

# Calculs O.M. diatomiques (1)

## molécules diatomiques AB

O.M. la plus simple :  $\Psi = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b$

$\varphi_a$  O.A. sur A

$\varphi_b$  O.A. sur B

$c_a$  et  $c_b$  solutions du système d'équation :

$$c_a (H_{aa} - e) + c_b (H_{ab} - eS) = 0$$

$$c_a (H_{ab} - eS) + c_b (H_{bb} - e) = 0$$

$e$  : énergie de l'O.M.

$$S = \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle$$

$$H_{aa} = \langle \varphi_a | \hat{h} | \varphi_a \rangle$$

$$H_{bb} = \langle \varphi_b | \hat{h} | \varphi_b \rangle$$

$$H_{ab} = \langle \varphi_a | \hat{h} | \varphi_b \rangle = \langle \varphi_b | \hat{h} | \varphi_a \rangle$$

## Calculs O.M. diatomiques (2)

$$c_a(H_{aa} - e) + c_b(H_{ab} - eS) = 0$$

$$c_a(H_{ab} - eS) + c_b(H_{bb} - e) = 0$$

Solutions non nulles si le déterminant caractéristique du système est nul

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - e & H_{ab} - eS \\ H_{ab} - eS & H_{bb} - e \end{vmatrix} = 0 \quad \text{équation séculaire}$$

déterminant séculaire

Résolution du déterminant  $\rightarrow$  valeurs de  $e$

Chaque valeur de  $e$  dans le système d'équation  $\rightarrow$  relation entre  $c_a$  et  $c_b$

Condition de normation  $c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S = 1 \rightarrow$  valeurs de  $c_a$  et  $c_b$

# Calculs O.M. diatomiques (3)

Exemple : molécule NaH

On considère que la liaison  $\sigma$  de la molécule NaH est due uniquement au recouvrement des orbitales 1s de l'hydrogène et 3s du sodium

$$1s_{\text{H}} = \varphi_1 \quad 3s_{\text{Na}} = \varphi_2$$

$$\text{O.M. } \sigma : \Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$$

$$c_1(H_{11} - e) + c_2(H_{12} - eS) = 0$$

$$c_1(H_{21} - eS) + c_2(H_{22} - e) = 0$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - e & H_{12} - eS \\ H_{21} - eS & H_{22} - e \end{vmatrix} = 0$$

$$S = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$$

$$H_{11} = \langle \varphi_1 | \hat{h} | \varphi_1 \rangle$$

$$H_{22} = \langle \varphi_2 | \hat{h} | \varphi_2 \rangle$$

$$H_{12} = \langle \varphi_1 | \hat{h} | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_2 | \hat{h} | \varphi_1 \rangle = H_{21}$$

# Calculs O.M. diatomiques (4)

Energies des O.M.

$$H_{11} = -13,6 \text{ eV} \quad H_{12} = -3,5 \text{ eV}$$

$$H_{22} = -4,95 \text{ eV} \quad S = 0$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - e & H_{12} - eS \\ H_{21} - eS & H_{22} - e \end{vmatrix} = 0$$

$$(H_{11} - e)(H_{22} - e) - H_{12}^2 = 0$$

$$e^2 - e(H_{11} + H_{22}) + H_{11}H_{22} - H_{12}^2 = 0$$

$$e^2 + 18,55e + 55,07 = 0$$

$$e_1 = -14,8 \text{ eV}$$

$$e_2 = -3,7 \text{ eV}$$

# Calculs O.M. diatomiques (5)

Expression de l'O.M. liante d'énergie  $e_1 = -14,8$  eV

$$c_1(H_{11} - e_1) + c_2(H_{12} - e_1S) = 0$$

$$S = 0$$

$$c_1(H_{21} - e_1S) + c_2(H_{22} - e_1) = 0$$

1<sup>ère</sup> équation :  $c_1(-13,6 - (-14,8)) + c_2(-3,5 - 0) = 0$

$$1,2c_1 - 3,5c_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad c_1 = \frac{3,5}{1,2}c_2 = 2,917c_2$$

Condition de normation :  $c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S = 1$

soit  $c_1^2 + c_2^2 = c_2^2((2,917)^2 + 1) = 9,509c_2^2 = 1 \Rightarrow c_2 = \frac{1}{\sqrt{9,509}} = 0,324$

$$c_1 = 2,917 \times 0,324 = 0,945$$

$$\Psi_1 = 0,945\varphi_1 + 0,324\varphi_2$$