

Théorie des orbitales moléculaires

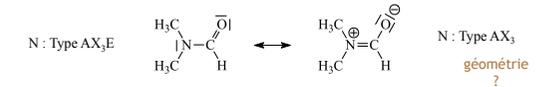
Modèle quantique de la liaison chimique

Modèles de la liaison chimique

- Méthode de Lewis
- Méthode LCAO-MO (ou CLOA-OM)
 - Nécessite la connaissance de la structure géométrique
 - Rustique donc aisée à mettre en œuvre
- Calculs *ab initio*
 - Puissants mais lourds...

La méthode de Lewis

- Nécessite une idée préalable de la structure...
- Très très rustique...
- **Localise** les électrons :
 - ▶ **entre** les atomes (doublets **partagés**) ou
 - ▶ **sur** les atomes (doublets **non liants**)



H₂⁺ : 1 seul électron pour 2 atomes à lier

O₂ : paramagnétique mais Lewis : $\overline{\text{O}}=\overline{\text{O}}$

La méthode LCAO - OM

- L'ion H₂⁺ : le système le plus simple
- Le dihydrogène H₂
- L'hypothétique dihélium He₂
- Le dioxygène O₂ et le diazote N₂
- Le fluorure d'hydrogène HF
- L'hydrure de lithium LiH

Rappel : l'atome polyélectronique

- Approximation de base : *Born-Oppenheimer* (Noyaux fixes)

$$\Psi(\text{noyau}, e_1, e_2, \dots, e_N) = A \cdot \psi(e_1, e_2, \dots, e_N)$$

- Approximation mono-électronique :
Les répulsions entre électrons sont négligées
L'indiscernabilité des électrons est oubliée...

$$\psi(e_1, e_2, \dots, e_N) = \varphi(e_1) \cdot \varphi(e_2) \dots \varphi(e_N)$$

$$Z_i^* \cdot e = \left(Z - \sum_{j, j \neq i} \sigma_{j \rightarrow i} \right) \cdot e \quad \varepsilon_i = -E_0 \cdot \frac{Z_i^{*2}}{n_i^{*2}}$$

Cas des molécules

- Approximation de base : *Born-Oppenheimer* (Noyaux fixes)

$$\Psi(\text{noyau}_1, \text{noyau}_2, \dots, \text{noyau}_n, e_1, e_2, \dots, e_N) = A \cdot \psi(e_1, e_2, \dots, e_N)$$

- Approximation mono-électronique :
Les répulsions entre électrons sont négligées
L'indiscernabilité des électrons est oubliée...

$$\psi(e_1, e_2, \dots, e_N) = \psi(e_1) \cdot \psi(e_2) \dots \psi(e_N)$$

Mais quelle orbitales moléculaires choisir pour $\psi(e)$?

OM = CLOA

- Une OM ψ_i s'écrit à partir des OA φ_k :

$$\psi_i = \sum_{k=1}^{\infty} c_{ik} \cdot \varphi_k(i)$$

Plus il y aura de termes et plus les résultats seront proches des valeurs expérimentales.

En première approximation, on développe en série **en se limitant aux termes correspondant au plus haut niveau d'énergie occupé.**

L'ion H₂⁺

$$\psi_i = \sum_{k=1}^{\infty} c_{ik} \cdot \varphi_k(i)$$

$$\psi_i = c_A \cdot \varphi_A + c_B \cdot \varphi_B$$

Les fonctions φ_A et φ_B sont ici les OA les plus hautes occupées des atomes d'hydrogène soit $1s_A$ et $1s_B$.

Les indices A et B correspondent aux 2 atomes d'hydrogène.

On applique l'équation de Schrödinger (-> énergie) et on norme la fonction.

L'ion H₂⁺

$$\psi_i = c_A \cdot \varphi_A + c_B \cdot \varphi_B$$

$$\psi^2 = c_A^2 \cdot \varphi_A^2 + c_B^2 \cdot \varphi_B^2 + 2c_A c_B \cdot \varphi_A \varphi_B$$

L'ion H₂⁺

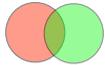
● Condition de normalisation $\iiint_{\text{espace}} \psi^2 d\tau = 1$

$$\iiint_{\text{espace}} c_A^2 \varphi_A^2 d\tau + \iiint_{\text{espace}} c_B^2 \varphi_B^2 d\tau + \iiint_{\text{espace}} 2c_A c_B \varphi_A \varphi_B d\tau = 1$$

Probabilité de trouver l'électron au voisinage de H_A

Probabilité de trouver l'électron au voisinage de H_B

Probabilité de trouver l'électron entre H_A et H_B ⇒ contribution à la liaison



L'ion H₂⁺

H_A et H_B sont indiscernables.

$$\iiint_{\text{espace}} c_A^2 \varphi_A^2 d\tau = \iiint_{\text{espace}} c_B^2 \varphi_B^2 d\tau$$

Les OA 1s_A et 1s_B sont normalisées

$$\iiint_{\text{espace}} \varphi_A^2 d\tau = \iiint_{\text{espace}} \varphi_B^2 d\tau = 1$$

D'où :

$$c_A^2 = c_B^2 \quad c_B = \pm c_A$$

L'ion H₂⁺

Il y a donc deux solutions :

$$\psi^+ = N^+ \cdot (\varphi_A + \varphi_B) \quad \psi^- = N^- \cdot (\varphi_A - \varphi_B)$$

Reste à déterminer N⁺ et N⁻ (provenant de la normalisation)

On pose : S = intégrale recouvrement = $\iiint_{\text{espace}} \varphi_A \varphi_B d\tau = \iiint_{\text{espace}} \varphi_B \varphi_A d\tau$

$$\iiint_{\text{espace}} \psi^{+2} d\tau = 1 = N^{+2} + N^{+2} + 2N^{+2}S = 2N^{+2}(1+S)$$

$$N^+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \quad N^- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

L'ion H₂⁺

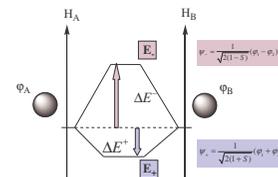
Les 2 OM sont orthogonales
cela signifie que leur recouvrement est nul c'ad :

$$\iiint_{\text{espace}} \psi^+ \psi^- d\tau = 0$$

L'ion H₂⁺

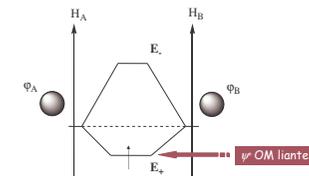
Les énergies E₊ et E₋ n'ont pas la même valeur :

- ▶ L'OM liante ψ⁺ est stabilisée par rapport au niveau commun des 2 OA φ_A et φ_B.
- ▶ L'OM antiliante ψ⁻ est déstabilisée par rapport au niveau commun des 2 OA φ_A et φ_B (déstabilisation plus importante que la stabilisation).



$$|\Delta E^+| < |\Delta E^-|$$

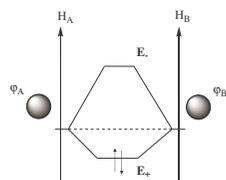
Remplissage des niveaux



$$\Delta E = E^+ - E_0 = \Delta E^+ \Rightarrow H_2^+ \text{ stable}$$

Indice de liaison : N = 0,5
configuration : σ¹

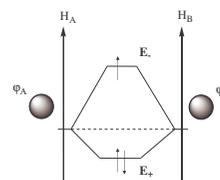
Remplissage des niveaux



$$\Delta E = 2 \Delta E^+ \Rightarrow H_2^+ \text{ stable}$$

Indice de liaison : N = 1
configuration : σ²

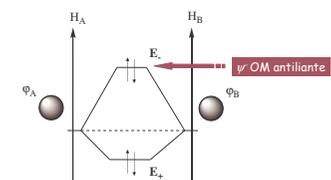
Remplissage des niveaux



$$\Delta E = 2 \Delta E^+ + \Delta E^- \Rightarrow H_2^+ \text{ moyennement stable}$$

Indice de liaison : N = 0,5
configuration : σ²σ^{*1}

Remplissage des niveaux



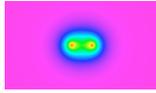
$$\Delta E = 2 \Delta E^+ - 2 \Delta E^- \Rightarrow H_2^+ \text{ instable}$$

Indice de liaison : N = 0
configuration : σ²σ^{*2}

Représentation des OM σ et σ^*

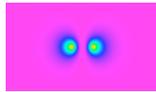
ψ OM liante

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\varphi_1 + \varphi_2) \rightarrow$$



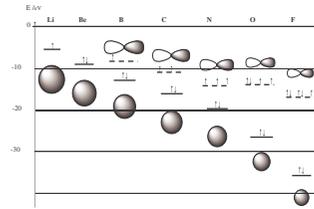
ψ OM antiliante

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\varphi_1 - \varphi_2) \rightarrow$$



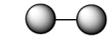
Molécules diatomiques homonucléaires

Deuxième ligne de la classification périodique (OA 2s 2p)



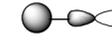
Recouvrement axial ou latéral

s - s



$p_y - p_y$

s - p_z



$p_z - p_z$



$p_y - p_y$

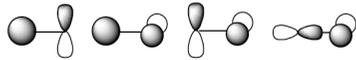
S_σ

S_π

Le recouvrement est axial

Le recouvrement est latéral

Absence de recouvrement



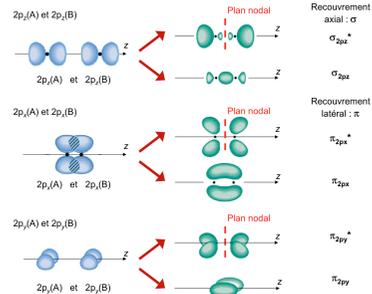
s - p_y

s - p_x

$p_y - p_x$

$p_z - p_x$

Représentation des OM issues des OA p



Recouvrement axial : σ

σ_{2px}^*

σ_{2px}

Recouvrement latéral : π

π_{2px}^*

π_{2px}

π_{2py}^*

π_{2py}

Construction des diagrammes d'OM

- Compter les électrons de valence
- Faire le bilan des OA de valence
- Construire les Orbitales Moléculaires
- Répartir les électrons de valence dans les OM en commençant par le niveau électronique le plus bas en respectant le principe d'appariement de Pauli
- Si deux OM sont de même énergie, attribuer d'abord un électron à chacune, ils sont alors à spins parallèles (règle de Hund).
- Calculer l'indice de liaison

$$n = \frac{1}{2} \{ \text{nombre } e^- \text{ en OM liante} - \text{nombre } e^- \text{ en OM antiliante} \}$$

Diagramme non corrélé

- ΔE entre 2s et 2p élevé \Rightarrow pas d'interaction 2s - 2p

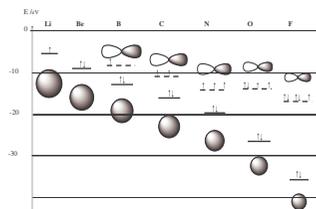
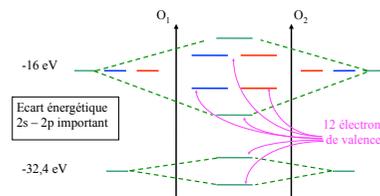


Diagramme de O_2 et F_2

$gO [1s^2] 2s^2 2p^4$: 6 électrons de valence

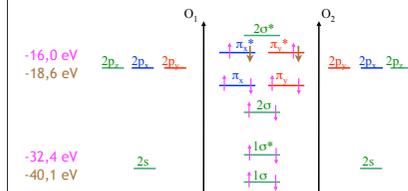
4 OA de valence 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$



Ecart énergétique 2s - 2p important

12 électrons de valence

Diagramme de O_2 et F_2



O_2 $1\sigma^2 1\sigma^{*2} 2\sigma^2 (\pi_x^2 \pi_y^2) (\pi_x^{*1} \pi_y^{*1})$ paramagnétique
 indice de liaison : $0,5 [(2 + 2 + 2 + 2) - (2 + 2)] = 2$

F_2 $1\sigma^2 1\sigma^{*2} 2\sigma^2 (\pi_x^2 \pi_y^2) (\pi_x^{*2} \pi_y^{*2})$ diamagnétique
 indice de liaison : $0,5 [(2 + 2 + 2 + 2) - (2 + 2 + 2)] = 1$

Diagramme corrélé

- ΔE ente 2s et 2p faible \implies interaction 2s - 2p

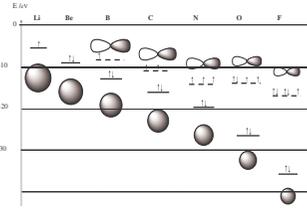


Diagramme de Li₂ à N₂

Diagramme énergétique modifié (avec inversion σ/π suite à l'interaction s - p (Be₂, B₂, C₂, N₂))

${}_8\text{N}[1s^2]2s^2 2p^3$: 5 électrons de valence

4 OA de valence 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

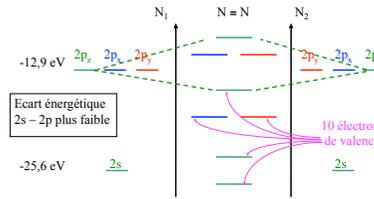
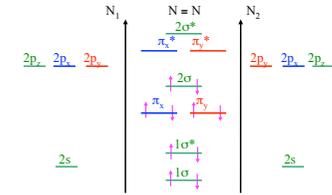


Diagramme de N₂



N_2 $1\sigma^2 1\sigma^{*2} (\pi_x^2 \pi_y^2) 2\sigma^2$

indice de liaison : $0,5 [(2 + 2 + 2 + 2) - (2)] = 3$

diamagnétique

Diagrammes corrélés ou non

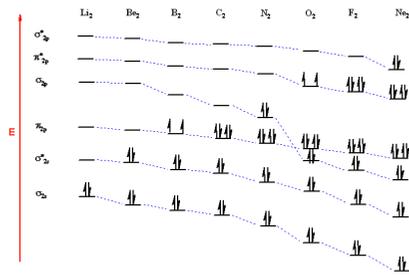


Figure 2: Orbital energy for Li₂ to Ne₂

Diagramme de LiH

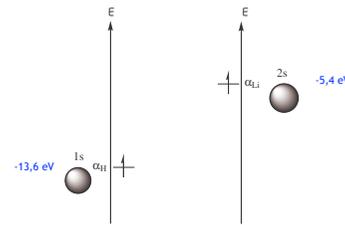
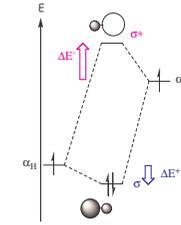


Diagramme de LiH



σ^* plus déstabilisée que σ n'est stabilisée

Diagramme de HF

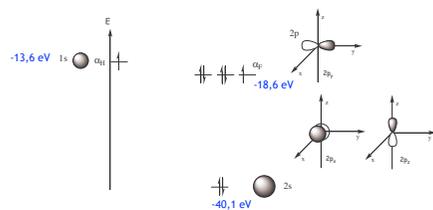
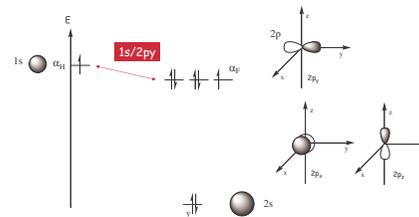
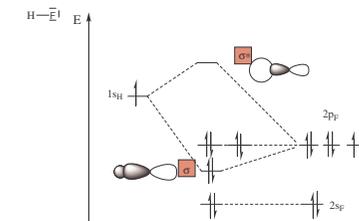


Diagramme de HF



Seules interagissent les OA de même symétrie et d'énergie voisine

Diagramme de HF



Il existe 3 orbitales non liantes sur l'atome de fluor
indice de liaison $N = 1$
L'OM liante est plus proche du fluor.