

# Chimie quantique (1)

Atomes à 1 électron (atomes hydrogénoïdes)

Hamiltonien d'un atome hydrogénoïde (en u.a.)

Schrödinger

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r}$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Solution exacte  
pour un atome  
hydrogénoïde

énergie cinétique

attraction de l'électron  
par le noyau de charge  $Z$

Energies

Fonctions d'onde

$$E_n = -Ry \frac{Z^2}{n^2}$$

$$Ry = 13,6 \text{ eV} = 0,5 \text{ u.a.}$$

$$\Psi = \varphi_{nlm}(r, \theta, \chi) \cdot \eta(\omega)$$

$n$  : nombre quantique principal  
(1  $\rightarrow$   $\infty$ )

$\varphi_{nlm}$  : fonction d'espace  
 $\eta$  : fonction de spin

# Chimie quantique (2)

$$\Psi = \varphi_{nlm}(r, \theta, \chi) \cdot \eta(\omega)$$

$\varphi_{nlm}$  : fonction d'espace  
 $\eta$  : fonction de spin

• Fonction d'espace  $\varphi_{nlm}(r, \theta, \chi) = R_{nl}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \chi)$

$R_{nl}(r)$  : fonction radiale  $Y_l^m(\theta, \chi)$  : harmonique sphérique

$l$  : nombre quantique secondaire ou azimutal ( $1 \leq l \leq n-1$ )

$m$  : nombre quantique magnétique ( $-l \leq m \leq +l$ )

• Fonction de spin

$m_s$  : nombre quantique de spin ( $m_s = \pm 1/2$ )  $\Rightarrow \omega$

2 fonctions de spin particulières

$$\left| \alpha\left(\frac{1}{2}\right) \right| = 1 \quad \left| \alpha\left(-\frac{1}{2}\right) \right| = 0$$

électron spin 1/2

$$\left| \beta\left(\frac{1}{2}\right) \right| = 0 \quad \left| \beta\left(-\frac{1}{2}\right) \right| = 1$$

électron spin -1/2

# Chimie quantique (3)

Atomes à plusieurs électrons

Hamiltonien d'un atome polyélectronique (en u.a.)

$$\hat{H} = \sum_i \left( -\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \underbrace{\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{énergie de répulsion}} \quad \swarrow$$

énergie de répulsion  
électron-électron

Résolution analytique  
impossible de l'équation  
de Schrödinger

=> solutions approchées

Approximation orbitale

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \prod_i \chi_i(i)$$

$\chi$  : fonction monoélectronique

$$\text{Energie : } E(N) = \sum_i^N \varepsilon_i$$

$$\chi = \varphi \eta \quad \text{spinorbitale}$$

$\varphi$  : fonction de type hydrogénoïde  
caractérisée par n, l, m avec Z  
remplacé par un paramètre variable  
 $Z^*$

# Chimie quantique (4)

$$\chi = \varphi\eta$$

$\varphi$  : orbitale atomique (O.A.) caractérisée par  $n, l, m$

$\eta$  : fonction de spin =  $\alpha$  ou  $\beta$

A 1 O.A. correspond donc 2 spinorbitales.

Principe de Pauli : deux électrons ne peuvent être décrits par une même spinorbitale (4 nombres quantiques identiques)

=> 1 O.A. ne peut apparaître que deux fois au maximum dans le produit des fonctions monoélectroniques (2 fonctions de spin possibles).

Liste des O.A. utilisées dans le produit = configuration électronique

# Chimie quantique (5)

Théorème des variations : Si  $\Psi$  est une fonction quelconque normée et si  $E_0$  est la plus petite valeur propre d'un opérateur  $\hat{H}$ , alors  $\langle E \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_0$ , l'égalité correspondant au cas où  $\Psi$  est fonction propre de  $\hat{H}$ .

Dans  $\varphi$  :  $Z$  remplacé par un paramètre ajustable  $Z^*$

$\Rightarrow$  La minimisation de l'énergie conduit aux meilleures valeurs de  $Z^*$  dans chaque O.A. pour décrire l'état de l'atome dans la configuration électronique choisie.

Dans la pratique, les O.A. de type hydrogénoïde sont remplacées par des fonctions plus simples : les orbitales de Slater qui représentent correctement le comportement de l'électron dans les régions les plus touchées par la liaison chimique.

# Chimie quantique (6)

## Orbitales de Slater

Elles ne diffèrent des fonctions hydrogénoïdes que par la fonction radiale qui s'écrit:

$$R_n(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}$$

L'exposant  $\zeta$  peut être obtenu au moyen d'un calcul d'optimisation ou être écrit sous la forme:  $\zeta = Z^*/n$ , la charge effective  $Z^*$  pouvant être déterminée au moyen de règles empiriques (règles de Slater).

Charge effective  $Z^* =$  charge du noyau effective ressentie par l'électron dans l'orbitale considérée (charge du noyau  $Z$  diminuée par la présence des autres électrons)

# Chimie quantique (7)

## Modèle de Slater : effet d'écran

- un électron cache, avec plus ou moins de réussite, la charge électrique du noyau.

Les autres électrons voient un noyau moins chargé.

- un électron voit la charge du noyau camouflée par tous les autres électrons.

Approximation : seuls les électrons de la même couche et ceux des couches plus internes font écran à l'électron considéré.

# Chimie quantique (8)

$\varepsilon_i = -Ry\zeta_i^2$  énergie de l'électron dans l'orbitale  $i$

$\zeta_i = \frac{Z_i^*}{n}$  paramètre de l'orbitale  $i$  (nombre quantique  $n$ )

$Z_i^* = Z - \sum_j \sigma_{ij}$  charge nucléaire effective ressentie par un électron dans l'orbitale  $i$

$\sigma_{ij}$  : coefficient d'écran.

Quantité de charge nucléaire que cache un électron dans l'orbitale  $j$  à un électron dans l'orbitale  $i$

# Chimie quantique (9)

## Règles de base

- les électrons sont répartis par groupes

$1s \mid 2s2p \mid 3s3p \mid 3d \mid 4s4p \mid 4d \mid 4f \mid 5s5p \dots$

-  $\sigma_{ij} = 0,35$  si  $i, j$  dans même groupe (0,31 si  $1s$ )

-  $\sigma_{ij} = 0,85$  si  $j$  dans groupe juste en dessous

-  $\sigma_{ij} = 1$  si  $j$  dans autre groupe

# Chimie quantique (10)

Exemple 1 : le fluor F ( $Z = 9$ )



Energie de l'état fondamental

$$Z_{1s}^* = 9 - 0,31 = 8,69$$

$$Z_{2s2p}^* = 9 - 6 \times 0,35 - 2 \times 0,85 = 5,2$$

$$E_0 = 2 \times \left( -\frac{1}{2} \frac{8,69^2}{1^2} \right) + 7 \times \left( -\frac{1}{2} \frac{5,2^2}{2^2} \right)$$

$$E_0 = -99,17610 \text{ u.a.} \quad 1 \text{ u.a.} = 27,2 \text{ eV}$$

$$E_0 = -2697,6 \text{ eV}$$

-  $\sigma_{ij} = 0,35$  si  $i, j$  dans même groupe (0,31 si 1s)

-  $\sigma_{ij} = 0,85$  si  $j$  dans groupe juste en dessous

-  $\sigma_{ij} = 1$  si  $j$  dans autre groupe

$$\varepsilon_i = -Ry \frac{(Z^*)^2}{n^2}$$

# Chimie quantique (11)

## Energie de première ionisation



$$Z_{1s}^* = 9 - 0,31 = 8,69$$

$$Z_{2s2p}^* = 9 - 5 \times 0,35 - 2 \times 0,85 = 5,55$$

$$E_{F^+} = 2 \times \left( -\frac{1}{2} \frac{8,69^2}{1^2} \right) + 6 \times \left( -\frac{1}{2} \frac{5,55^2}{2^2} \right)$$

$$E_{F^+} = -98,61798 \text{ u.a.}$$

$$\begin{aligned} I &= E_{F^+} - E_0 \\ &= -98,61798 - (-99,17610) \end{aligned}$$

$$I = 0,55812 \text{ u.a.}$$

ou

$$F : Z_{2s2p}^* = 5,2$$

$$F^+ : Z_{2s2p}^* = 5,55$$

$$\begin{aligned} I &= 6 \times \left( -\frac{1}{2} \frac{5,55^2}{2^2} \right) \\ &\quad - 7 \times \left( -\frac{1}{2} \frac{5,2^2}{2^2} \right) \end{aligned}$$

$$I = 0,55812 \text{ u.a.}$$

# Chimie quantique (12)

Exemple 2 : le silicium Si ( $Z = 14$ )



Energie de l'état fondamental

$$Z_{1s}^* = 14 - 0,31 = 13,69$$

$$Z_{2s2p}^* = 14 - 7 \times 0,35 - 2 \times 0,85 = 9,85$$

$$Z_{3s3p}^* = 14 - 3 \times 0,35 - 8 \times 0,85 - 2 \times 1 = 4,15$$

$$E_0 = 2 \times \left( -\frac{1}{2} \frac{13,69^2}{1^2} \right) + 8 \times \left( -\frac{1}{2} \frac{9,85^2}{2^2} \right) + 4 \times \left( -\frac{1}{2} \frac{4,15^2}{3^2} \right)$$

$$E_0 = -288,26582 \text{ u.a.}$$

$$E_0 = -7840,8 \text{ eV}$$

-  $\sigma_{ij} = 0,35$  si  $i, j$  dans même groupe (0,31 si 1s)

-  $\sigma_{ij} = 0,85$  si  $j$  dans groupe juste en dessous

-  $\sigma_{ij} = 1$  si  $j$  dans autre groupe

# Chimie quantique (13)

Energie de l'état excité

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1 4p^1$$

$$Z_{1s}^* = 13,69 \text{ et } Z_{2s2p}^* = 9,85 \text{ inchangés}$$

$$Z_{3s3p}^* = 14 - 2 \times 0,35 - 8 \times 0,85 - 2 \times 1 = 4,5$$

$$Z_{4s4p}^* = 14 - 3 \times 0,85 - 8 \times 1 - 2 \times 1 = 1,45$$

$$E^* = 2 \times \left( -\frac{1}{2} \frac{13,69^2}{1^2} \right) + 8 \times \left( -\frac{1}{2} \frac{9,85^2}{2^2} \right) + 3 \times \left( -\frac{1}{2} \frac{4,5^2}{3^2} \right) \\ + 1 \times \left( -\frac{1}{2} \frac{1,45^2}{4^2} \right)$$

$$E^* = -287,87930 \text{ u.a.}$$

$$E^* = -7830,3 \text{ eV}$$

Energie d'excitation

$$\Delta E = E^* - E_0 = 0,38652 \text{ u.a.}$$

$$\Delta E = 10,5 \text{ eV}$$

# Chimie quantique (14)

Energie de première ionisation

$$\text{Si} : Z_{3s3p}^* = 4,15$$



$$Z_{3s3p}^* = 14 - 2 \times 0,35 - 8 \times 0,85 - 2 \times 1 = 4,5$$

$$I = 3 \times \left( -\frac{1}{2} \frac{4,5^2}{3^2} \right) - 4 \times \left( -\frac{1}{2} \frac{4,15^2}{3^2} \right)$$

$$I = 0,45222 \text{ u.a.}$$

$$I = 12,3 \text{ eV}$$

# Chimie quantique (15)

## Molécules diatomiques

### Hamiltonien d'une molécule

$$\hat{H} = T_N + T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN}$$

énergie cinétique  
des noyaux

énergie cinétique  
des électrons

attraction  
électrons-noyaux

répulsion  
électrons-électrons

répulsion  
noyaux-noyaux

$$\hat{H} = T_e + V_{eN} + V_{ee} \quad \text{hamiltonien électronique}$$

$$\hat{H}' = \hat{H} + V_{NN} \quad \text{hamiltonien d'une molécule dans laquelle les noyaux seraient fixes}$$

# Chimie quantique (16)

$$\hat{\mathbf{H}} = T_N + T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN}$$
$$\hat{H} = T_e + V_{eN} + V_{ee}$$
$$\hat{H}' = \hat{H} + V_{NN}$$

## Approximation de Born-Oppenheimer

Le comportement des électrons dans une molécule peut s'étudier en supposant que les noyaux occupent des positions fixes dans l'espace.

$$\hat{H}'\psi = U\psi \quad \psi : \text{fonction d'onde électronique pour une position donnée des noyaux}$$

$\psi$  vérifie également :  $\hat{H}\psi = E\psi$  avec  $U = E + V_{NN}$

## Approximation orbitale :

$\psi$  sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques, les orbitales moléculaires (O.M.)

# Chimie quantique (17)

Molécules diatomiques : existence d'un axe de révolution

O.M.  $\sigma$  : fonction qui se conserve dans toute rotation autour de l'axe  
(recouvrement axial)

O.M.  $\pi$  : fonction qui change de signe dans une rotation de  $180^\circ$   
autour de l'axe  
(recouvrement latéral)

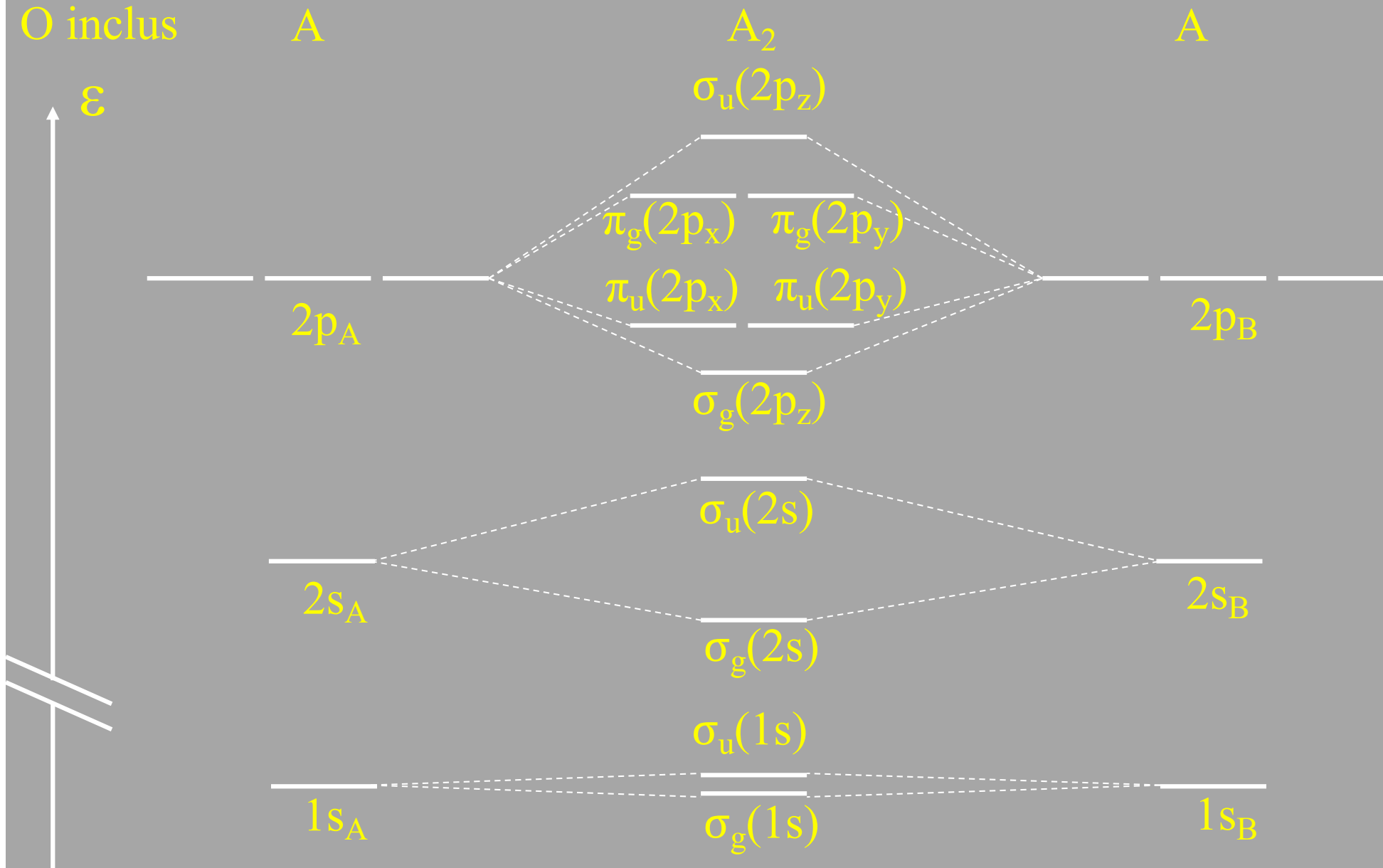
Molécules diatomiques homonucléaires : existence d'un centre  
d'inversion

O.M. g : fonction qui se conserve dans l'inversion

O.M. u : fonction qui change de signe dans l'inversion

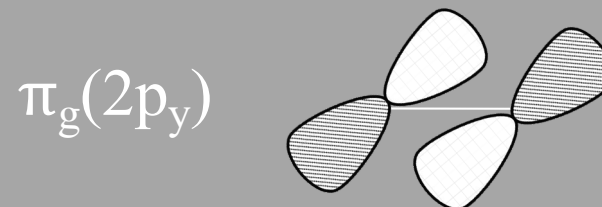
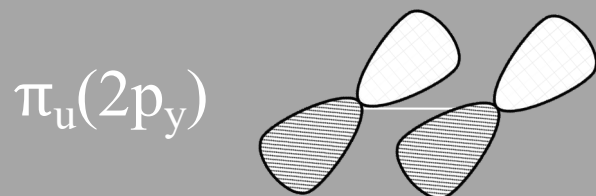
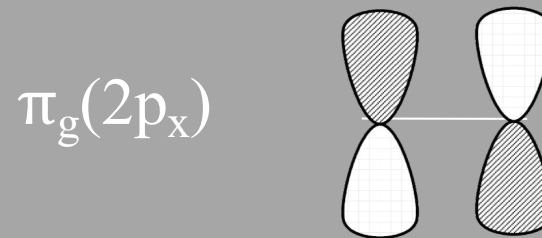
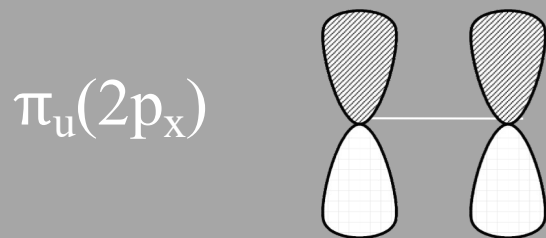
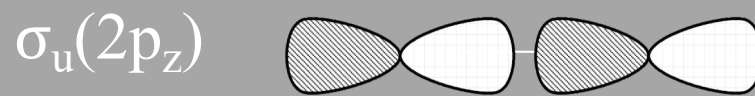
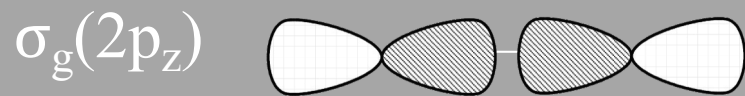
# Chimie quantique (18)

à partir de  
O inclus



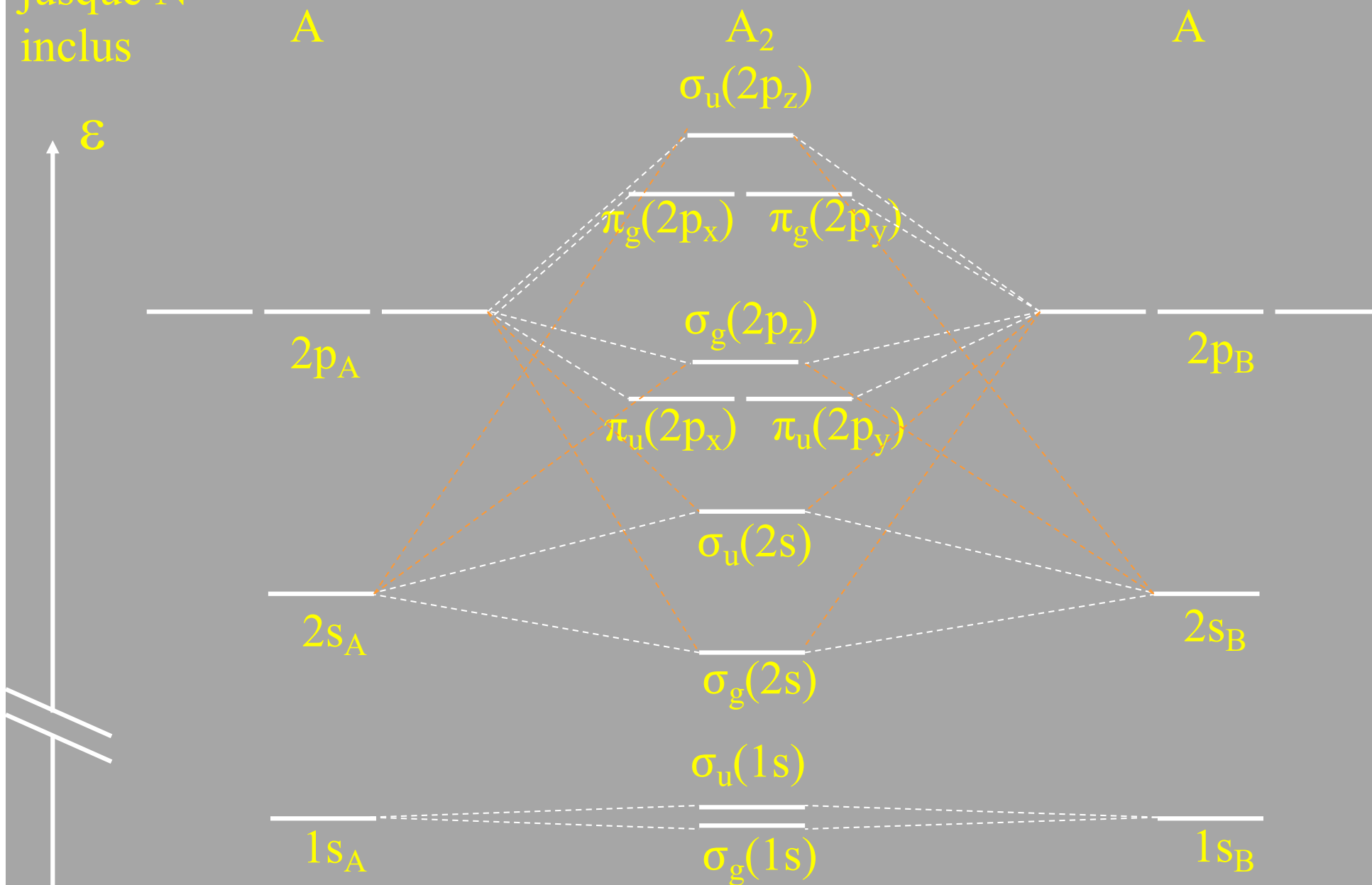
# Chimie quantique (19)

Forme des O.M.



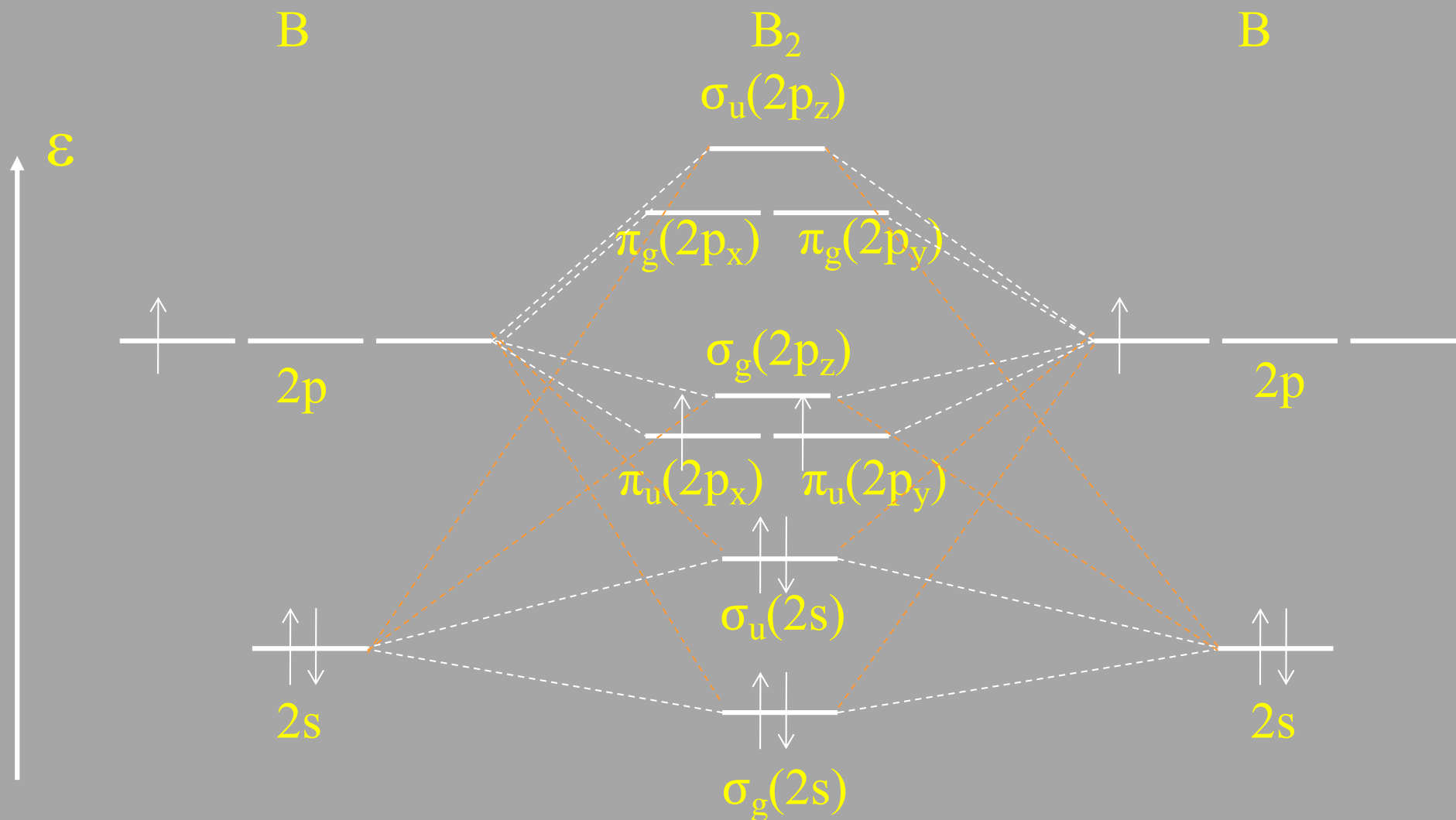
# Chimie quantique (20)

jusque N  
inclus



# Chimie quantique (21)

Exemple : cas de  $B_2$



Configuration de valence :  $[\sigma_g(2s)]^2 [\sigma_u(2s)]^2 [\pi_u(2p_{xy})]^2$

# Chimie quantique (22)

Configuration de valence :  $[\sigma_g(2s)]^2 [\sigma_u(2s)]^2 [\pi_u(2p_{xy})]^2$

Ordre de liaison = (nb e<sup>-</sup> liant – nb e<sup>-</sup> antiliant) / 2

$$= (4 - 2) / 2 = 1 \quad \text{1 liaison globale}$$

Nature des liaisons :

2 demi-liaisons  $\pi$  (2 fois 1 électron liant sur le niveau  $\pi_u(2p_{xy})$ )

Comment varie la longueur de liaison lorsqu'on passe de  $B_2$  à  $B_2^+$  ?

Lorsqu'on passe de  $B_2$  à  $B_2^+$ , on enlève un électron dans une orbitale moléculaire liante  $\pi_u(2p_{xy})$  ce qui déstabilise la liaison. La longueur de liaison va donc augmenter.