

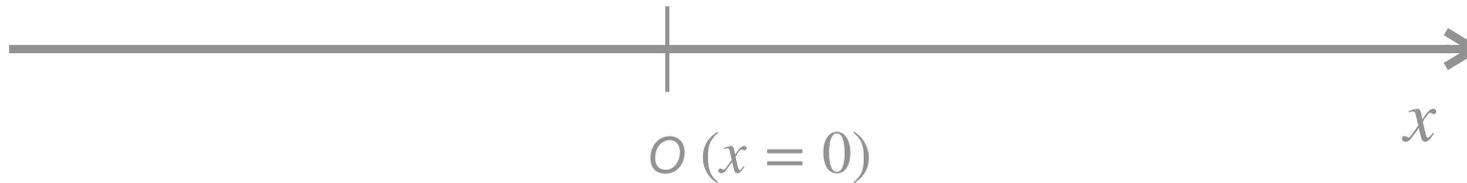
Approche quantique de la liaison chimique

Emmanuel Fromager

*Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie de Strasbourg,
Université de Strasbourg, Strasbourg, France.*

Eléments de mécanique quantique

Mécanique quantique de l'électron en une dimension



$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + v(x) \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

Equation de Schrödinger (indépendante du temps)

Mécanique quantique de l'électron en une dimension

$$\hbar \approx 1,055 \cdot 10^{-34} \text{J s}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + v(x) \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

$$m_e \approx 9,109 \cdot 10^{-31} \text{kg}$$

Mécanique quantique de l'électron en une dimension

Énergie potentielle d'interaction de l'électron
avec son environnement (noyaux moléculaires par exemple)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + v(x) \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

Mécanique quantique de l'électron en une dimension

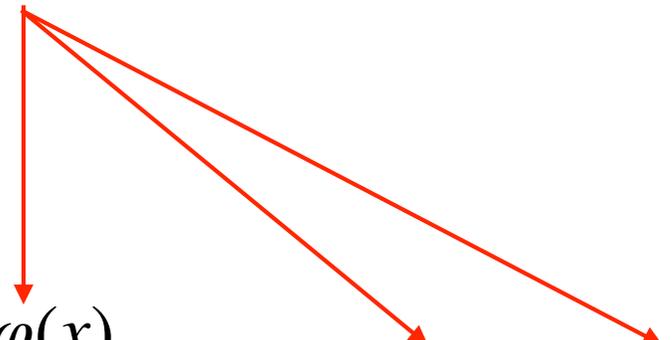
Énergie potentielle d'interaction de l'électron
avec son environnement (noyaux moléculaires par exemple)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + v(x) \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

CONNUE!

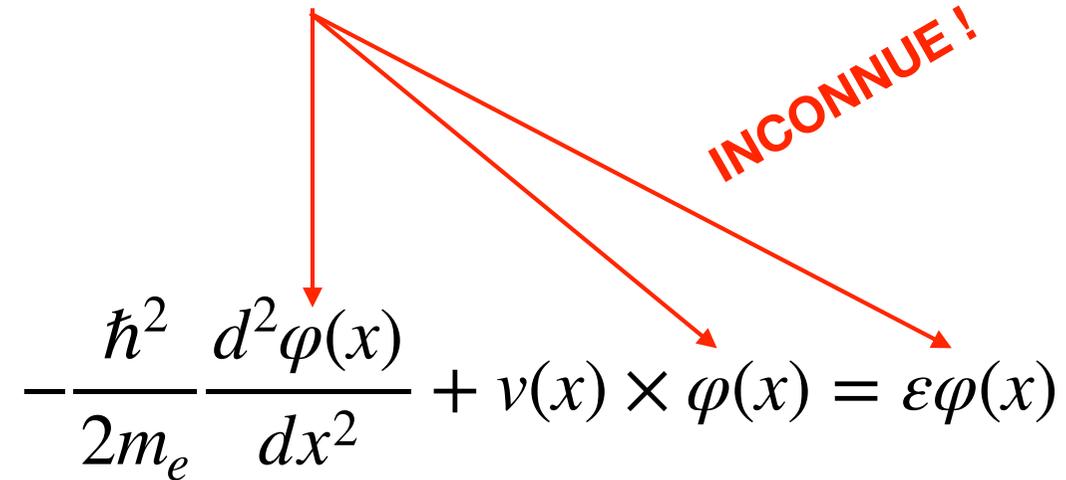
Mécanique quantique de l'électron en une dimension

$\varphi(x)$: **Fonction d'onde** décrivant l'électron (*orbitale*)


$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + v(x) \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

Mécanique quantique de l'électron en une dimension

$\varphi(x)$: **Fonction d'onde** décrivant l'électron (*orbitale*)



$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + v(x) \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

Mécanique quantique de l'électron en une dimension

ε : niveau d'énergie de l'électron (*énergie orbitale*)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + v(x) \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$


Mécanique quantique de l'électron en une dimension

ε : niveau d'énergie de l'électron (*énergie orbitale*)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + v(x) \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

“constante”
(ne dépend pas de x !)

Mécanique quantique de l'électron en une dimension

ε : niveau d'énergie de l'électron (*énergie orbitale*)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + v(x) \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

INCONNUE !

Mécanique quantique de l'électron en une dimension

INCONNUES !

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + v(x) \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

Mécanique quantique de l'électron en une dimension

Si $\varphi(x)$ est solution associée à l'énergie ε
alors $c \times \varphi(x)$ est **aussi solution** associée à l'énergie ε .

Mécanique quantique de l'électron en une dimension

Si $\varphi(x)$ est solution associée à l'énergie ε
alors $c \times \varphi(x)$ est **aussi solution** associée à l'énergie ε .

Preuve :

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + v(x) \times \right] (c \times \varphi(x)) &= c \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + v(x) \times \right] \varphi(x) \\ &= c \varepsilon \varphi(x) \\ &= \varepsilon (c \times \varphi(x)) \quad \checkmark \end{aligned}$$

Mécanique quantique de l'électron en une dimension

INCONNUES !

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + v(x) \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

*Il n'existe pas qu'un seul couple $(\varphi(x), \varepsilon)$
solution de l'équation de Schrödinger!*

Mécanique quantique de l'électron en une dimension

INCONNUES !

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + v(x) \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

*Il n'existe pas qu'un seul couple $(\varphi(x), \varepsilon)$
solution de l'équation de Schrödinger!*

Dans le cas présent, il y en a une infinité!

Mécanique quantique de l'électron en une dimension

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi_i(x)}{dx^2} + v(x) \times \varphi_i(x) = \varepsilon_i \varphi_i(x)$$

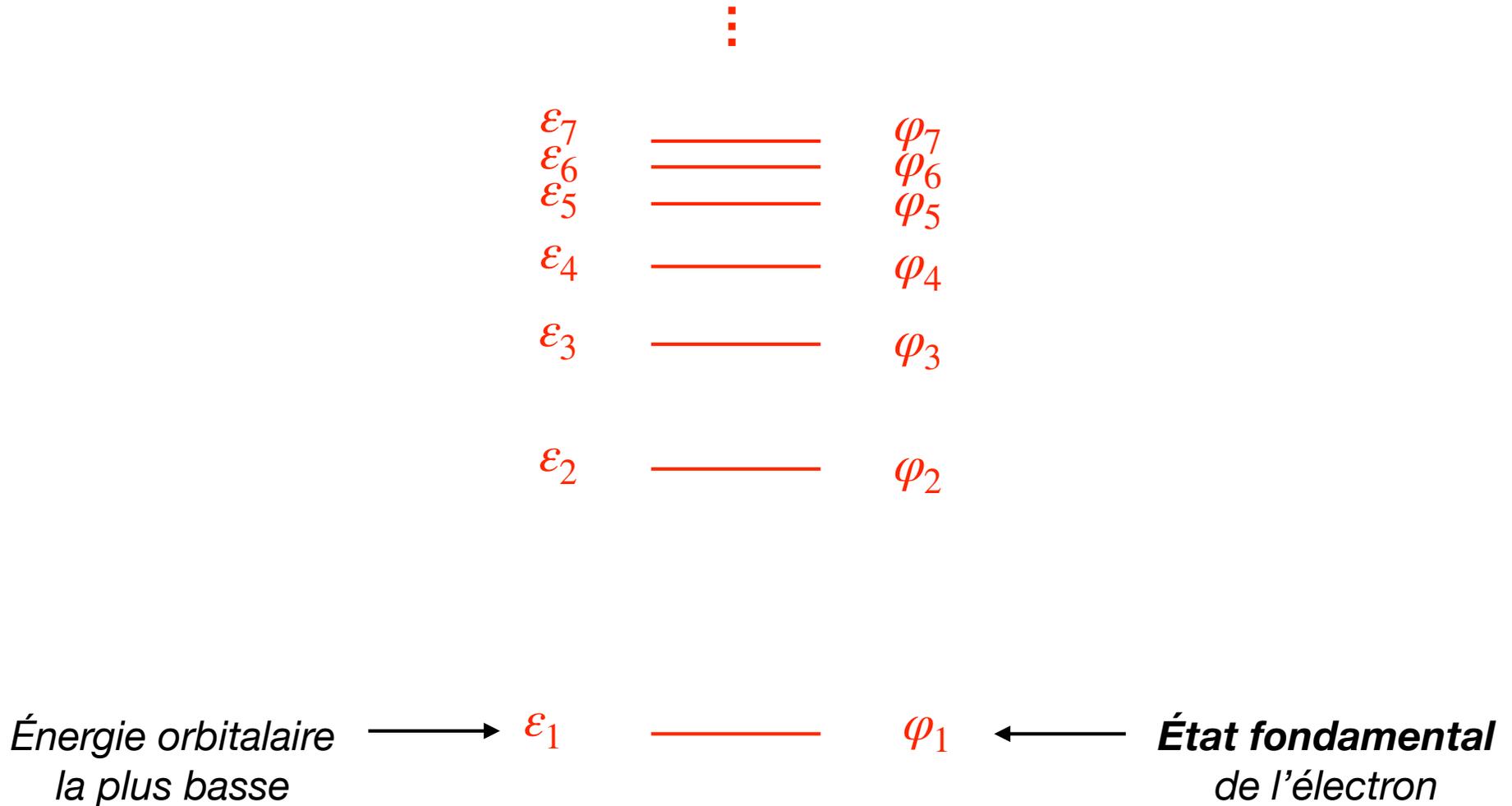


$i = 1, 2, 3, \dots$

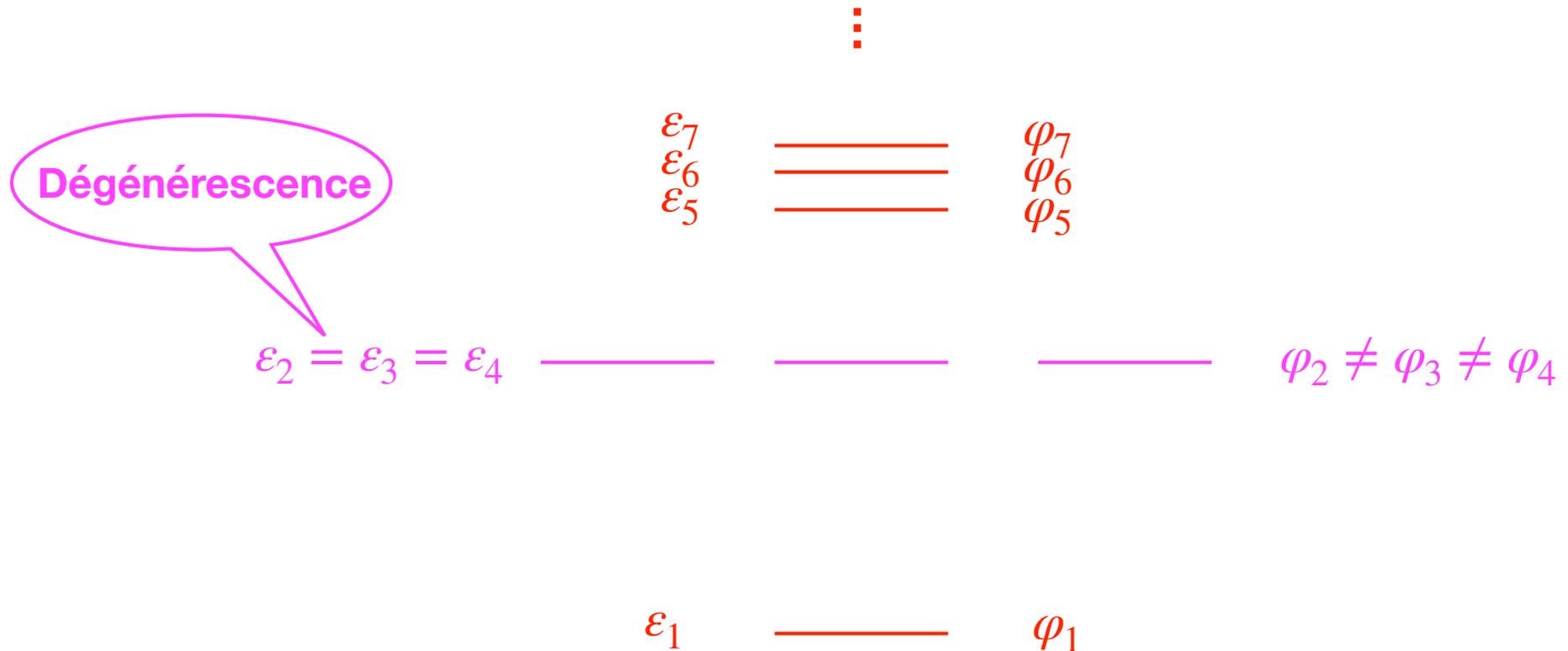
Indexation des solutions

avec un (ou plusieurs) nombre(s) dit(s) quantique(s)

Mécanique quantique de l'électron en une dimension



Mécanique quantique de l'électron en une dimension



Il peut arriver que des **fonctions d'onde différentes** aient la **même énergie**.

Mécanique quantique de l'électron en une dimension

Si $\varphi_1(x)$ et $\varphi_2(x)$ sont des **solutions dégénérées** associées à l'énergie ε
alors $c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)$ est **aussi solution** associée à l'énergie ε .

Mécanique quantique de l'électron en une dimension

Si $\varphi_1(x)$ et $\varphi_2(x)$ sont des **solutions dégénérées** associées à l'énergie ε
alors $c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)$ est **aussi solution** associée à l'énergie ε .



Combinaison linéaire
de deux solutions

Mécanique quantique de l'électron en une dimension

Si $\varphi_1(x)$ et $\varphi_2(x)$ sont des **solutions dégénérées** associées à l'énergie ε
alors $c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)$ est **aussi solution** associée à l'énergie ε .

Preuve :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + v(x) \times \right] (c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)) \stackrel{?}{=} \varepsilon (c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x))$$

Mécanique quantique de l'électron en une dimension

Si $\varphi_1(x)$ et $\varphi_2(x)$ sont des **solutions dégénérées** associées à l'énergie ε
alors $c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)$ est **aussi solution** associée à l'énergie ε .

Preuve :

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + v(x) \times \right] (c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)) \\ &= c_1 \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + v(x) \times \right] \varphi_1(x) + c_2 \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + v(x) \times \right] \varphi_2(x) \end{aligned}$$

Mécanique quantique de l'électron en une dimension

Si $\varphi_1(x)$ et $\varphi_2(x)$ sont des **solutions dégénérées** associées à l'énergie ε
alors $c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)$ est **aussi solution** associée à l'énergie ε .

Preuve :

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + v(x) \times \right] (c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)) \\ &= c_1 \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + v(x) \times \right] \varphi_1(x) + c_2 \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + v(x) \times \right] \varphi_2(x) \\ &= c_1 \varepsilon \varphi_1(x) + c_2 \varepsilon \varphi_2(x) \end{aligned}$$

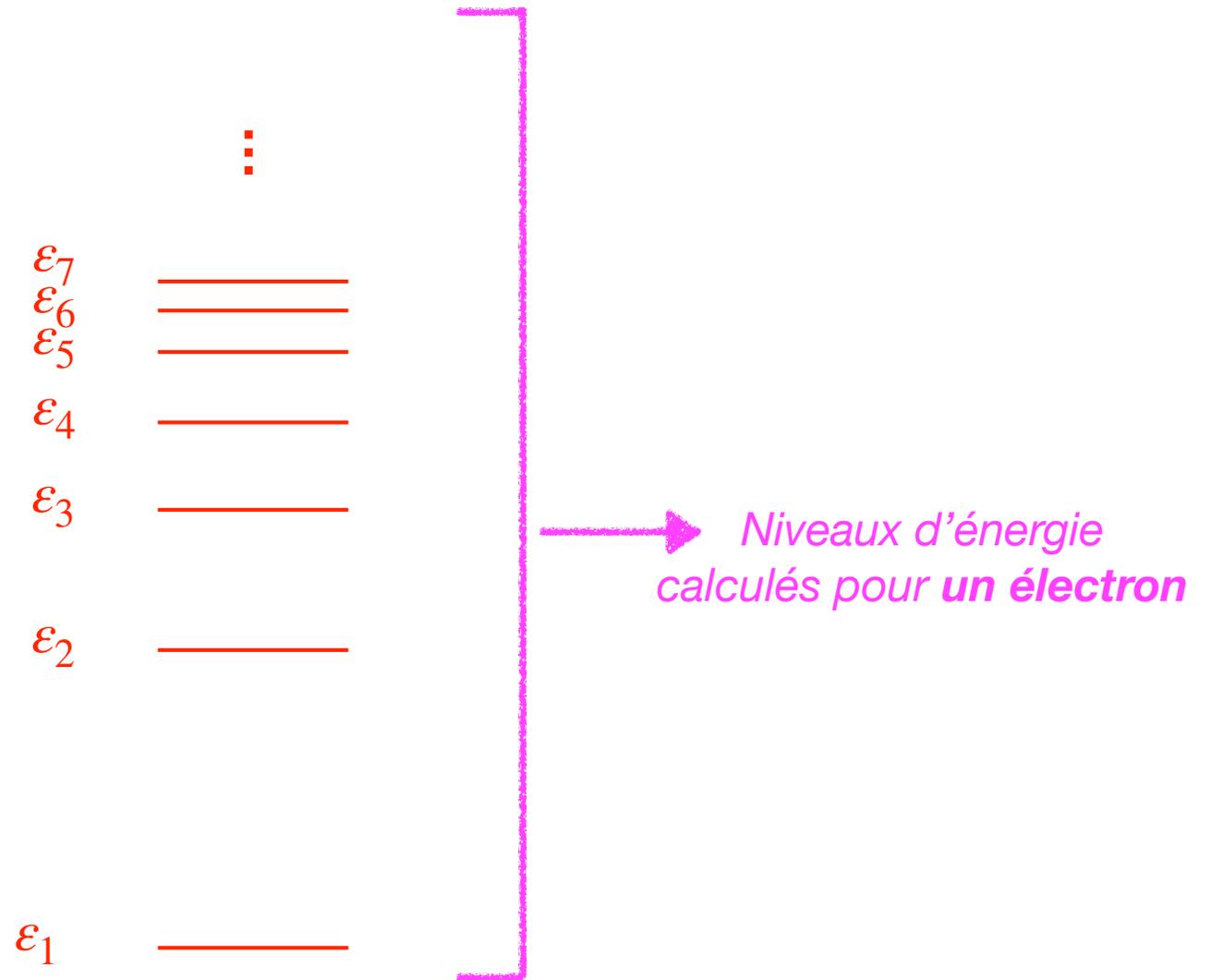
Mécanique quantique de l'électron en une dimension

Si $\varphi_1(x)$ et $\varphi_2(x)$ sont des **solutions dégénérées** associées à l'énergie ε
alors $c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)$ est **aussi solution** associée à l'énergie ε .

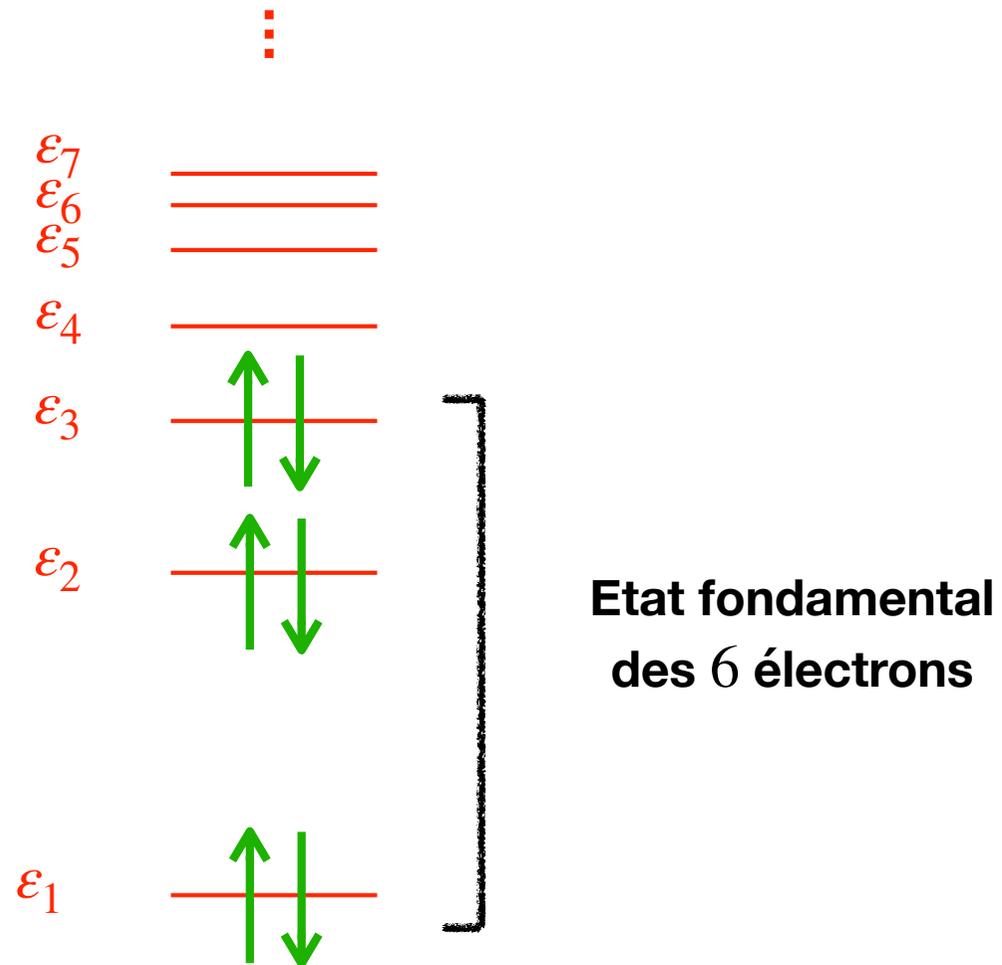
Preuve :

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + v(x) \times \right] (c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)) \\ &= c_1 \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + v(x) \times \right] \varphi_1(x) + c_2 \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + v(x) \times \right] \varphi_2(x) \\ &= c_1 \varepsilon \varphi_1(x) + c_2 \varepsilon \varphi_2(x) \\ &= \varepsilon (c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)) \quad \checkmark \end{aligned}$$

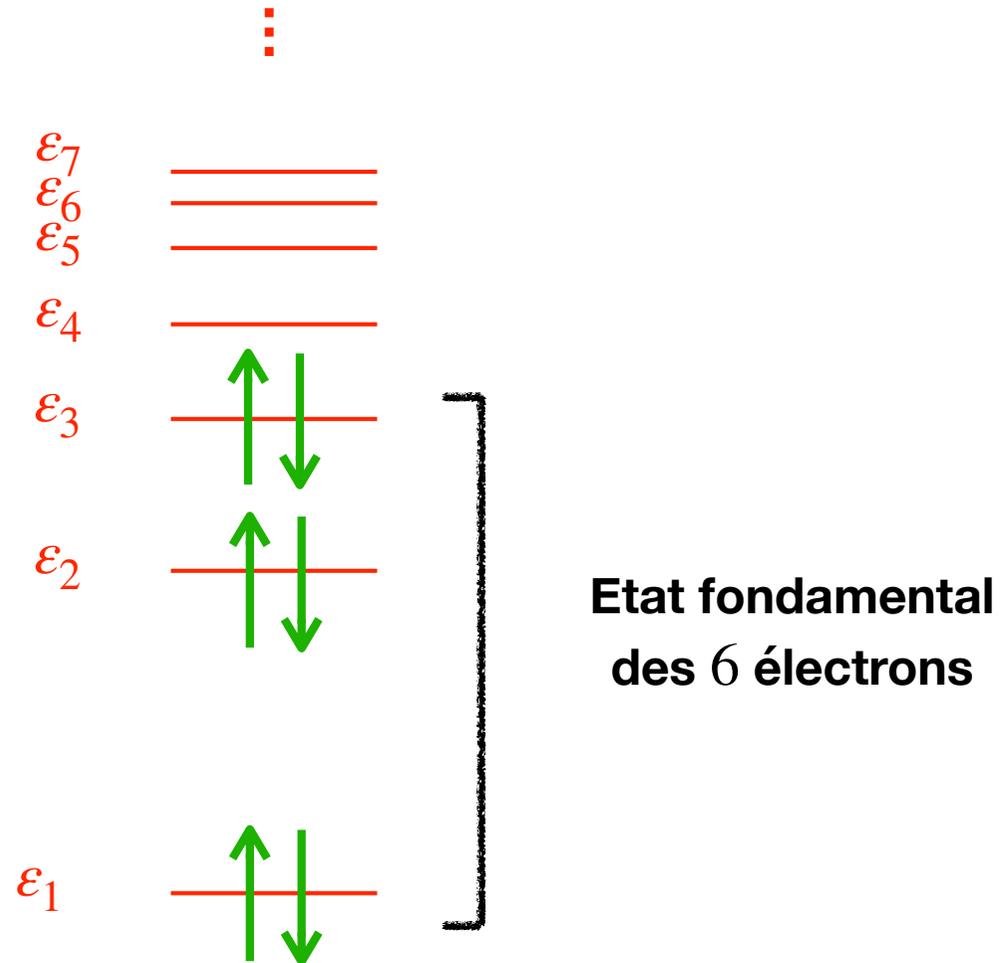
Mécanique quantique de l'électron en une dimension



Approche mono-électronique du problème multi-électronique

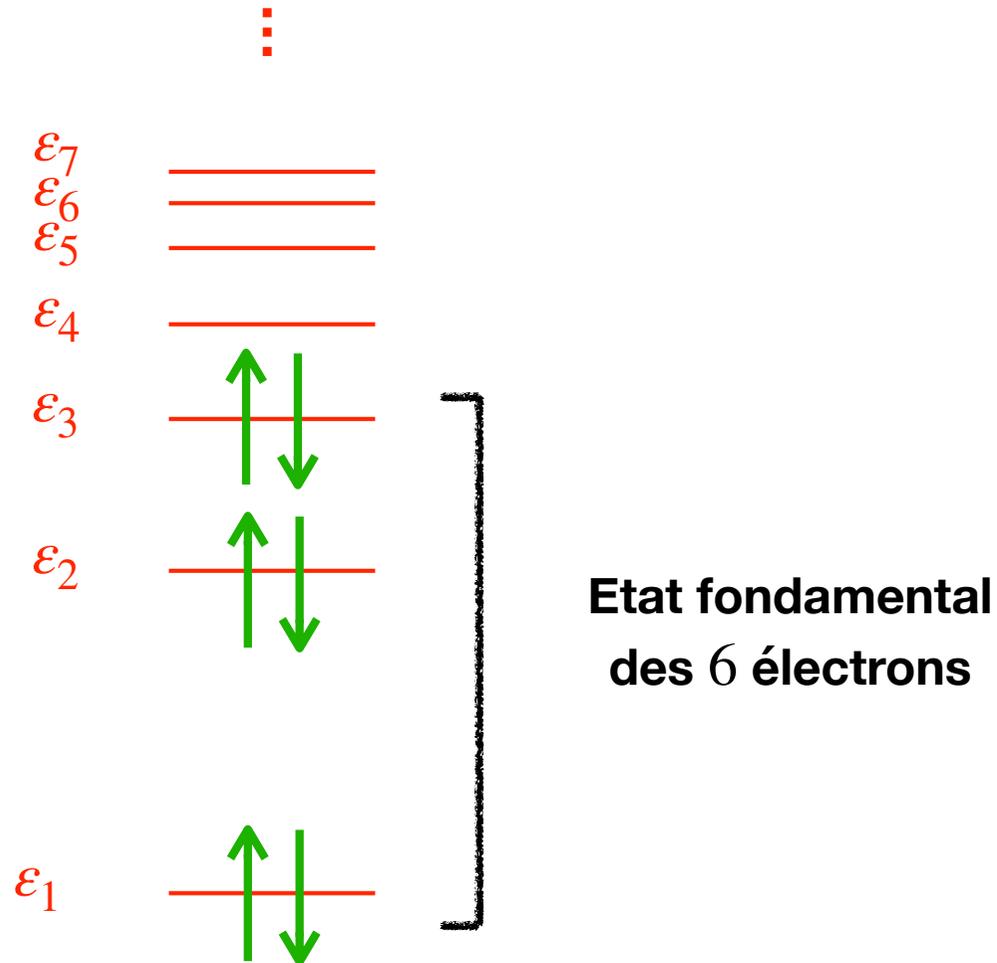


Approche mono-électronique du **problème multi-électronique**

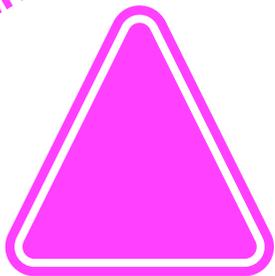


“Deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique”

Approche mono-électronique du **problème multi-électronique**

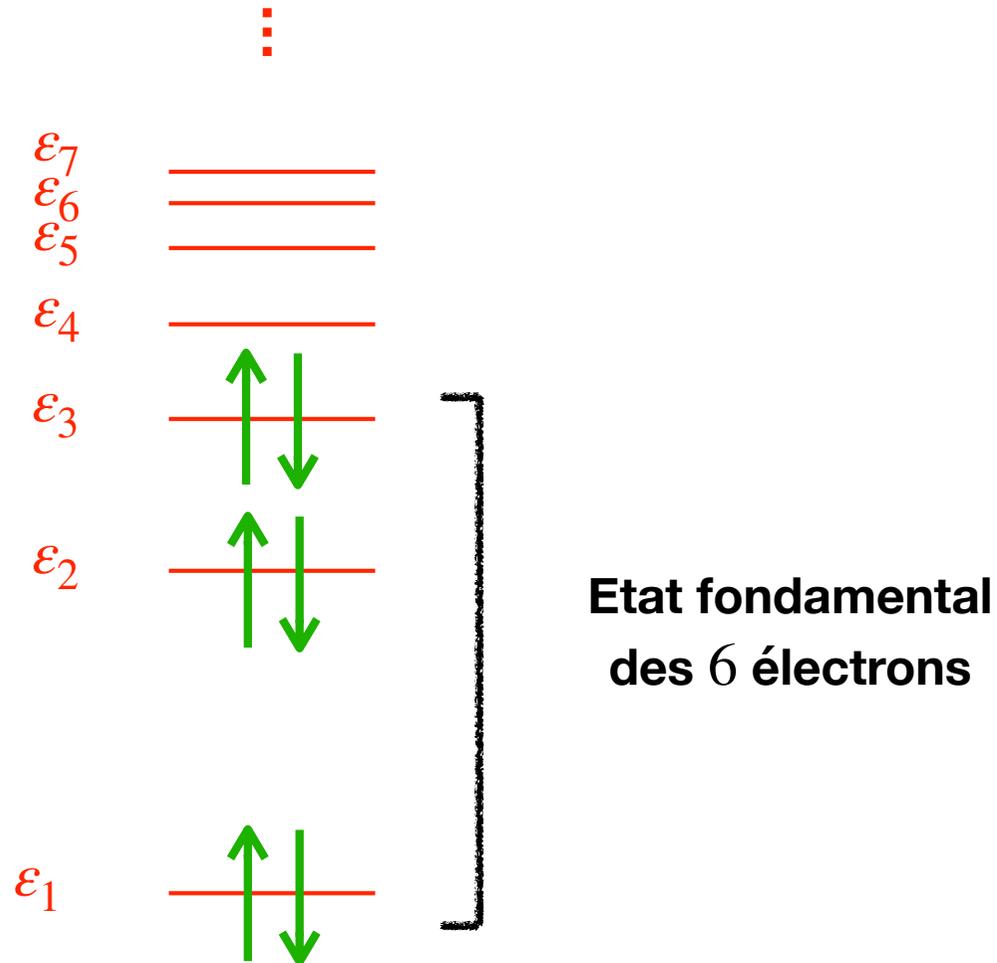


Principe de Pauli

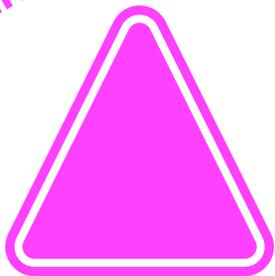


“Deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique”

Approche mono-électronique du **problème multi-électronique**



Principe de Pauli

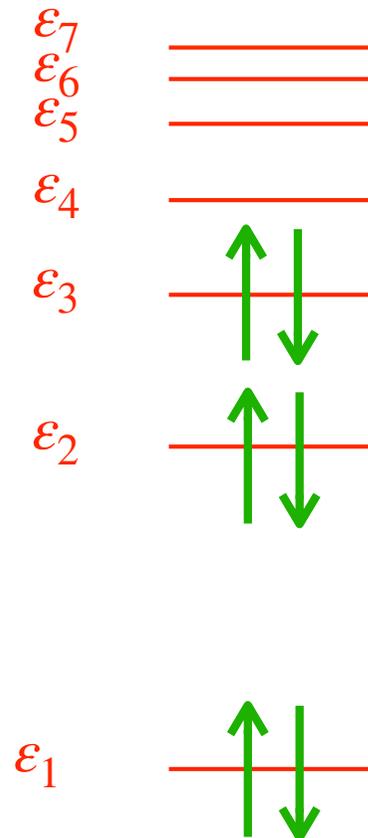


Deux électrons peuvent occuper la même orbitale à condition d'être dans des états de spin opposés!

Approche mono-électronique du problème multi-électronique

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

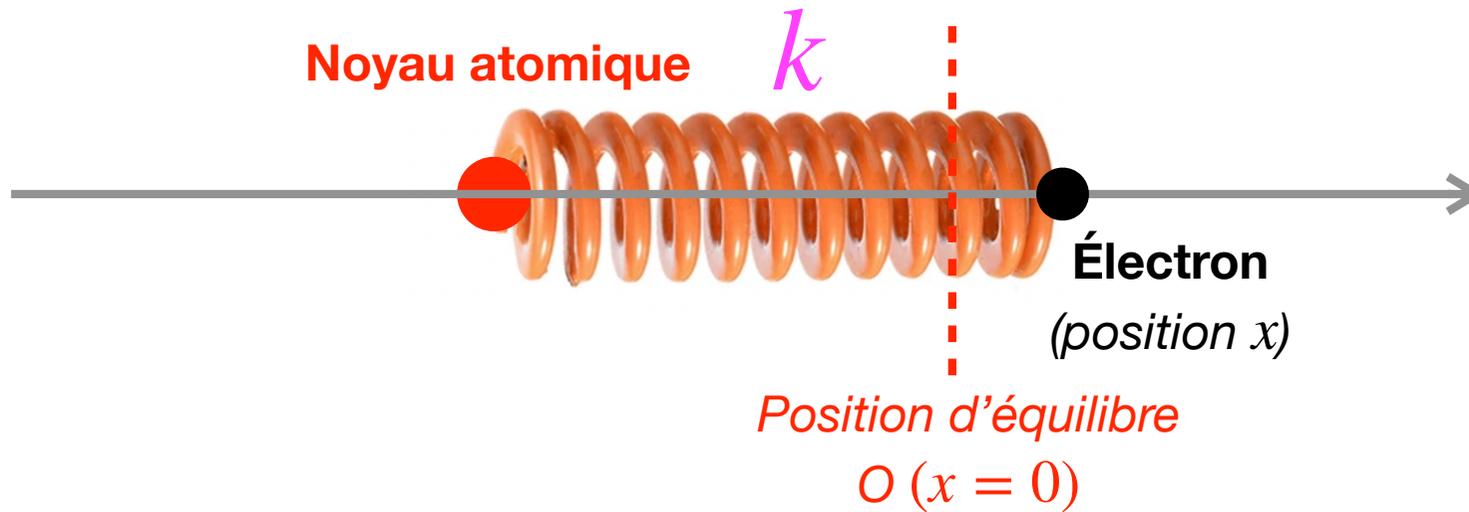
⋮



**Etat fondamental
des 6 électrons**

$$E_{\text{fond.}} = 2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)$$

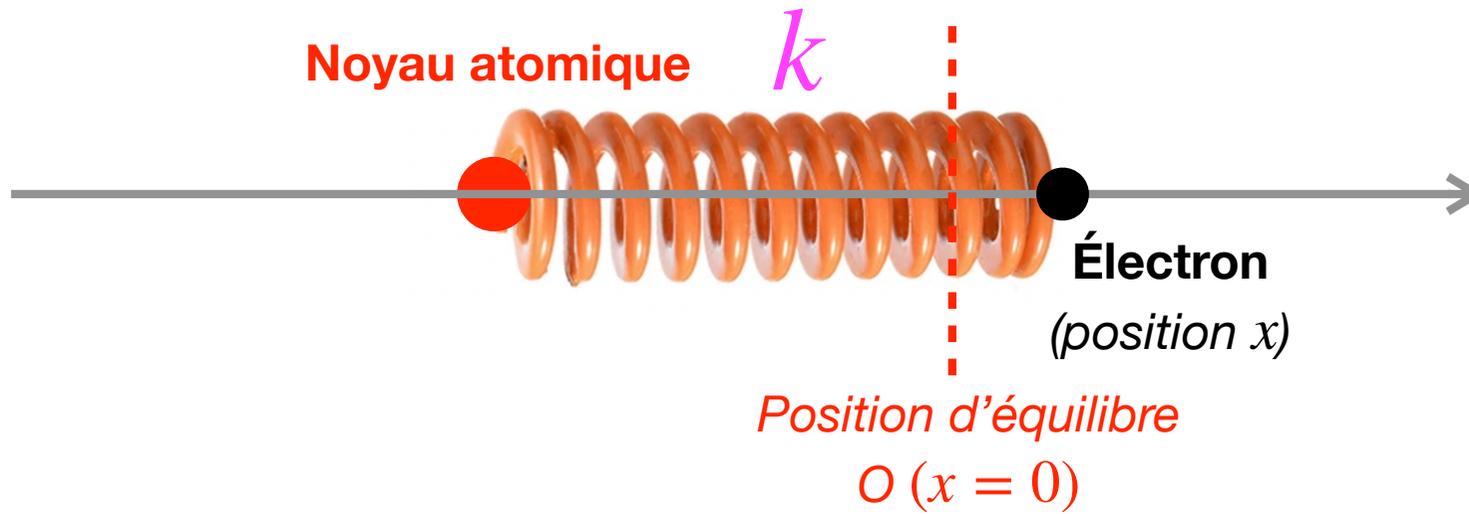
Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type “harmonium”



$$v(x) = \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} m_e \omega^2 x^2$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + v(x) \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

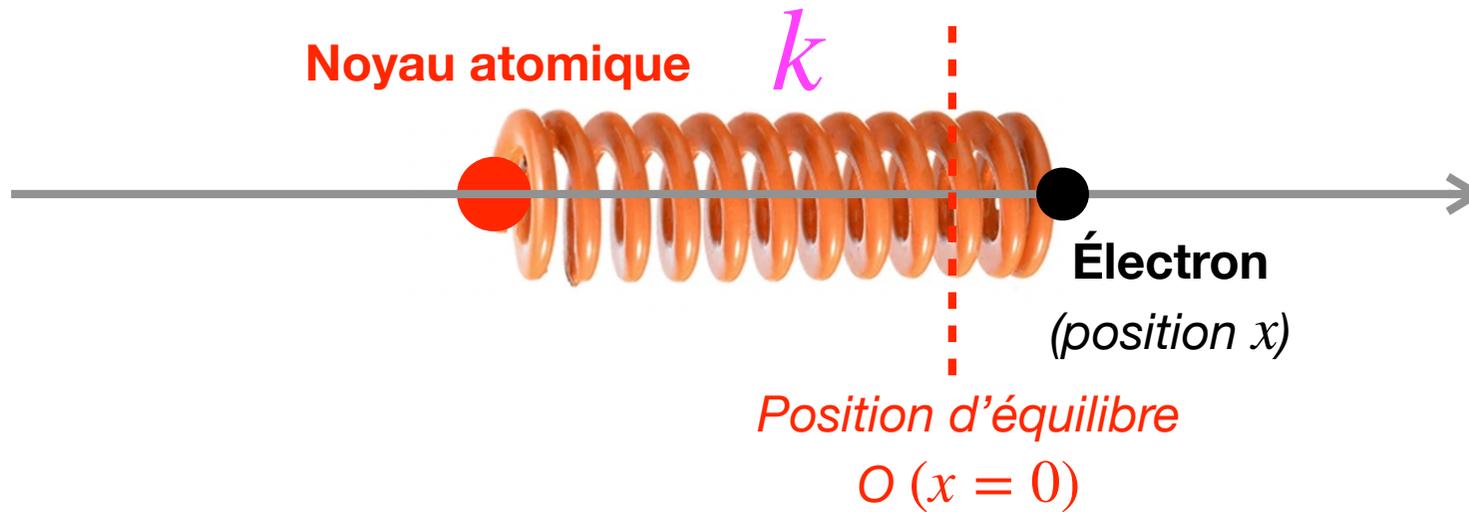
Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type “harmonium”



$$v(x) = \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} m_e \omega^2 x^2$$

Constante de raideur du ressort
(paramètre dans le modèle)

Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type "harmonium"

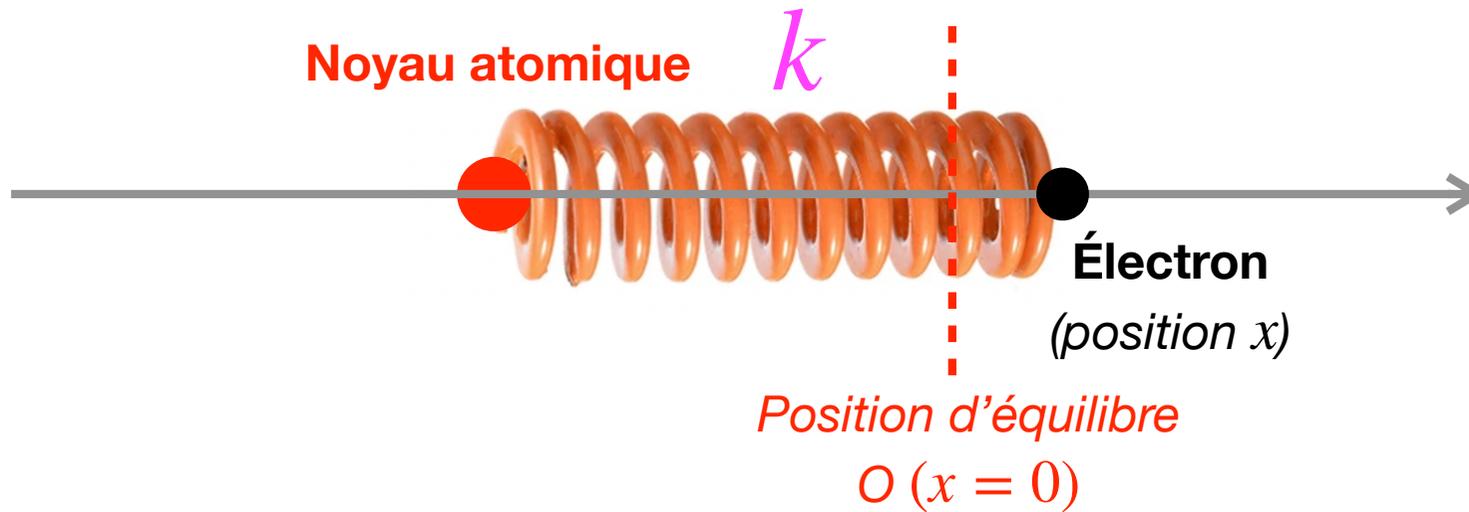


$$v(x) = \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} m_e \omega^2 x^2$$

Autre notation
(plus pratique)

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m_e}}$$

Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type “harmonium”



Il nous faut résoudre

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m_e\omega^2 x^2 \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

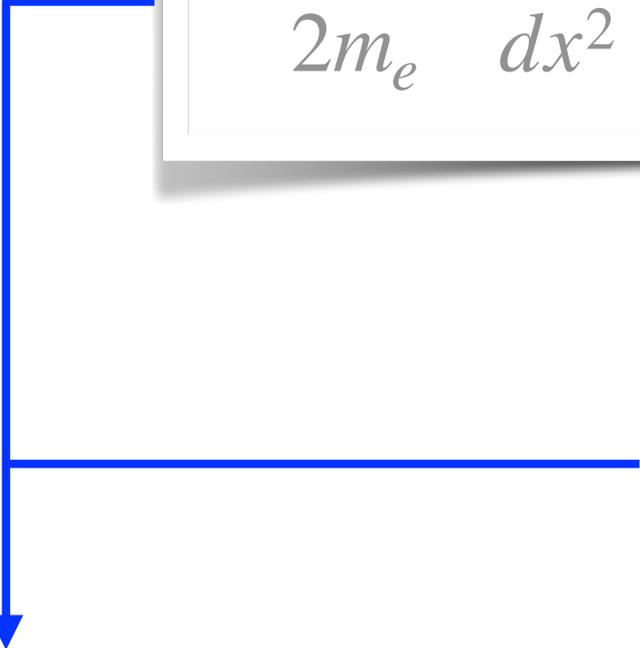
Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type “harmonium”

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m_e\omega^2 x^2 \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

$$\varphi(x) \stackrel{?}{=} e^{-\alpha x^2}$$

Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type “harmonium”

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m_e\omega^2 x^2 \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$



$$\varphi(x) \stackrel{?}{=} e^{-\alpha x^2}$$

$$\frac{\hbar^2\alpha}{m_e} (1 - 2\alpha x^2) e^{-\alpha x^2} + \frac{1}{2}m_e\omega^2 x^2 e^{-\alpha x^2} = \varepsilon e^{-\alpha x^2}$$

Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type "harmonium"

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m_e\omega^2 x^2 \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

$$\varphi(x) \stackrel{?}{=} e^{-\alpha x^2}$$

$$\frac{\hbar^2\alpha}{m_e} (1 - 2\alpha x^2) e^{-\alpha x^2} + \frac{1}{2}m_e\omega^2 x^2 e^{-\alpha x^2} = \varepsilon e^{-\alpha x^2}$$

$$\frac{\hbar^2\alpha}{m_e} + \left(m_e\omega^2 - 4\frac{\hbar^2\alpha^2}{m_e} \right) \frac{x^2}{2} = \varepsilon$$

Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type “harmonium”

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m_e\omega^2 x^2 \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

$$\varphi(x) \stackrel{?}{=} e^{-\alpha x^2}$$

$\varepsilon = \frac{\hbar^2\alpha}{m_e}$ ← Solution uniquement si $\alpha = \frac{m_e\omega}{2\hbar}$
car ε ne doit pas dépendre de x

$$\frac{\hbar^2\alpha}{m_e} + \left(m_e\omega^2 - 4\frac{\hbar^2\alpha^2}{m_e} \right) \frac{x^2}{2} = \varepsilon$$

Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type “harmonium”

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m_e\omega^2 x^2 \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

$$\varphi(x) = e^{-\frac{m_e\omega}{2\hbar}x^2}$$

$$\varepsilon = \frac{\hbar\omega}{2}$$

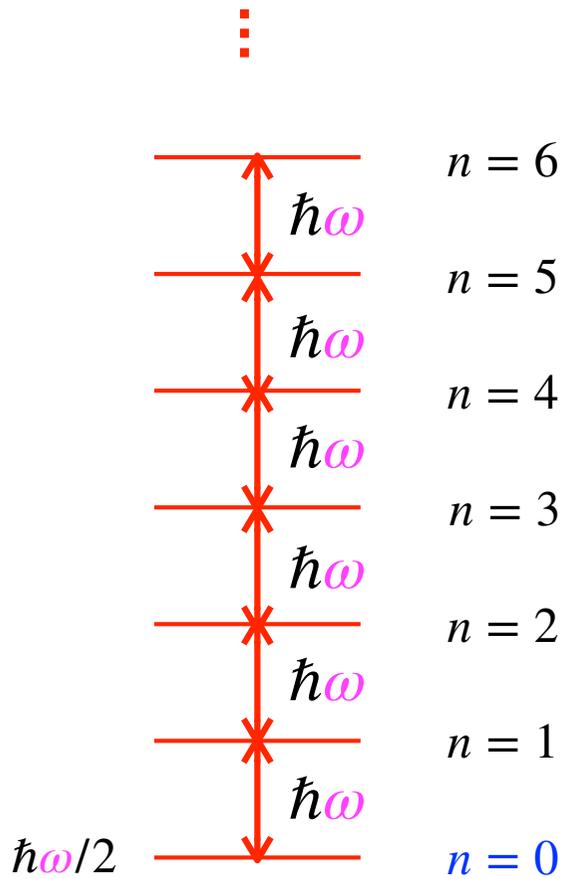
Solution uniquement si $\alpha = \frac{m_e\omega}{2\hbar}$
car ε ne doit pas dépendre de x

$$\frac{\hbar^2\alpha}{m_e} + \left(m_e\omega^2 - 4\frac{\hbar^2\alpha^2}{m_e} \right) \frac{x^2}{2} = \varepsilon$$

Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type “harmonium”

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m_e\omega^2 x^2 \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

On peut montrer que le spectre complet s'écrit

$$\varepsilon_n \stackrel{n=0,1,2,3,\dots}{=} \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$


← Solution que nous avons trouvée

Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type “harmonium”

$$\varphi(x) = \varphi_{n=0}(x) = e^{-\frac{m_e \omega}{2\hbar} x^2} \longrightarrow \left| \varphi(x) \right|^2 = e^{-\frac{m_e \omega}{\hbar} x^2}$$

Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type “harmonium”

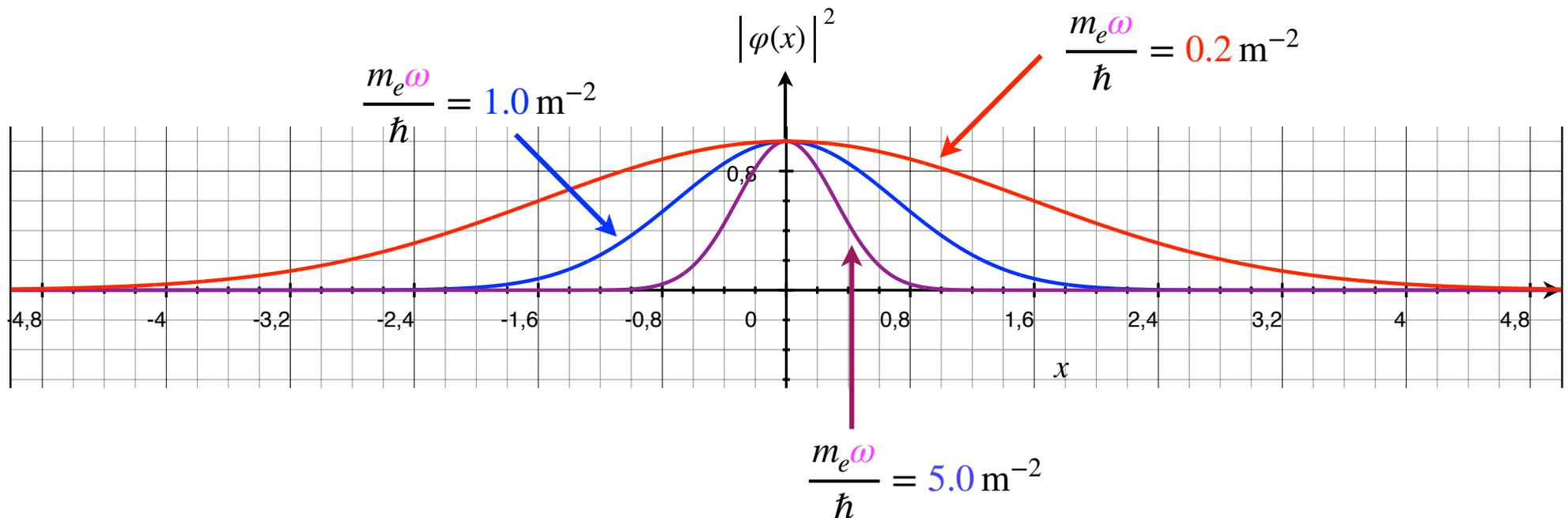
$$\varphi(x) = \varphi_{n=0}(x) = e^{-\frac{m_e \omega}{2\hbar} x^2} \quad \longrightarrow \quad \underbrace{|\varphi(x)|^2}_{\text{}} = e^{-\frac{m_e \omega}{\hbar} x^2}$$

Interprété comme une **densité**
de probabilité de présence de l'électron
à la position x

Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type "harmonium"

$$\varphi(x) = \varphi_{n=0}(x) = e^{-\frac{m_e \omega}{2\hbar} x^2} \quad \longrightarrow \quad \underbrace{|\varphi(x)|^2}_{\text{densité}} = e^{-\frac{m_e \omega}{\hbar} x^2}$$

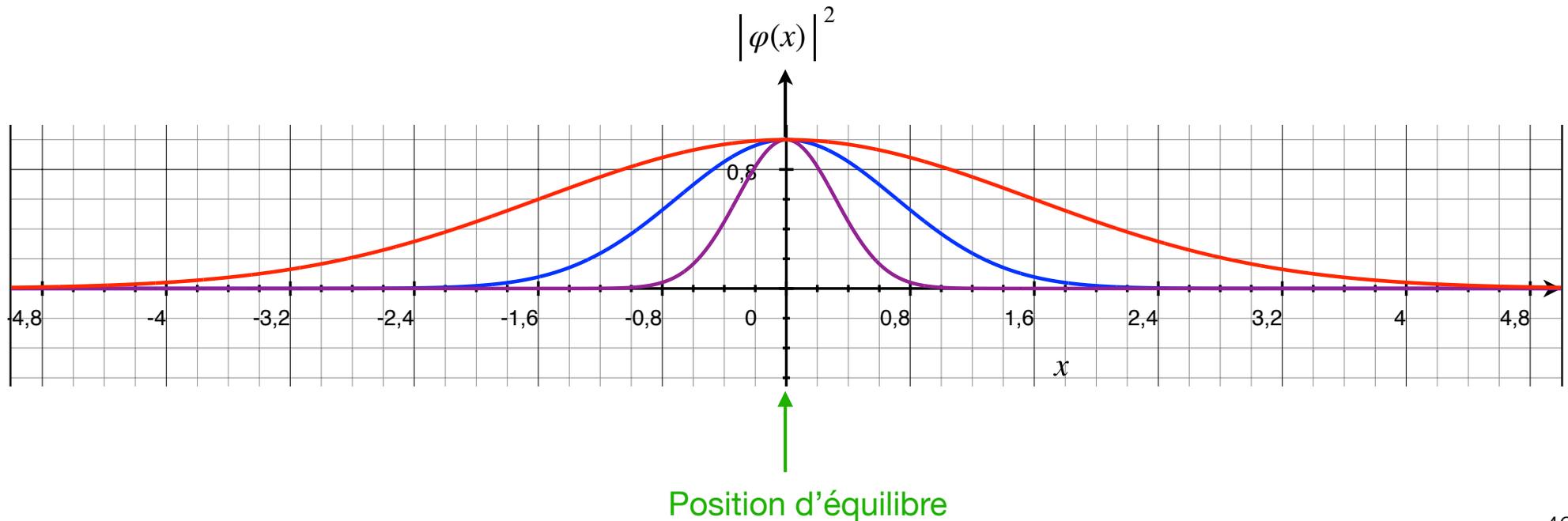
Interprété comme une **densité**
de probabilité de présence de l'électron
à la position x

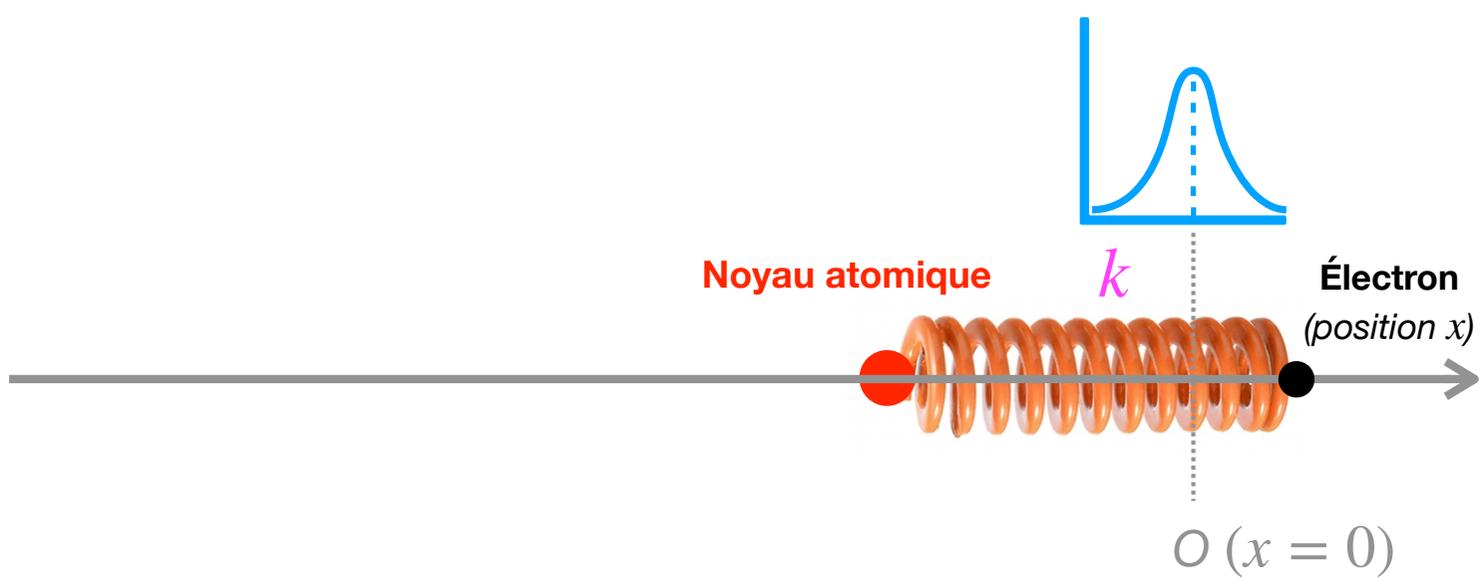


Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type "harmonium"

$$\varphi(x) = \varphi_{n=0}(x) = e^{-\frac{m_e \omega}{2\hbar} x^2} \quad \longrightarrow \quad \underbrace{|\varphi(x)|^2}_{\text{densité}} = e^{-\frac{m_e \omega}{\hbar} x^2}$$

Interprété comme une **densité**
de probabilité de présence de l'électron
à la position x

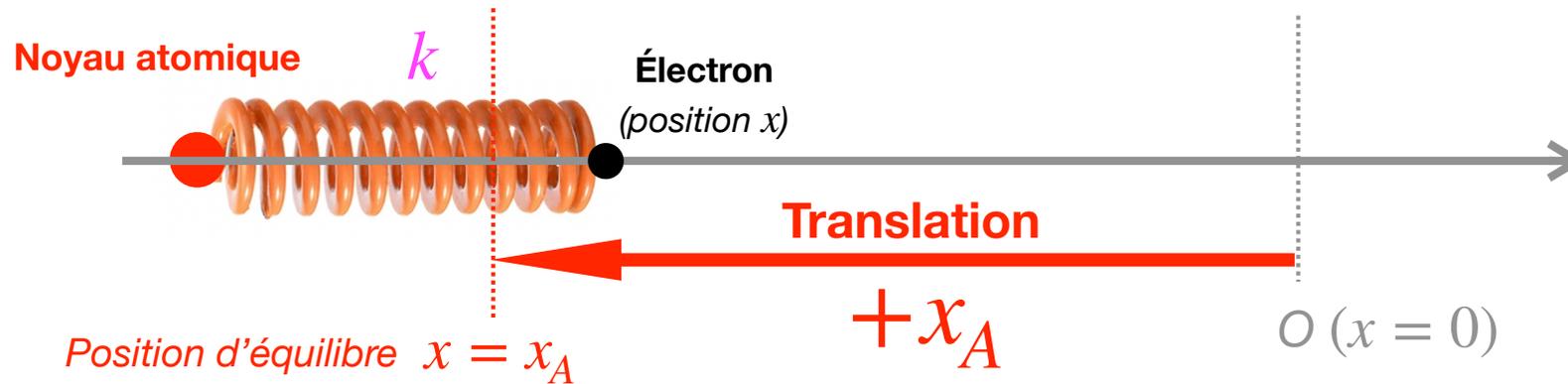




$$v(x) = \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} m_e \omega^2 x^2$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + v(x) \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

Et si la position d'équilibre n'est plus au centre du repère ?



$$v_A(x) = \frac{1}{2}k(x-x_A)^2 = v(x-x_A)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi_A(x)}{dx^2} + v_A(x) \times \varphi_A(x) = \varepsilon_A \varphi_A(x)$$

Et si la position d'équilibre n'est plus au centre du repère ?

Si $\varphi(x)$ est solution de
$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + v(x) \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

alors $\varphi_A(x) = \varphi(x-x_A)$ est solution de
$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi_A(x)}{dx^2} + v(x-x_A) \times \varphi_A(x) = \varepsilon\varphi_A(x)$$

Et si la position d'équilibre n'est plus au centre du repère ?

Si $\varphi(x)$ est solution de
$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + v(x) \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

alors $\varphi_A(x) = \varphi(x-x_A)$ est solution de
$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi_A(x)}{dx^2} + v(x-x_A) \times \varphi_A(x) = \varepsilon\varphi_A(x)$$

Preuve :

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + v(x-x_A) \times \right] \varphi(x-x_A) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(\tilde{x})}{d\tilde{x}^2} + v(\tilde{x}) \times \varphi(\tilde{x}) \right]_{\tilde{x}=x-x_A} \\ &= \left[\varepsilon\varphi(\tilde{x}) \right]_{\tilde{x}=x-x_A} \\ &= \varepsilon\varphi(x-x_A) \end{aligned}$$



Et si la position d'équilibre n'est plus au centre du repère ?

Si $\varphi(x)$ est solution de

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + v(x) \times \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

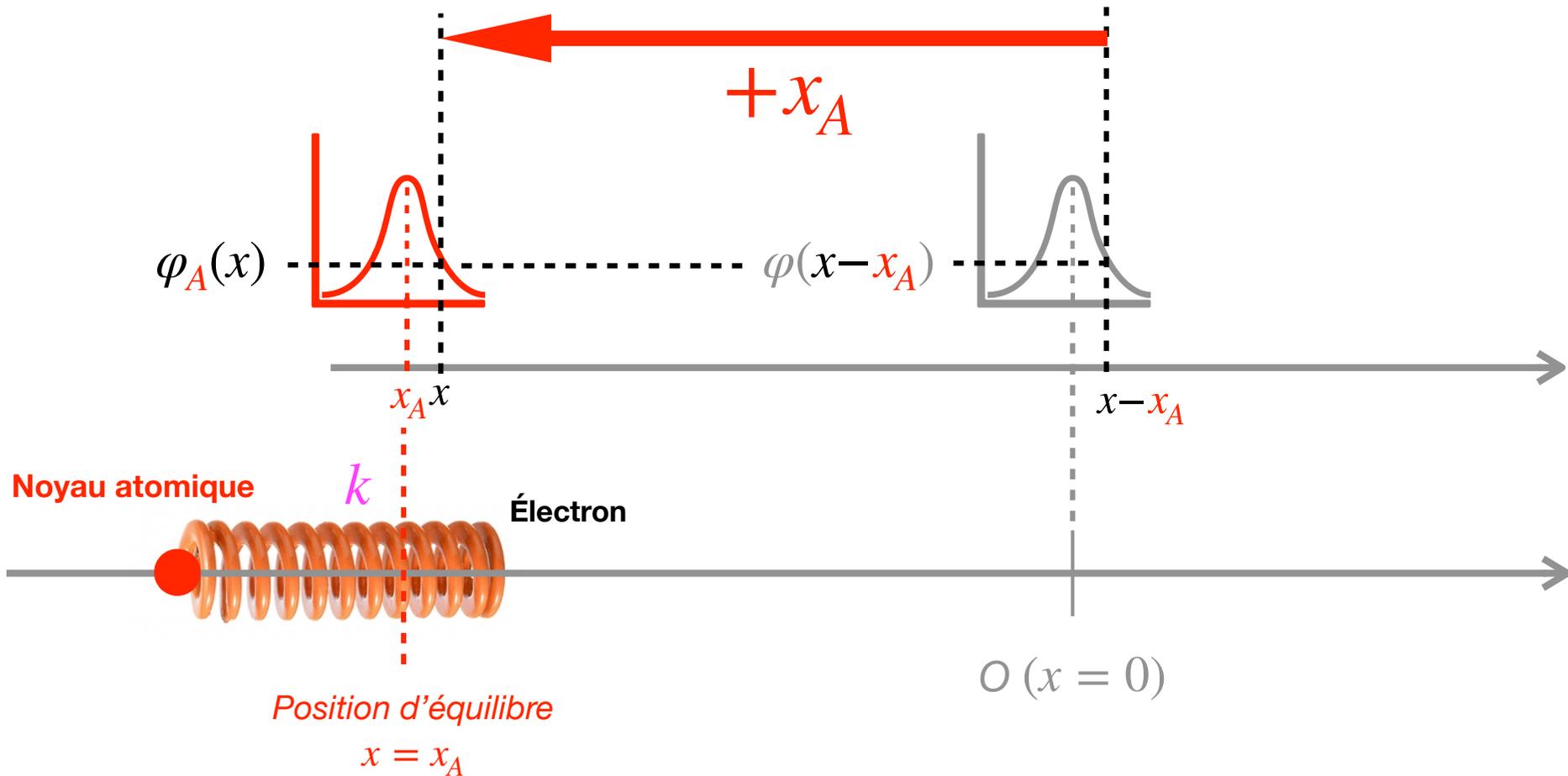
L'énergie est bien *invariante*
par translation de l'atome (!)

alors $\varphi_A(x) = \varphi(x-x_A)$ est solution de

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\varphi_A(x)}{dx^2} + v(x-x_A) \times \varphi_A(x) = \varepsilon\varphi_A(x)$$

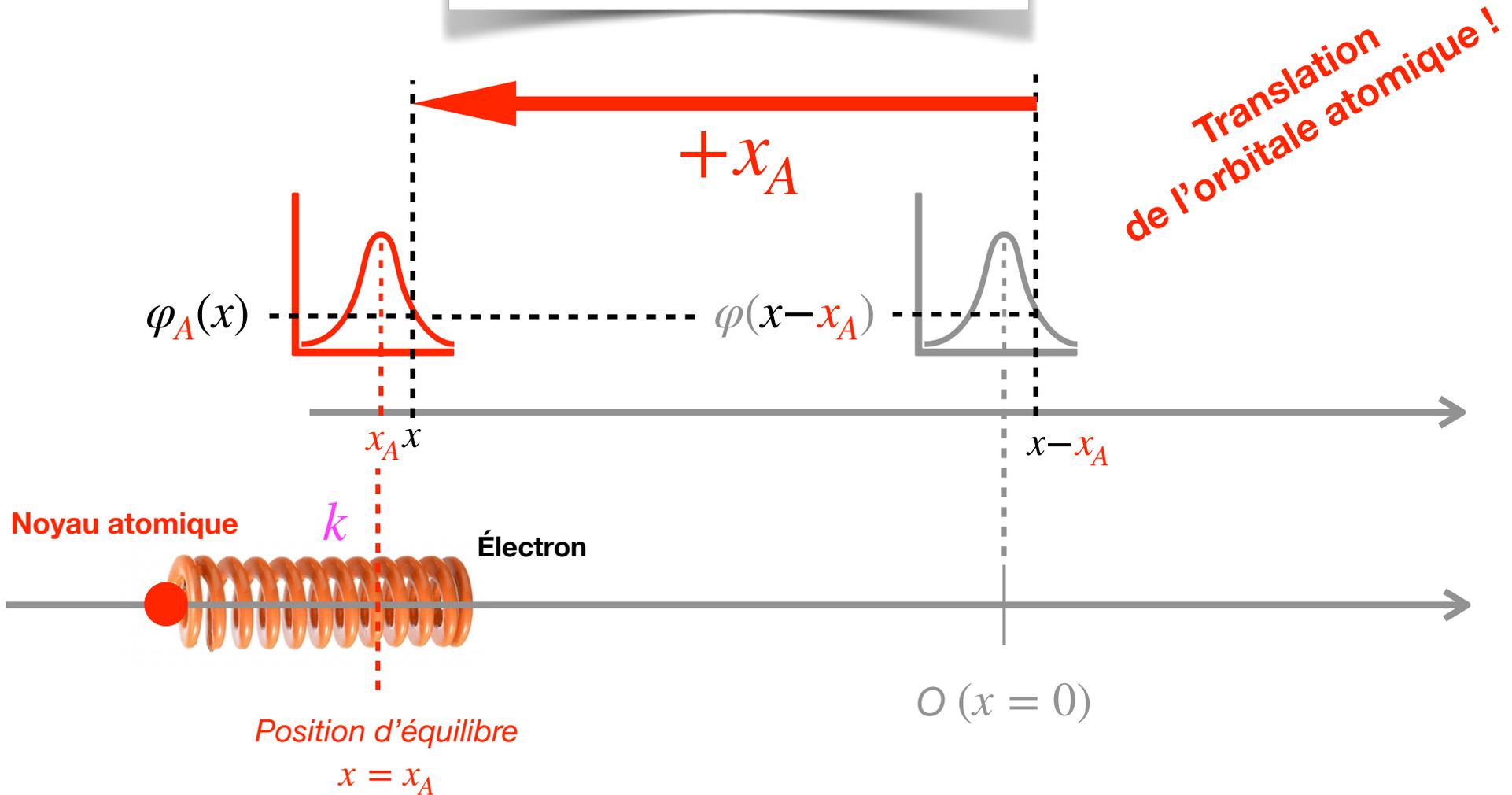
Et si la position d'équilibre n'est plus au centre du repère ?

$$\varphi_A(x) = \varphi(x - x_A)$$



Et si la position d'équilibre n'est plus au centre du repère ?

$$\varphi_A(x) = \varphi(x - x_A)$$

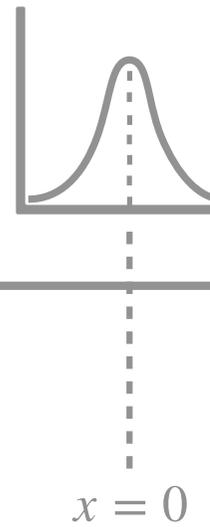
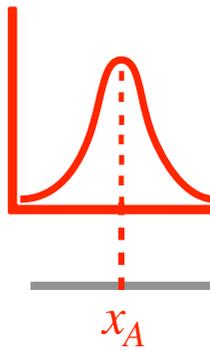


Et si la position d'équilibre n'est plus au centre du repère ?

$$\varphi_A(x) = e^{-\frac{m_e \omega}{\hbar} (x - x_A)^2}$$

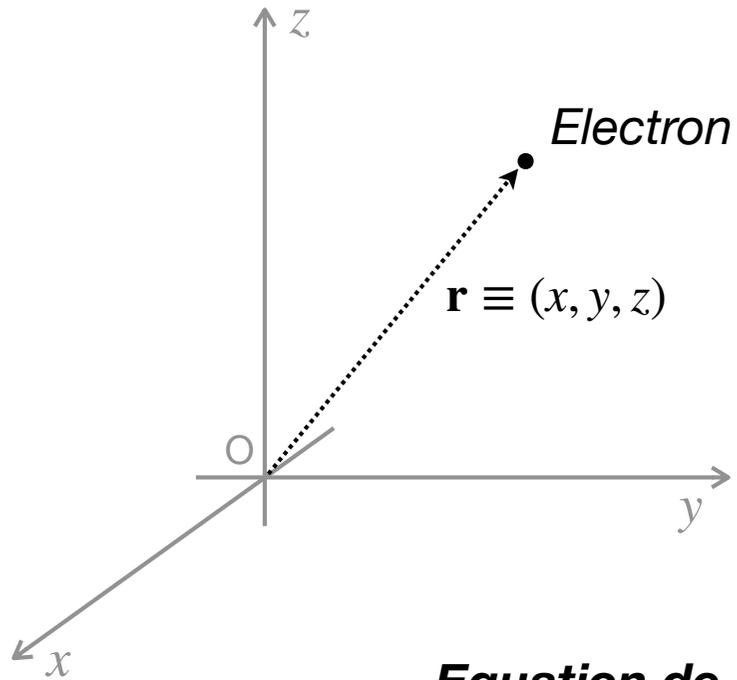
$$\varphi(x) = e^{-\frac{m_e \omega}{\hbar} x^2}$$

**Translation
de l'orbitale atomique !**



Modèle plus réaliste de l'atome :
l'atome hydrogénoïde

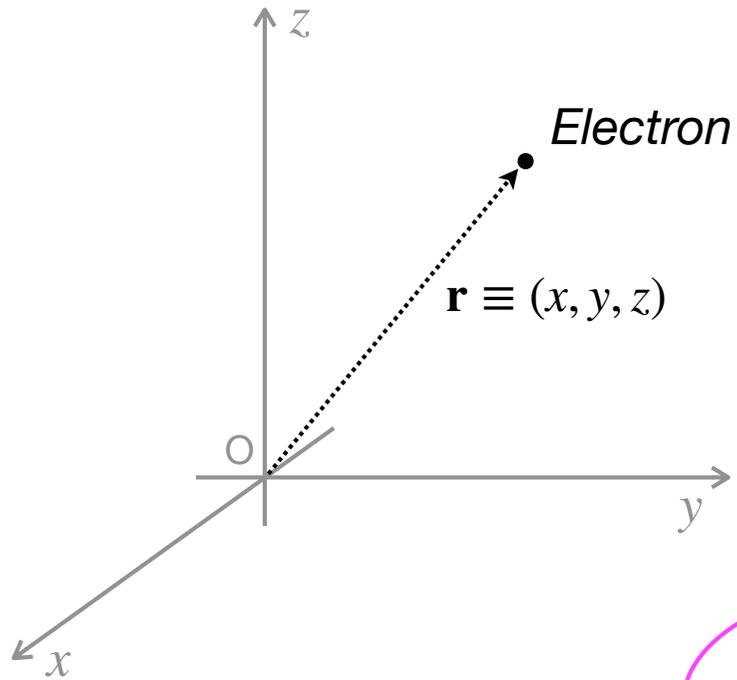
Mécanique quantique de l'électron en trois dimensions



Equation de Schrödinger (indépendante du temps)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) \times \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

Mécanique quantique de l'électron en trois dimensions

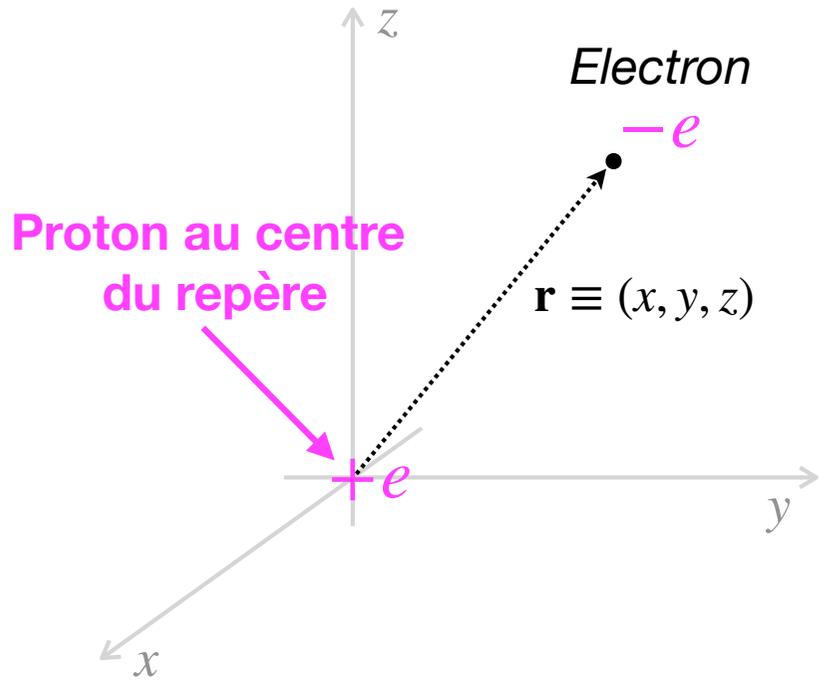


notation

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) \times \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

Atome d'hydrogène

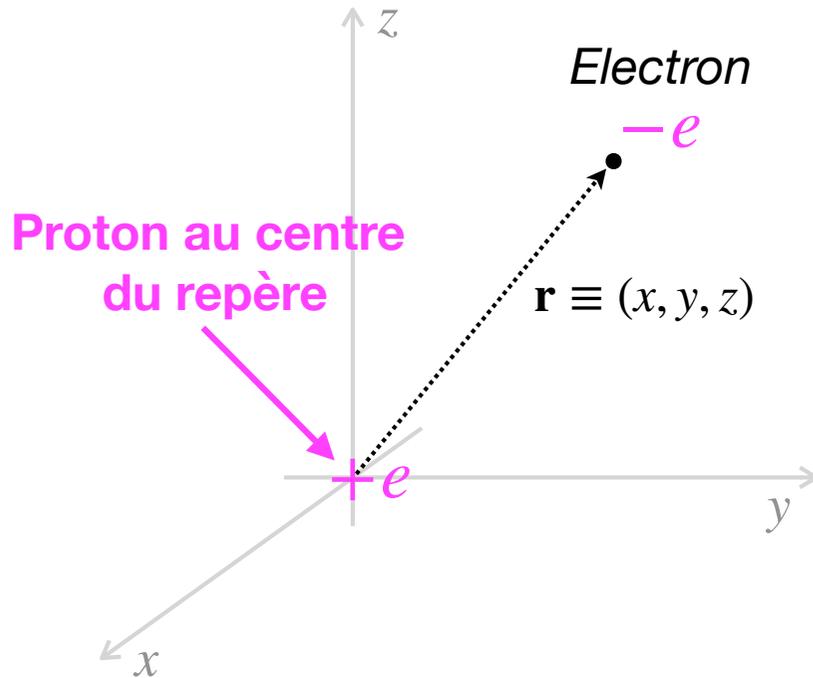


$$v(\mathbf{r}) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}|}$$

Attraction
électron-noyau

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) \times \varphi(\mathbf{r}) = \epsilon \varphi(\mathbf{r})$$

Atome d'hydrogène



$$v(\mathbf{r}) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}|}$$

Attraction
électron-noyau

$$|\mathbf{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

permittivité du vide : $\epsilon_0 \approx 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ s}^4 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}$

charge élémentaire : $e \approx 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ A s}$

Atome d'hydrogène

Il nous faut résoudre

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi(x, y, z) = \epsilon \varphi(x, y, z)$$

Atome d'hydrogène

Il nous faut résoudre

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi(x, y, z) = \epsilon \varphi(x, y, z)$$



Atome d'hydrogène

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi(x, y, z) = \epsilon \varphi(x, y, z)$$

$$\varphi(x, y, z) \stackrel{?}{=} e^{-\alpha \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

Atome d'hydrogène

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi(x, y, z) \stackrel{?}{=} \epsilon \varphi(x, y, z)$$

$$\varphi(x, y, z) = e^{-\alpha\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$



$$\frac{\partial \varphi(x, y, z)}{\partial x} = -\frac{\alpha x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} e^{-\alpha\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$



$$\frac{\partial^2 \varphi(x, y, z)}{\partial x^2} = -\alpha \left[(x^2 + y^2 + z^2) - x^2 - \alpha x^2 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \right] \frac{e^{-\alpha\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}}$$

Atome d'hydrogène

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi(x, y, z) \stackrel{?}{=} \epsilon \varphi(x, y, z)$$

$$\varphi(x, y, z) = e^{-\alpha\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$



$$\frac{\partial^2 \varphi(x, y, z)}{\partial x^2} = -\alpha \left[(x^2 + y^2 + z^2) - x^2 - \alpha x^2 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \right] \frac{e^{-\alpha\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}}$$



$$\nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi(x, y, z) = -\alpha \left[2 - \alpha \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \right] \frac{e^{-\alpha\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}}$$

Atome d'hydrogène

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi(x, y, z) \stackrel{?}{=} \epsilon \varphi(x, y, z)$$

$$\varphi(x, y, z) = e^{-\alpha\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

$$\nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi(x, y, z) = -\alpha \left[2 - \alpha\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \right] \frac{e^{-\alpha\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}}$$

$$-\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m_e} + \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \left(\frac{\hbar^2\alpha}{m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) = \epsilon$$

Atome d'hydrogène

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi(x, y, z) \stackrel{?}{=} \epsilon \varphi(x, y, z)$$

$$\varphi(x, y, z) = e^{-\alpha \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$


$$-\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m_e} + \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \left(\frac{\hbar^2 \alpha}{m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) = \epsilon$$


$$\alpha = \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = \frac{1}{a_0}$$

Rayon de Bohr
 $a_0 \approx 0.529 \text{ \AA}$

Atome d'hydrogène

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi(x, y, z) \stackrel{?}{=} \epsilon \varphi(x, y, z)$$

$$\varphi(x, y, z) = e^{-\alpha \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

$$-\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m_e} + \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \left(\frac{\hbar^2 \alpha}{m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) = \epsilon$$

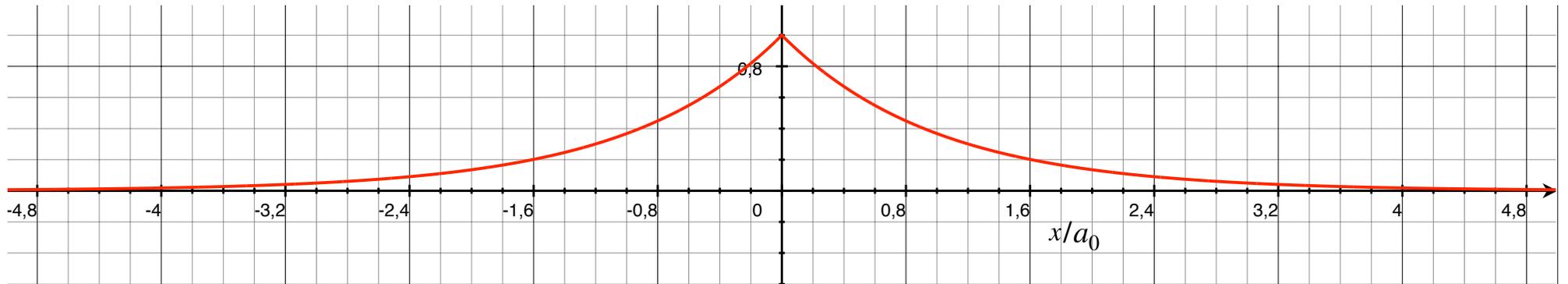
$$\alpha = \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = \frac{1}{a_0}$$

$$\varphi(x, y, z) = e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{a_0}}$$

“Orbitale 1s”

Atome d'hydrogène

$$\varphi(x,0,0) = e^{-|x|/a_0}$$



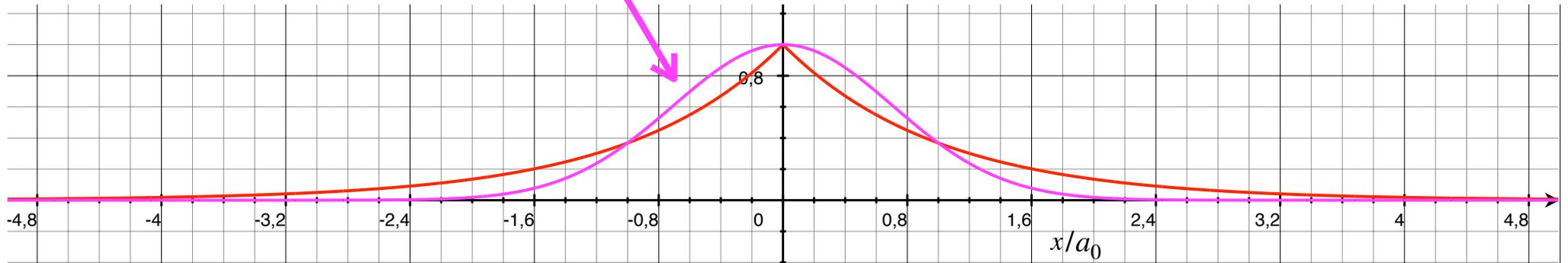
$$\varphi(x, y, z) = e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{a_0}}$$

“Orbitale 1s”

Atome d'hydrogène

Fonction gaussienne $e^{-(x/a_0)^2}$
(juste pour la comparaison ...)

$$\varphi(x,0,0) = e^{-|x|/a_0}$$



$$\varphi(x, y, z) = e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{a_0}}$$

“Orbitale 1s”

Atome d'hydrogène

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi(x, y, z) \stackrel{?}{=} \epsilon \varphi(x, y, z)$$

$$\varphi(x, y, z) = e^{-\alpha \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

$$-\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m_e} + \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \left(\frac{\hbar^2 \alpha}{m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) = \epsilon$$

$$\alpha = \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = \frac{1}{a_0}$$

$$\epsilon \equiv \epsilon_{1s} = -\frac{m_e e^4}{2 (4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \approx -13.6 \text{ eV}$$

Solutions “liées” pour l’atome d’hydrogène

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi_{n,l,m}(x, y, z) = \epsilon_{n,l,m} \varphi_{n,l,m}(x, y, z)$$

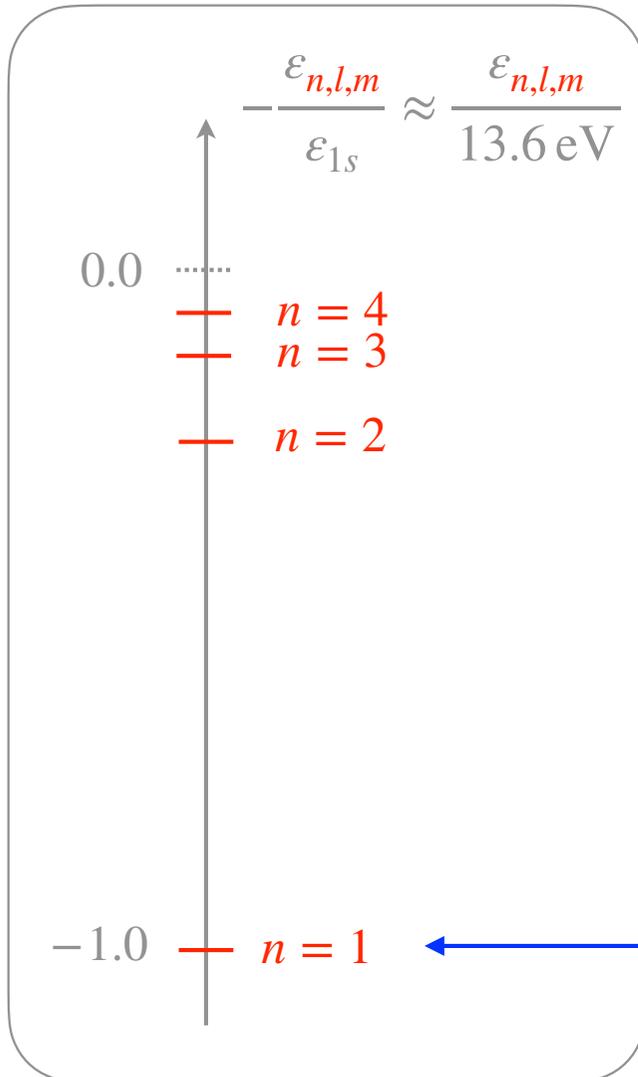
$$\epsilon_{n,l,m} = \frac{\epsilon_{1s}}{n^2}$$

$n = 1, 2, 3, \dots$ Nombre quantique principal

Solutions “liées” pour l’atome d’hydrogène

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi_{n,l,m}(x, y, z) = \epsilon_{n,l,m} \varphi_{n,l,m}(x, y, z)$$

$$\epsilon_{n,l,m} = \frac{\epsilon_{1s}}{n^2}$$



$n = 1, 2, 3, \dots$ Nombre quantique principal

Solution que nous avons trouvée

Solutions “liées” pour l’atome d’hydrogène

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi_{n,l,m}(x, y, z) = \epsilon_{n,l,m} \varphi_{n,l,m}(x, y, z)$$

$$\epsilon_{n,l,m} = \frac{\epsilon_{1s}}{n^2}$$

$n = 1, 2, 3, \dots$ Nombre quantique principal

Dégénérescences $0 \leq l \leq n - 1$ Nombres quantiques **entiers**
pour une valeur de n donnée : $-l \leq m \leq +l$ supplémentaires l et m

Solutions “liées” pour l’atome d’hydrogène

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi_{n,l,m}(x, y, z) = \epsilon_{n,l,m} \varphi_{n,l,m}(x, y, z)$$

$$\epsilon_{n,l,m} = \frac{\epsilon_{1s}}{n^2}$$

Nombre quantique “orbitaire”



$$0 \leq l \leq n - 1$$

$$-l \leq m \leq +l$$

Solutions “liées” pour l’atome d’hydrogène

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi_{n,l,m}(x, y, z) = \epsilon_{n,l,m} \varphi_{n,l,m}(x, y, z)$$

$$\epsilon_{n,l,m} = \frac{\epsilon_{1s}}{n^2}$$

$$0 \leq l \leq n - 1$$

$$-l \leq m \leq +l$$

Nombre quantique “magnétique”

Solutions “liées” pour l’atome d’hydrogène

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi_{n,l,m}(x, y, z) = \epsilon_{n,l,m} \varphi_{n,l,m}(x, y, z)$$

$$\epsilon_{n,l,m} = \frac{\epsilon_{1s}}{n^2}$$

“Orbitale s”

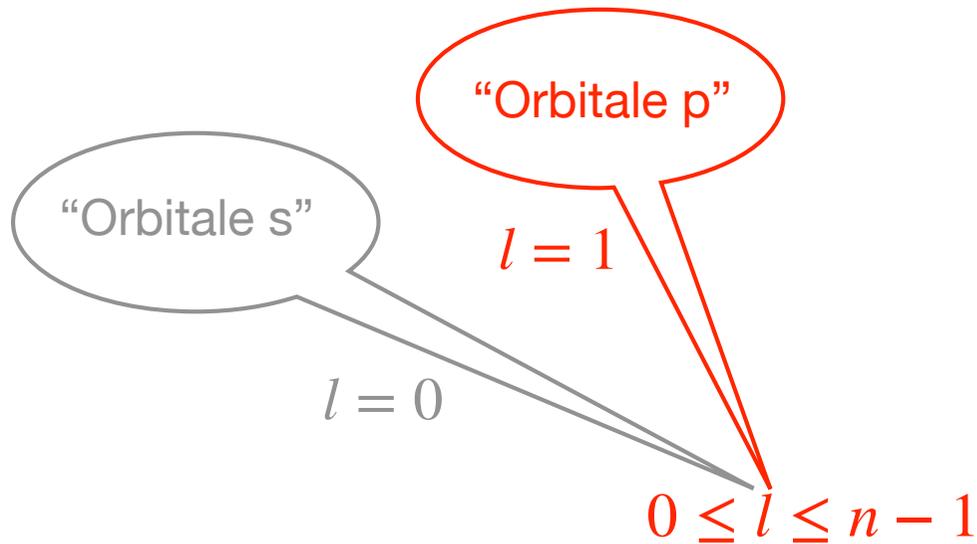
$$l = 0$$

$$0 \leq l \leq n - 1$$

Solutions “liées” pour l’atome d’hydrogène

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi_{n,l,m}(x, y, z) = \epsilon_{n,l,m} \varphi_{n,l,m}(x, y, z)$$

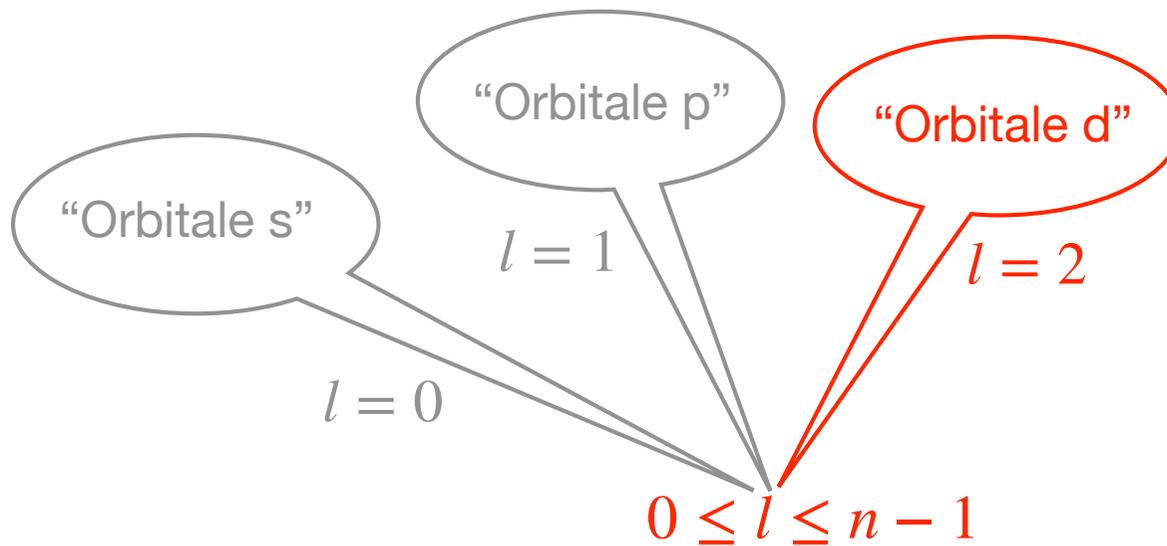
$$\epsilon_{n,l,m} = \frac{\epsilon_{1s}}{n^2}$$



Solutions “liées” pour l’atome d’hydrogène

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi_{n,l,m}(x, y, z) = \epsilon_{n,l,m} \varphi_{n,l,m}(x, y, z)$$

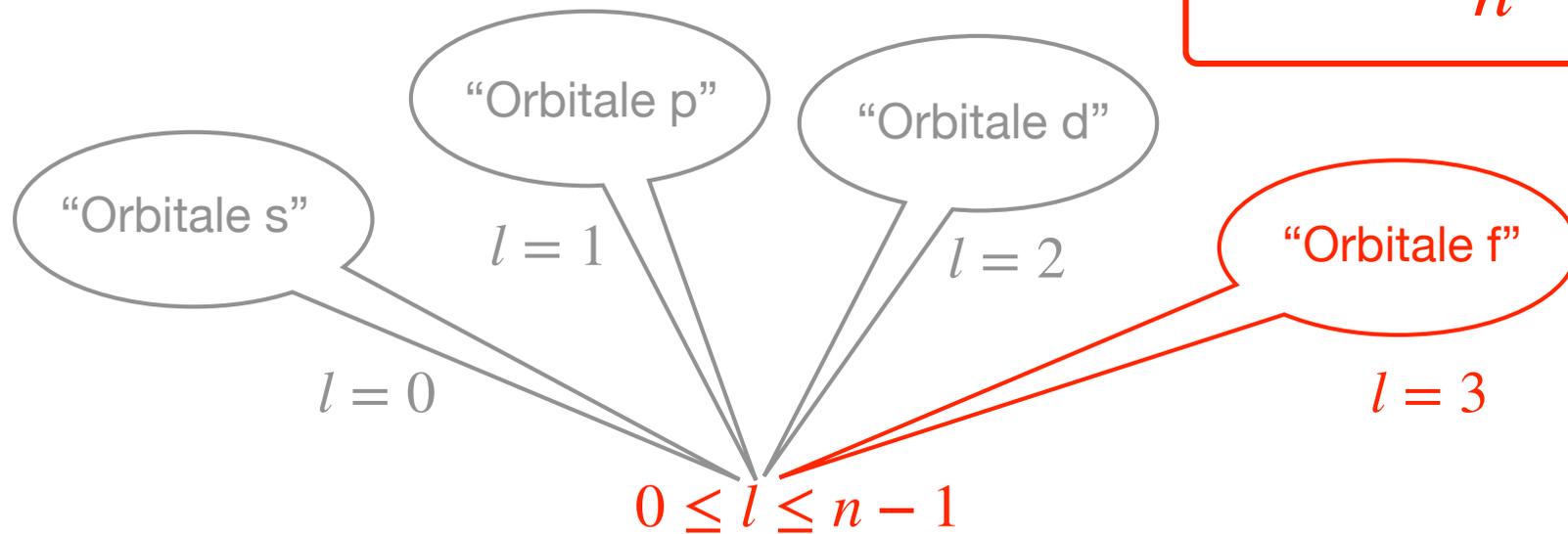
$$\epsilon_{n,l,m} = \frac{\epsilon_{1s}}{n^2}$$



Solutions “liées” pour l’atome d’hydrogène

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi_{n,l,m}(x, y, z) = \epsilon_{n,l,m} \varphi_{n,l,m}(x, y, z)$$

$$\epsilon_{n,l,m} = \frac{\epsilon_{1s}}{n^2}$$



Solutions “liées” pour l’atome d’hydrogène

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi_{n,l,m}(x, y, z) = \epsilon_{n,l,m} \varphi_{n,l,m}(x, y, z)$$

$$\epsilon_{n,l,m} = \frac{\epsilon_{1s}}{n^2}$$

“Orbitale s”

$$l = 0$$

$$m = 0$$

$$0 \leq l \leq n - 1$$

$$-l \leq m \leq +l$$

Solutions “liées” pour l’atome d’hydrogène

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi_{n,l,m}(x, y, z) = \epsilon_{n,l,m} \varphi_{n,l,m}(x, y, z)$$

$$\epsilon_{n,l,m} = \frac{\epsilon_{1s}}{n^2}$$

“Orbitale p”

$$l = 1 \quad m = -1, 0, +1$$

$$0 \leq l \leq n - 1$$

$$-l \leq m \leq +l$$

Solutions “liées” pour l’atome d’hydrogène

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi_{n,l,m}(x, y, z) = \epsilon_{n,l,m} \varphi_{n,l,m}(x, y, z)$$

$$\epsilon_{n,l,m} = \frac{\epsilon_{1s}}{n^2}$$

“Orbitale d”

$$l = 2$$

$$m = -2, -1, 0, +1, +2$$

$$0 \leq l \leq n - 1$$

$$-l \leq m \leq +l$$

Solutions électroniques dans l'atome d'hydrogène

⋮

$n = 3$

Second niveau excité 9 fois dégénéré

(solutions $3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$)

$n = 2$

Premier niveau excité 4 fois dégénéré

(solutions $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$)

$n = 1$

Niveau fondamental non dégénéré

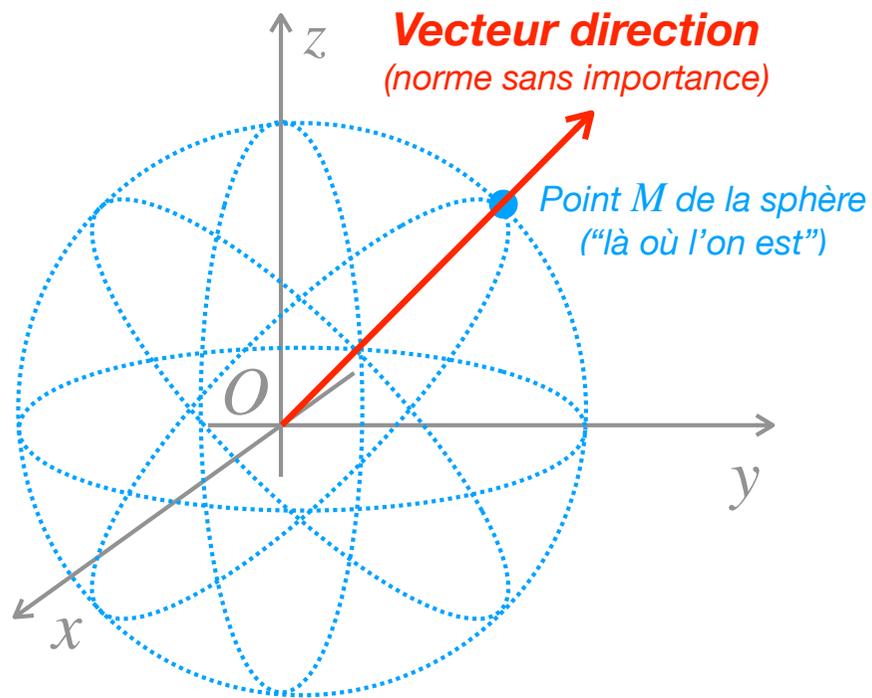
(solution $1s$)

Représentation en 3D des orbitales de l'atome d'hydrogène

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi(x, y, z) = \epsilon \varphi(x, y, z)$$

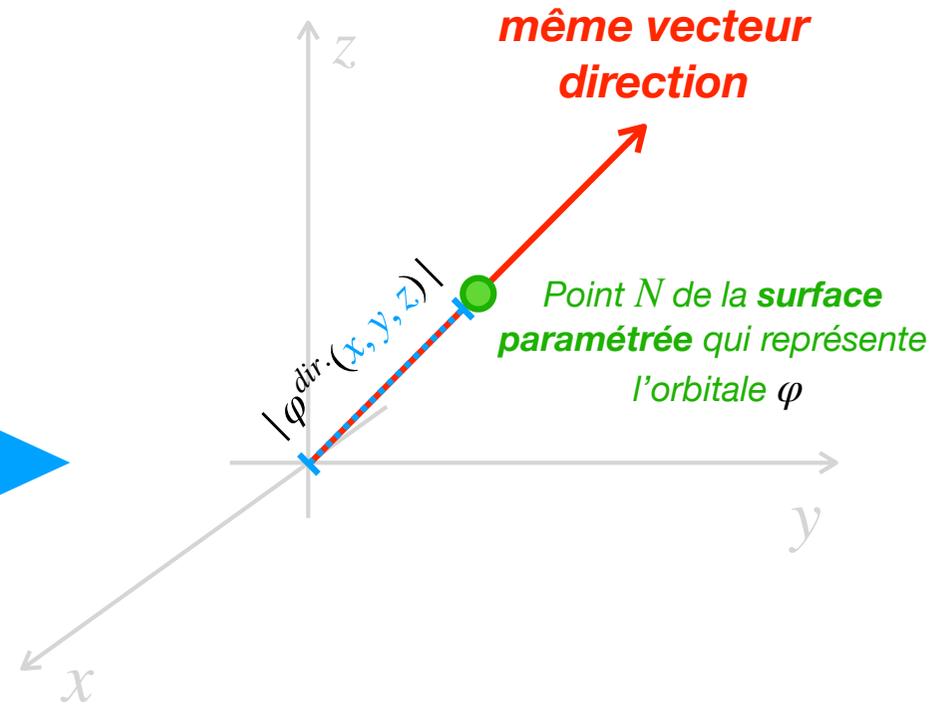
*Les représentations utilisées par les chimistes indiquent la **variation directionnelle** des orbitales*

Représentation en 3D des orbitales de l'atome d'hydrogène



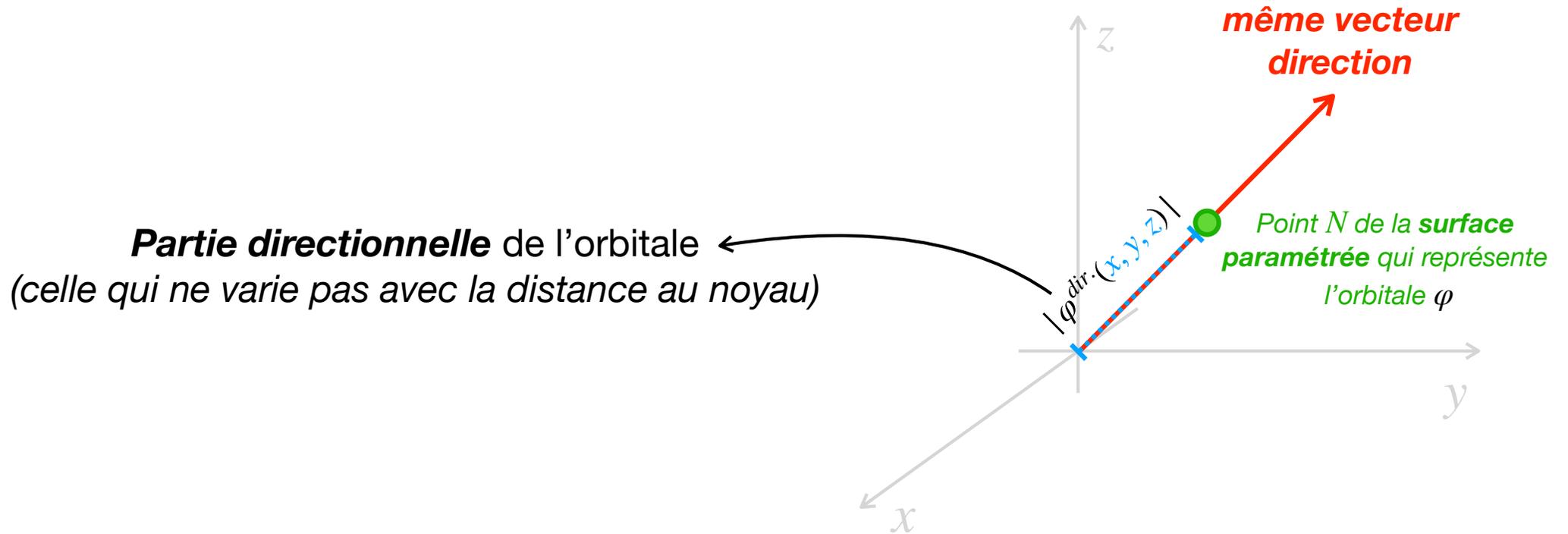
sphère caractérisée par
 $x^2 + y^2 + z^2 = \text{constante}$

Espace réel

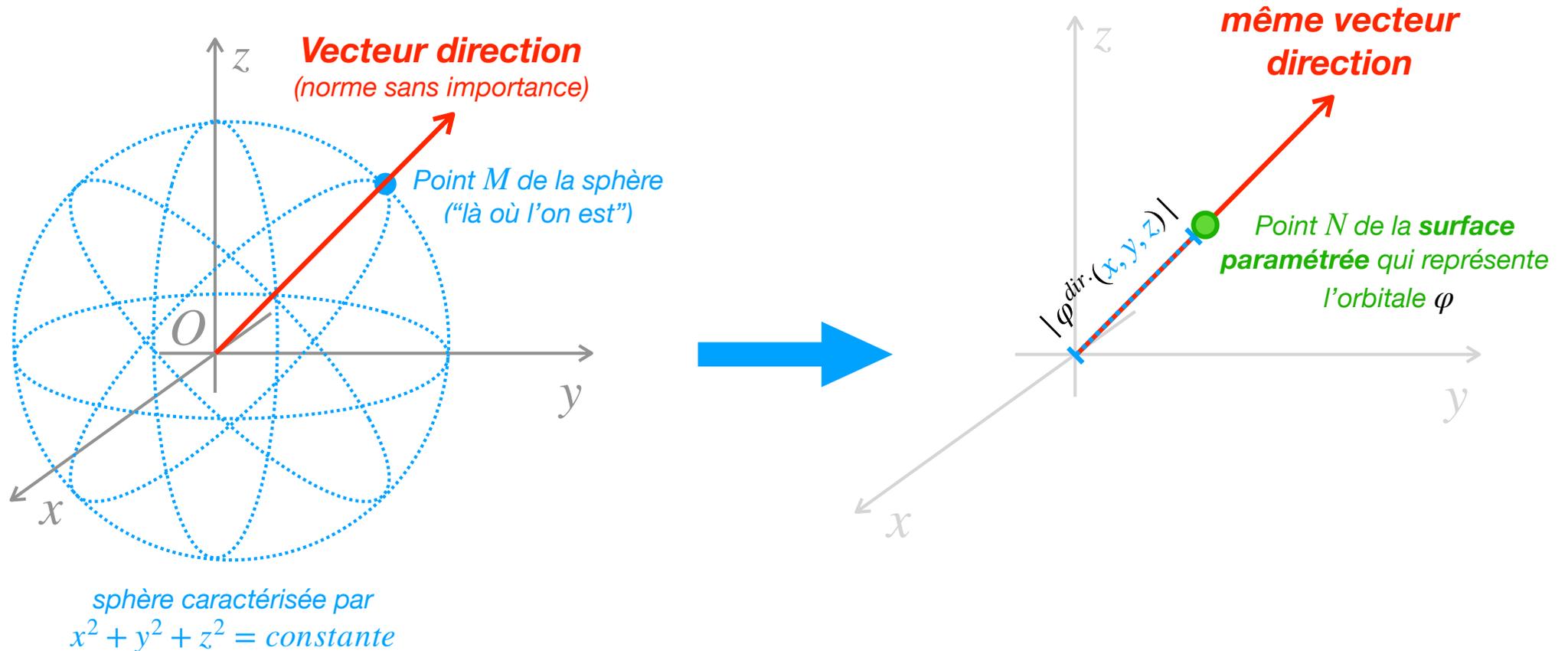


Représentation de l'orbitale

Représentation en 3D des orbitales de l'atome d'hydrogène



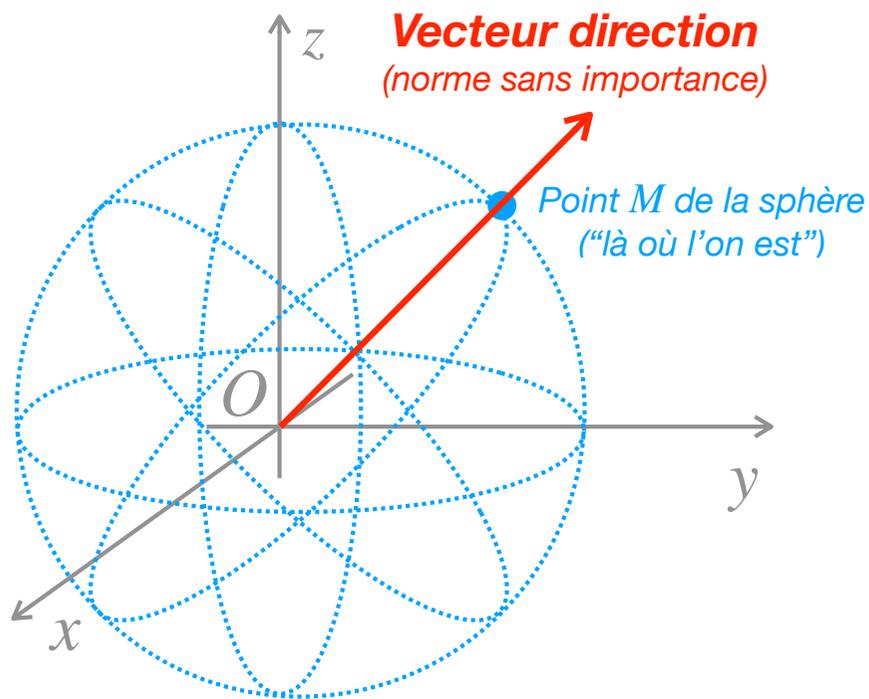
Représentation en 3D des orbitales de l'atome d'hydrogène



La **surface paramétrée** (ensemble des points N) est obtenue en déplaçant M sur la **sphère**, ce qui revient à **explorer toutes les directions possibles**.

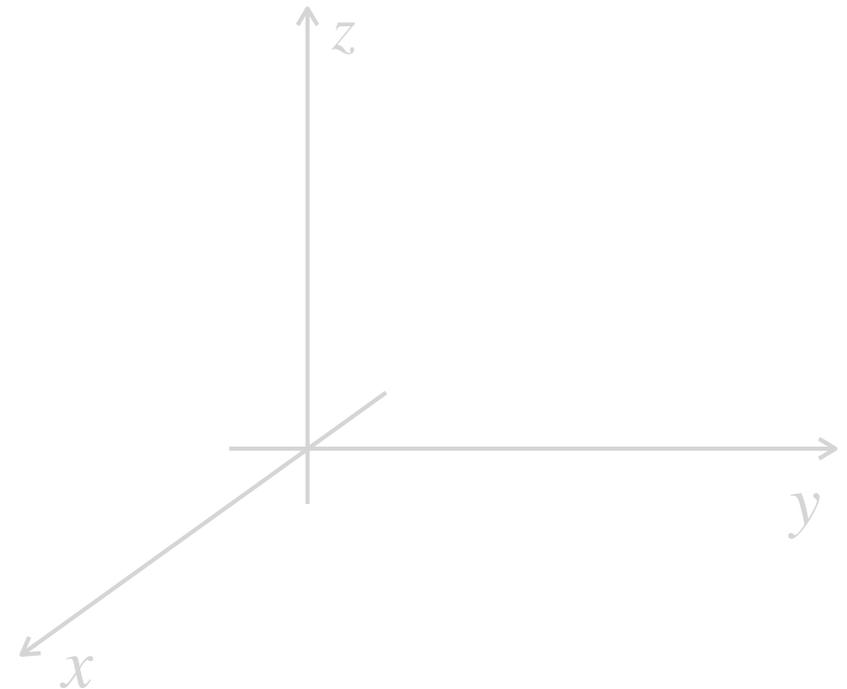
Représentation en 3D de l'orbitale 1s

$$\varphi_{1s}(x, y, z) = e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{a_0}}$$



sphère caractérisée par
 $x^2 + y^2 + z^2 = \text{constante}$

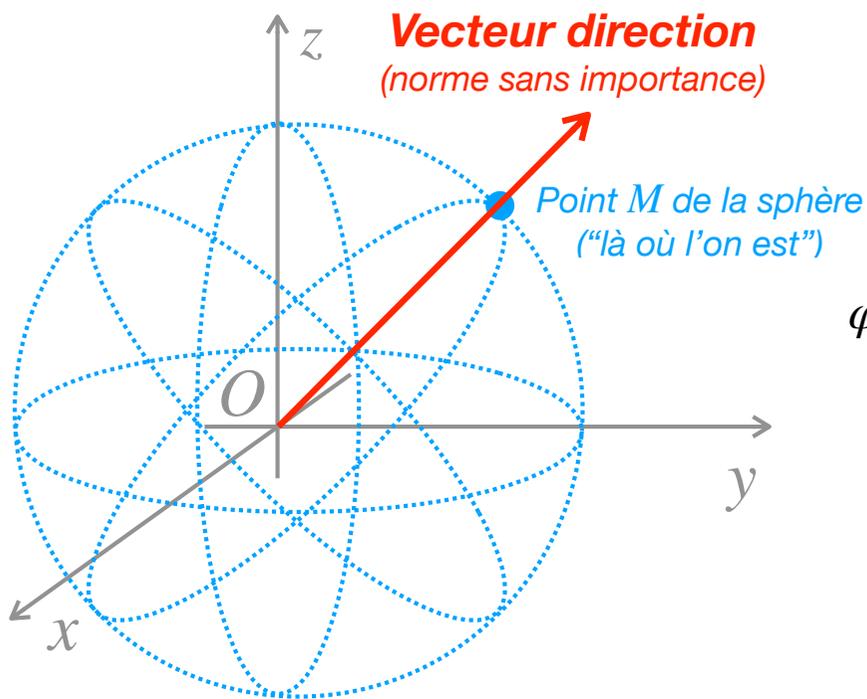
Espace réel



Représentation de l'orbitale

Représentation en 3D de l'orbitale 1s

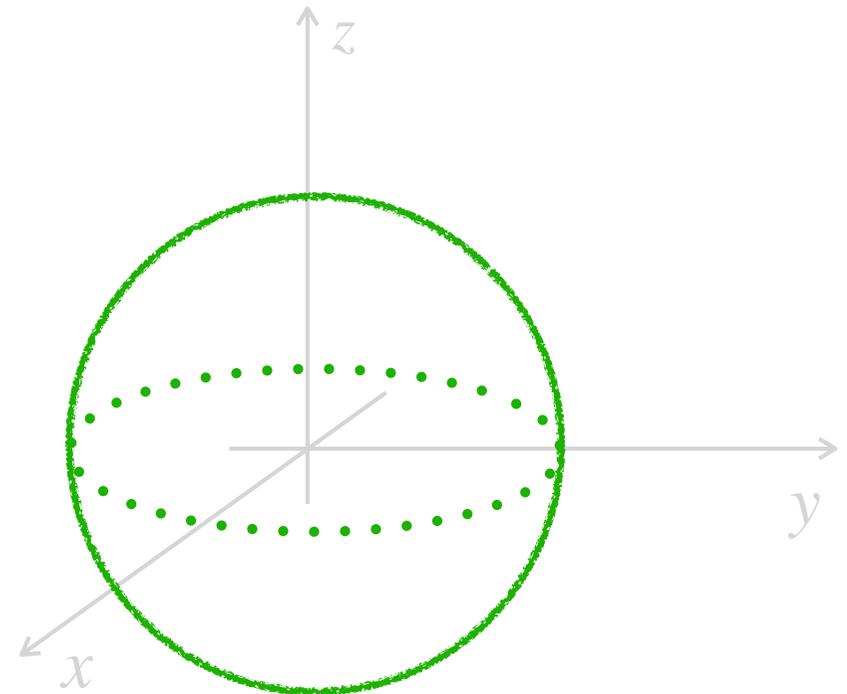
$$\varphi_{1s}(x, y, z) = e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{a_0}}$$



sphère caractérisée par
 $x^2 + y^2 + z^2 = \text{constante}$

Espace réel

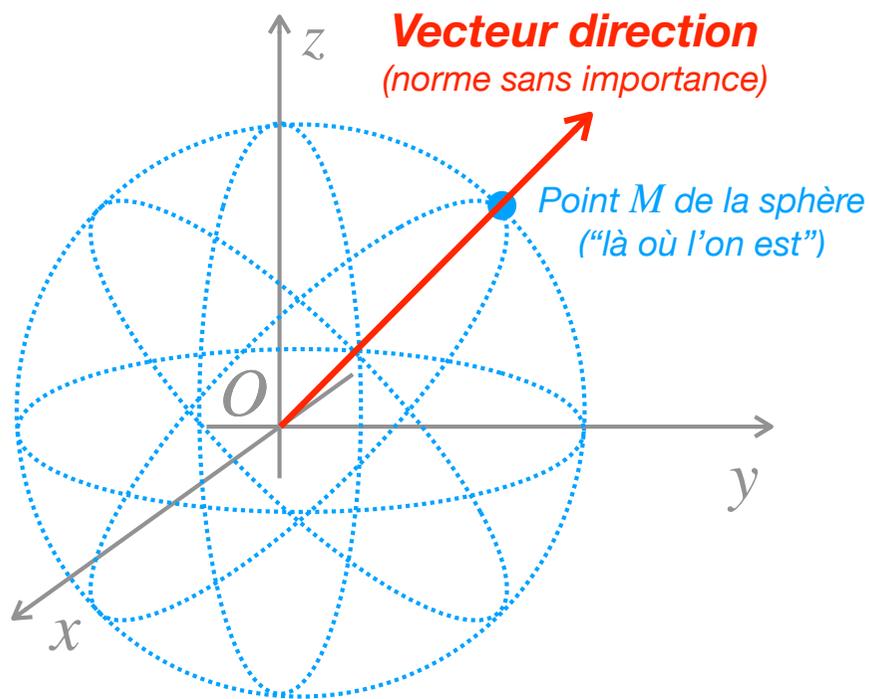
$$\varphi_{1s}^{dir.}(x, y, z) = 1$$



Représentation de l'orbitale

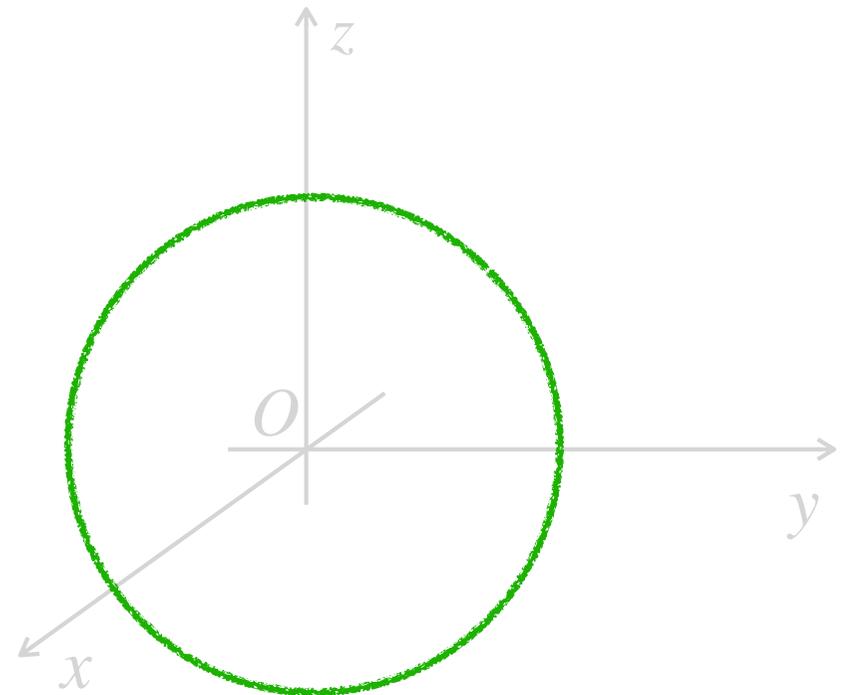
Représentation en 3D de l'orbitale 1s

$$\varphi_{1s}(x, y, z) = e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{a_0}}$$



sphère caractérisée par
 $x^2 + y^2 + z^2 = \text{constante}$

Espace réel

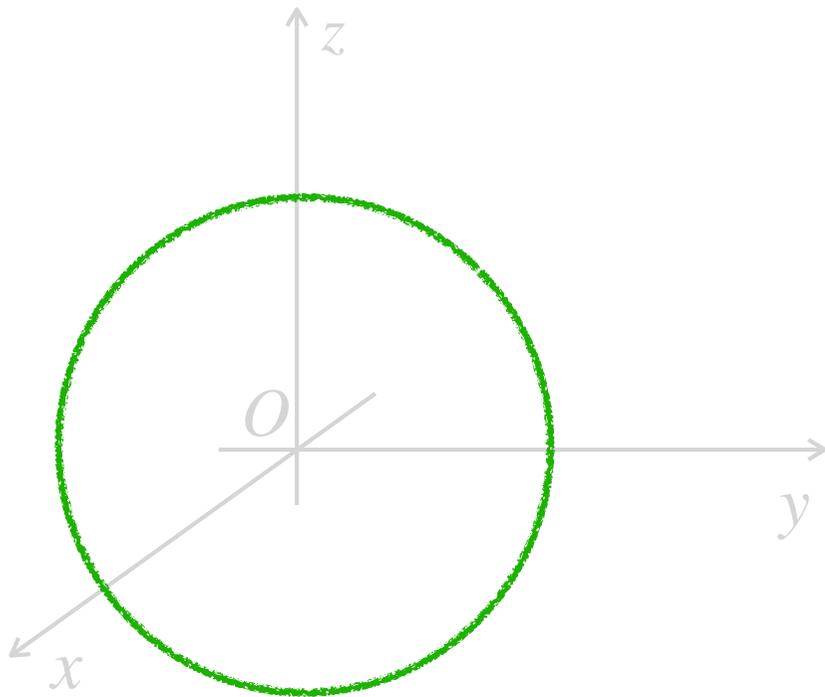


Représentation usuelle

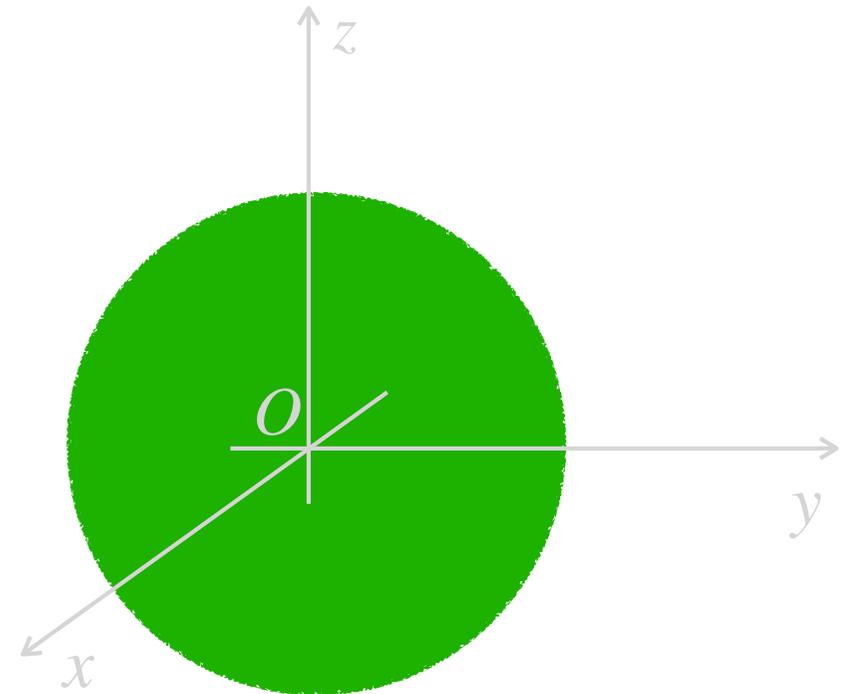
Représentation en 3D de l'orbitale 1s

$$\varphi_{1s}(x, y, z) = e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{a_0}}$$

$$-\varphi_{1s}(x, y, z) = -e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{a_0}}$$



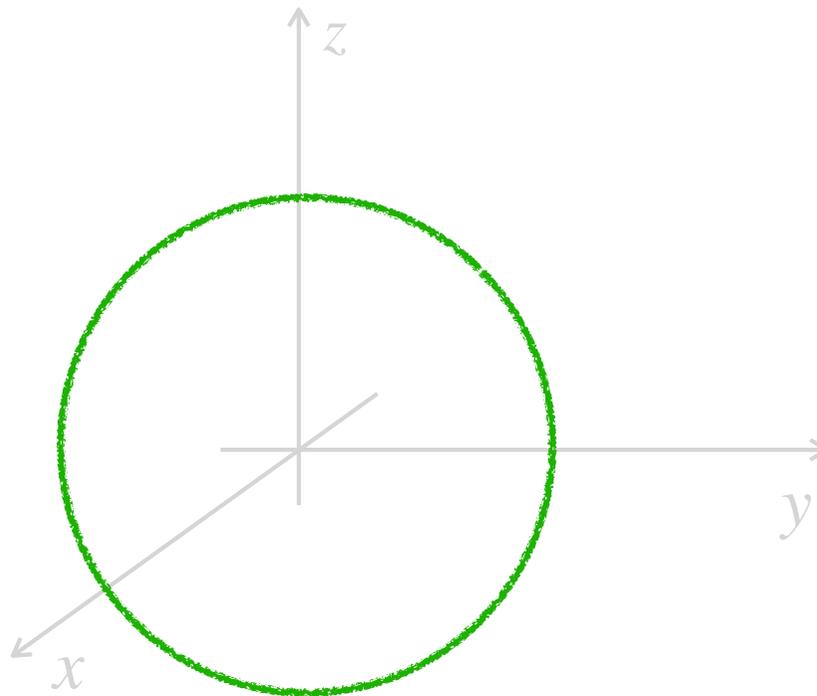
Représentation usuelle



Représentation usuelle

Représentation en 3D d'une orbitale s

$$\varphi_{2s}(x, y, z) = \left(2 - \frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{a_0} \right) \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}}$$



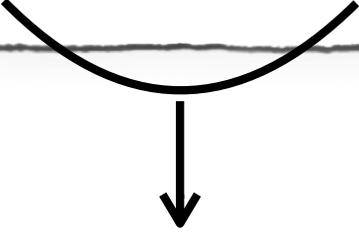
Toutes les orbitales s ont cette représentation !

Représentation en 3D de l'orbitale $2p_z$

$$\varphi_{2p_z}(x, y, z) = z \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}}$$

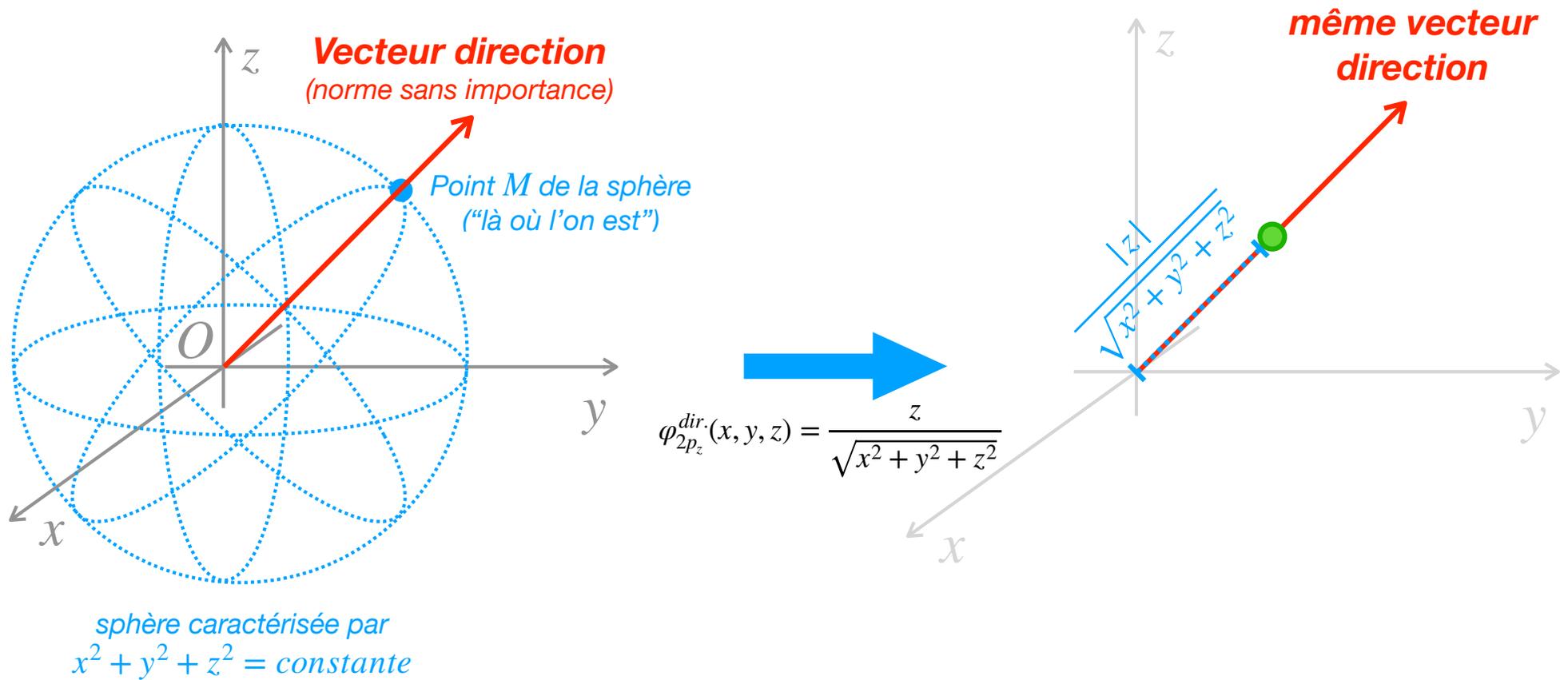
Représentation en 3D de l'orbitale $2p_z$

$$\varphi_{2p_z}(x, y, z) = z \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$


$$\varphi_{2p_z}^{dir.}(x, y, z) = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

Représentation en 3D de l'orbitale $2p_z$

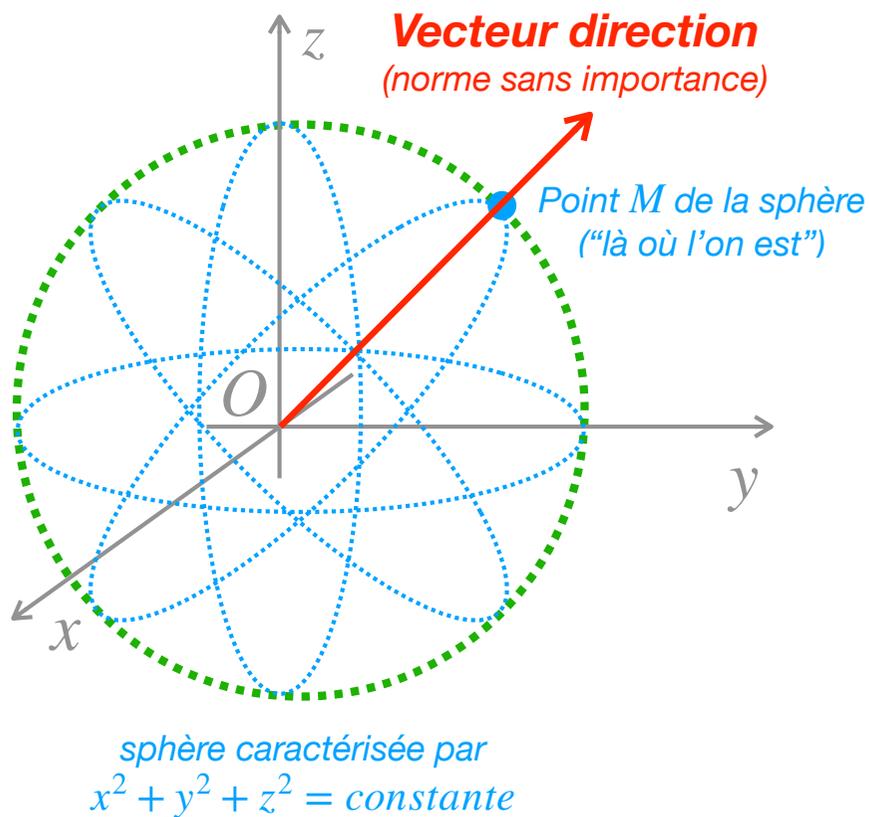
$$\varphi_{2p_z}(x, y, z) = z \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$



Espace réel

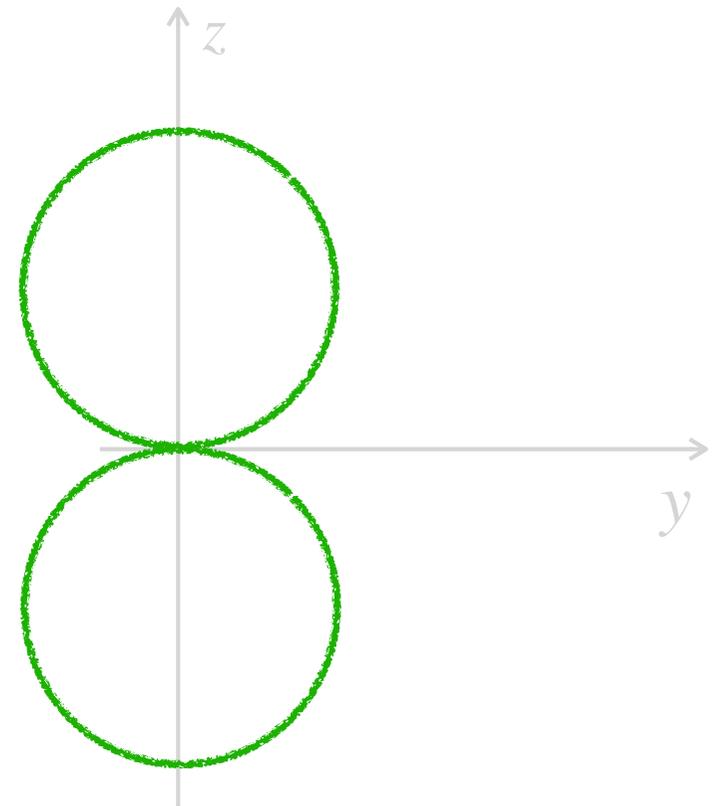
Représentation de l'orbitale

$$\varphi_{2p_z}(x, y, z) = z \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$



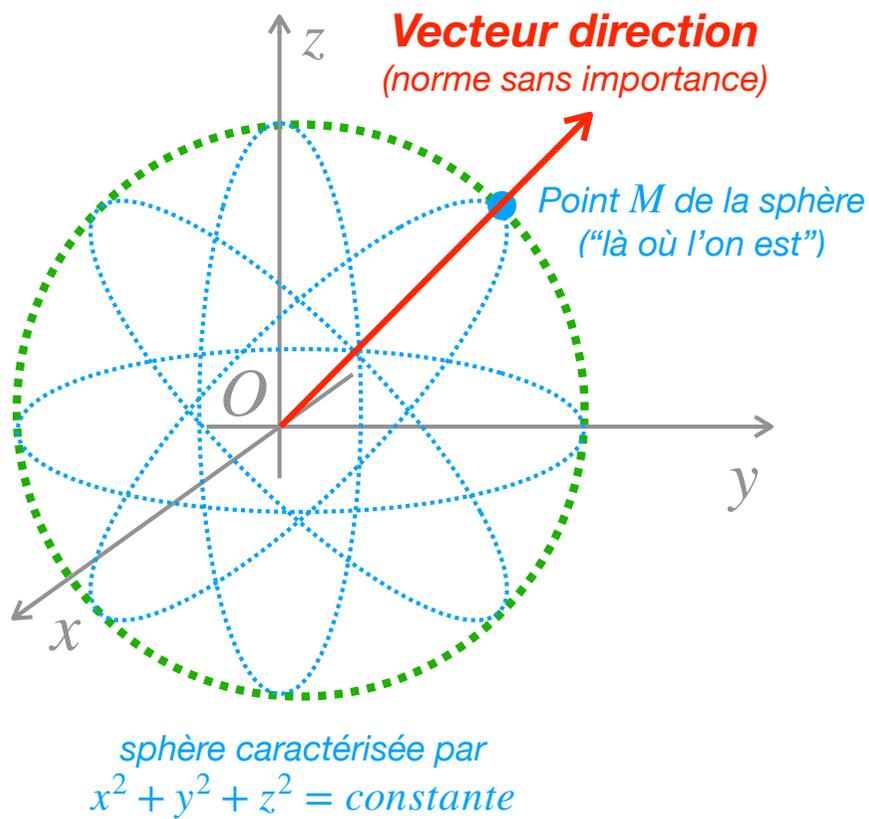
Espace réel

$$x = 0$$



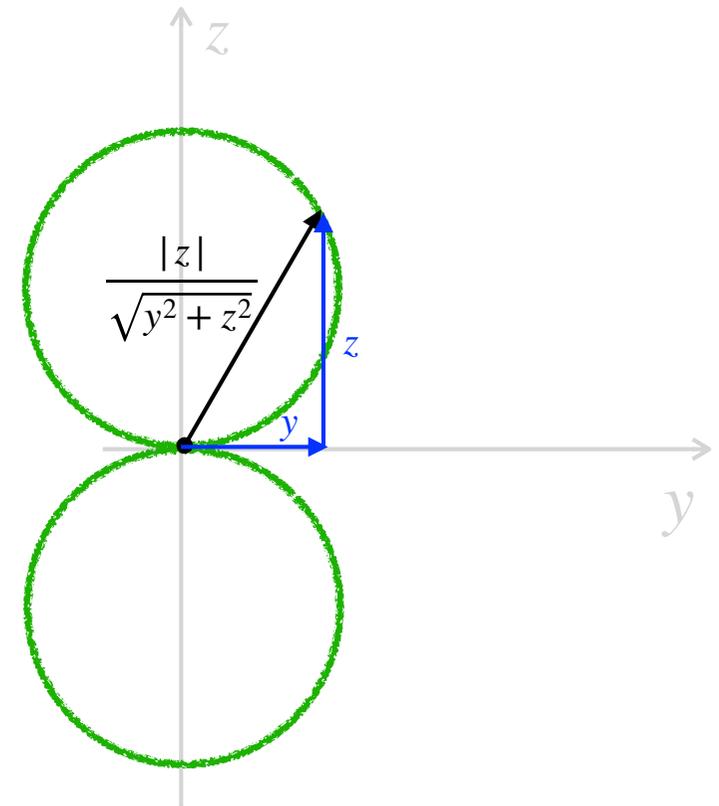
Représentation de l'orbitale

$$\varphi_{2p_z}(x, y, z) = z \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$



Espace réel

$$x = 0$$



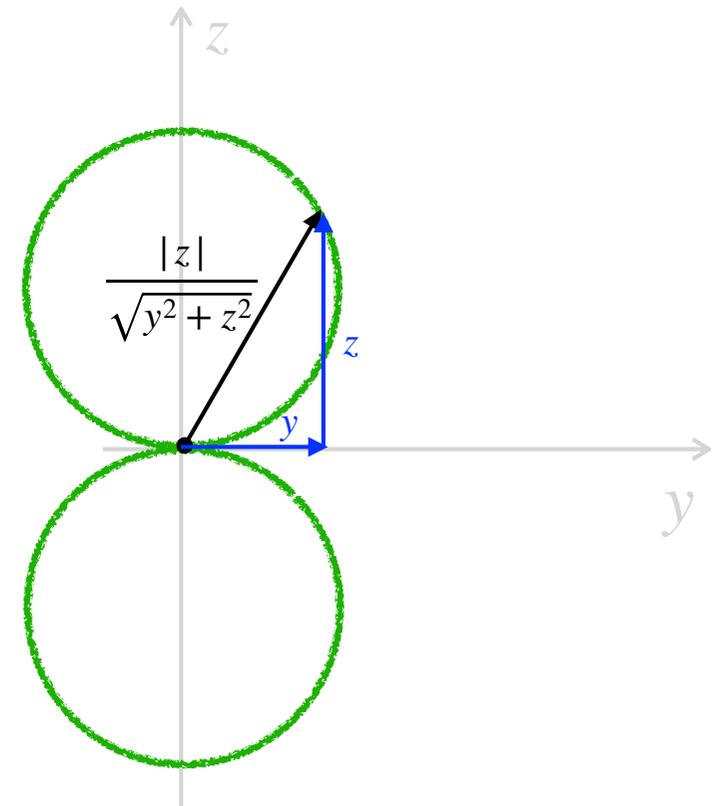
Représentation de l'orbitale

$$\varphi_{2p_z}(x, y, z) = z \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Equation de la courbe paramétrée obtenue :

$$\frac{z^2}{y^2 + z^2} = y^2 + z^2$$

$$x = 0$$



Représentation de l'orbitale

$$\varphi_{2p_z}(x, y, z) = z \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

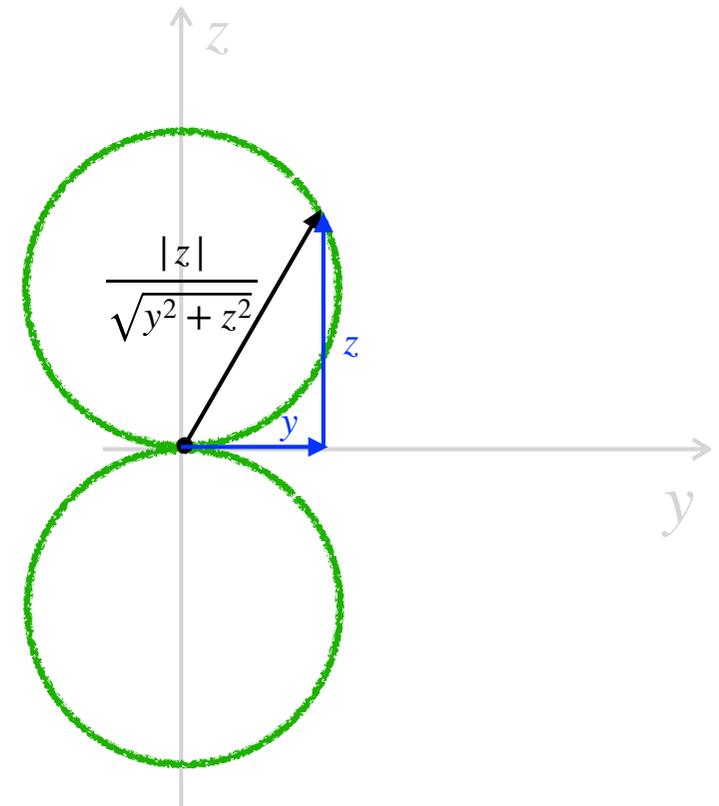
Equation de la courbe paramétrée obtenue :

$$\frac{z^2}{y^2 + z^2} = y^2 + z^2$$



$$y^2 + z^2 = \pm z$$

$x = 0$



Représentation de l'orbitale

$$\varphi_{2p_z}(x, y, z) = z \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Equation de la courbe paramétrée obtenue :

$$\frac{z^2}{y^2 + z^2} = y^2 + z^2$$

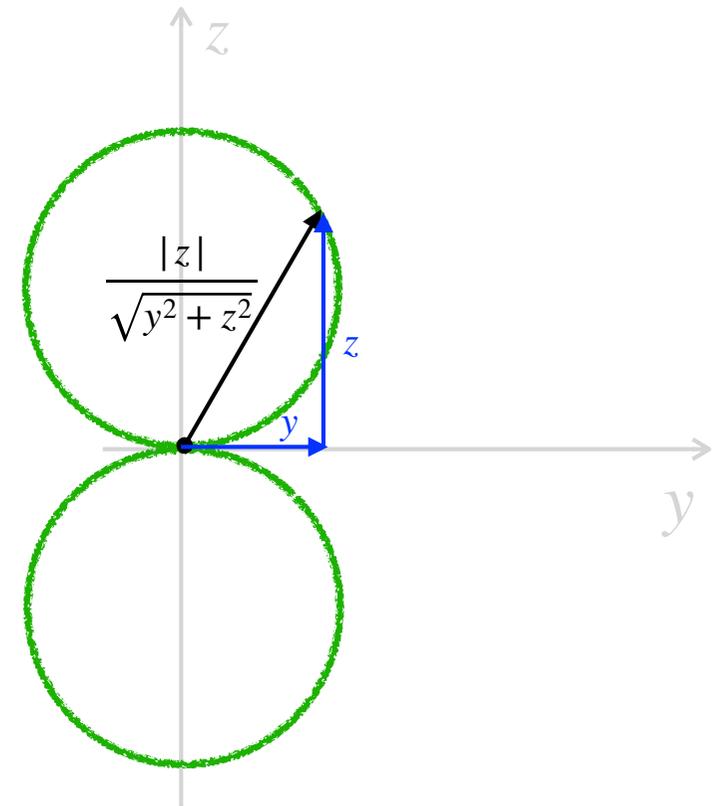


$$y^2 + z^2 = \pm z$$



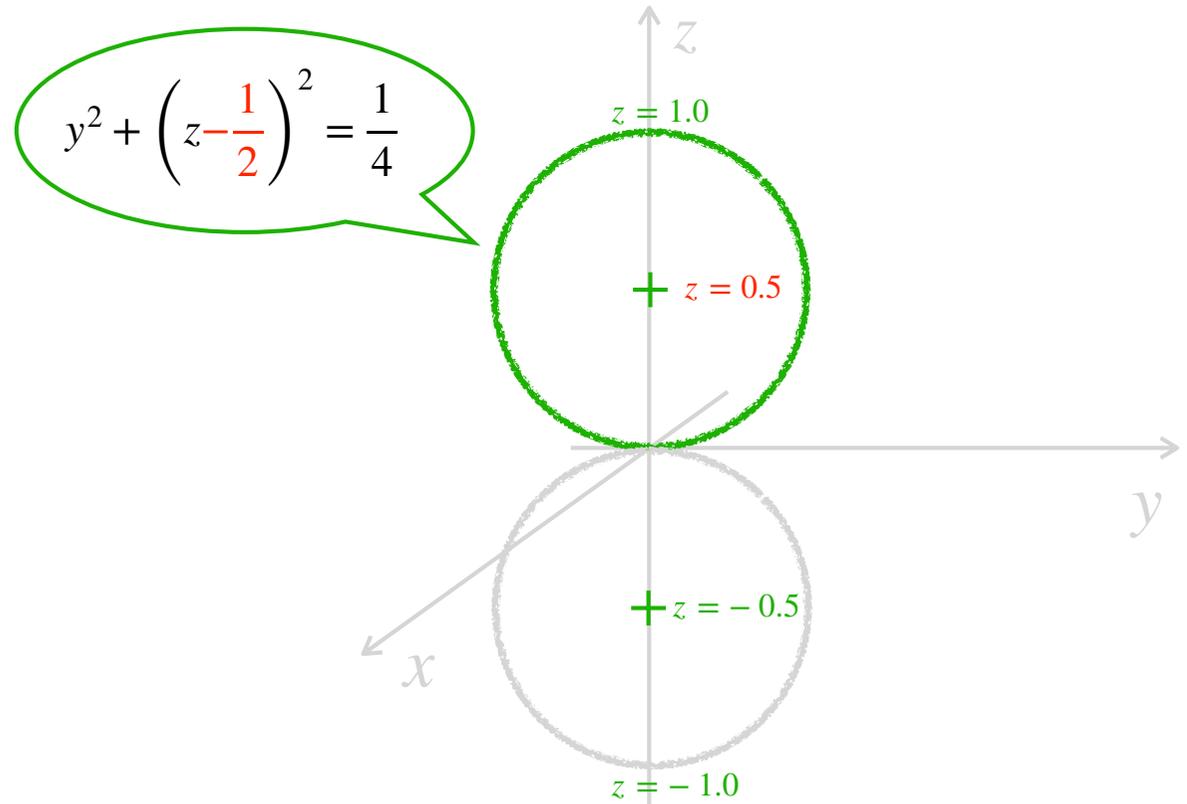
$$y^2 + \left(z \mp \frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}$$

$$x = 0$$



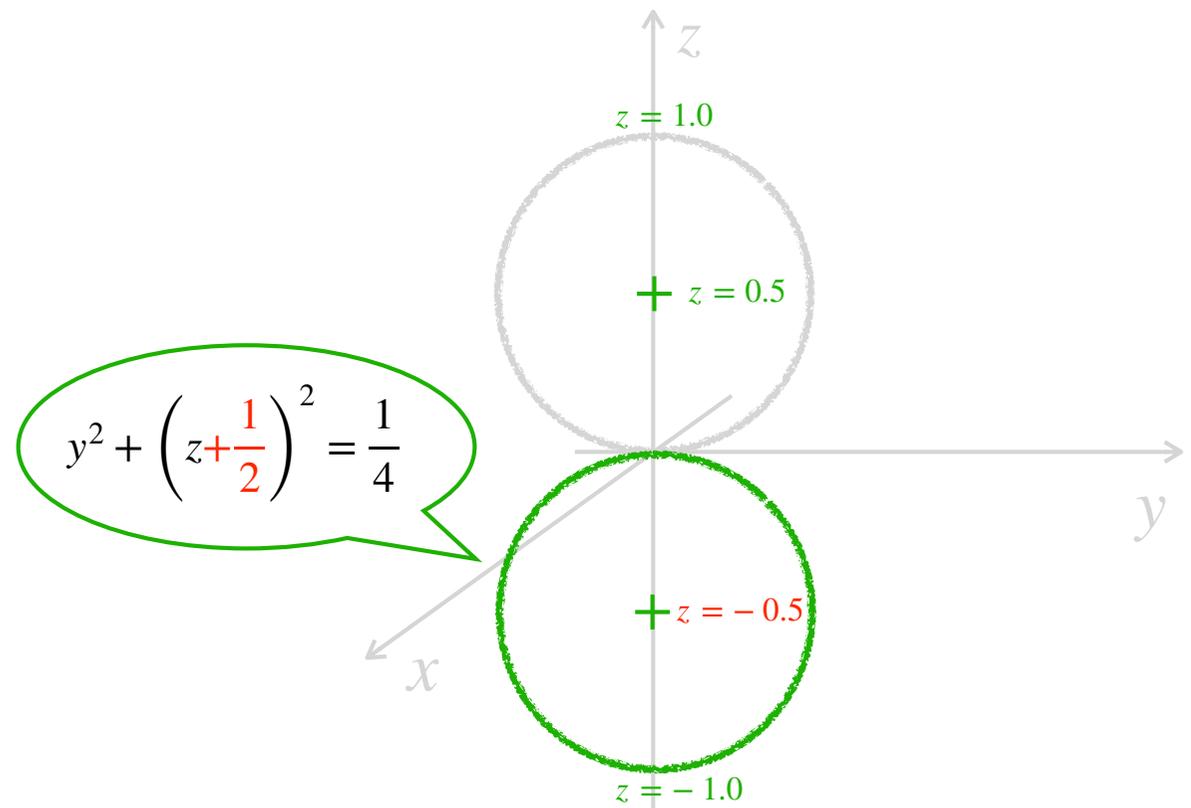
Représentation de l'orbitale

$$\varphi_{2p_z}(x, y, z) = z \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$



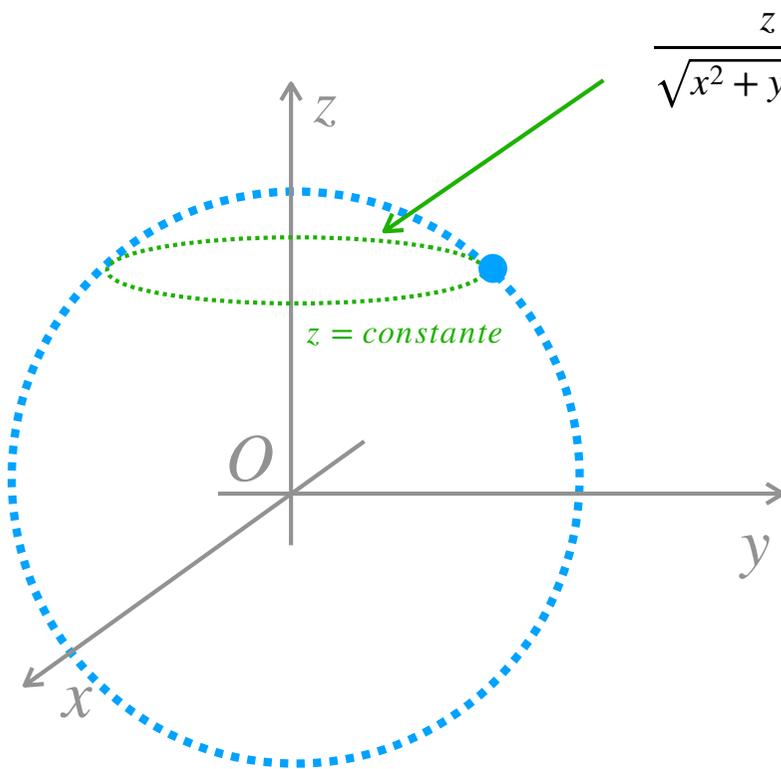
Représentation de l'orbitale

$$\varphi_{2p_z}(x, y, z) = z \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$



Représentation de l'orbitale

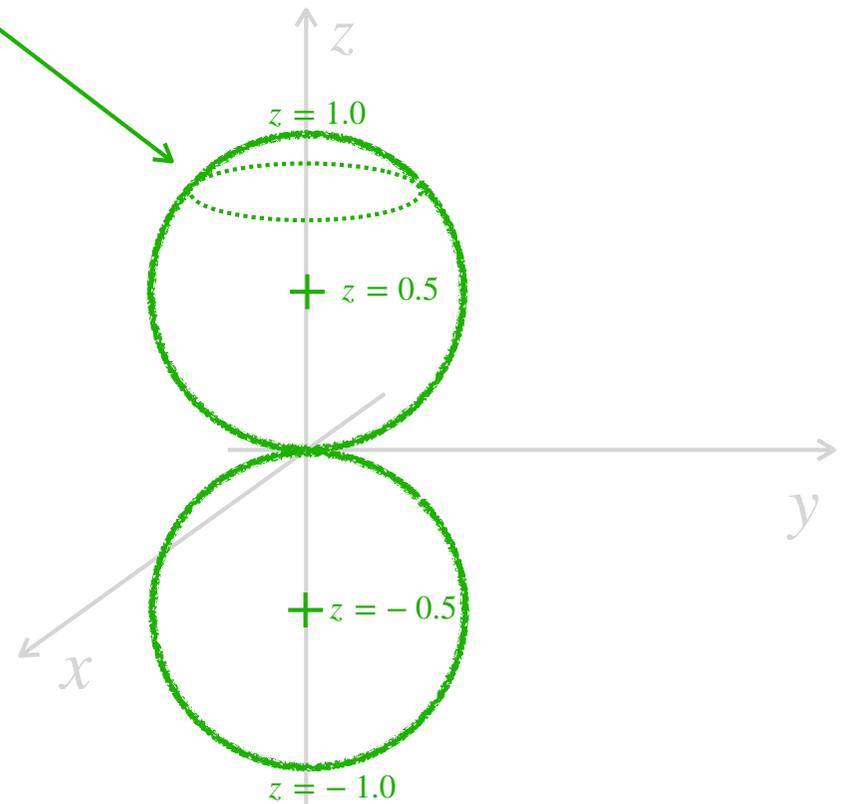
$$\varphi_{2p_z}(x, y, z) = z \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$



sphère caractérisée par
 $x^2 + y^2 + z^2 = \text{constante}$

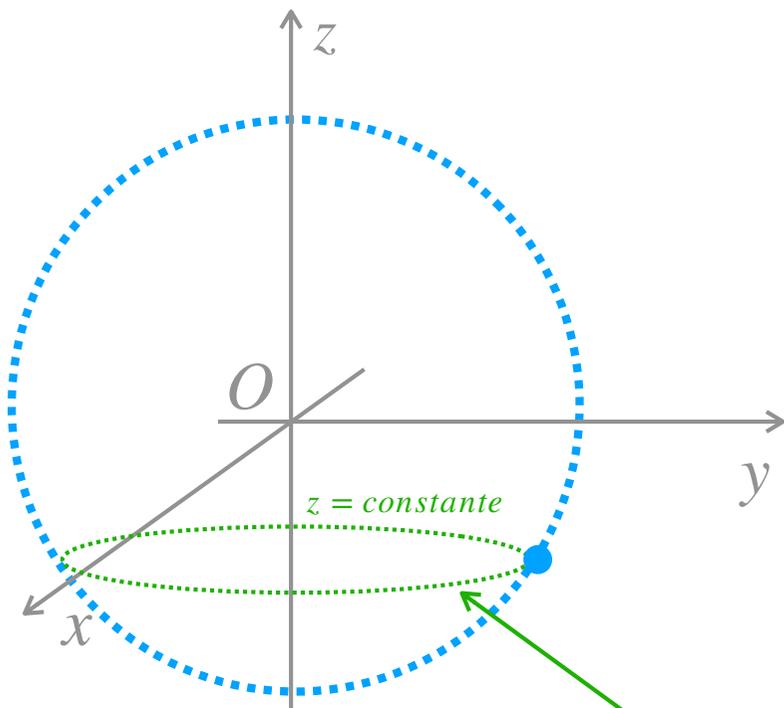
Espace réel

$$\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \text{constante}$$



Représentation de l'orbitale

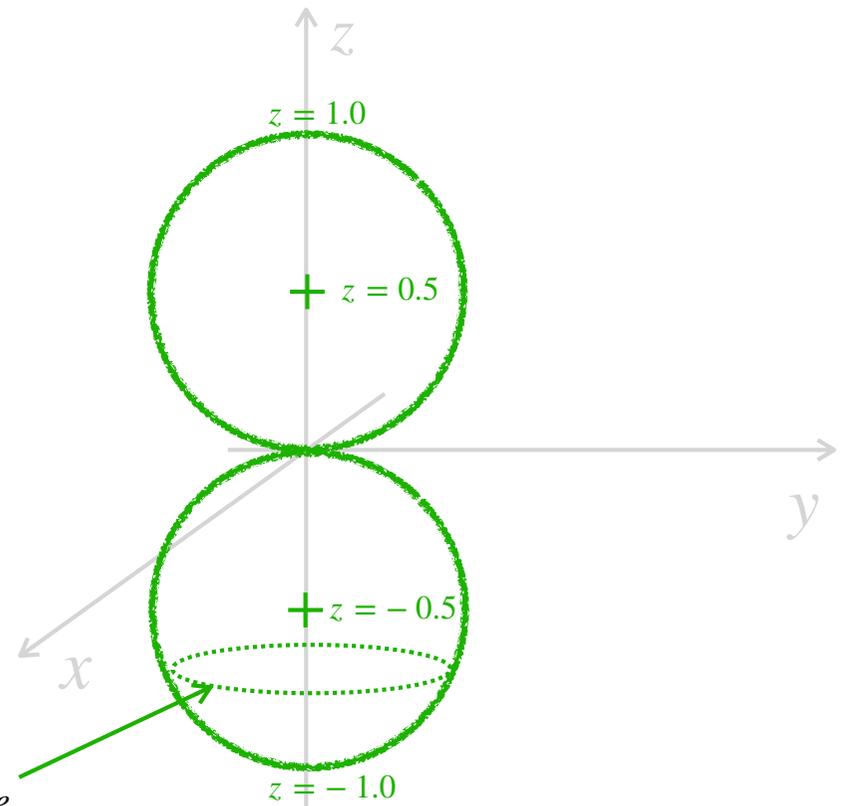
$$\varphi_{2p_z}(x, y, z) = z \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$



sphère caractérisée par
 $x^2 + y^2 + z^2 = \text{constante}$

Espace réel

$$\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \text{constante}$$



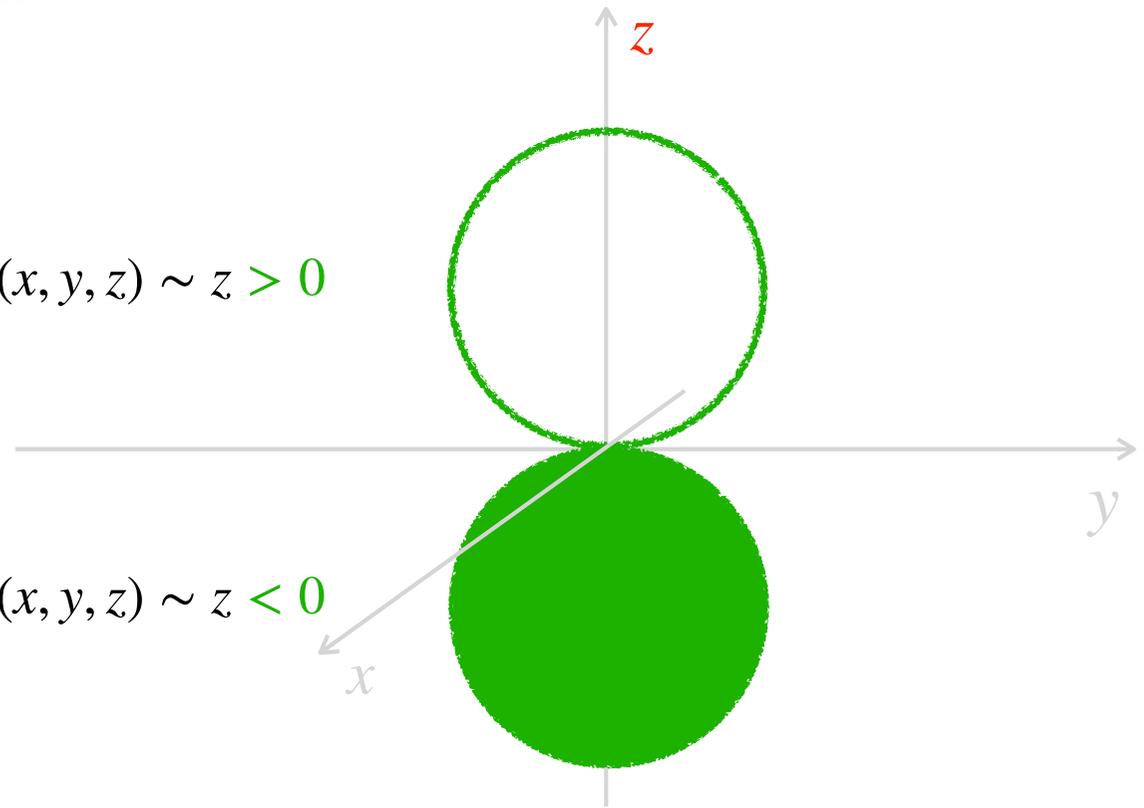
Représentation de l'orbitale

Représentation en 3D de l'orbitale $2p_z$

$$\varphi_{2p_z}(x, y, z) = z \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}}$$

$$\varphi_{2p_z}(x, y, z) \sim z > 0$$

$$\varphi_{2p_z}(x, y, z) \sim z < 0$$

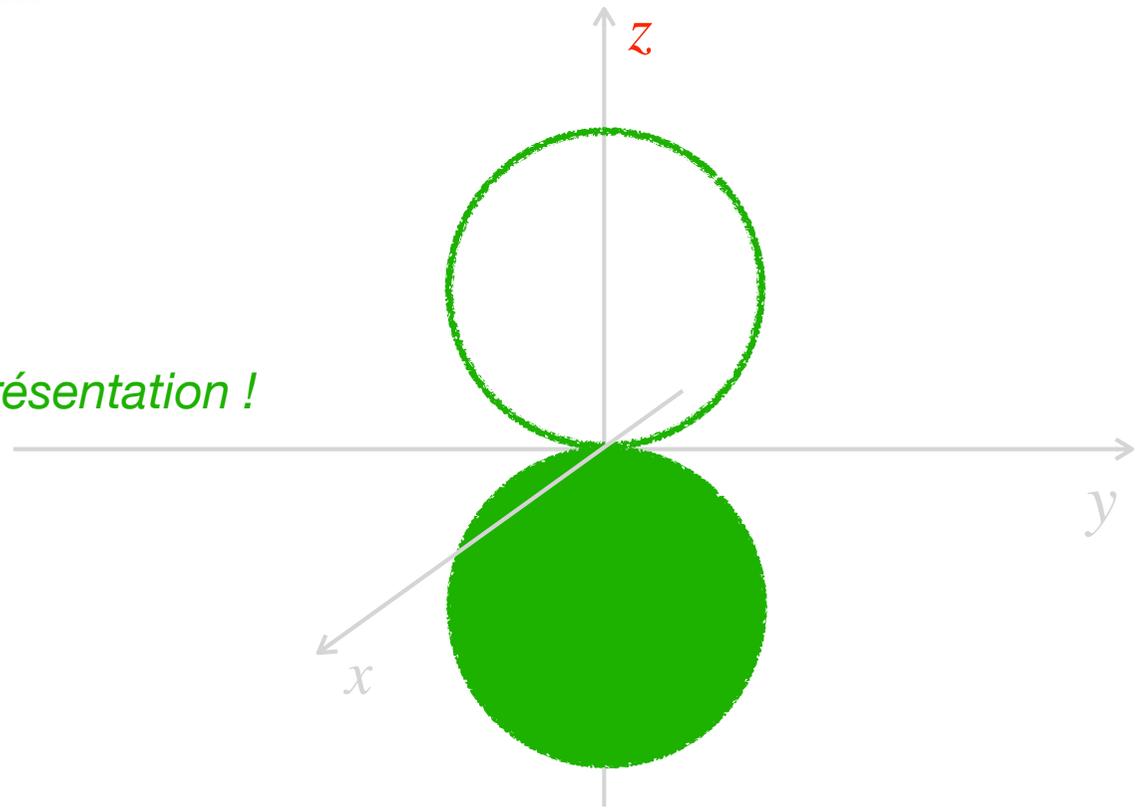


Représentation usuelle

Représentation en 3D d'une orbitale p_z

$$\varphi_{2p_z}(x, y, z) = z \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}}$$

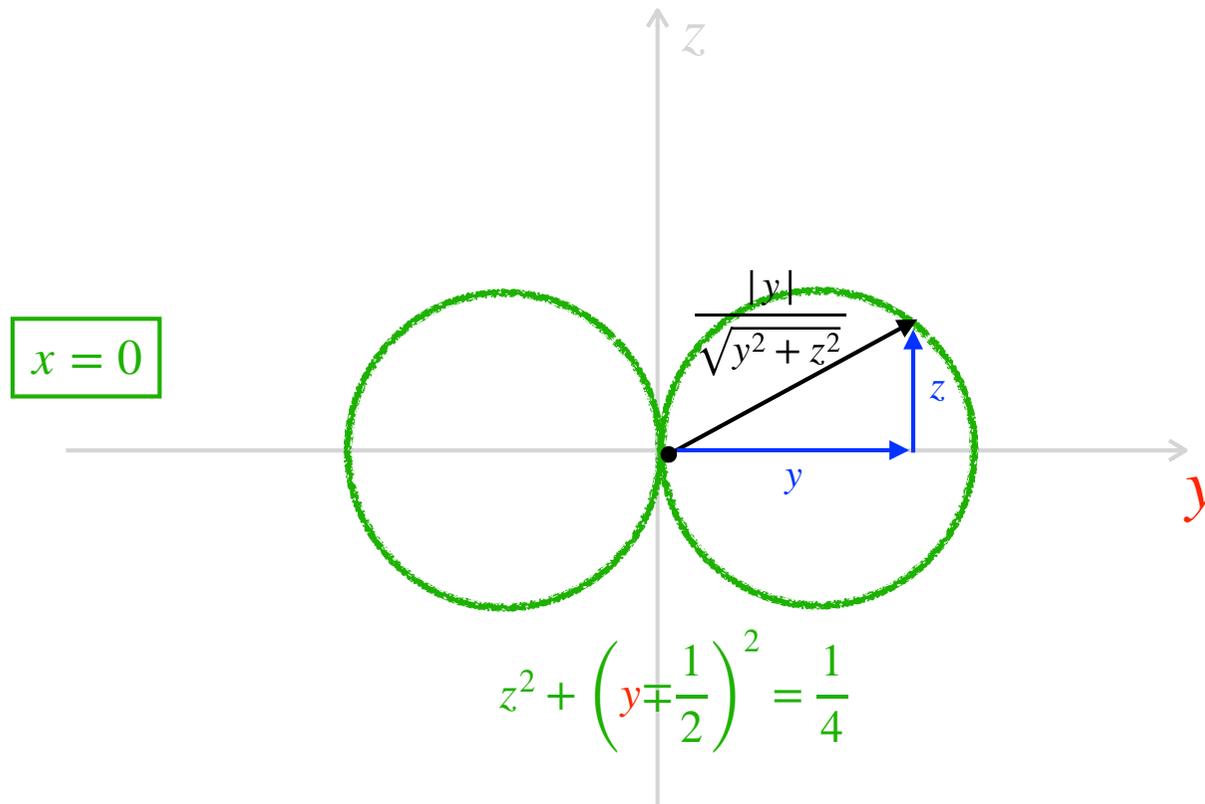
Toutes les orbitales p_z ont cette représentation !



Représentation usuelle

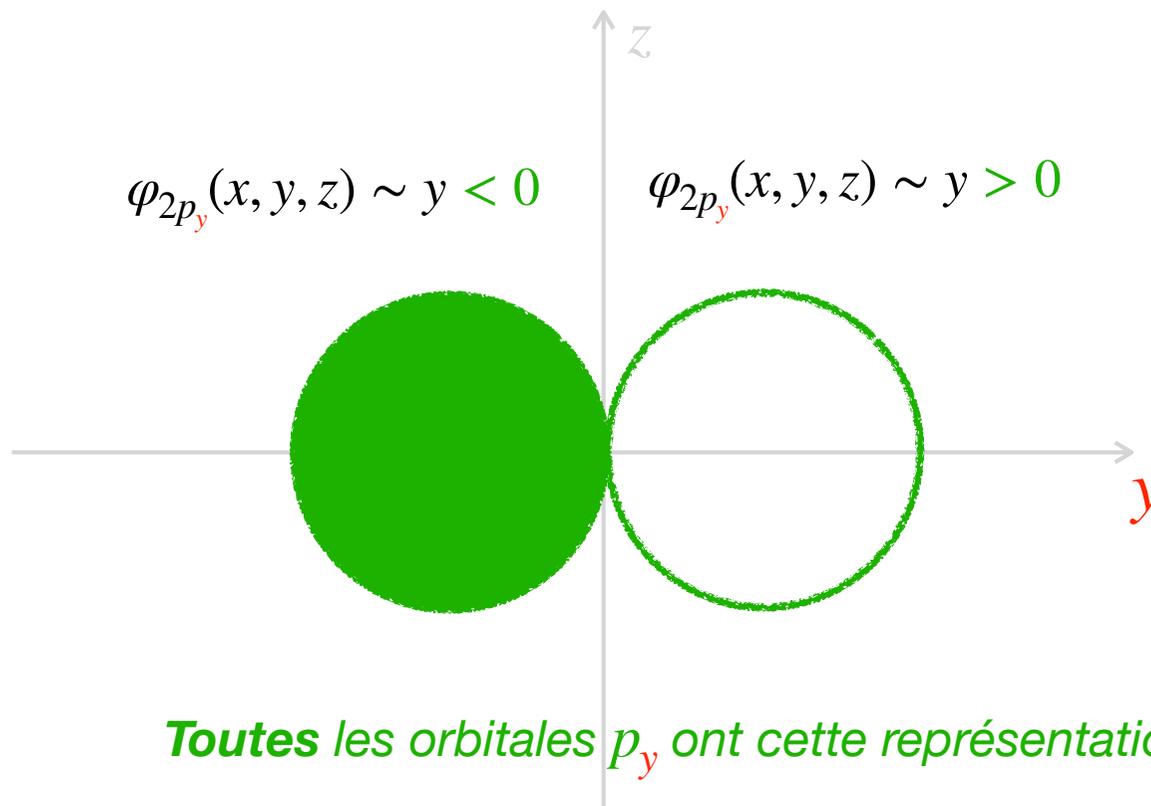
Représentation en 3D de l'orbitale $2p_y$

$$\begin{aligned}\varphi_{2p_y}(x, y, z) &= y \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \\ &= \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\end{aligned}$$



Représentation en 3D de l'orbitale $2p_y$

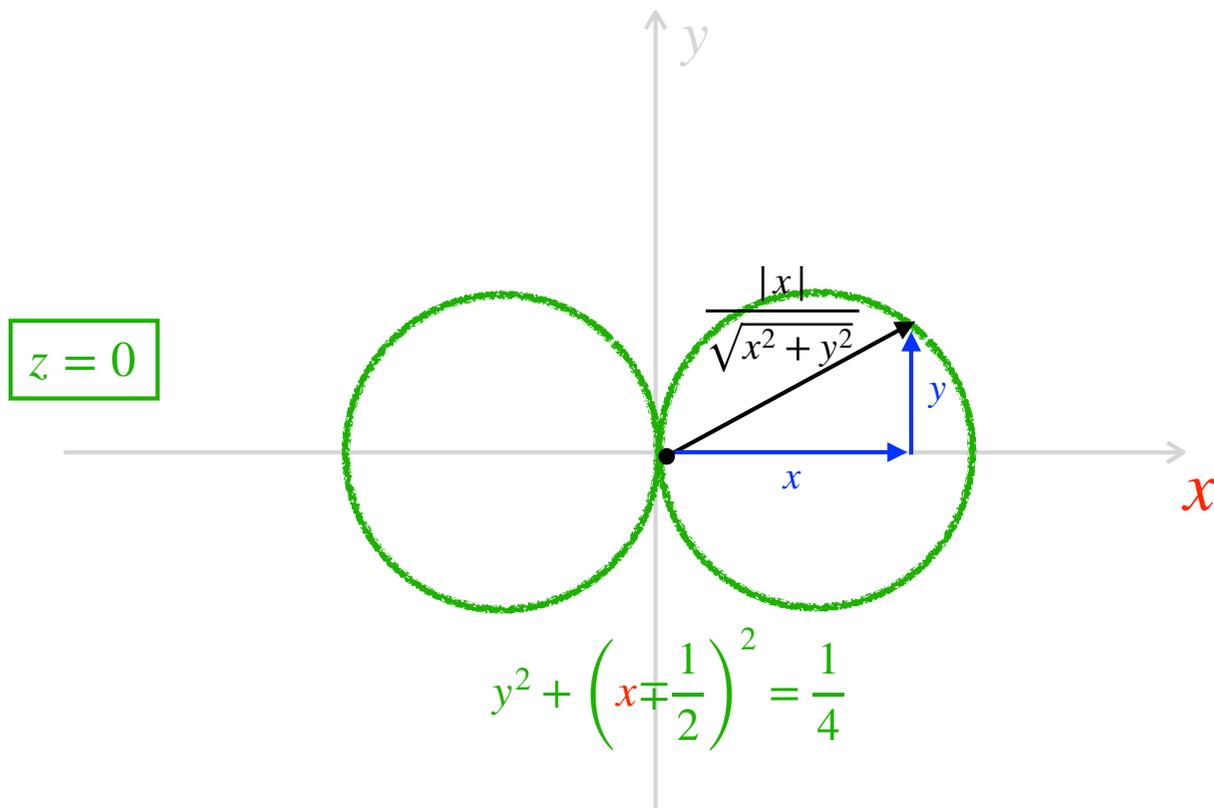
$$\begin{aligned}\varphi_{2p_y}(x, y, z) &= y \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \\ &= \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\end{aligned}$$



Toutes les orbitales p_y ont cette représentation !

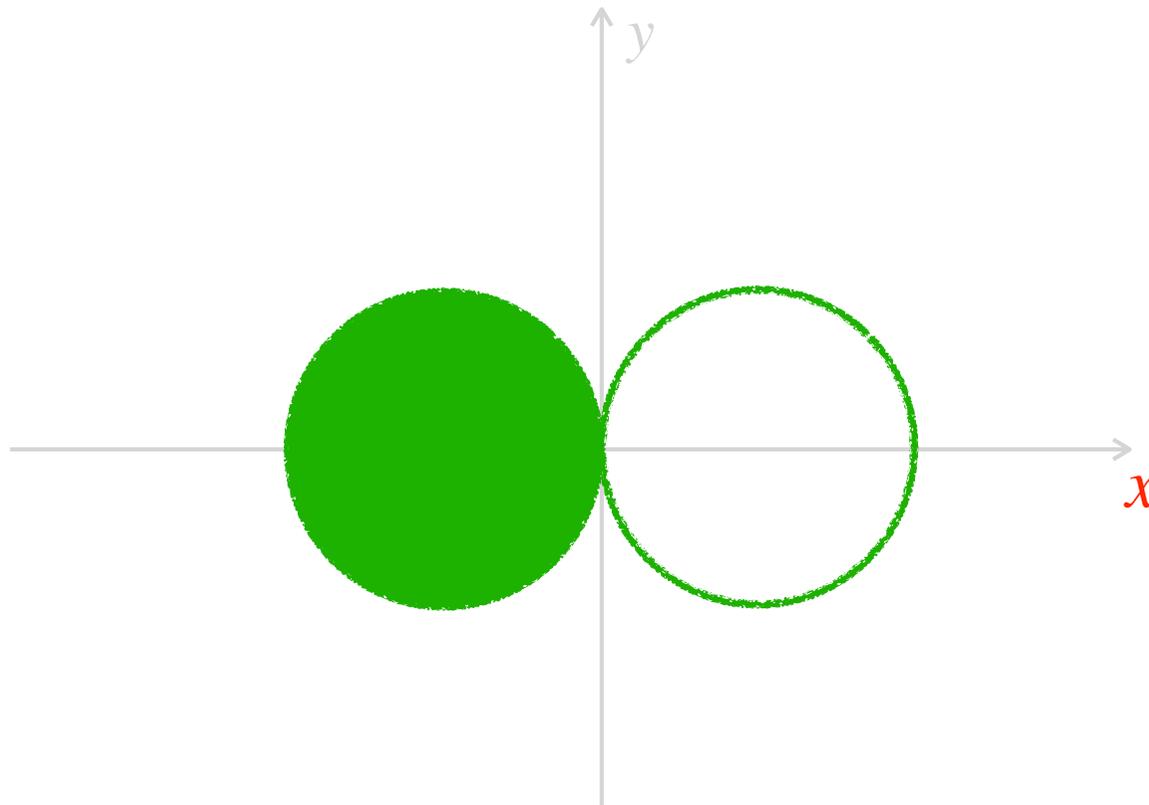
Représentation en 3D de l'orbitale $2p_x$

$$\begin{aligned}\varphi_{2p_x}(x, y, z) &= x \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \\ &= \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\end{aligned}$$



Représentation en 3D de l'orbitale $2p_x$

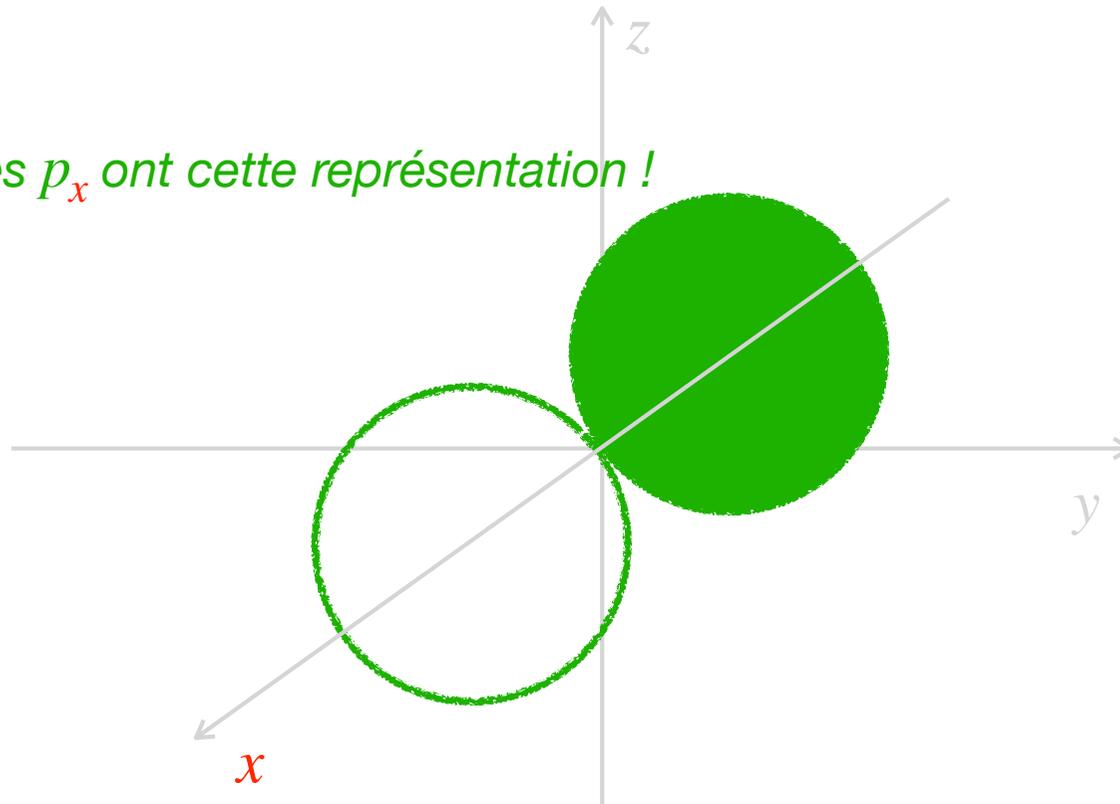
$$\begin{aligned}\varphi_{2p_x}(x, y, z) &= x \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \\ &= \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\end{aligned}$$



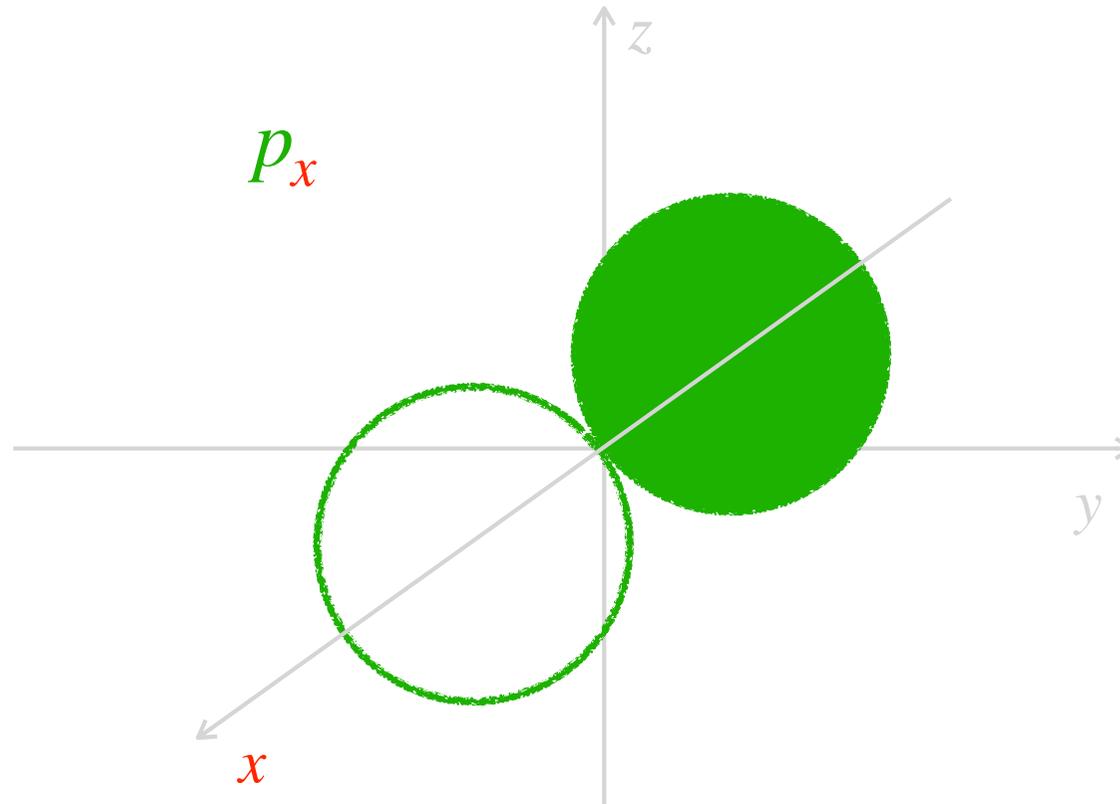
Représentation en 3D de l'orbitale $2p_x$

$$\begin{aligned}\varphi_{2p_x}(x, y, z) &= x \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \\ &= \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\end{aligned}$$

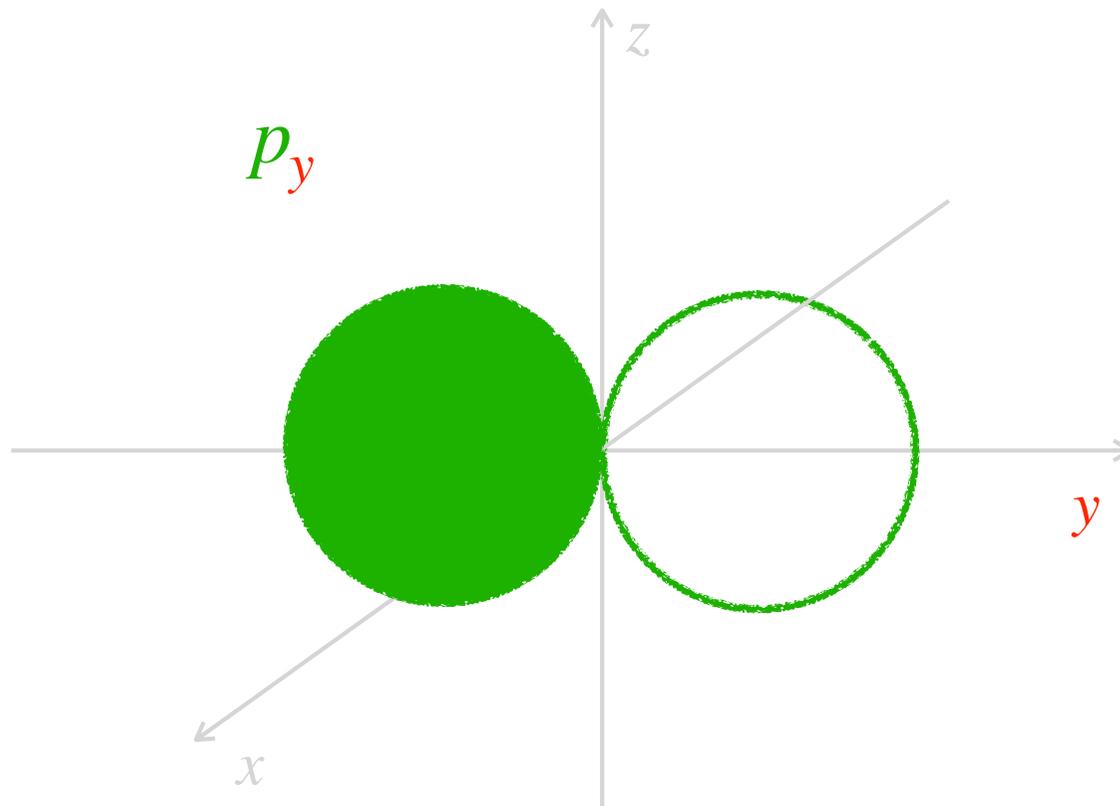
Toutes les orbitales p_x ont cette représentation !



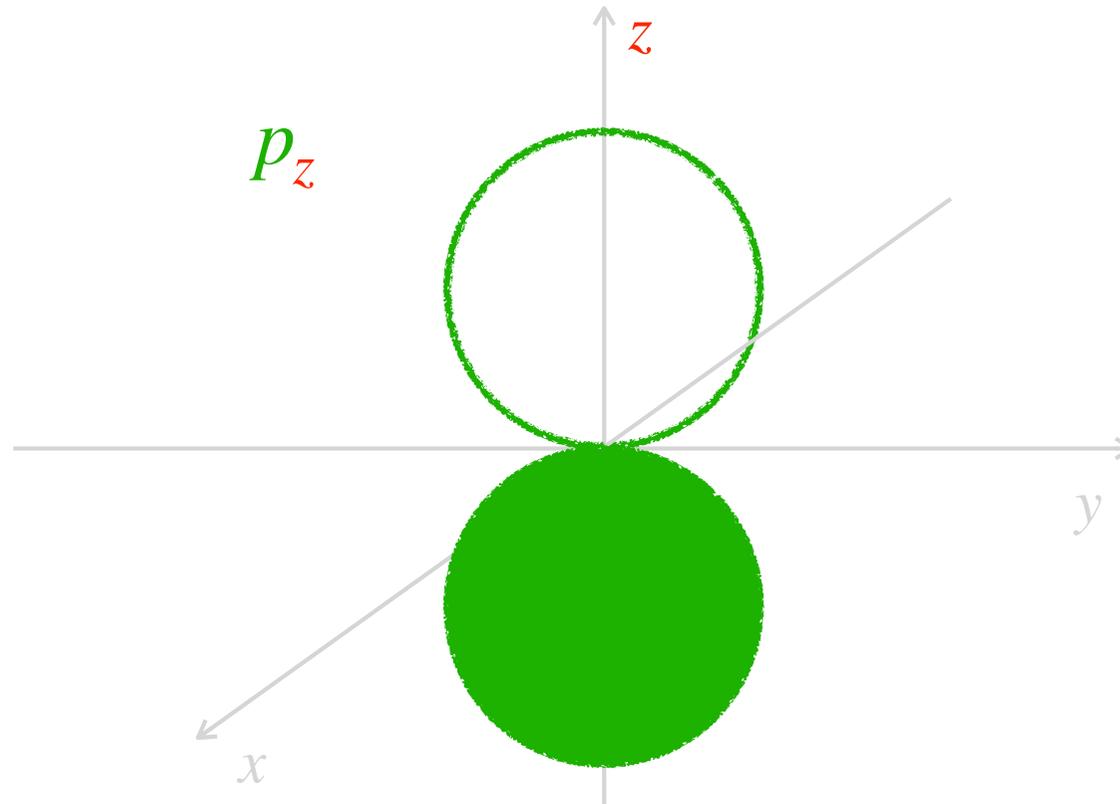
Résumé : représentation en 3D des orbitales p



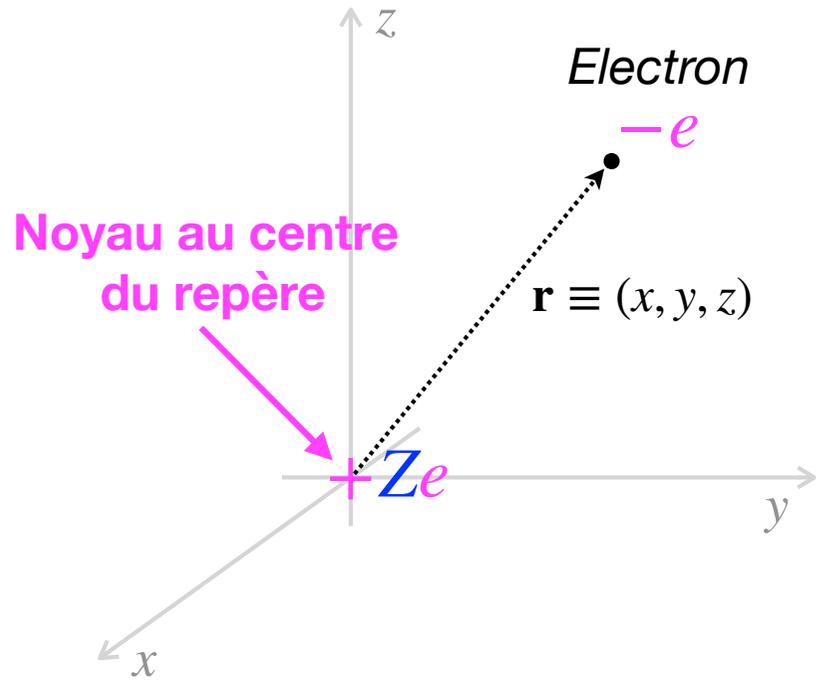
Résumé : représentation en 3D des orbitales p



Résumé : représentation en 3D des orbitales p



Atome hydrogénoïde



Numéro atomique

$$v(\mathbf{r}) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}|}$$

Attraction
électron-noyau

Atome hydrogéoïde

Il nous faut résoudre

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi(x, y, z) = \epsilon \varphi(x, y, z)$$

Atome hydrogéoïde

Il nous faut résoudre

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times \right] \varphi(x, y, z) = \epsilon \varphi(x, y, z)$$



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{(\sqrt{Z}e)^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times \right] \varphi(x, y, z) = \epsilon \varphi(x, y, z)$$

Atome hydrogéoïde

Atome d'hydrogène où la charge électronique est modifiée comme suit : $e \rightarrow \sqrt{Z}e$

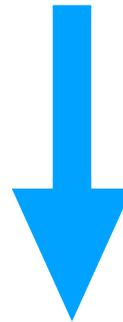


$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{(\sqrt{Z}e)^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi(x, y, z) = \epsilon \varphi(x, y, z)$$

Atome hydrogéoïde

$$\varepsilon_{n,l,m} = \frac{\varepsilon_{1s}}{n^2} \quad \varepsilon_{1s} = -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 \hbar^2} \approx -13.6 \text{ eV}$$

Atome d'hydrogène



$$e \rightarrow \sqrt{Z}e$$

$$\varepsilon = \varepsilon(Z) \equiv \frac{Z^2 \varepsilon_{1s}}{n^2} \approx \frac{-13.6 Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

Atome hydrogéoïde

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

Atome d'hydrogène



$$e \rightarrow \sqrt{Z}e$$

$$a_0(Z) = \frac{a_0}{Z}$$

“contraction”

Atome hydrogéoïde

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi(x, y, z) = \epsilon(Z)\varphi(x, y, z)$$



$$\frac{\partial \epsilon(Z)}{\partial Z} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle r^{-1} \rangle$$

Théorème d'Hellmann – Feynman

Atome hydrogéoïde

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \times \varphi(x, y, z) = \epsilon(Z)\varphi(x, y, z)$$



$$\frac{\partial \epsilon(Z)}{\partial Z} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle r^{-1} \rangle$$



$$\frac{1}{\langle r^{-1} \rangle} = -\frac{e^2 n^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2Z\epsilon_{1s}}$$

Atome hydrogéoïde

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi(x, y, z) = \epsilon(Z)\varphi(x, y, z)$$



$$\frac{\partial \epsilon(Z)}{\partial Z} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle r^{-1} \rangle$$



$$\epsilon_{1s} = -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}$$

$$\frac{1}{\langle r^{-1} \rangle} = -\frac{e^2 n^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2Z\epsilon_{1s}} = \frac{n^2}{Z} \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$

Atome hydrogéoïde

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi(x, y, z) = \epsilon(Z)\varphi(x, y, z)$$



$$\frac{\partial \epsilon(Z)}{\partial Z} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle r^{-1} \rangle$$



$$\frac{1}{\langle r^{-1} \rangle} = -\frac{e^2 n^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2Z\epsilon_{1s}} = \frac{n^2}{Z} \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = \frac{n^2 a_0}{Z}$$

Atome hydrogéoïde

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \varphi(x, y, z) = \epsilon(Z)\varphi(x, y, z)$$



$$\frac{\partial \epsilon(Z)}{\partial Z} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle r^{-1} \rangle$$



“distance” électron-noyau

$$\frac{1}{\langle r^{-1} \rangle} = \frac{n^2 a_0}{Z}$$

Approche mono-électronique de l'atome **multi-électronique**

Il nous faut désormais résoudre

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} + v_{ee}(x, y, z) \right) \right] \varphi(x, y, z) = \epsilon \varphi(x, y, z)$$

**Énergie potentielle décrivant l'interaction de l'électron
avec les autres électrons**

Table d'énergies orbitales atomiques (en eV)

1s	H -13.6							He -24.6
2s	Li -5.4	Be -9.3	B -14.0	C -19.4	N -25.6	O -32.3	F -40.2	Ne -48.5
2p	-3.5	-6.0	-8.3	-10.6	-13.2	-15.8	-18.6	-21.6
3s	Na -5.1	Mg -7.6	Al -11.3	Si -14.9	P -18.8	S -20.7	Cl -25.3	Ar -29.2
3p			-5.9	-7.7	-10.1	-11.6	-13.7	-15.8
4s	K -4.3	Ca -6.1	Ga -12.6	Ge -15.6	As -17.6	Se -20.8	Br -24.1	Kr -17.5
4p			-6.0	-7.6	-9.1	-10.8	-12.5	-14.3

Table d'énergies orbitales atomiques (en eV)

1s	H -13.6							He -24.6
2s	Li -5.4	Be -9.3	B -14.0	C -19.4	N -25.6	O -32.3	F -40.2	Ne -48.5
2p	-3.5	-6.0	-8.3	-10.6	-13.2	-15.8	-18.6	-21.6
3s	Na -5.1	Mg -7.6	Al -11.3	Si -14.9	P -18.8	S -20.7	Cl -25.3	Ar -29.2
3p			-5.9	-7.7	-10.1	-11.6	-13.7	-15.8
4s	K -4.3	Ca -6.1	Ga -12.6	Ge -15.6	As -17.6	Se -20.8	Br -24.1	Kr -17.5
4p			-6.0	-7.6	-9.1	-10.8	-12.5	-14.3

Table d'énergies orbitales atomiques (en eV)

Levée de dégénérescence



1s	H -13.6							He -24.6
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
2s	-5.4	-9.3	-14.0	-19.4	-25.6	-32.3	-40.2	-48.5
2p	-3.5	-6.0	-8.3	-10.6	-13.2	-15.8	-18.6	-21.6
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
3s	-5.1	-7.6	-11.3	-14.9	-18.8	-20.7	-25.3	-29.2
3p			-5.9	-7.7	-10.1	-11.6	-13.7	-15.8
	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4s	-4.3	-6.1	-12.6	-15.6	-17.6	-20.8	-24.1	-17.5
4p			-6.0	-7.6	-9.1	-10.8	-12.5	-14.3

Table d'énergies orbitales atomiques (en eV)

Oxygène

1s	H -13.6							He -24.6
2s	Li -5.4	Be -9.3	B -14.0	C -19.4	N -25.6	O -32.3		Ne -48.5
2p						-15.8		
3s	Na -5.1	Mg -7.6	Al -11.3	Si -14.9	P -18.8	S -20.7	Cl -25.3	Ar -29.2
3p			-5.9	-7.7	-10.1	-11.6	-13.7	-15.8
4s	K -4.3	Ca -6.1	Ga -12.6	Ge -15.6	As -17.6	Se -20.8	Br -24.1	Kr -17.5
4p			-6.0	-7.6	-9.1	-10.8	-12.5	-14.3

$\approx 16 \text{ eV}$

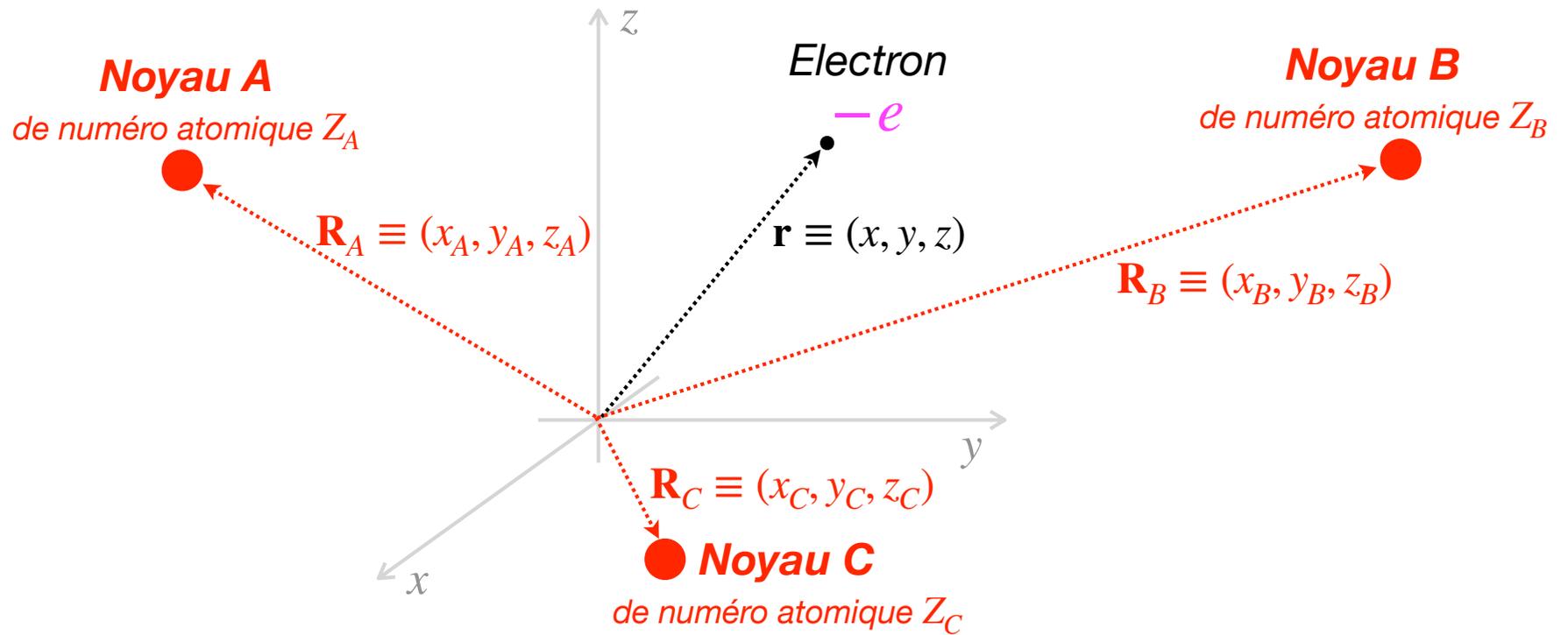
Table d'énergies orbitales atomiques (en eV)

Carbone

1s	H -13.6							He -24.6
2s	Li -5.4	Be -9.3	B -14.0	C -19.4	 $\approx 10 \text{ eV}$	O -32.3	F -40.2	Ne -48.5
2p	-3.5	-6.0	-8.3	-10.6		P -15.8	-18.6	-21.6
3s	Na -5.1	Mg -7.6	Al -11.3	Si -14.9	P -18.8	S -20.7	Cl -25.3	Ar -29.2
3p			-5.9	-7.7	-10.1	-11.6	-13.7	-15.8
4s	K -4.3	Ca -6.1	Ga -12.6	Ge -15.6	As -17.6	Se -20.8	Br -24.1	Kr -17.5
4p			-6.0	-7.6	-9.1	-10.8	-12.5	-14.3

Construction des orbitales moléculaires :
fragmentation puis perturbation

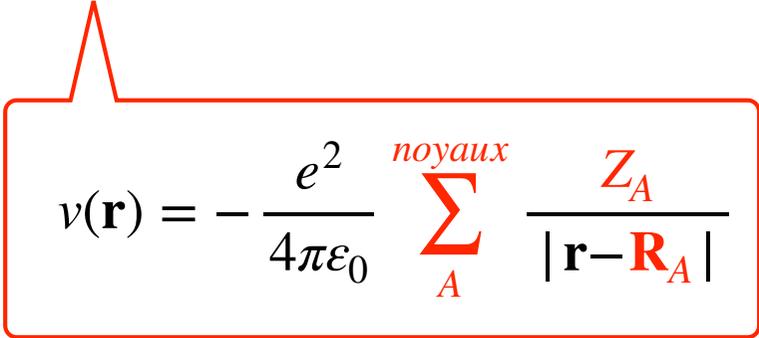
Molécule mono-électronique



Molécule mono-électronique

Il nous faut résoudre

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) \times \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$


$$v(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|}$$

Approche par fragmentation

Favorise la **localisation** de l'électron sur un des noyaux

$$v(\mathbf{r}) \rightarrow v^{frag.}(\mathbf{r})$$

Proche du noyau A

$$v^{frag.}(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|}$$

Approche par fragmentation

Favorise la **localisation**
de l'électron sur un des noyaux

$$v(\mathbf{r}) \rightarrow v^{frag.}(\mathbf{r})$$

Solutions atomiques
centrées sur les noyaux

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_i(\mathbf{r}) + v^{frag.}(\mathbf{r}) \times \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$$

Approche par fragmentation

Solutions atomiques
centrées sur les noyaux

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_i(\mathbf{r}) + v^{frag.}(\mathbf{r}) \times \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$$



Solutions moléculaires

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_i^M(\mathbf{r}) + \left(v^{frag.}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) - v^{frag.}(\mathbf{r}) \right) \times \varphi_i^M(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^M \varphi_i^M(\mathbf{r})$$

Approche par fragmentation

Solutions atomiques
centrées sur les noyaux

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_i(\mathbf{r}) + v^{frag.}(\mathbf{r}) \times \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$$



Solutions moléculaires

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_i^M(\mathbf{r}) + \left(v^{frag.}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) - v^{frag.}(\mathbf{r}) \right) \times \varphi_i^M(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^M \varphi_i^M(\mathbf{r})$$

$$\Delta v(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{B \neq A}^{noyaux} \frac{Z_B}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|}$$

Proche du noyau A

Approche par fragmentation

Solutions atomiques
centrées sur les noyaux

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_i(\mathbf{r}) + v^{frag.}(\mathbf{r}) \times \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$$



Solutions moléculaires

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_i^M(\mathbf{r}) + \left(v^{frag.}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) - v^{frag.}(\mathbf{r}) \right) \times \varphi_i^M(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^M \varphi_i^M(\mathbf{r})$$

$$0 \geq \Delta v(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{B \neq A}^{noyaux} \frac{Z_B}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|}$$

Proche du noyau A

Description post-fragmentation basée sur la théorie des perturbations

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_i(\mathbf{r}) + v^{frag.}(\mathbf{r}) \times \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$$



$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_i^M(\mathbf{r}) + \left(v^{frag.}(\mathbf{r}) + \Delta v(\mathbf{r}) \right) \times \varphi_i^M(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^M \varphi_i^M(\mathbf{r})$$



$$\varphi_i^M(\mathbf{r}) \approx \varphi_i(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \frac{\beta_{ij}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \varphi_j(\mathbf{r})$$

Description post-fragmentation basée sur la théorie des perturbations

$$\beta_{ij} = \int d\mathbf{r} \Delta v(\mathbf{r}) \times \varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}) \sim - \int d\mathbf{r} \varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r})$$

$$\varphi_i^M(\mathbf{r}) \approx \varphi_i(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \frac{\beta_{ij}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \varphi_j(\mathbf{r})$$

Description post-fragmentation basée sur la théorie des perturbations

$$\beta_{ij} = \int d\mathbf{r} \Delta v(\mathbf{r}) \times \varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}) \sim - \int d\mathbf{r} \varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r})$$

$$\varphi_i^M(\mathbf{r}) \approx \varphi_i(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \frac{\beta_{ij}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \varphi_j(\mathbf{r})$$

Orbitale moléculaire

Orbitales atomiques

Description post-fragmentation basée sur la théorie des perturbations

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_i(\mathbf{r}) + v^{frag.}(\mathbf{r}) \times \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$$



$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_i^M(\mathbf{r}) + \left(v^{frag.}(\mathbf{r}) + \Delta v(\mathbf{r}) \right) \times \varphi_i^M(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^M \varphi_i^M(\mathbf{r})$$



$$\varphi_i^M(\mathbf{r}) \approx \varphi_i(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \frac{\beta_{ij}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \varphi_j(\mathbf{r})$$

Énergie orbitale
moléculaire



$$\varepsilon_i^M \approx \varepsilon_i + \sum_{j \neq i} \frac{\beta_{ij}^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}$$

Diagramme d'énergies orbitales :
Interaction entre deux orbitales atomiques $\varphi_1(\mathbf{r})$ et $\varphi_2(\mathbf{r})$

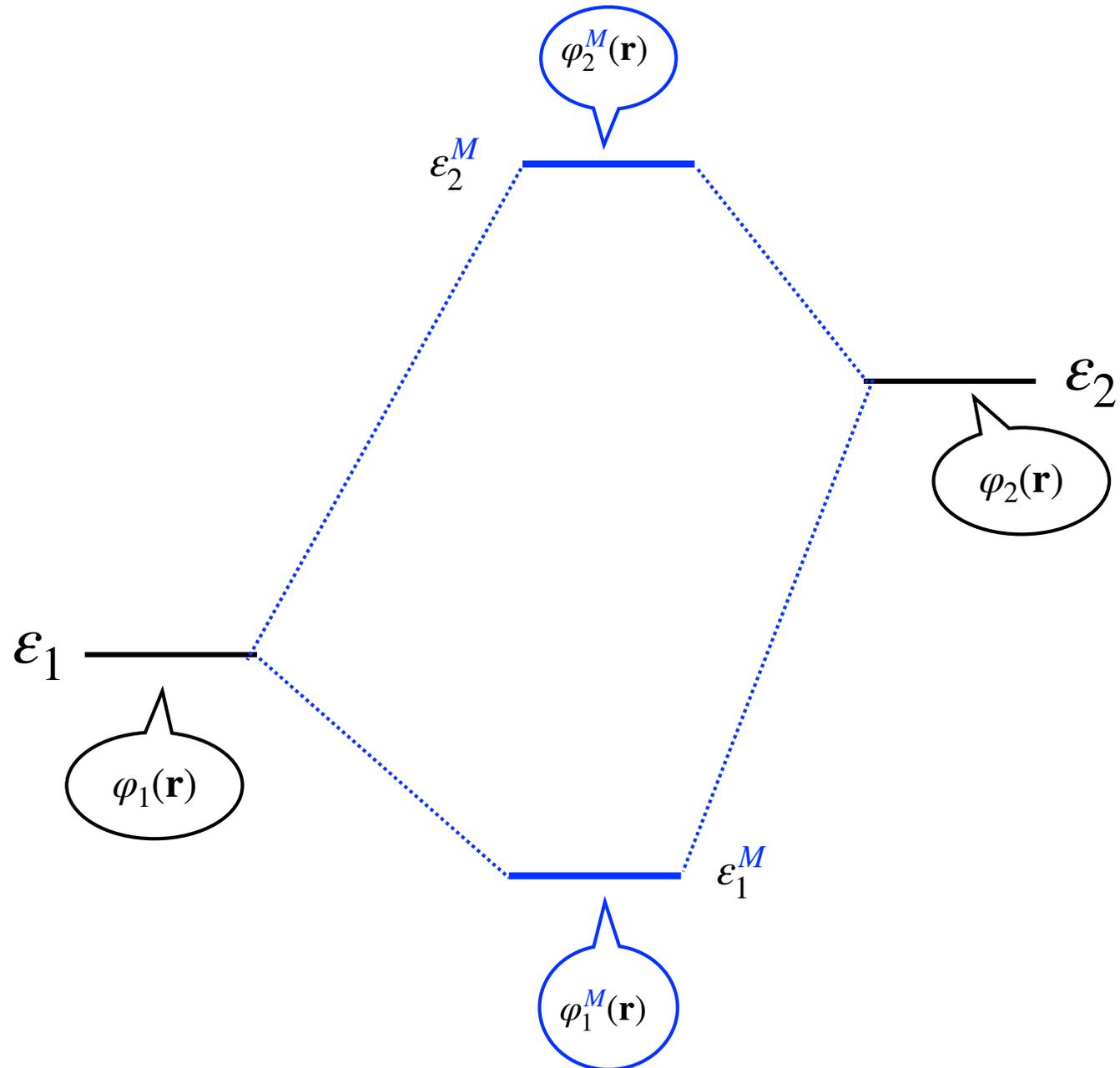
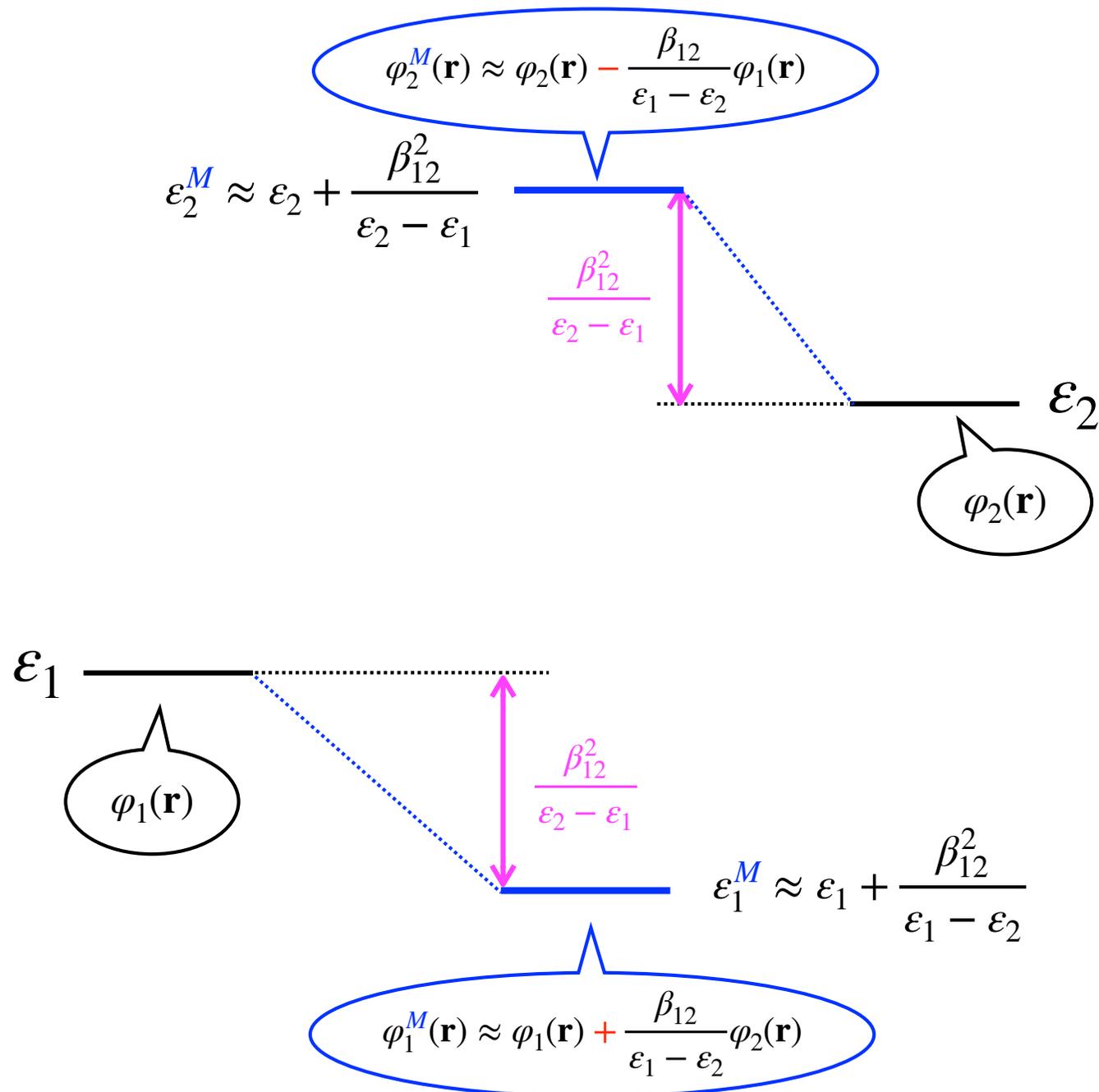


Diagramme d'énergies orbitales :

Interaction entre deux orbitales atomiques $\varphi_1(\mathbf{r})$ et $\varphi_2(\mathbf{r})$



Exercice

Construire les diagrammes d'orbitales moléculaires des molécules diatomiques suivantes :
HCl, NaH et HF.

Diagramme d'énergies orbitales : Interaction entre deux orbitales atomiques $\varphi_1(\mathbf{r})$ et $\varphi_2(\mathbf{r})$

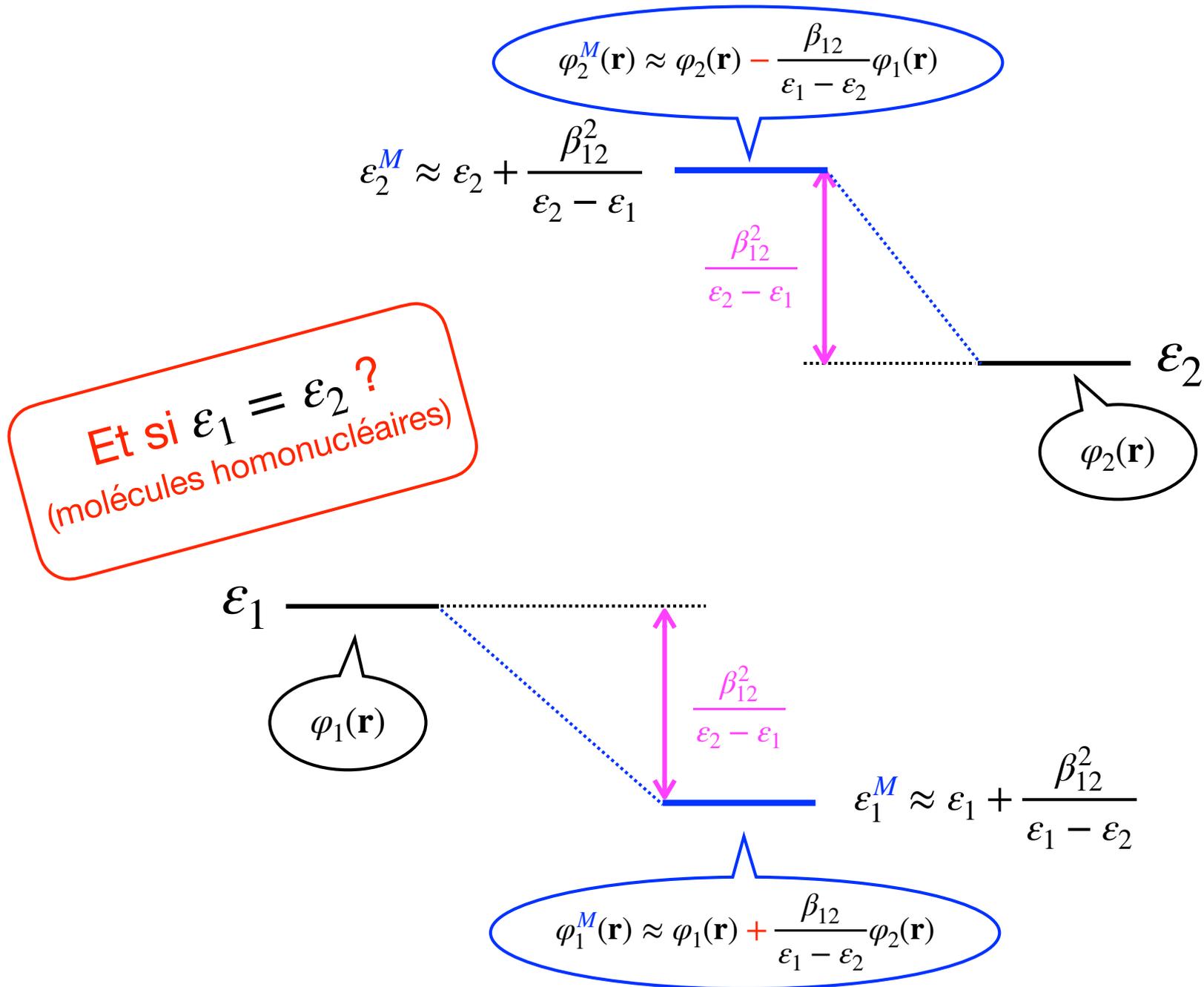
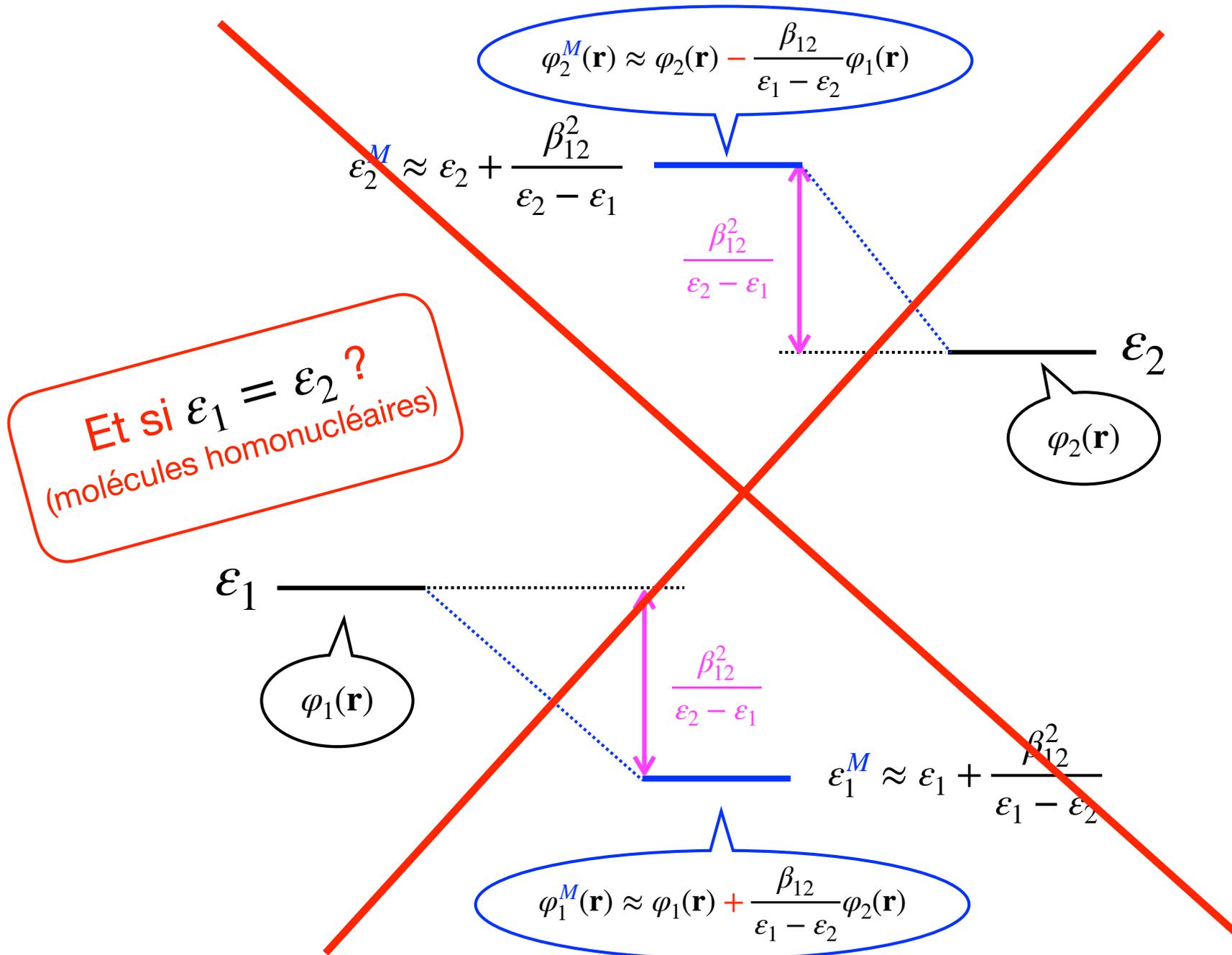
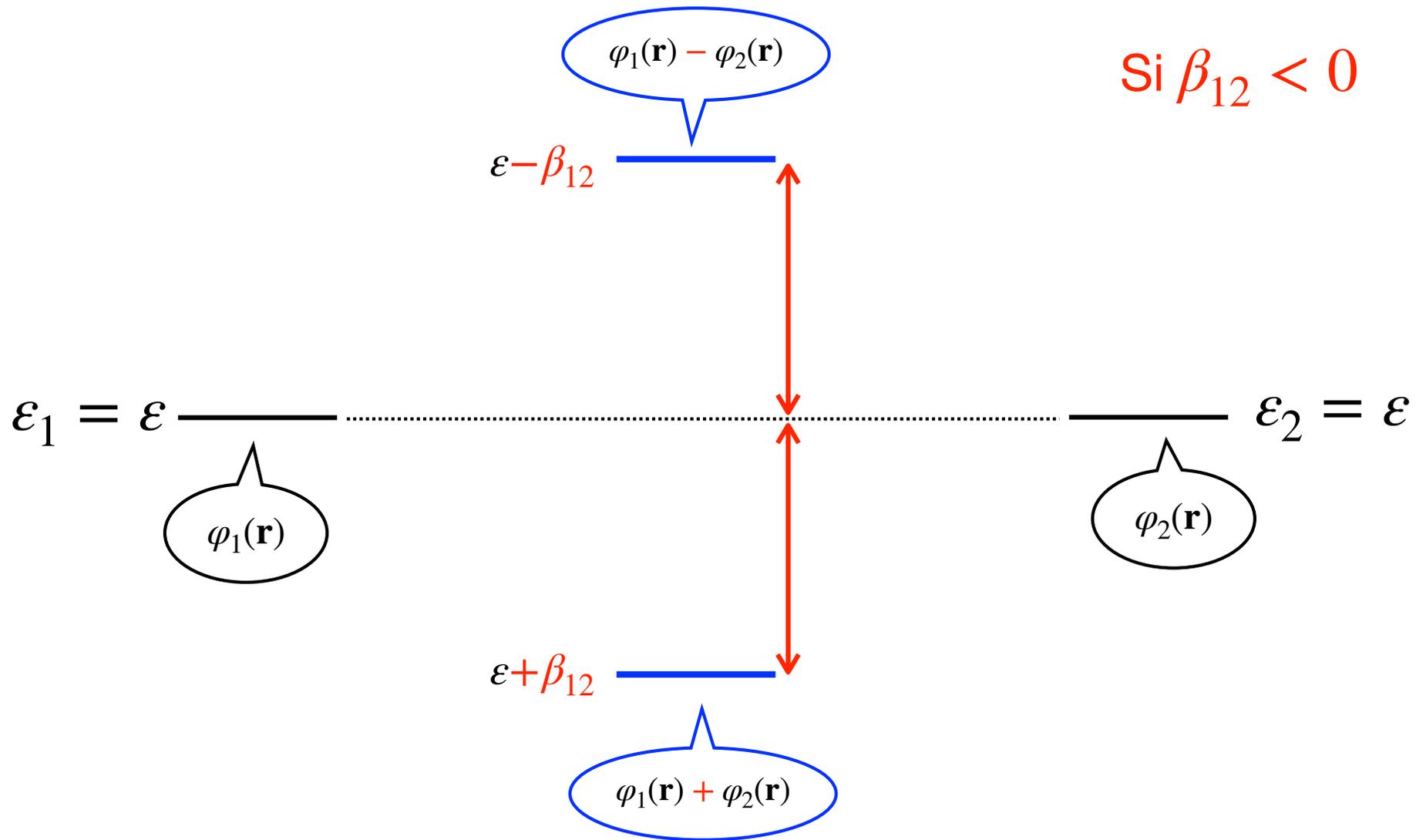


Diagramme d'énergies orbitales :

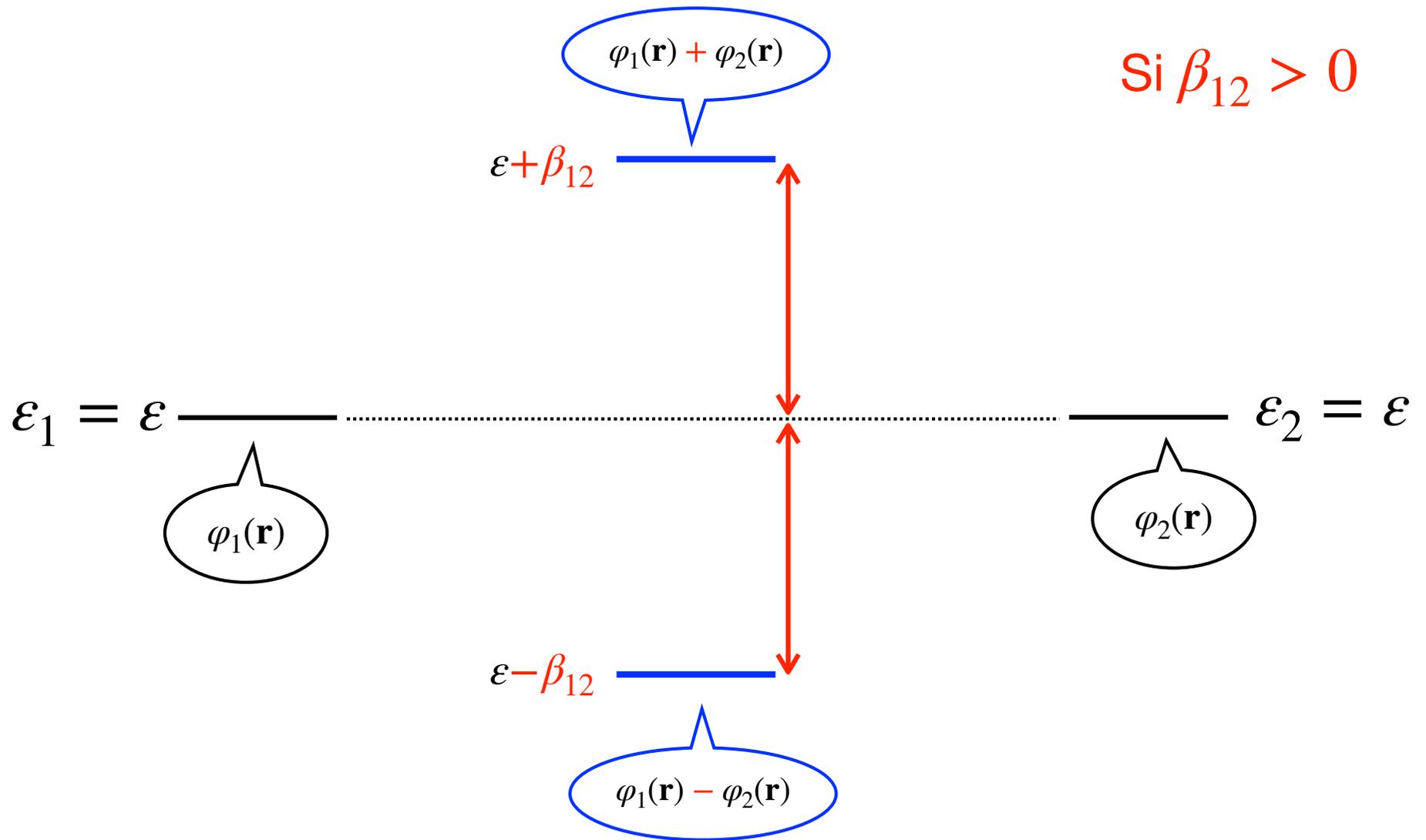
Interaction entre deux orbitales atomiques $\varphi_1(\mathbf{r})$ et $\varphi_2(\mathbf{r})$



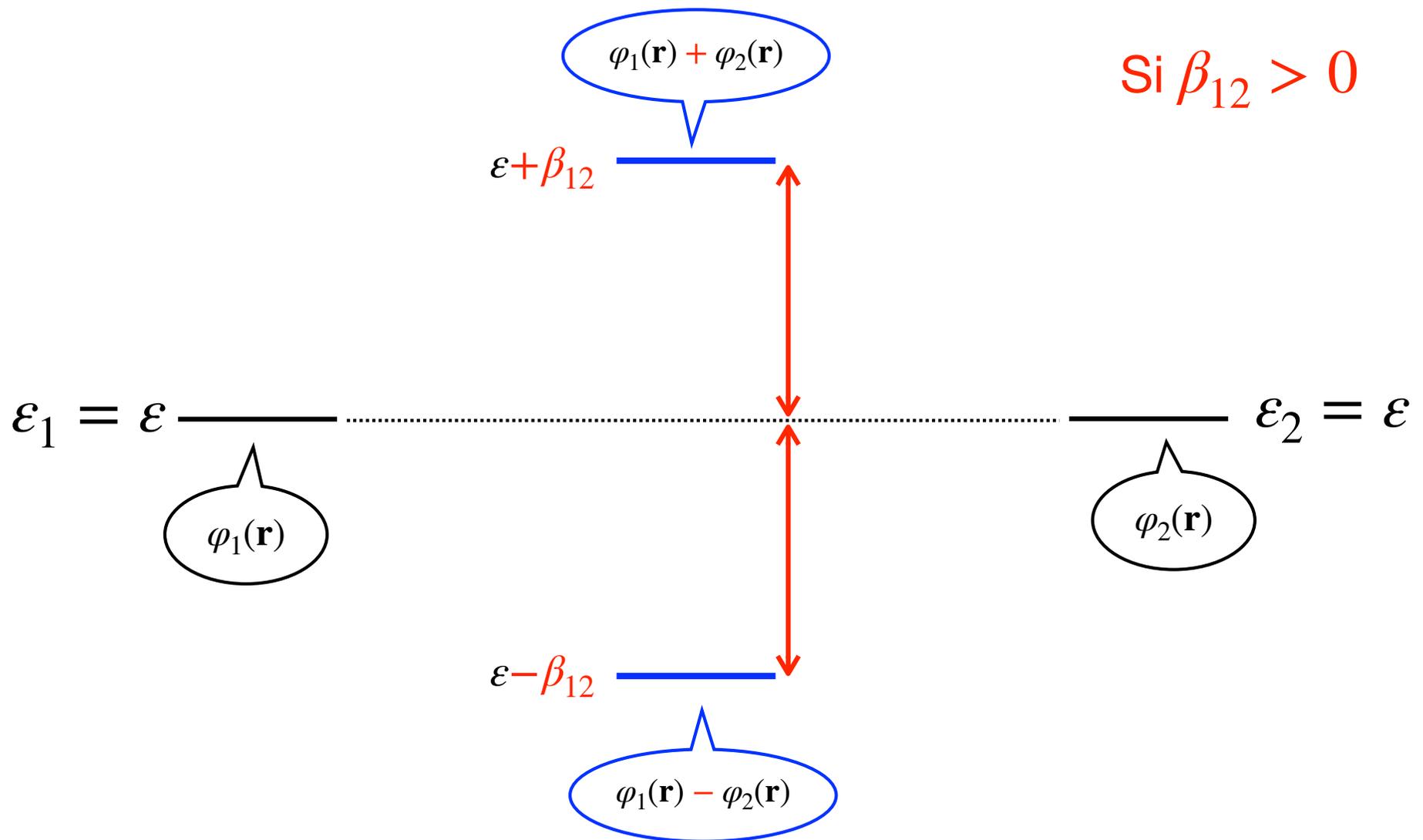
Interaction entre deux orbitales atomiques de même énergie



Interaction entre deux orbitales atomiques de même énergie



Interaction entre deux orbitales atomiques de même énergie



Nous démontrerons ce résultat en TD

Description post-fragmentation basée sur la théorie des perturbations

Et si $\varepsilon_j = \varepsilon_i$?

$$\varphi_i^M(\mathbf{r}) \approx \varphi_i(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \frac{\beta_{ij}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \varphi_j(\mathbf{r})$$

$$\varepsilon_i^M \approx \varepsilon_i + \sum_{j \neq i} \frac{\beta_{ij}^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}$$



Description post-fragmentation basée sur la théorie des perturbations

Et si $\varepsilon_j = \varepsilon_i$?

Il faut **élargir les fragments**

(utiliser une diatomique **homonucléaire** au lieu d'un seul atome par exemple).

$$\varphi_i^M(\mathbf{r}) \approx \varphi_i(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \frac{\beta_{ij}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \varphi_j(\mathbf{r})$$

$$\varepsilon_i^M \approx \varepsilon_i + \sum_{j \neq i} \frac{\beta_{ij}^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}$$

Description post-fragmentation basée sur la théorie des perturbations

Et si $\varepsilon_j = \varepsilon_i$?

Il faut **élargir les fragments**

(utiliser une diatomique **homonucléaire** au lieu d'un seul atome par exemple).

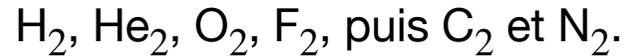
Les orbitales $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$ deviennent alors des **orbitales “pré-moléculaires”**
dont on peut **ensuite** décrire l'interaction en théorie des perturbations.

$$\varphi_i^M(\mathbf{r}) \approx \varphi_i(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \frac{\beta_{ij}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \varphi_j(\mathbf{r})$$

$$\varepsilon_i^M \approx \varepsilon_i + \sum_{j \neq i} \frac{\beta_{ij}^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}$$

Exercice

1) Construire les diagrammes d'orbitales moléculaires des molécules diatomiques suivantes :



2) En déduire les ordres de liaison (*bond order* en anglais) de ces molécules,

$$B . O . = \frac{N_{e^-}^{liantes} - N_{e^-}^{anti-liantes}}{2},$$

où $N_{e^-}^{liantes}$ ($N_{e^-}^{anti-liantes}$) est le nombre d'électrons occupant les orbitales moléculaires liantes (anti-liantes). Commenter les valeurs obtenues.

3) Commenter les résultats expérimentaux tabulés ci-dessous à la lumière des questions précédentes.

	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂
Distance d'équilibre (en pm)	124	110	121	142
Énergie de dissociation (en kJ mol ⁻¹)	585	940	493	155