. Si la distance augmente, les recouvrements diminuent. On va donc stabiliser les orbitales antiliantes $1\pi_g$ et $2\sigma_u$; mais on va plus stabiliser la $2\sigma_u$ car un recouvrement axial est plus important qu'un recouvrement latéral. On va donc diminuer la différence énergétique entre la $1\pi_g$ et la $2\sigma_u$ en augmentant la distance.
Précision : soyons honnêtes, cette conclusion n'est bonne qu'en première approche. Il ne faut en effet pas oublier que quand on descend dans la colonne des halogènes, on passe aussi à des orbitales de plus en plus diffuses. On ne peut donc pas en toute rigueur trancher aussi directement sur l'évolution du recouvrement. Cependant, avec des orbitales plus diffuses le recouvrement diminuera aussi donc la conclusion reste correcte. Si cet exercice est proposé, c'est pour vous entraîner à raisonner sur l'évolution des propriétés (ici l'énergie) quand on fait varier un paramètre (ici la distance).

16.3.2 Méthode des fragments : le méthane

On cherche l'allure du diagramme d'OM du méthane sous la forme de combinaisons linéaires des orbitales de valence des atomes constitutifs. Quelle est la base à considérer ?

On regardera la base $\{2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 1s_1, 1s_2, 1s_3, 1s_4\}$.

On envisage de construire les OM par combinaisons linéaires d'orbitales de C et de H_4 qui ont des recouvrements non nuls. Tout d'abord on va étudier le fragment H_4 tétraédrique, puis le fragment C, et finalement on considèrera les intéractions entre les deux. On donne en unités atomiques les énergies des orbitales atomiques : $2s_C =$ -0,706 ; $2p_C =$ -0,433 ; $1s_H =$ -0,5.

1. Justifier que l'on peut d'emblée, pour trouver les orbitales de symétrie, séparer les orbitales du carbone et les orbitales des hydrogènes.

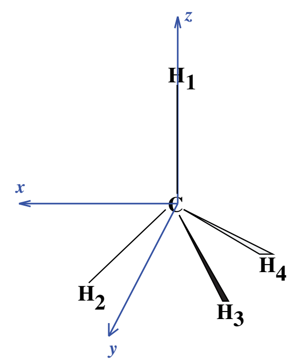
   Par toutes les opérations de symétrie du groupe T_d, les hydrogènes sont échangés entre eux, et C est conservé : on peut donc séparer l'étude du fragment des hydrogènes avec l'étude du C. On peut généraliser cela en disant que les bases d'orbitales qui sont restreintes à des atomes symétriquement équivalents sont stables par toutes les opérations du groupe, et une base qui contient des OA symétriquement non équivalents peut être réduite en somme direct de plusieurs bases.

2. Fragment H_4 : Trouver le groupe de symétrie de H_4 tétraédrique. Quels sont les caractères de la représentation de ce groupe dans la base des orbitales $1s_H$? Décomposer la représentation en somme de représentations irréductibles ; donner les orbitales de symétrie construites à partir des orbitales $1s_H$. Pour la RI T_2, on cherchera des bases ayant les mêmes propriétés de symétrie que x, y et z (c'est-à-dire ayant les mêmes caractères).

   H_4 tétraédrique appartient au groupe ponctuel de symétrie T_d. On a $\Gamma_4 = \{4\ 1\ 0\ 0\ 2\}$. En utilisant les formules de réduction, on montre que A_1 n'apparait qu'une fois dans la réduction. Ensuite on constate que $\{4\ 1\ 0\ 0\ 2\} - \{1\ 1\ 1\ 1\ 1\} = \{3\ 0\ -1\ -1\ 1\} = T_2$. On peut donc écrire $\Gamma_4 = A_1 \oplus T_2$.
   On trouve $\hat{P}^{(A_1)}(1s_1) = \frac{1}{2}(1s_1 + 1s_2 + 1s_3 + 1s_4)$ (et pareil si on projete $1s_2$, $1s_3$ ou $1s_4$). On cherche ensuite 3 fonctions de base de T_2 :

$$\hat{P}^{(T_2)}(1s_1) = \frac{1}{\sqrt{12}}(3 \cdot 1s_1 - 1s_2 - 1s_3 - 1s_4)$$
$$\hat{P}^{(T_2)}(1s_2) = \frac{1}{\sqrt{12}}(3 \cdot 1s_2 - 1s_3 - 1s_4 - 1s_1)$$
$$\hat{P}^{(T_2)}(1s_3) = \frac{1}{\sqrt{12}}(3 \cdot 1s_3 - 1s_4 - 1s_1 - 1s_2)$$

On peut écrire une infinité de combinaisons linéaires de ces fonctions qui formeront une base de T_2. Comme on va coupler les orbitales avec le fragment C, on essaye de construire des combinaisons linéaires qui ont la même forme que les orbitales de C i.e. qui ont les mêmes propriétés de symétrie que x, y et z. On prend les notations suivantes :



On voit directement que $\hat{P}^{(T_2)}(1s_1)$ est orienté selon z. Pour la suite, il est courant de dessiner l'orbitale que l'on cherche et d'essayer après de trouver la combinaison linéaire associée. Pour une orientation selon y par exemple, on peut se dire qu'on cherche une orbitale avec une composante sur $1s_3$ et une sur $1s_4$ de signe opposé et rien sur $1s_1$ et $1s_2$. On va donc soustraire $\hat{P}^{(T_2)}(1s_3)$ et $\hat{P}^{(T_2)}(1s_4)$. On a ainsi : $\hat{P}^{(T_2)}(1s_4) - \hat{P}^{(T_2)}(1s_3) \propto (1s_4 - 1s_3)$ qui est orienté selon y. Pour l'orientation selon x, on peut commencer par regarder $\hat{P}^{(T_2)}(1s_3) + \hat{P}^{(T_2)}(1s_4)$ (on a fait la différence avant, on fait donc la somme ici) qui vaut $\frac{1}{\sqrt{12}}(2 \cdot 1s_3 + 2 \cdot 1s_4 - 2 \cdot 1s_1 - 2 \cdot 1s_2)$. On va ensuite chercher à annuler la partie sur H_1 et donc y ajouter $\frac{2}{3}\hat{P}^{(T_2)}(1s_1)$. On trouve donc : $\frac{2}{3}\hat{P}^{(T_2)}(1s_1) + \hat{P}^{(T_2)}(1s_3) + \hat{P}^{(T_2)}(1s_4) \propto (1s_3 + 1s_4 - 2 \cdot 1s_2)$.
On pourra vérifier que ces 3 orbitales sont 2 à 2 orthogonales entre elles.

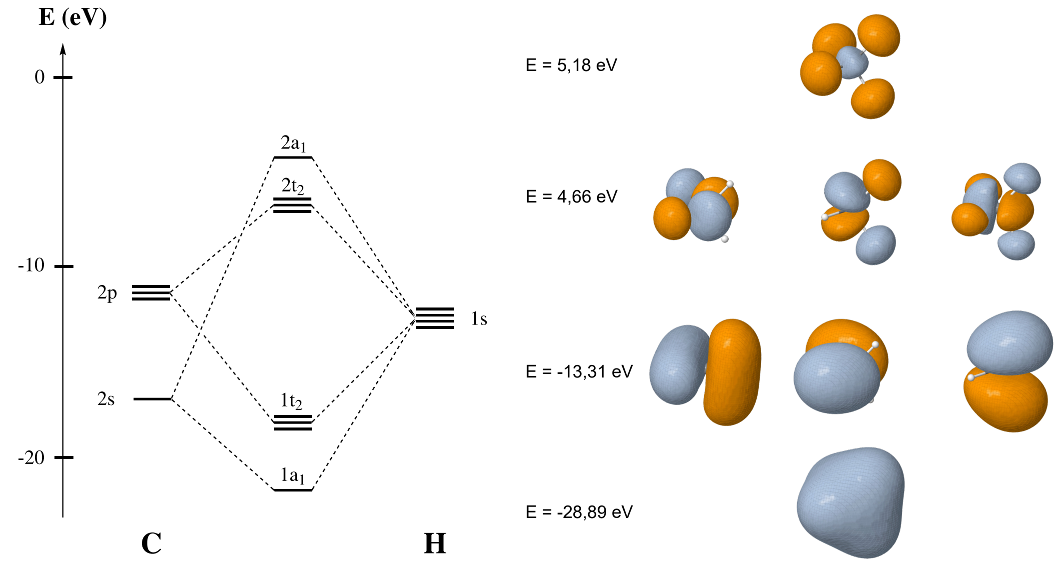
3. Fragment C : Décomposer en représentations irréductibles les orbitales $2s$ et $2p$ du carbone dans le groupe de CH_4, puis donner les bases pour ces représentations irréductibles.

On voit directement dans la table de caractères que $2s$ est base de A_1 et p_x, p_y et p_z sont bases de T_2.

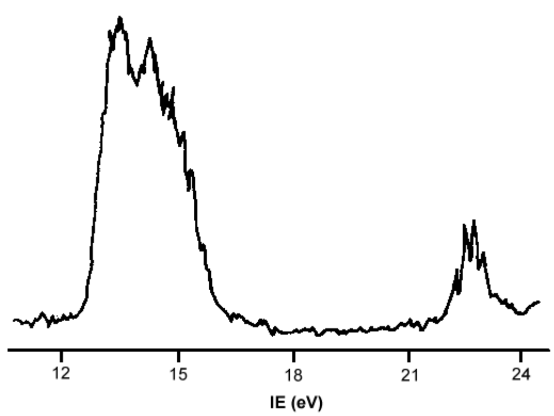
4. Déterminer les orbitales couplées via l'hamiltonien moléculaire. En se limitant à des interactions à deux niveaux, tracer qualitativement le diagramme d'orbitales moléculaires du méthane.

Les orbitales A_1 de chaque bloc vont interagir entre elles sans se mêler aux T_2, et reciproquement. On a donc en tout 4 niveaux énergétiques $1a_1$, $1t_2$, $2t_2$ et $2a_1$ (les t_2 étant 3 fois dégénérés).

Au sein des groupes T_2, on peut encore simplifier puisque les 3 orbitales y sont orthogonales : on a donc en fait 3 intéractions à 2 orbitales (p_x/x, p_y/y, p_z/z) qui sont stabilisées et déstabilisées de la même façon : on garde donc 2 blocs de 3 orbitales. On donne ci-dessous le diagramme énergétique ainsi que les orbitales issues du site OrbiMol.



5. Donner la configuration électronique du méthane dans son état fondamental. Interpréter le spectre de photoélectrons du méthane suivant :



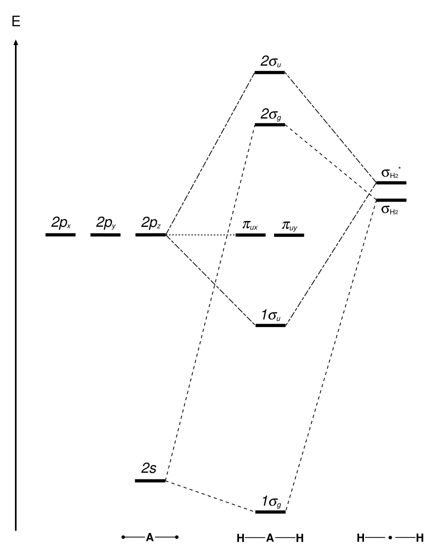
À l'état fondamental, la configuration électronique du méthane est $(1a_1)^2(1t_2)^6$. Sur le spectre de photoélectrons, on voit clairement 2 niveaux énergétiques, un à -23 eV et un à -16 eV : celui à -16 eV est beaucoup plus large que celui à -23 eV, il a donc une dégénerescence bien plus grande. L'énergie d'ionisation à -23 eV correspond donc aux orbitales a_1 et celle à -16 eV correspond aux orbitales t_2. Sur les orbitales issues de OrbiMol, on peut lire que l'énergie de a_1 est de $-28,89$ eV et celle du bloc t_2 est de $-13,31$ eV : on retrouve donc bien le même résultat. On retrouve ici le fait qu'une degénerescence en symétrie se retrouve dans les propriétés physiques des molécules, en particulier dans la dégénerescence des orbitales moléculaires.

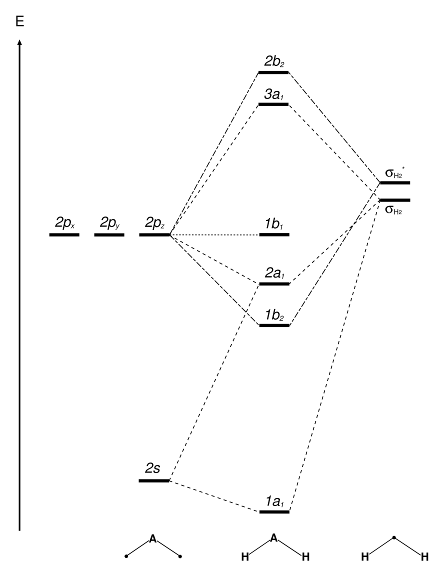
16.3.3 Diagrammes d'OM de AH_2 et diagramme de Walsh (© X. Assfeld & C. Millot)

On considère une molécule de type AH_2 où A est un élément de la deuxième période du tableau périodique.

1. Construire les OM de cette molécule pour la configuration angulaire et pour la configuration linéaire. Afin de faire une comparaison directe des deux diagrammes d'OM, on choisira l'axe z selon l'axe C_2 de la configuration coudée et perpendiculaire à l'axe H-A-H pour la configuration linéaire.

On a tracé dans le cours le diagramme d'OM pour la géométrie angulaire, et on le rappelle ci-dessous. On va donc ici s'intéresser à la géométrie linéaire. On est dans le groupe ponctuel de symétrie $D_{\infty h}$. On va considérer les orbitales $2s$ et $2p$ du carbone ainsi que les $\frac{1s_1+1s_2}{\sqrt{2}}$ et $\frac{1s_1-1s_2}{\sqrt{2}}$ des hydrogènes. Les orbitales $2s$ et $\frac{1s_1+1s_2}{\sqrt{2}}$ ont mêmes symétries (Σ_g^+). Il en est de même pour les $2p_x$ et $\frac{1s_1-1s_2}{\sqrt{2}}$ (Σ_u^+). Enfin, les $2p_y$ et $2p_z$ sont de symétrie Π_u. On a donc 2 intéractions à 2 orbitales et 2 orbitales qui resteront les mêmes. On peut donc tracer les diagrammes d'OM suivant :





La position des niveaux énergétiques (aussi bien des $2s$ et $2p$ que des OM formées) dépendent de l'atome A mais l'allure reste la même. La plus grosse incertitude repose sur la position des OM antiliantes qui peuvent parfois être inversées.

2. Corréler deux à deux les OM des deux conformères en précisant l'effet du changement de géométrie sur l'énergie de chaque OM.

On va représentation la corrélation entre les OM selon l'évolution de l'angle θ en partant de $\theta = 180$ i.e. la géométrie linéaire.

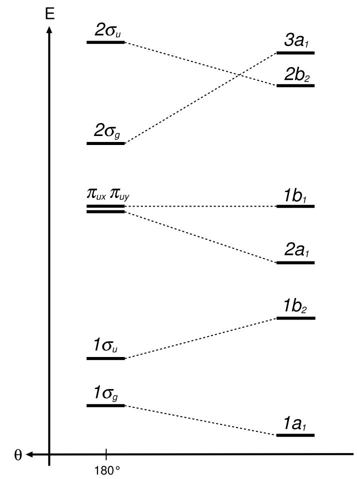
— L'orbitale $1\sigma_g$ se corrèle à la $1a_1$ et va être stabilisée quand θ va diminuer car le recouvrement augmente et favorise les interactions liantes.

— La $1\sigma_u$ se corrèle à la $1b_2$ et sera déstabilisée car le recouvrement diminue et les interactions antiliantes augmentent.

— La π_{ux} se corrèle à la $2a_1$ et son énergie évoluera peu (mais diminuera) car elle s'hybride.

— La π_{uy} se corrèle à la $1b_1$ et ne change pas (c'est la $2p_y$ qui reste elle-même quelle que soit la géométrie).

— La $2\sigma_g$ se corrèle à la $3a_1$ et monte en énergie.
— La $2\sigma_u$ se corrèle à la $2b_2$ et baisse en énergie.
On trouve donc au final le diagramme de corrélation suivant :



On parle souvent de la règle de non-croisement pour dire que dans un diagramme de corrélation, 2 orbitales de mêmes symétries ne se croisent pas. Ici il y a croisement mais entre orbitales de symétries différentes donc cela ne pose pas de problèmes particuliers.

3. En appliquant la règle de Walsh, prédire la géométrie de BeH_2, CH_2, NH_2^+ et OH_2.

— BeH_2 a 4 électrons et est donc linéaire.
— CH_2 a 6 électrons et est coudée.
— NH_2^+ a 6 électrons et est coudée.
— OH_2 a 8 électrons : la HO a une droite de corrélation horizontale et est donc insensible à la géométrie : on ne peut rien dire sur sa géométrie. On regarde donc la HO-1 : la molécule est coudée.
Pour finir, juste un commentaire sur le cas de la règle de Walsh avec des couches ouvertes : la seule possibilité envisageable est pour les métaux (les ions ont plutôt des couches fermées et les radicaux n'existent en général que sous une seule conformation), par exemple pour ML_4 plan carré et tétraédrique. Il n'y a dans ce cas pas de règle générale et tout se fait au cas par cas.

16.3.4 Diagramme d'OM de CO_2

1. Construire les OM du fragment $O\cdots O$ (molécule O_2 étirée).

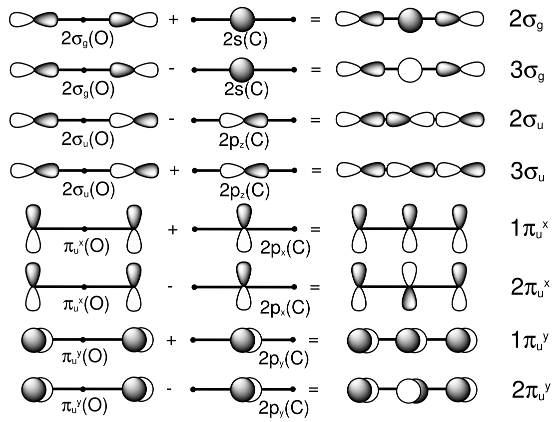
Les OM seront les mêmes que pour la molécule O_2. La distance passe de 1,21 Å à 2,38 Å, le recouvrement entre orbitales diminue donc fortement. Par exemple la différence énergétique entre la $1\sigma_g$ et la $1\sigma_u$ passe de 15,30 eV à 1,77 eV.

2. Donner la forme approximative des OM de CO_2 par interaction entre les OS de $O\cdots O$ et les OA de symétries convenables du carbone. Préciser leurs symetries.

On donne les valeurs suivantes :

E(eV)	C	O
$1s$	-288	-538
$2s$	-16,6	-28,5
$2p$	-11,3	-13,6

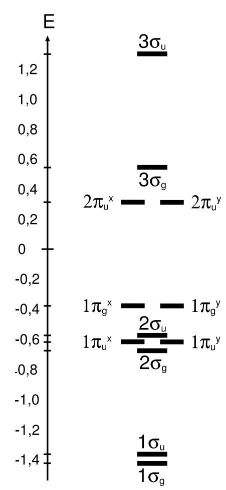
On voit à nouveau qu'il est normal de ne pas s'intéresser aux OA $1s$ vu leurs positions énergétique. Comme on vient de le voir, les combinaisons linéaires liantes et antiliantes des $2s$ de l'oxygène changent assez peu en énergie, et resteront donc "autour" de -28,5 eV. On les considère suffisament loin en énergie des OA du carbone pour ne pas interagir avec celles-ci. Les OM $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$ de O_2 resteront donc inchangées.
La $2\sigma_g(O)$ va interagir avec la $2s(C)$; la $2\sigma_u(O)$ va interagir avec la $2p_z(C)$. La π_u^x et la π_u^y interagiront respectivement avec les $2p_x(C)$ et $2p_y(C)$. Les π_g^x et π_g^y resteront inchangées car seules dans leurs géométries. On va donc avoir les formes suivantes pour les OM :

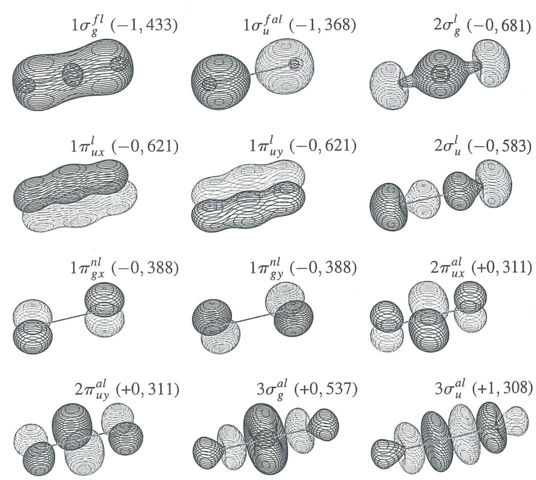


La $1\sigma_g$ et la $1\sigma_u$ sont les mêmes que dans le dioxygène. Il en est de même pour les π_g^x et π_g^y.

3. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires du dioxyde de carbone.

On trouve donc le diagramme énergétique suivant. On donne aussi un extrait du livre de C. Leforestier (p372) représentant la forme des OM et leurs énergies calculées en HF. Selon la méthode utilisée, les OM $2\sigma_u$ et $1\pi_u$ peuvent s'inverser.





16.4 Méthode de Hückel

16.4.1 Formules de Coulson

Déterminer la longueur de chaîne minimum d'un polyène linéaire pour que ce dernier absorbe dans le visible. On prendra $\beta = -250\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Pour une longueur d'onde de $\lambda = 400nm$, on trouve qu'il faut $\Delta E = 299kJ/mol$. La formule de Coulson pour un polyène linéaire à n atomes de carbone est :

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{j\pi}{n+1}\right)$$

On suppose qu'on a un nombre pair de carbones ; on pose $n = 2n'$: l'absorption entre la HO π et la BV π^* se fera entre les OM n' et $n'+1$. D'où :

$$\Delta\varepsilon = 2\beta \cos\left[\frac{(n'+1)\pi}{n+1}\right] - 2\beta \cos\left[\frac{(n')\pi}{n+1}\right] = 299kJ/mol$$

On peut donc écrire :

$$\cos\left(\underbrace{\frac{(n+2)\pi}{2n+2}}_{p}\right) - \cos\left(\underbrace{\frac{n\pi}{2n+2}}_{q}\right) = \frac{\Delta\varepsilon}{2\beta}$$

$$\text{Or :} \quad \cos p - \cos q = -2\sin\left(\frac{p-q}{2}\right)\sin\left(\frac{p+q}{2}\right)$$

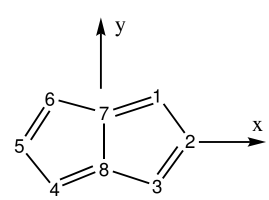
$$= -2\sin\left(\frac{\pi}{2(n+1)}\right)\cdot\sin\left(\underbrace{\frac{n\pi+2\pi+n\pi}{2\cdot(2n+2)}}_{\frac{\pi}{2}}\right)$$

On cherche donc à résoudre :

$$\sin\left(\frac{\pi}{2(n+1)}\right) = \frac{\Delta E}{-4\beta} = 0,299$$

On peut procéder pas à pas. Pour $n = 4$ on trouve $0,309$ et pour $n = 5$ on trouve $0,259$. D'après la théorie de Hückel, il faut donc au moins 5 atomes de carbone pour qu'il y ait absorption dans le visible. Les *cis* et *trans* 1,3,5-hexatriene ont 3 maximas d'absorption entre 245 et 270 nm : on ne retrouve donc pas exactement ce qu'on attendait, ce qui est une preuve des limites de la méthode.

16.4.2 Le pentalène (© X. Assfeld)



Pentalène

1. Quel est le groupe de symétrie du pentalène ?

   Le pentalène appartient au groupe de symétrie D_{2h}.

2. Trouver les OM π et leurs énergies dans le cadre de la méthode de Hückel (on indique qu'une orbitale moléculaire π a l'énergie $\alpha - 1,8136\beta$).

On peut décomposer Γ_8 en $\Gamma_{2,5} \oplus \Gamma_{7,8} \oplus \Gamma_{1,3,4,6}$. Si on fait la réduction en somme de RI, on trouve $\Gamma_{2,5} = B_{2g} \oplus B_{1u}$, $\Gamma_{7,8} = B_{3g} \oplus B_{1u}$ et $\Gamma_{1,3,4,6} = B_{2g} \oplus B_{3g} \oplus B_{1u} \oplus A_u$. On cherche donc maintenant les orbitales de symétrie bases des différentes RI. On peut déjà dire que pour $\Gamma_{2,5}$ et $\Gamma_{7,8}$, l'une sera la somme des orbitales de la base et l'autre la différence.

Pour déterminer l'ensemble des OS, on peut par exemple le faire en cherchant les combinaisons linéaires qui se comporteront comme une translation ou une rotation, ou en regardant le comportement dans l'inversion et dans une autre opération de symétrie, ou bien sur appliquer la méthode des projecteurs. On va ici opter pour la deuxième méthode que nous n'avons pas encore utilisé : pour la A_u, le caractère de l'inversion est -1 donc p_1 et p_4 auront même signe, de même que p_3 et p_6. Le caractère de σ_{xz} est -1 donc p_1 et p_3 ont des signes opposés. On trouve au final :

$$\phi_{A_u}(\Gamma_{1,3,4,6}) = \frac{1}{2}(p_1 - p_3 + p_4 - p_6)$$

Les autres OS sont :

$$\begin{aligned}
\text{Pour B}_{1u} &: \frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 + p_5) \ ; \ \frac{1}{\sqrt{2}}(p_7 + p_8) \ ; \ \frac{1}{2}(p_1 + p_3 + p_4 + p_6) \\
\text{Pour B}_{3g} &: \frac{1}{\sqrt{2}}(p_7 - p_8) \ ; \ \frac{1}{2}(p_1 - p_3 - p_4 + p_6) \\
\text{Pour B}_{2g} &: \frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 - p_5) \ ; \ \frac{1}{2}(p_1 + p_3 - p_4 - p_6)
\end{aligned}$$

L'orbitale A_u est seule dans sa symétrie, son énergie sera donc inchangée et vaudra α (les 4 OA de cette OS ne sont pas sur des atomes liés entre eux, il n'y a donc pas d'intégrale de résonance qui interviendra). Pour B_{2g} on écrit le déterminant de Hückel dans la base des OS. On note ϕ_1 et ϕ_2 les deux orbitales B_{2g}, dans le même ordre que ci-dessus. On a donc :

$$\begin{aligned}
H\phi_1 &= H\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 - p_5)\right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\big(\alpha p_2 + \beta(p_1 + p_3) - \alpha p_5 - \beta(p_4 + p_6)\big) \\
&= \alpha\frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 - p_5) + \beta\frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_3 - p_4 - p_6) \\
&= \alpha\phi_1 + \sqrt{2}\beta\phi_2 \\
\text{et :} \quad H\phi_2 &= \alpha\phi_2 + \sqrt{2}\beta\phi_1
\end{aligned}$$

On trouve donc, dans la base ϕ_1, ϕ_2 :

$$(H - E.Id) = \beta^2 \begin{vmatrix} x & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & x \end{vmatrix}$$

Ce qui peut se résoudre. On trouve alors $x = \pm\sqrt{2}$, et on en déduit les OM.

$$\begin{aligned}
\text{D'où : } 1b_{2g} &= 0,500(p_2 - p_5) + 0,354(p_1 + p_3 - p_4 - p_6) \text{ d'énergie } \alpha + \sqrt{2}\beta \\
2b_{2g} &= 0,500(p_2 - p_5) - 0,354(p_1 + p_3 - p_4 - p_6) \text{ d'énergie } \alpha - \sqrt{2}\beta
\end{aligned}$$

Pour B_{3g} on procède de la même façon, et on trouve :

$$1b_{3g} = 0,408(p_7 - p_8) + 0,408(p_1 - p_3 - p_4 + p_6) \text{ d'énergie } \alpha + \beta$$
$$2b_{2g} = 0,577(p_7 - p_8) - 0,289(p_1 - p_3 - p_4 + p_6) \text{ d'énergie } \alpha - 2\beta$$

Pour la dernière symétrie (B_{1u}), on combine 3 orbitales de symétrie. On trouve donc comme déterminant :

$$(H - E.Id) = \begin{vmatrix} x & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & x+1 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & \sqrt{2} & x \end{vmatrix} = \beta^3\big(x^3 + x^2 - 4x - 2\big)$$

L'énoncé nous donne la valeur de l'énergie d'une des OM pour faciliter la résolution du calcul : $x = 1,814$ va être une des solutions du polynôme. Notons x_1 et x_2 les deux autres. On cherche donc à résoudre :

$$(x - 1,814)(x - x_1)(x - x_2) = x^3 - x^2\big(1,814 + x_1 + x_2\big) + x\big(1,814x_1 + 1,814x_2 + x_1x_2\big) - 1,814x_1x_2 = 0$$

Ce qui nous donne par identification :

$$1,814 + x_1 + x_2 = -1$$
$$1,814x_1 + 1,814x_2 + x_1x_2 = -4$$
$$-1,814x_1x_2 = -2$$

Ce qui nous permet d'écrire :

$$x_1 = -2,814 - x_2 = \frac{2}{1,814x_2} \Leftrightarrow 1,814x_2^2 + 5,105x_2 + 2 = 0$$

On peut alors résoudre le système :

$$x_2 = -0,471 \text{ ou } x_2 = -2,343$$

On trouve au final 3 orbitales $1b_{1u}$, $2b_{1u}$ et $3b_{1u}$ d'énergies respectives $\alpha + 2,343\beta$, $\alpha + 0,471\beta$ et $\alpha - 1,814\beta$ et d'expressions :

$$1b_{1u} = 0,272(p_2 + p_5) + 0,474(p_7 + p_8) + 0,318(p_1 + p_3 + p_4 + p_6)$$
$$2b_{1u} = 0,513(p_2 + p_5) - 0,456(p_7 + p_8) + 0,121(p_1 + p_3 + p_4 + p_6)$$
$$3b_{1u} = 0,404(p_2 + p_5) + 0,261(p_7 + p_8) - 0,367(p_1 + p_3 + p_4 + p_6)$$

3. Déterminer la population électronique et la charge nette de type π de chaque carbone.

   Les populations électroniques de type π valent (en u.a.) : 0,815 (pour les atomes 1, 3, 4 et 6), 1,174 (pour les atomes 2 et 5) et 1,198 (pour les atomes 7 et 8). Les charges nettes valent respectivement 0,185, -0,174 et -0,198.

4. Calculer l'énergie de résonance.

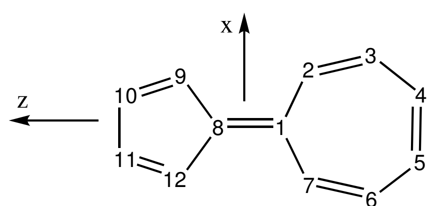
   On a : $E_\pi = 8\alpha + 10,456\beta$ et $E_{res} = -2,456\beta$.

5. Calculer les indices de liaison π. Déterminer l'indice de valence libre de chaque carbone.

> $P_{12} = P_{23} = P_{45} = P_{56} = 0,650$, $P_{17} = P_{38} = P_{84} = P_{67} = 0,524$ et $P_{78} = 0,531$. Les liaisons 1-2, 2-3, 4-5 et 5-6 seront donc les plus courtes.
> L'indice de valence libre ($F_\mu = \sqrt{3} - \sum_\nu P_{\mu\nu}$) mesure le degré d'implication d'un atome dans le réseau de doubles liaisons conjuguées. On trouve : $F_1 = F_3 = F_4 = F_6 = 0,558$, $F_2 = F_5 = 0,432$ et $F_7 = F_8 = 0,153$. Les atomes 1, 3, 4 et 6 ont donc le plus grand caractère radicalaire.

16.4.3 Le sesquifulvalène (© X. Assfeld & C. Millot)

La molécule de sesquifulvalène possède un fort moment dipolaire orienté du cycle à 5 atomes de carbone vers celui à 7. Nous expliquerons l'existence de ce moment dipolaire en calculant les charges électriques π des deux cycles.



Sesquifulvalène

Le tableau ci-dessous donne certains coefficients des OA dans les OM, le type de symétrie (A ou B) des OM et l'énergie de certaines OM ($\varepsilon = \alpha + m\beta$) calculées par la méthode de Hückel simple. Les OM sont sur les colonnes, les OA sont en ligne.

1. Retrouver les symétries manquantes.

> On est dans le groupe ponctuel de symétrie C_{2v} : Γ_{12} s'écrit $\{12 \ -2 \ -12 \ 2\}$ et se réduit en $7B_2 \oplus 5A_2$. Dans le tableau, on voit qu'il y a 6 orbitales données de symétries B et 4 de symétries A. Il en manque donc une de chaque géométrie. L'OM1 (la plus basse en énergie) est totalement symétrique, elle sera donc de type B_2 et donc l'OM7 sera A_2 pour avoir le bon nombre d'OM de chaque type.

2. Retrouver les coefficients manquants.

> Le carré des coefficients des atomes équivalents seront égaux. On peut donc commencer par utiliser la condition de normalisation : $\sum_i c_i^2 = 1$.
> Pour le signe il faut réfléchir sur le type d'OM auquel on a à faire. L'OM2 n'aura qu'un seul nœud et donc des coefficients positifs sur le cycle à 7 et des coefficients négatifs sur le cycle à 5 : d'où $c_6 = +0,321$. L'OM5 est uniquement développé sur le cycle à 5 et sera comme la deuxième OM du butadiène (ou comme 2 paires liantes de butadiène en opposition de phase), elle en a d'ailleurs la même énergie : d'où $c_{12} = +0,602$. L'OM10 quant à elle sera comme l'OM la plus haute en énergie du butadiène : d'où $c_{12} = -0,372$. Pour trouver ces coefficients, on peut aussi utiliser une méthode de projecteurs, mais c'est plus lourd à gérer.

3. Retrouver les énergies manquantes.

Pour répondre à la question, il faut revenir à l'équation de Schrödinger qu'on pourra ensuite développer. Écrivons $\hat{\mathcal{H}}\psi = E\psi$ sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha & \beta & 0 & 0 & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \\ c_7 \\ c_8 \\ c_9 \\ c_{10} \\ c_{11} \\ c_{12} \end{pmatrix} = (\alpha + m\beta) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \\ c_7 \\ c_8 \\ c_9 \\ c_{10} \\ c_{11} \\ c_{12} \end{pmatrix}$$

On prend l'OM5 pour l'exemple et pour bien fixer les idées. On re-écrit le système matricielle précédent on y introduisant les valeurs des coefficients c_i. Comme les coefficients pour les atomes de carbone de 1 à 7 sont nuls, on peut directement simplifier le système en ne prenant que le bloc qui nous intéresse :

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ -0,602 \\ -0,372 \\ 0,372 \\ 0,602 \end{pmatrix} = (\alpha + m\beta) \begin{pmatrix} 0 \\ -0,602 \\ -0,372 \\ 0,372 \\ 0,602 \end{pmatrix}$$

Pour que ces 5 équations soient valables, il faut $m = 0,618$, ce qui est bien la valeur donnée. Maintenant qu'on a validé notre méthode, on va s'intéresser à l'OM4. Ici, l'OM est développée sur le cycle à 7. L'équation de Schrödinger peut donc se re-écrire :

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ -0,418 \\ -0,521 \\ -0,433 \\ 0,433 \\ 0,521 \\ 0,418 \end{pmatrix} = (\alpha + m\beta) \begin{pmatrix} 0 \\ -0,418 \\ -0,521 \\ -0,433 \\ 0,433 \\ 0,521 \\ 0,418 \end{pmatrix}$$

Si on développe la première ligne on ne trouve rien d'intéressant. La deuxième ligne par contre nous donne :

$$-0,418\alpha - 0,521\beta = (\alpha + m\beta)(-0,418)$$

On trouve $m_4 = 1,247$. On pourra vérifier que toutes les autres lignes donnent la même valeur de m. Pour l'OM12 on peux faire comme précédemment et prendre la deuxième ligne (les valeurs des c_i sont [0,540 ; -0,334 ; 0,181 ; -0,057 ; -0,057 ; 0,181 ; -0,334 ; -0,501 ; 0,272 ; -0,086 ; -0,086 ; 0,272]) ; on trouve alors $m_{12} = -2,159$.
On peut aussi utiliser la conservation de la trace. Dans la base des OA $2p_z$, la trace de la matrice vaut 12α. Dans la base des OM, elle vaut $\sum \epsilon_i$ avec $\epsilon_i = \alpha + m_i\beta$.

Or la trace est indépendante de la base : il faut donc $\sum m_i = 0$. On trouve alors $m_{12} = -2,163$. La faible différence entre les deux valeurs est dûe aux erreurs d'arrondis. On peut vérifier que l'ordre de croissance de m est vérifié.

4. Déterminer l'énergie de formation du système π.

On place les 12 électrons dans les OM. Ils vont remplir les 6 OM les plus basses en énergie. L'énergie du système π vaut donc $E^\pi = 12\alpha + 15,932\beta$. Pris de manière isolé, chaque atome de carbone a une énergie α. D'où une énergie de formation de $15,932\beta$.

5. Déterminer l'énergie de résonance de cette molécule.

L'énergie de résonance quantifie l'apport énergétique dû à la délocalisation. On compare donc le système avec des fragments localisés i.e. avec des fragments d'éthylène d'énergie $2(\alpha+\beta)$. L'énergie de résonance vaut donc $6\times2(\alpha+\beta)-E^\pi = -3,932\beta$.

6. Calculer les indices de liaison π (P_{ij}) entre les atomes i et j, ainsi que les longueurs de liaison (R_{ij}) en appliquant la formule $R_{ij} = 1.517 - 0.18P_{ij}$ Å.

On a vu que : $P_{RS} = \sum_i n_i c_{iR} c_{iS}$. Seules les OM 1 à 6 sont occupées. On va écrire de manière complète les coefficients de ces orbitales pour les avoir sous les yeux pour le calcul :

	OM1	OM2	OM3	OM4	OM5	OM6
c_1	0,449	0,149	-0,459	0,000	0,000	0,064
c_2	0,277	0,248	-0,226	-0,418	0,000	0,284
c_3	0,184	0,321	0,153	-0,521	0,000	0,098
c_4	0,144	0,359	0,433	-0,232	0,000	-0,228
c_5	0,144	0,359	0,433	0,232	0,000	-0,228
c_6	0,184	0,321	0,153	0,521	0,000	0,098
c_7	0,277	0,248	-0,226	-0,418	0,000	0,284
c_8	0,470	-0,214	-0,169	0,000	0,000	-0,531
c_9	0,313	-0,277	0,115	0,000	-0,602	-0,183
c_{10}	0,244	-0,310	0,325	0,000	-0,372	0,426
c_{11}	0,244	-0,310	0,325	0,000	0,372	0,426
c_{12}	0,313	-0,277	0,115	0,000	0,602	-0,183

On peut donc calculer les indices de liaison et les longueurs de liaison :

$$
\begin{aligned}
P_{1-2} &= 0{,}566 & R_{1-2} &= 1{,}415 \\
P_{2-3} &= 0{,}683 & R_{2-3} &= 1{,}394 \\
P_{3-4} &= 0{,}613 & R_{3-4} &= 1{,}407 \\
P_{4-5} &= 0{,}671 & R_{4-5} &= 1{,}396 \\
P_{5-6} &= 0{,}613 & R_{5-6} &= 1{,}407 \\
P_{6-7} &= 0{,}683 & R_{6-7} &= 1{,}394 \\
P_{7-1} &= 0{,}566 & R_{7-1} &= 1{,}415 \\
P_{1-8} &= 0{,}445 & R_{1-8} &= 1{,}437 \\
P_{8-9} &= 0{,}568 & R_{8-9} &= 1{,}415 \\
P_{9-10} &= 0{,}691 & R_{9-10} &= 1{,}393 \\
P_{10-11} &= 0{,}609 & R_{10-11} &= 1{,}407 \\
P_{11-12} &= 0{,}691 & R_{11-12} &= 1{,}393 \\
P_{12-8} &= 0{,}568 & R_{12-8} &= 1{,}415
\end{aligned}
$$

7. Calculer toutes les charges atomiques π. Calculer la charge nette de chaque cycle.

On a vu que la charge globale d'un atome A vaut $Q_A = \sum_i n_i c_{iA}^2$ et sa charge nette vaut : $q_A = N_A - Q_A$. On trouve donc :

$$\begin{array}{lll} Q_1 & = & 0{,}877 \\ Q_2 & = & 0{,}889 \\ Q_3 & = & 0{,}882 \\ Q_4 & = & 0{,}886 \\ Q_5 & = & 0{,}886 \\ Q_6 & = & 0{,}882 \\ Q_7 & = & 0{,}889 \\ Q_8 & = & 1{,}154 \\ Q_9 & = & 1{,}167 \\ Q_{10} & = & 1{,}162 \\ Q_{11} & = & 1{,}162 \\ Q_{12} & = & 1{,}167 \end{array} \qquad \begin{array}{lll} q_1 & = & 0{,}123 \\ q_2 & = & 0{,}111 \\ q_3 & = & 0{,}118 \\ q_4 & = & 0{,}114 \\ q_5 & = & 0{,}114 \\ q_6 & = & 0{,}118 \\ q_7 & = & 0{,}111 \\ q_8 & = & -0{,}154 \\ q_9 & = & -0{,}168 \\ q_{10} & = & -0{,}162 \\ q_{11} & = & -0{,}162 \\ q_{12} & = & -0{,}168 \end{array}$$

On peut calculer la somme des charges globales de chaque cycle : $Q_{1-7} = 6,191$ et $Q_{8-12} = 5,812$ (la somme fait 12,003 : on ne retrouve pas exactement 12 à cause des erreurs d'arrondis). On peut aussi calculer la somme des charges nettes : $q_{1-7} = 0,809$ et $q_{8-12} = -0,812$. On a donc un cycle chargé (+) et un cycle chargé (−) et donc un fort moment dipolaire orienté du cycle à 5 vers le cycle à 7.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
m	2,284	1,893	1,354	? ?	0,618	0,570	-0,445	-0,473	-1,465	-1,618	-1,802	? ?
Sym	? ?	B	B	A	A	B	? ?	B	B	A	A	B
1	0,449	0,149	-0,459	0,000	0,000	0,064	0,000	-0,490	-0,173	0,000	0,000	0,540
2	0,277	0,248	-0,226	-0,418	0,000	0,284	-0,521	0,092	0,333	0,000	0,232	-0,334
5	0,144	0,359	0,433	0,232	0,000	-0,228	-0,418	-0,303	0,127	0,000	-0,521	-0,057
6	0,184	? ?	0,153	0,521	0,000	0,098	-0,232	0,446	-0,314	0,000	0,418	0,181
8	0,470	-0,214	-0,169	0,000	0,000	-0,531	0,000	0,048	-0,411	0,000	0,000	-0,501
10	0,244	-0,310	0,325	0,000	-0,372	0,426	0,000	-0,158	-0,157	-0,602	0,000	-0,086
12	0,313	-0,277	0,115	0,000	? ?	-0,183	0,000	0,233	0,388	? ?	0,000	0,272

16.5 Bonus - Spectroscopie

16.5.1 L'atome d'Helium

On considère les configurations électroniques $1s^2$, $1s^1\ 2s^1$, $1s^1\ 2p^1$ de l'atome d'hélium.

1. Déterminer tous les termes spectroscopiques engendrés par ces trois configurations. Donner les dégénérescences associées.

— État fondamental $1s^2$: un seul terme spectroscopique ^1S (g=1)

— Premier état excité $1s^1\ 2s^1$: on peut construire 4 déterminants de Slater : $1s\alpha 2s\alpha$, $1s\alpha 2s\beta$, $1s\beta 2s\alpha$ et $1s\beta 2s\beta$. Dans les 4 cas on a $M_L = 0$ d'où $L = 0$. M_S peut valoir -1/0/1. Il y aura donc un terme $S = 1$ de dégénérescence 3. On enlève donc 3 termes (un pour $M_S = 1$, un pour $M_S = 0$ et un pour $M_S = -1$) et il ne reste que un terme avec $M_S = 0$. On a donc deux termes : ^1S (g=1) et ^3S (g=3).

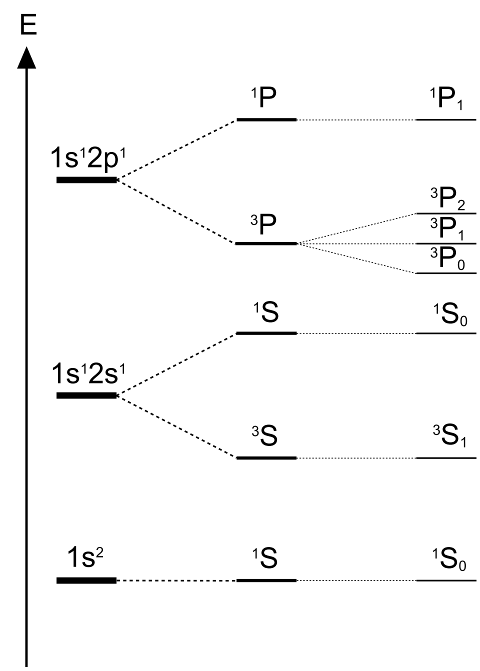
— Deuxième état excité $1s^1\ 2p^1$: tout comme pour le premier état excité, on peut répartir les électrons de différentes façons : il y en a 12 ici (2×6). Dans tous les cas on a $M_L = 1$ et M_S peut valoir -1/0/1. $M_L = 1$ implique des termes P. Il y aura un terme $S = 1$ de dégénérescence 3 ; on enlève 3 termes correspondants et il ne reste que un terme avec $M_S = 0$. On a donc deux termes : ^1P (g=3) et ^3P (g=9).

2. Déterminer tous les états spectroscopiques engendrés par les termes spectroscopiques de l'hélium. Donner la dégénérescence associée à ces états.

— État fondamental $1s^2$: J ne peut valoir que 0 d'où un état $^1S_0$ (g=1)
— Premier état excité $1s^1\ 2s^1$: chacun des termes déterminés précédemment n'engendre qu'un seul état, on a donc deux états : $^1S_0$ (g=1) et $^3S_1$ (g=3)
— Deuxième état excité $1s^1\ 2p^1$: ^1P donne naissance à $^1P_1$ (g=3) et ^3P donne naissance à $^3P_0$ (g=1), $^3P_1$ (g=3) et $^3P_2$ (g=5)

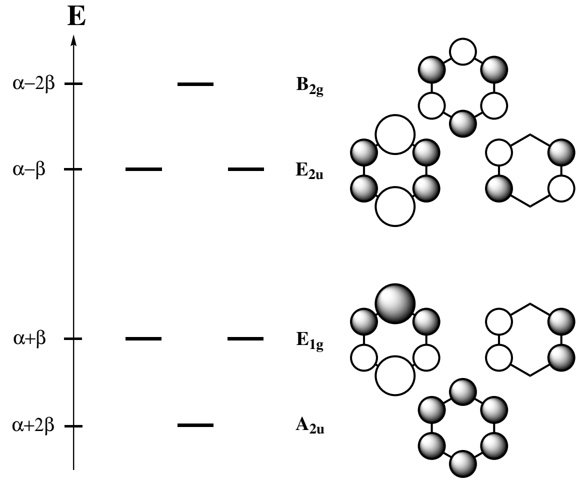
3. Classer en énergie les différents termes et états, en justifiant la réponse. Sur un même diagramme, représenter les trois configurations électroniques, et les termes et états spectroscopiques associés.

On commence par classer les configurations électroniques. Pour la configuration du premier état excité, on sait que l'état de plus basse énergie est celui de multiplicité de spin maximal i.e le terme ^3S. Idem pour le deuxième état excité où le ^3P est plus bas en énergie que le ^1P. Pour classer les états du ^3P, on sait que puisque la sous-couche est moins qu'à moitié remplie, l'énergie croît avec J. D'où le diagramme énergétique suivant.



16.5.2 Le benzène

On donne les OM du benzène, avec leurs symétries et leurs énergies calculées par la méthode de Hückel :



1. On donne $\beta = -294\ kJ \cdot mol^{-1}$. Quelle est la longueur d'onde d'absorption attendue pour la transition électronique la moins énergétique du benzène ?

   On s'attend à une transition électronique entre les niveaux E_{1g} et E_{2u} de valeur $-2\beta = 588\ kJ \cdot mol^{-1}$, ce qui correspond à $\lambda = 203\ nm$.

2. En fait, le spectre U.V.-visible du benzène présente une bande d'absorption avec trois maxima pour : $\lambda = 180$ nm ($\varepsilon = 40000$), $\lambda = 203{,}5$ nm ($\varepsilon = 7400$) et $\lambda = 254$ nm ($\varepsilon = 204$). Commenter.

   Les transitions physiques observées sont des transitions entre états électroniques, et pas entre configurations électroniques. C'est comme en spectroscopie atomique : pour une configuration électronique d'un atome ($1s^2 2s^2 2p^2$ pour le carbone à l'état fondamental par exemple), on a plusieurs termes spectroscopiques selon comment on place les électrons dans les spin-orbitales ; ces termes correspondent aux niveaux énergétiques de l'atome (^1D, ^3P, ^1S pour notre exemple). Et en prenant en compte le couplage spin-orbite on passe aux états spectroscopiques ($^1D_2$, $^3P_{0,1,2}$, $^1S_0$ pour notre exemple).
   Le fondamental correspond ici à un état $^1A_{1g}$ (tous les niveaux sont doublement occupés), et le premier état excité conduit à une représentation réductible $E_{1g} \otimes E_{2u} = B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus E_{1u}$ i.e. bien à 3 états ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.