



## *Approche quantique de la liaison chimique*

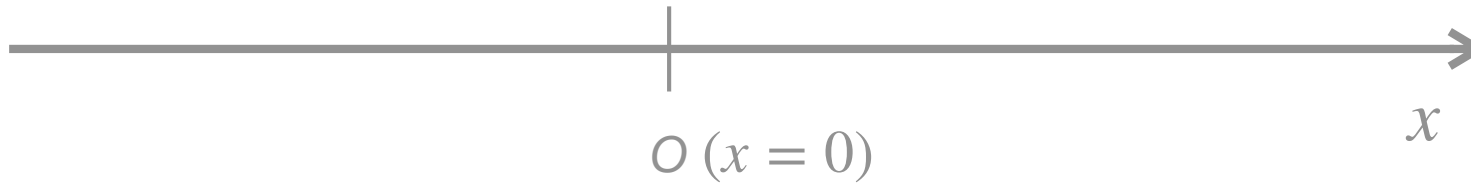
***Emmanuel Fromager***

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

**Cours, L2 CPES, Faculté de Chimie, 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

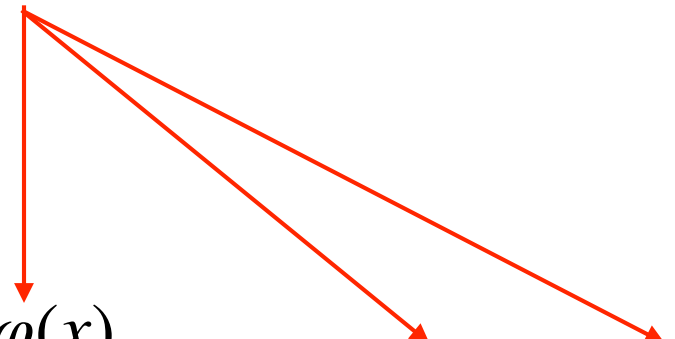
**Énergie potentielle** d'interaction de l'électron  
avec son environnement (noyaux moléculaires par exemple)

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

CONNUE!

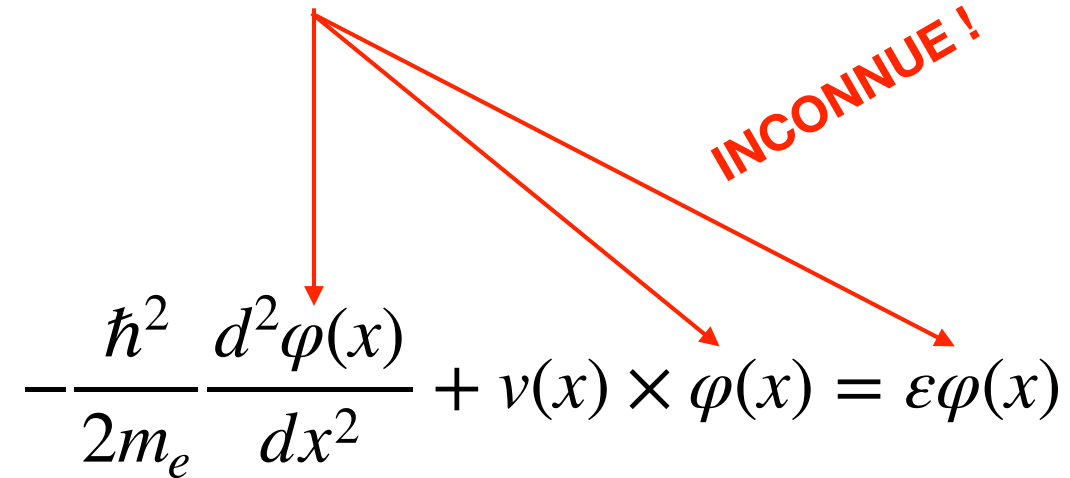
## Mécanique quantique de l'électron en une dimension

$\varphi(x)$  : **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

$\varepsilon$  : 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

$\varepsilon$  : 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

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

## Mécanique quantique de l'électron en une dimension

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

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

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

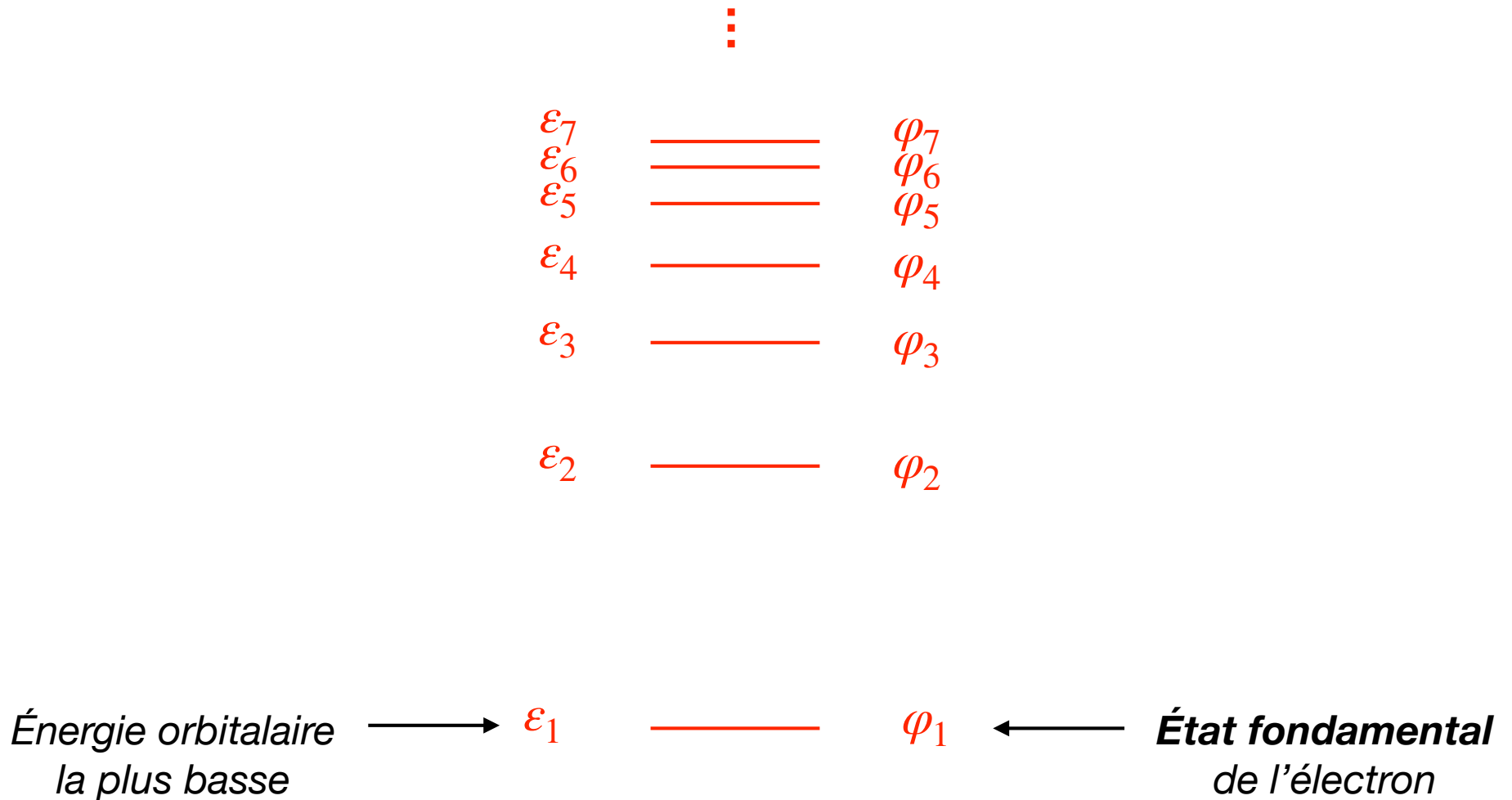


$i = 1, 2, 3, \dots$

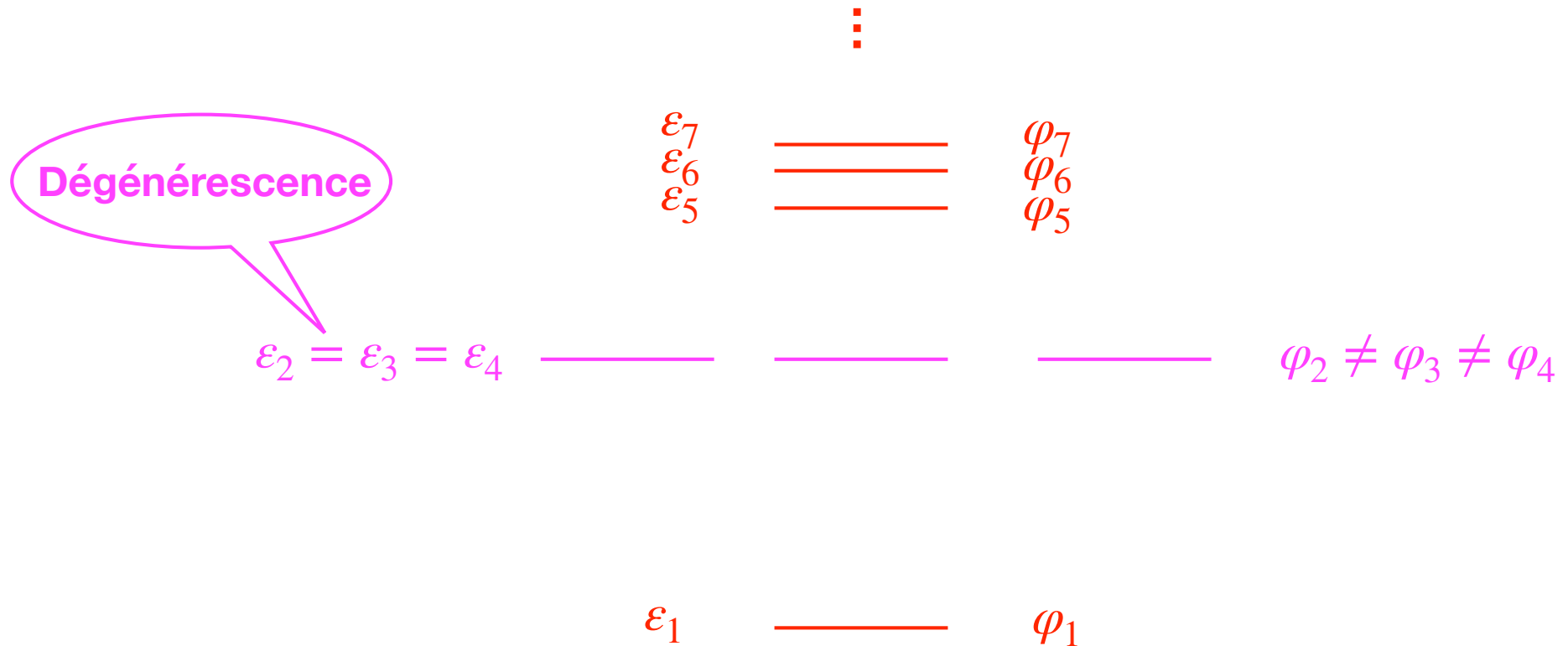
**Indexation des solutions**

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  $\varepsilon$   
alors  $c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)$  est **aussi solution** associée à l'énergie  $\varepsilon$ .

## Mécanique quantique de l'électron en une dimension

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



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  $\varepsilon$   
alors  $c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)$  est **aussi solution** associée à l'énergie  $\varepsilon$ .

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  $\varepsilon$   
alors  $c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)$  est **aussi solution** associée à l'énergie  $\varepsilon$ .

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  $\varepsilon$   
alors  $c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)$  est **aussi solution** associée à l'énergie  $\varepsilon$ .

Preuve :

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



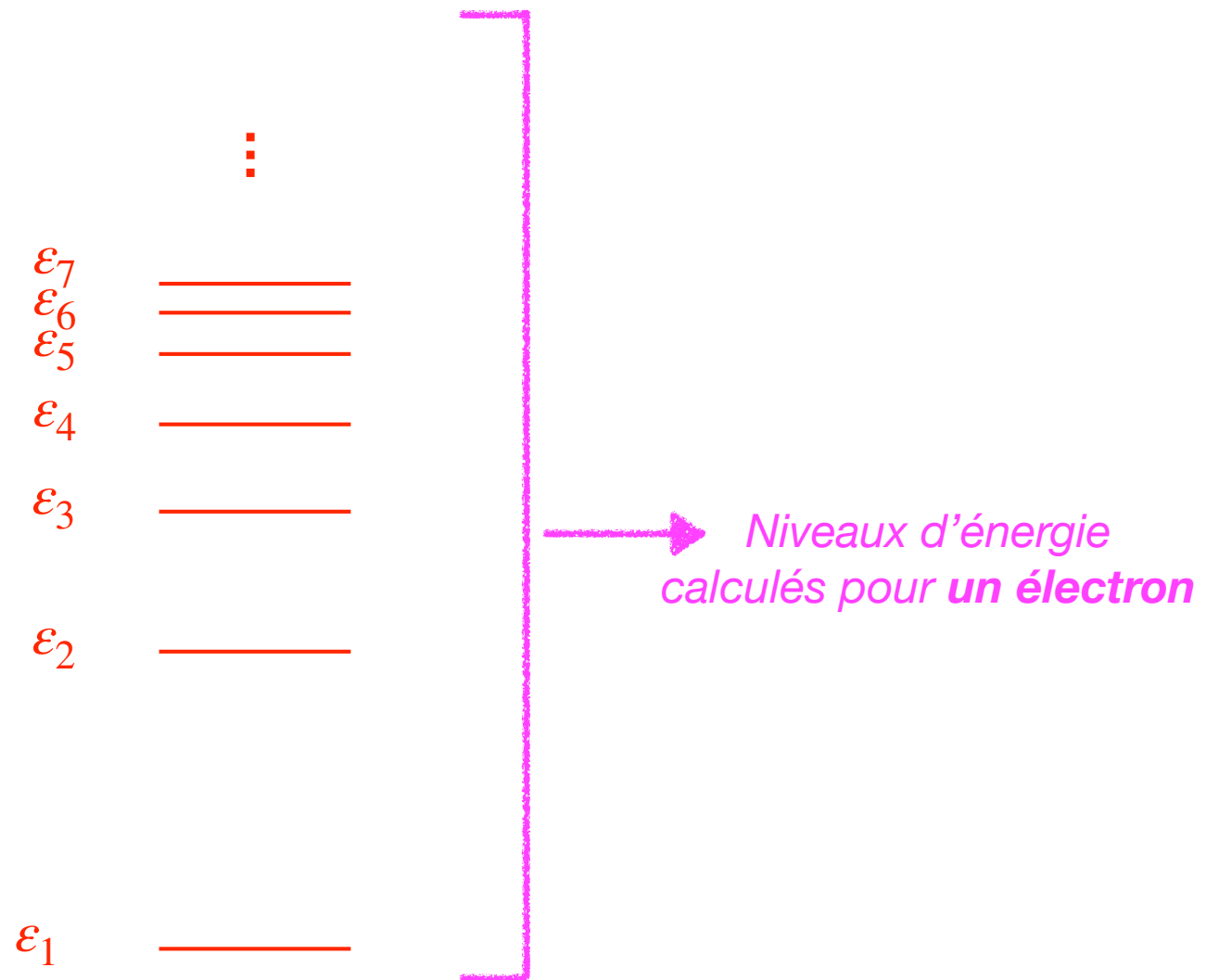
## Mécanique quantique de l'électron en une dimension

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

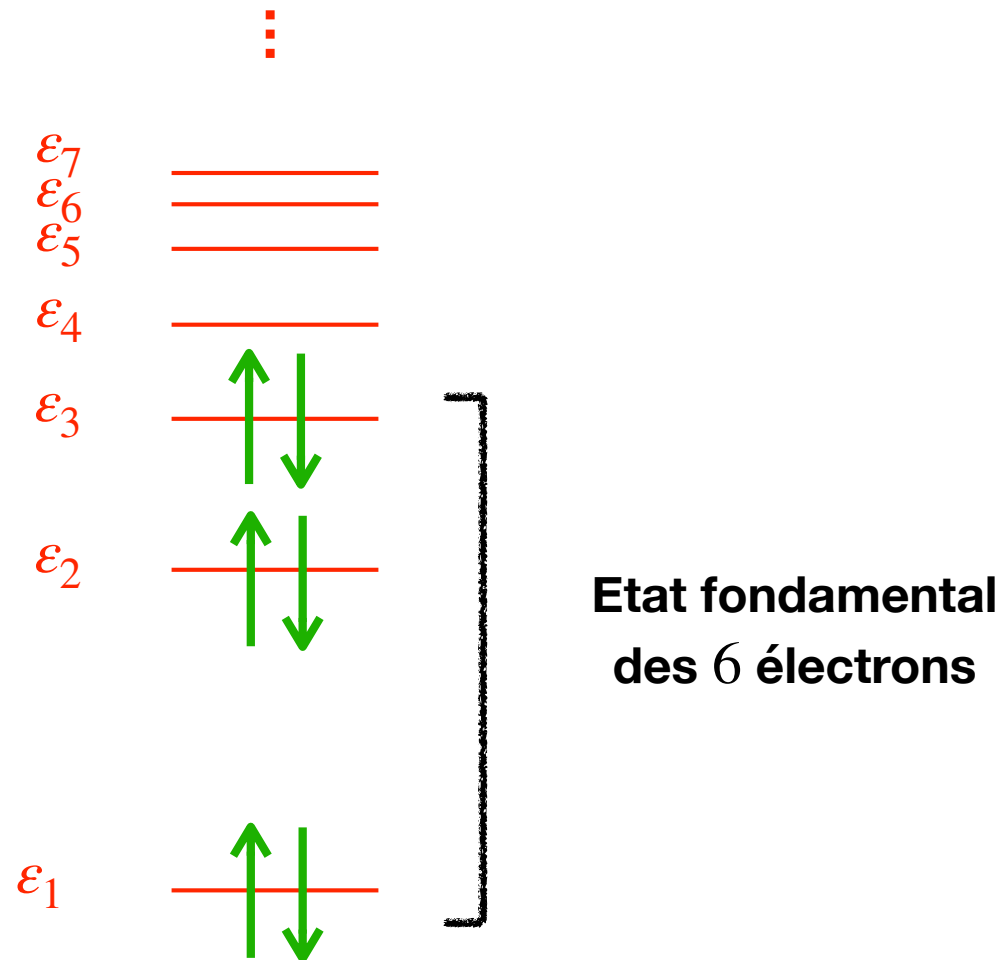
Preuve :

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

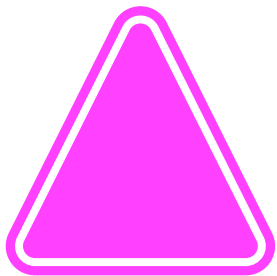
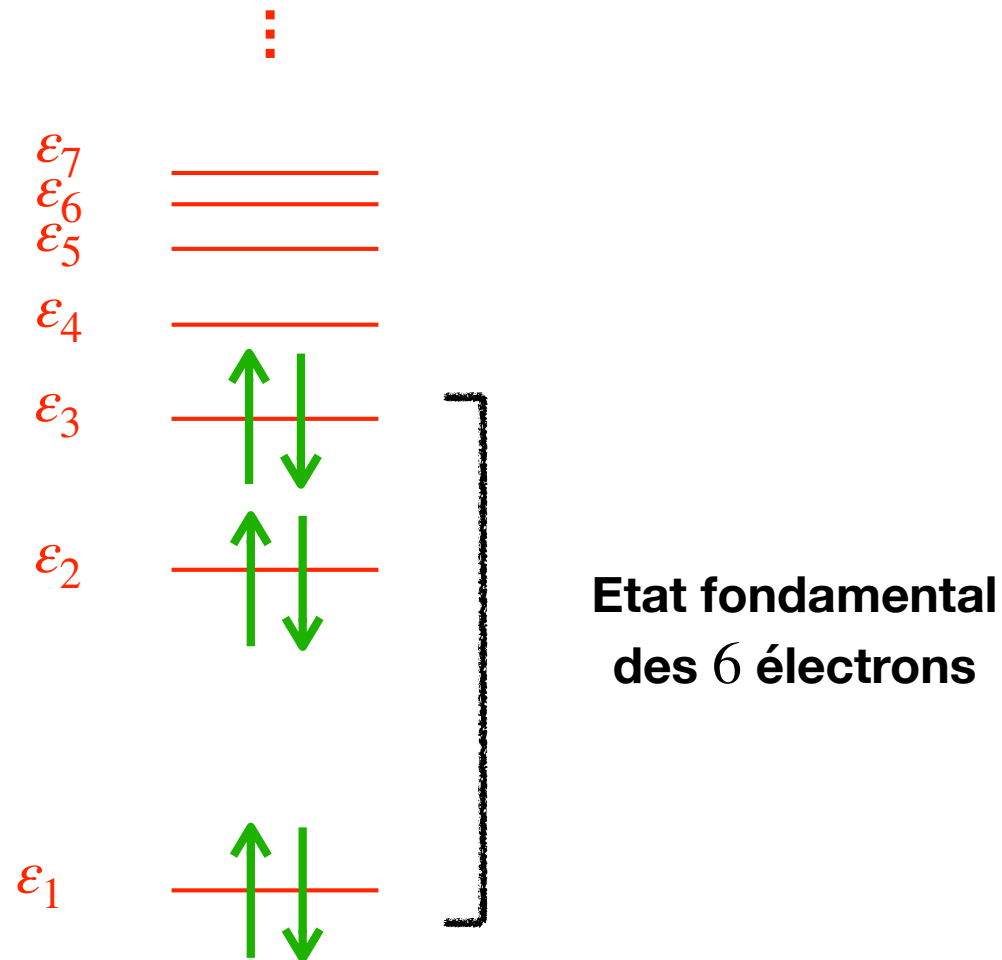
# Mécanique quantique de l'électron en une dimension



# Approche mono-électronique du problème multi-électronique

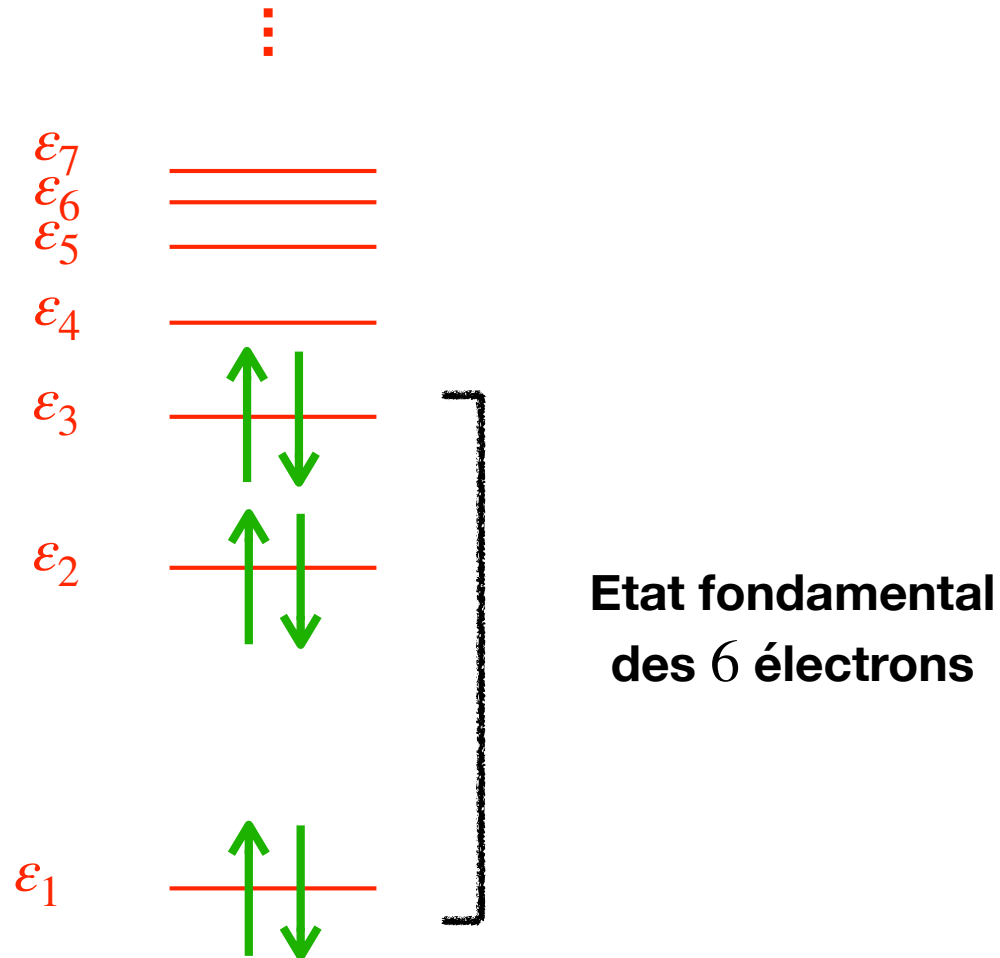


# Approche mono-électronique du **problème multi-électronique**

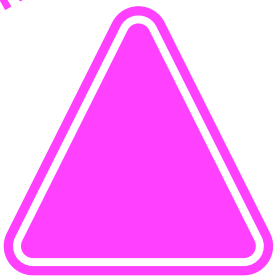


*“Deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique”*

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

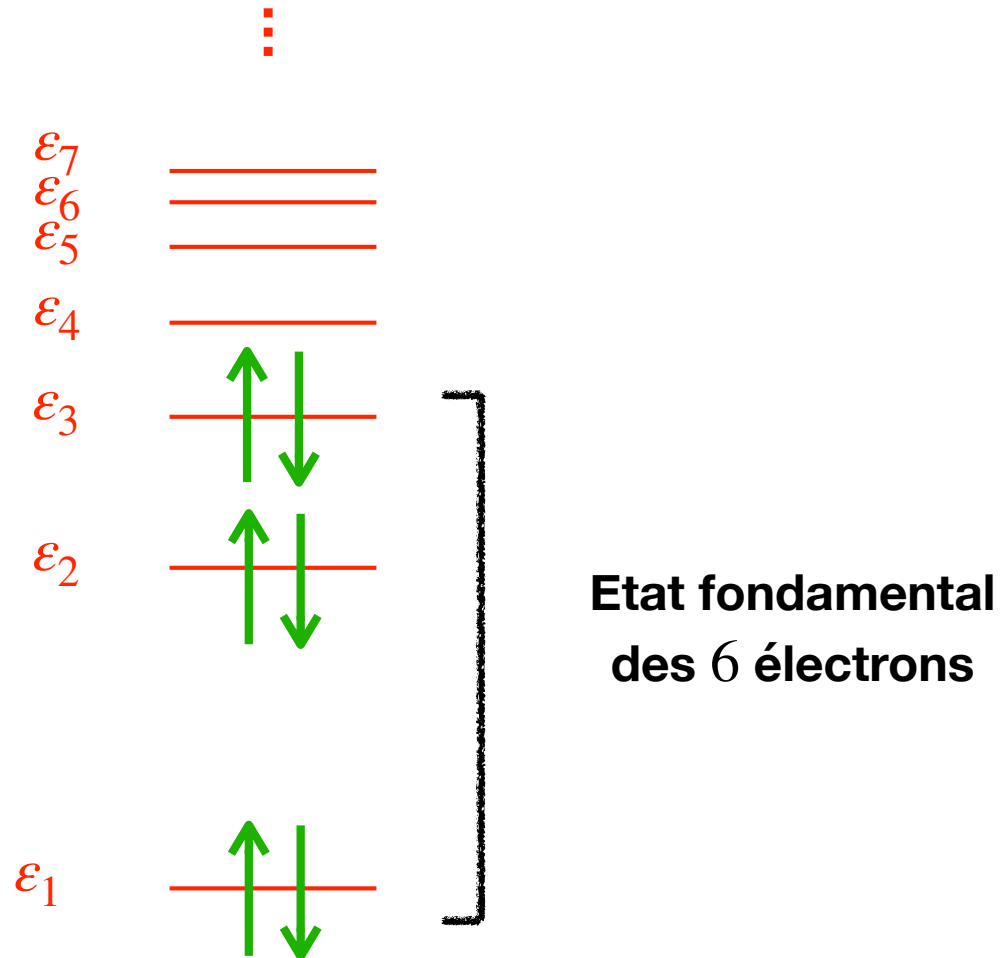


Principe de Pauli

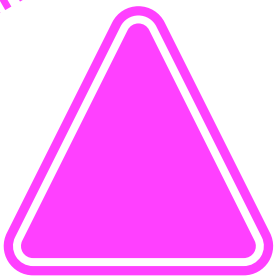


*“Deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique”*

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



Principe de Pauli



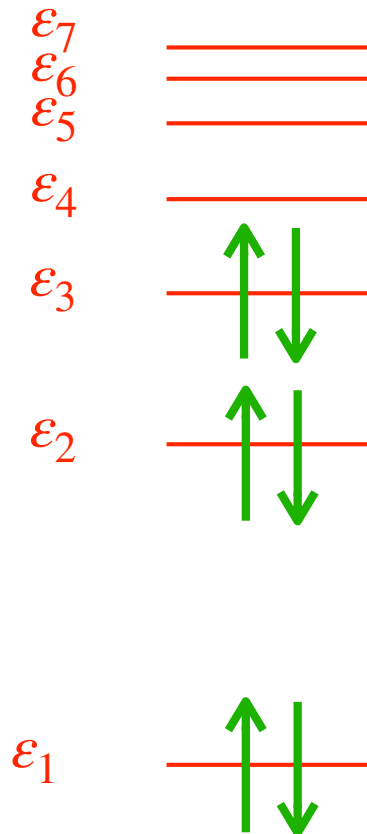
*Deux électrons peuvent occuper la même orbitale à condition d'être dans des états de spin opposés!*



# Approche mono-électronique du problème multi-électronique

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

⋮

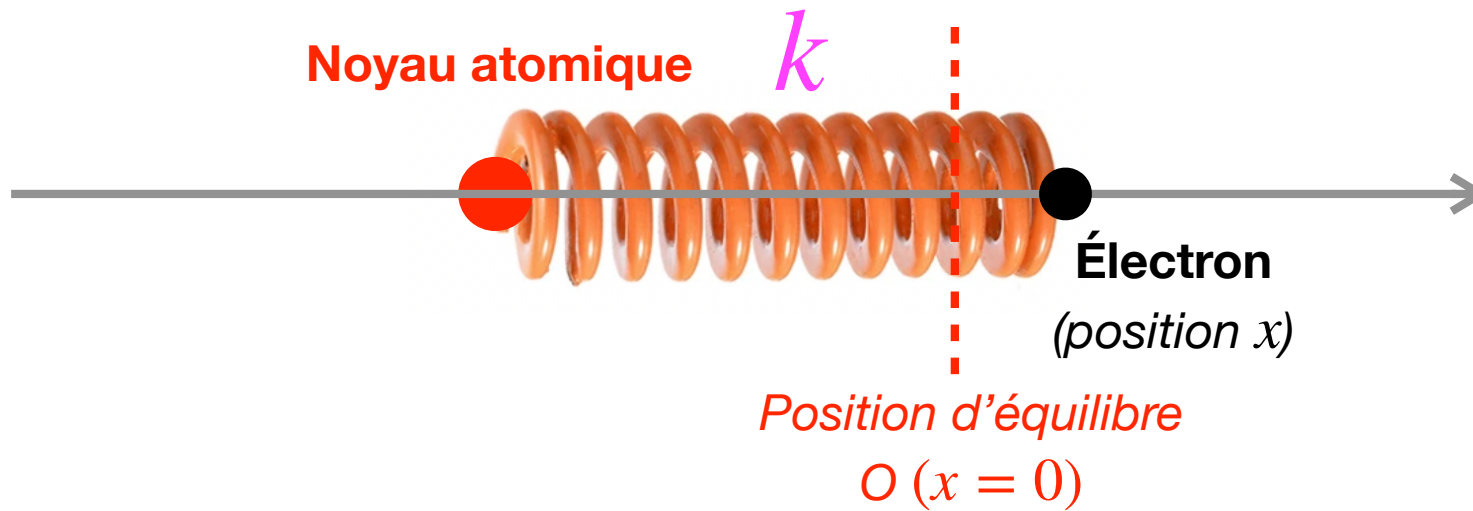


**Etat fondamental  
des 6 électrons**

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



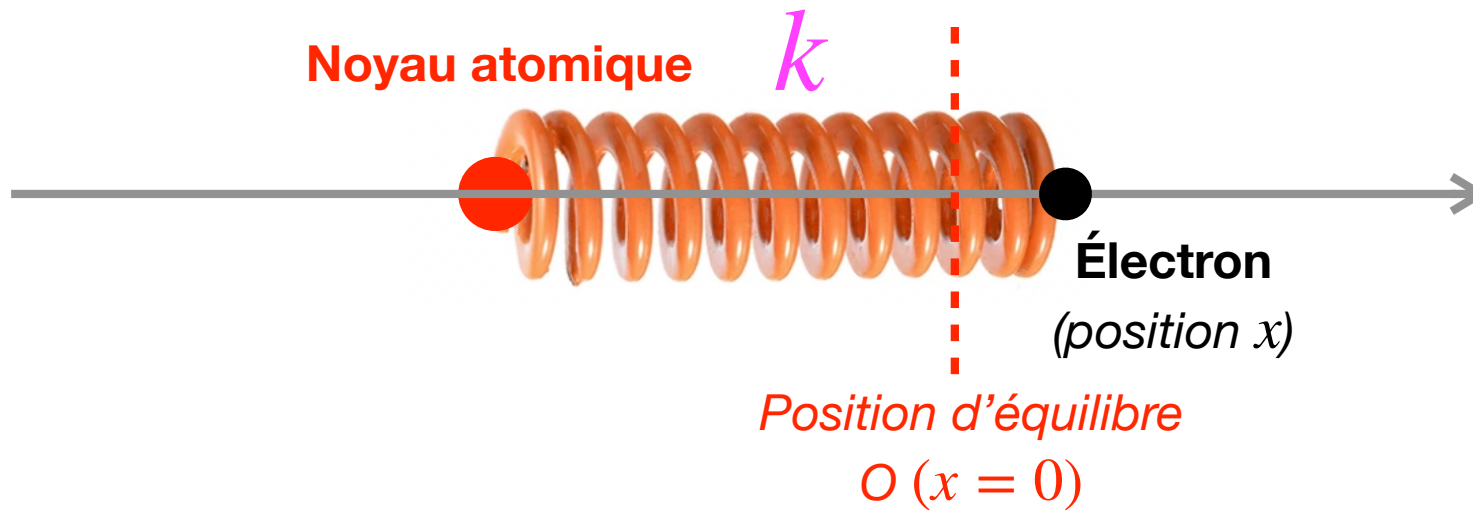
**Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type “harmonium”**



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

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

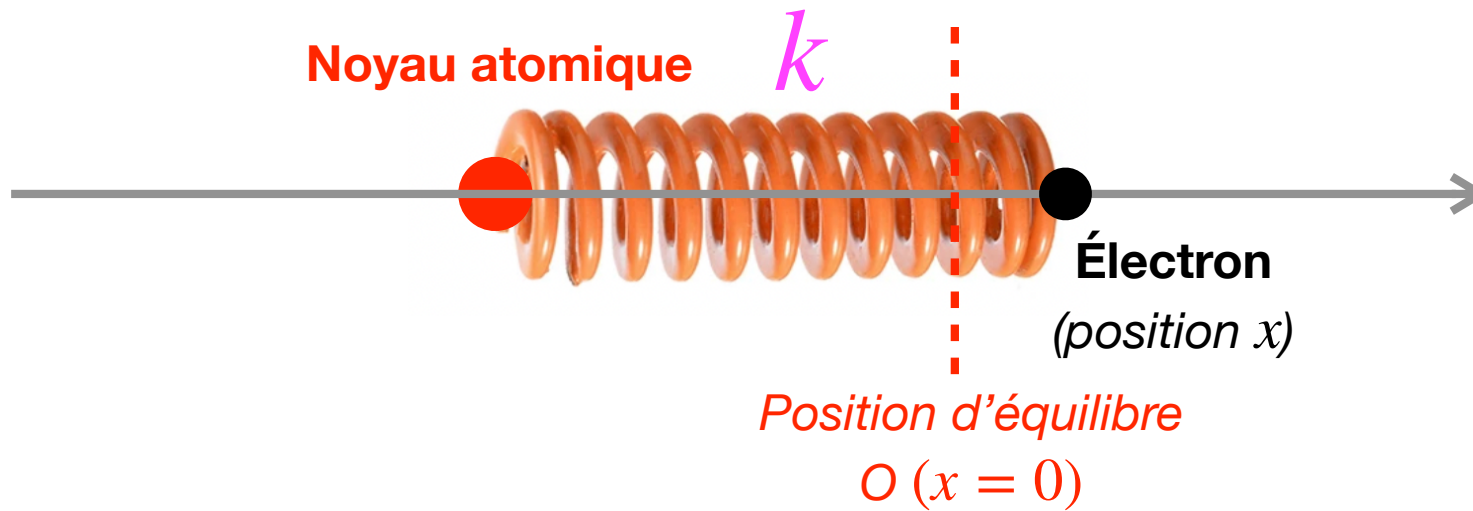
# Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type "harmonium"



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

Constante de raideur du ressort  
(paramètre dans le modèle)

# Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type "harmonium"

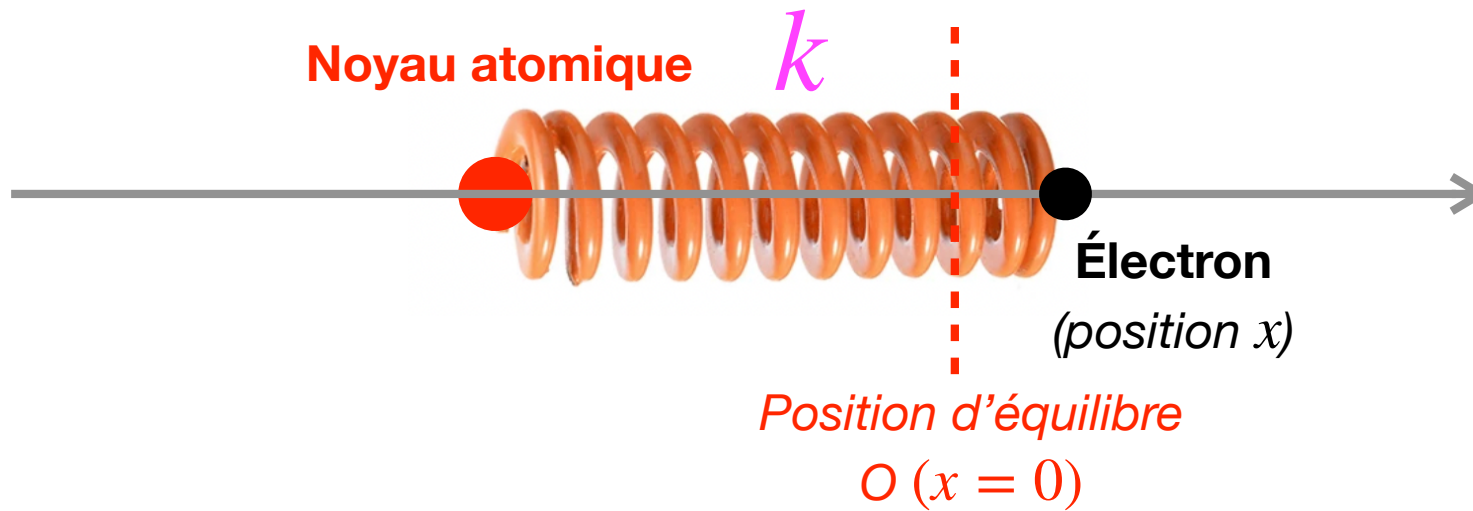


$$v(x) = \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} m_e \omega^2 x^2$$

Autre notation  
(plus pratique)

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

**Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type “harmonium”**



*Il nous faut résoudre*

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

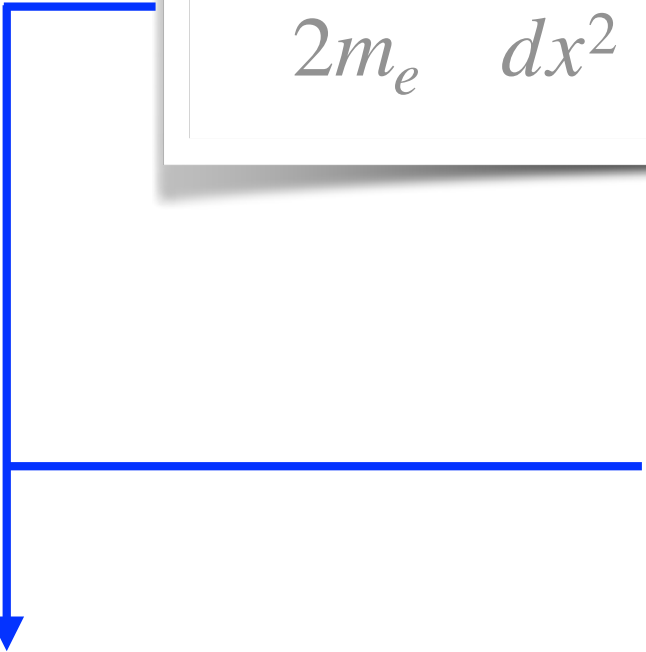
**Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type “harmonium”**

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

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

**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  $\varepsilon$  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  $\varepsilon$  ne doit pas dépendre de  $x$

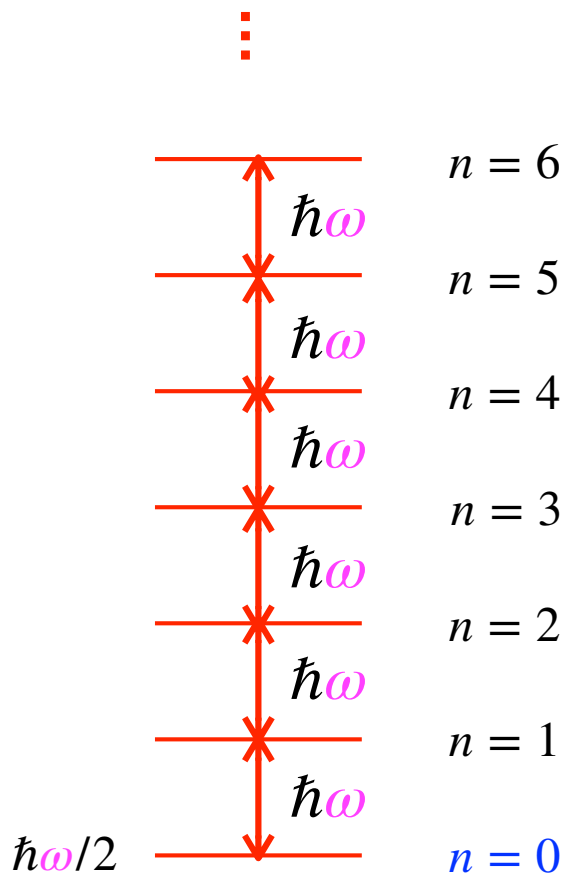
$$\frac{\hbar^2\alpha}{m_e} + \left( m_e\omega^2 - 4\frac{\hbar^2\alpha^2}{m_e} \right) \frac{x^2}{2} = \varepsilon$$

**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**

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



← 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”

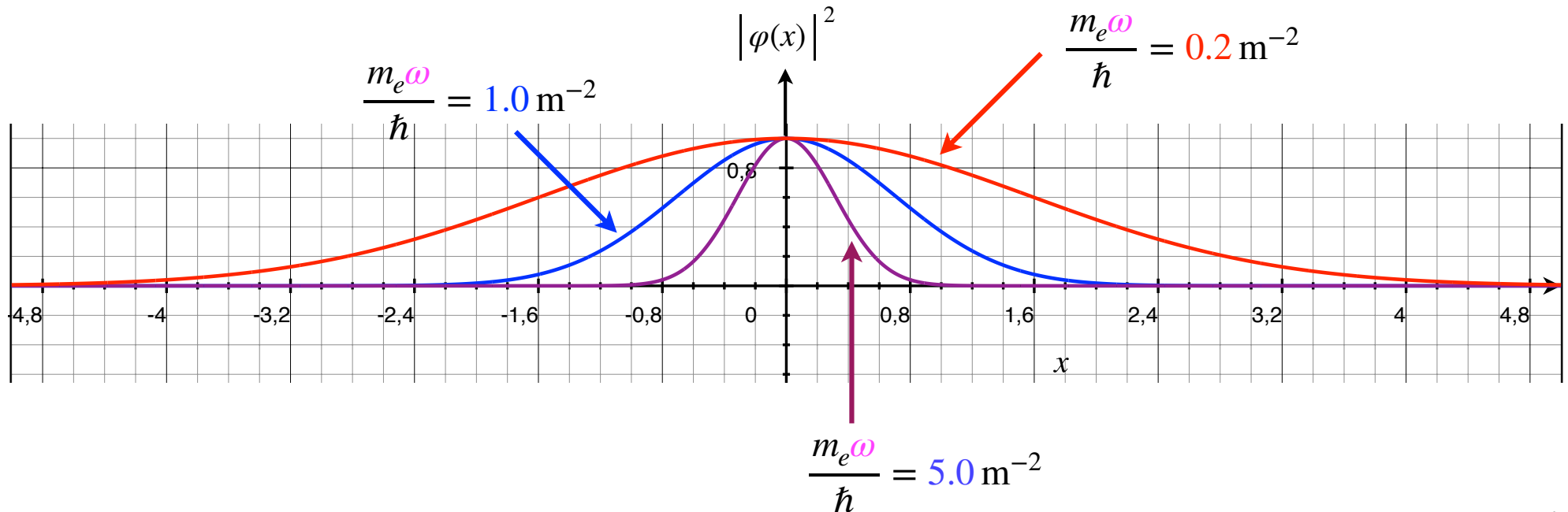
$$\varphi(x) = \varphi_{n=0}(x) = e^{-\frac{m_e \omega}{2\hbar} x^2} \quad \longrightarrow \quad \underbrace{|\varphi(x)|^2}_{\text{}} = e^{-\frac{m_e \omega}{\hbar} x^2}$$

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

# Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type "harmonium"

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

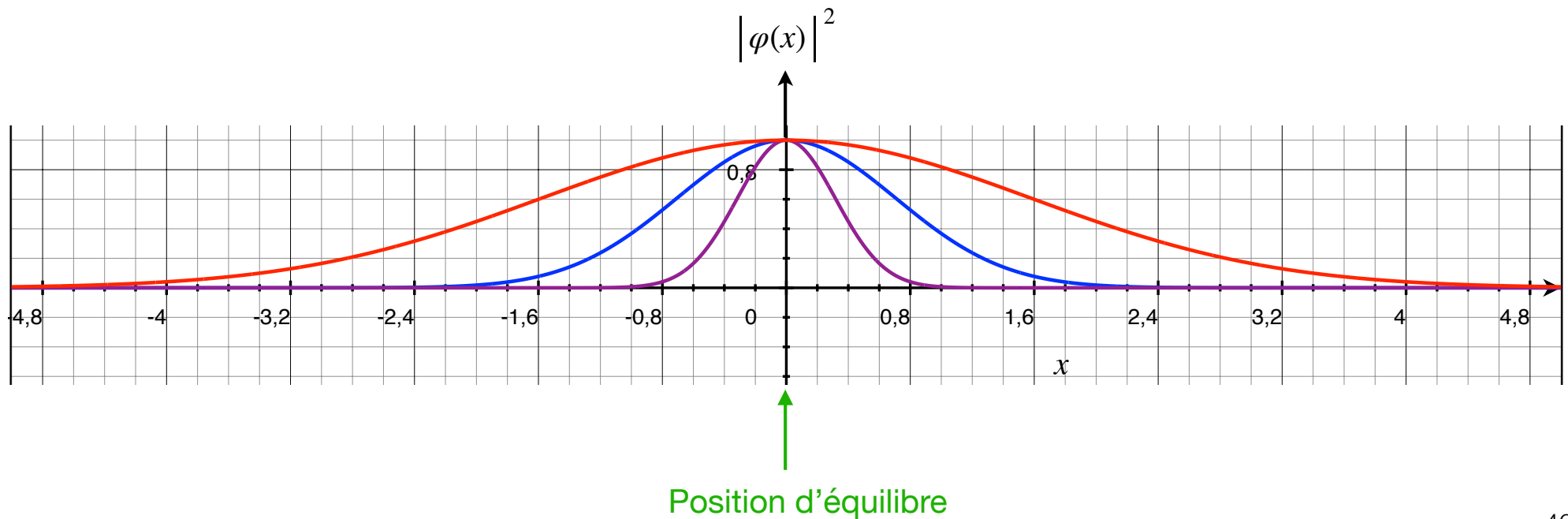
Interprété comme une **densité**  
de probabilité de présence de l'électron  
à la position  $x$

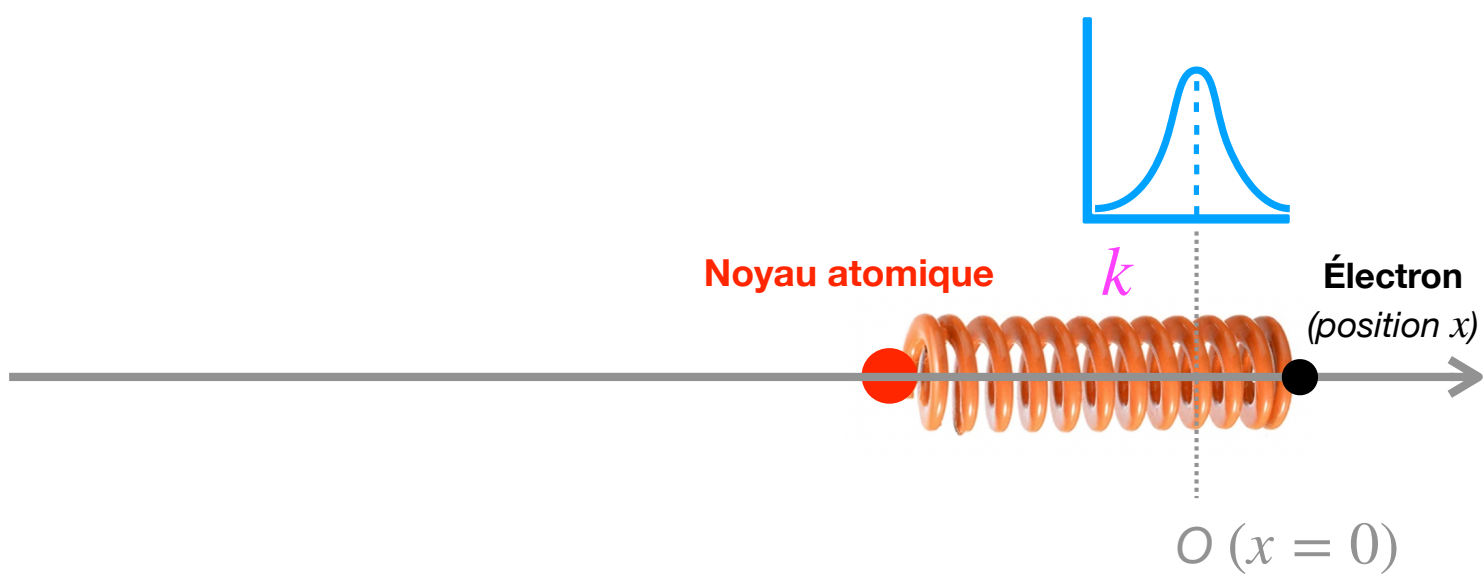


# Exemple : modèle atomique unidimensionnel du type "harmonium"

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

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

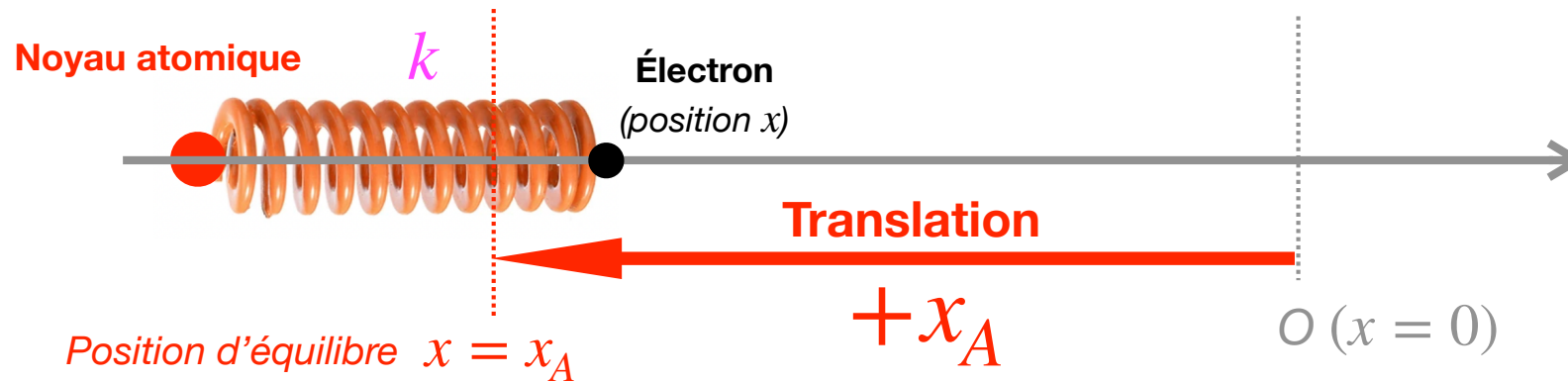




$$v(x) = \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} m_e \omega^2 x^2$$

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

## 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

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

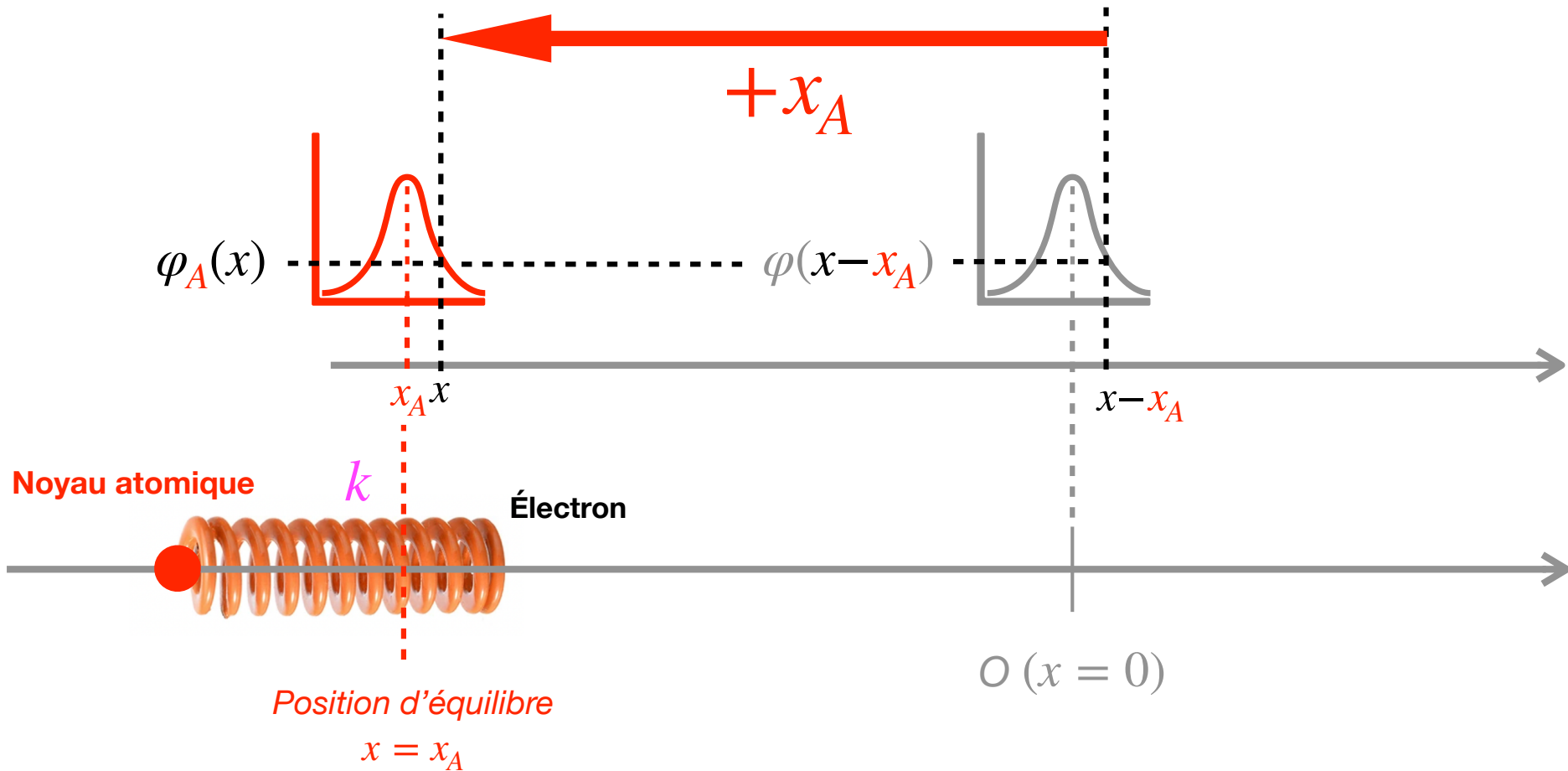
L'énergie est bien *invariante*  
par translation de l'atome (!)

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

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

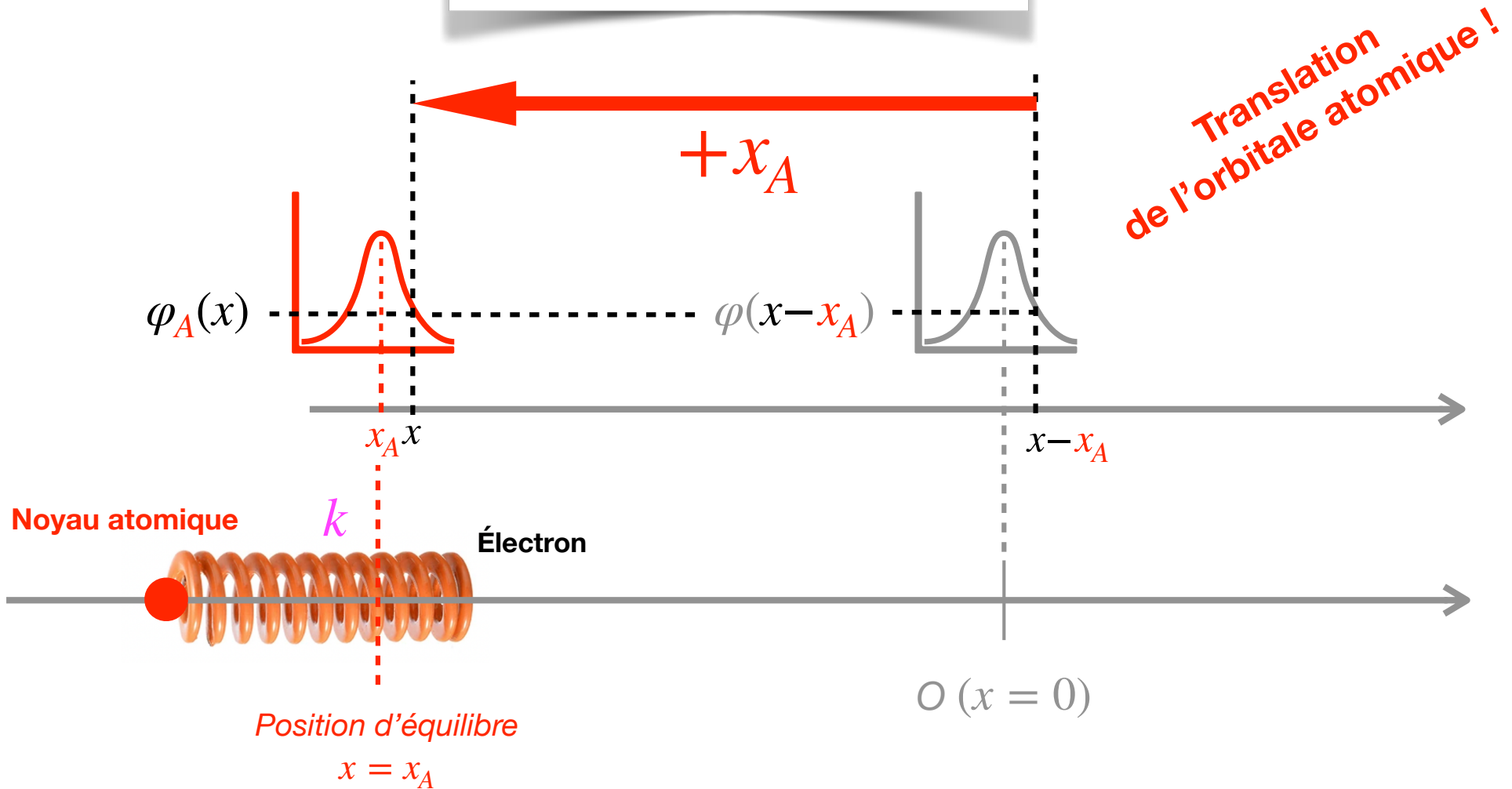
Et si la position d'équilibre n'est plus au centre du repère ?

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



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

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

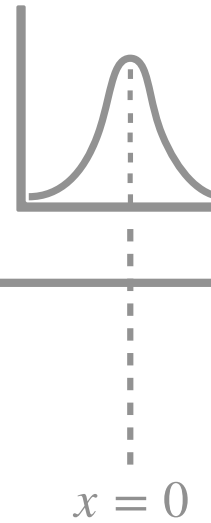
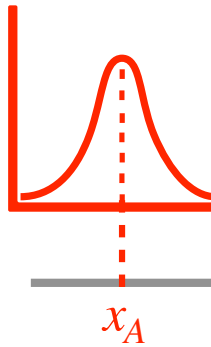


**Et si la position d'équilibre n'est plus au centre du repère ?**

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

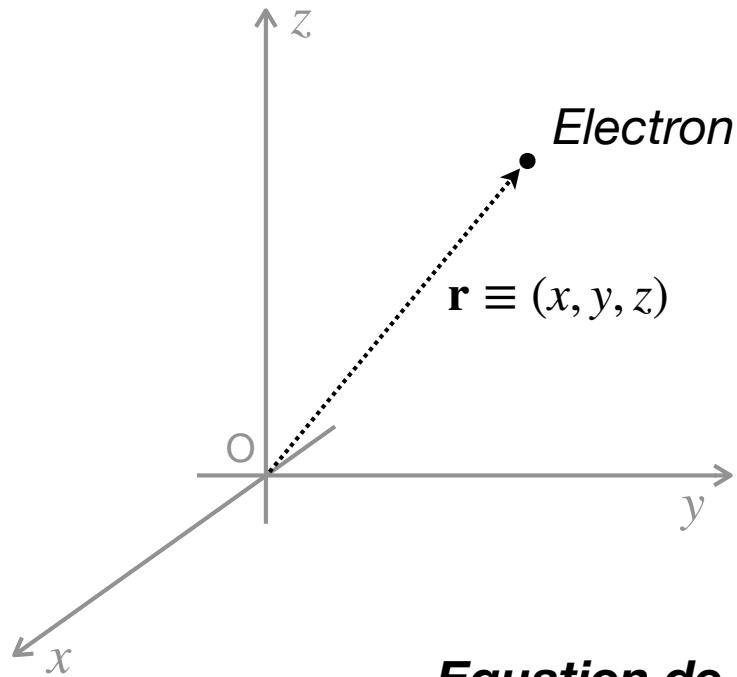
$$\varphi(x) = e^{-\frac{m_e \omega}{\hbar} x^2}$$

**Translation  
de l'orbitale atomique !**



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

## Mécanique quantique de l'électron en trois dimensions

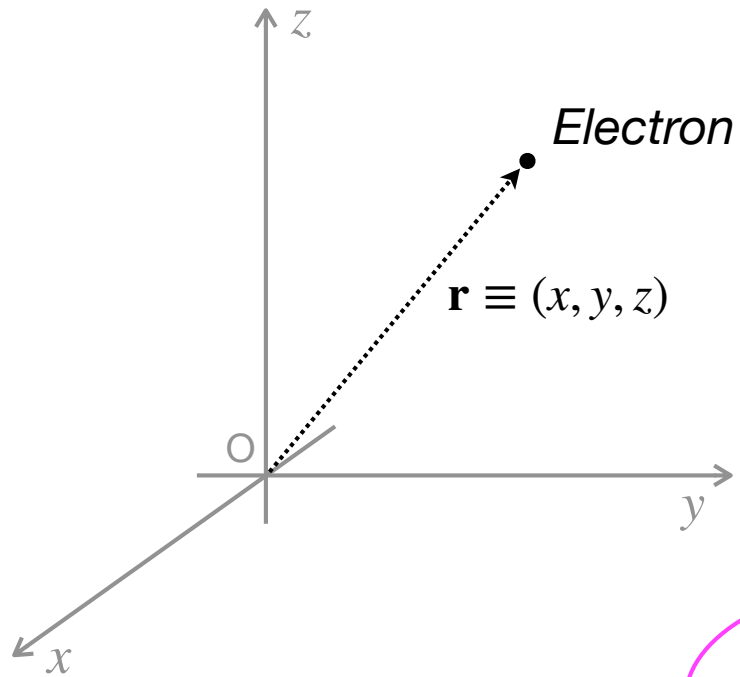


**Equation de Schrödinger** (indépendante du temps)

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



# Mécanique quantique de l'électron en trois dimensions

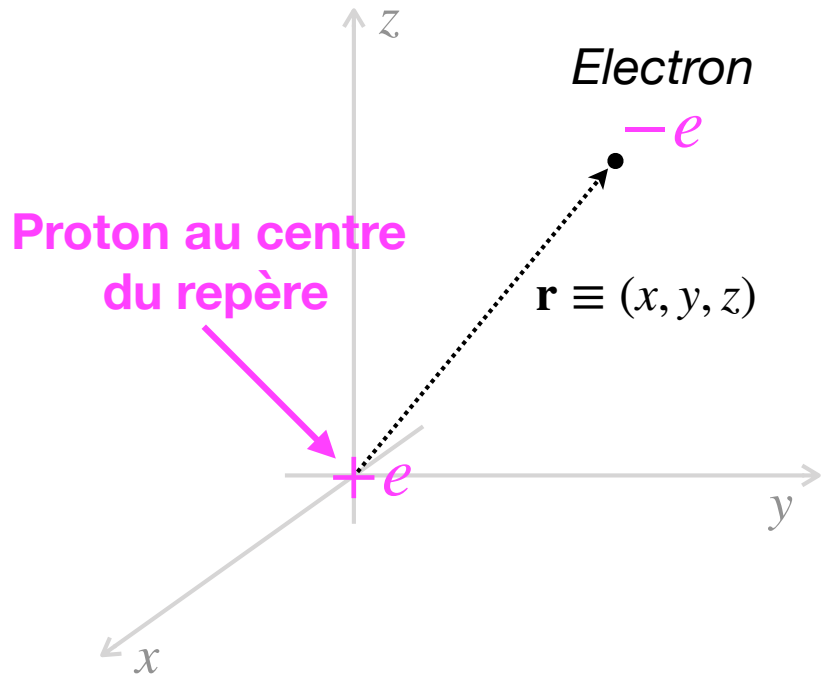


notation

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

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

# Atome d'hydrogène

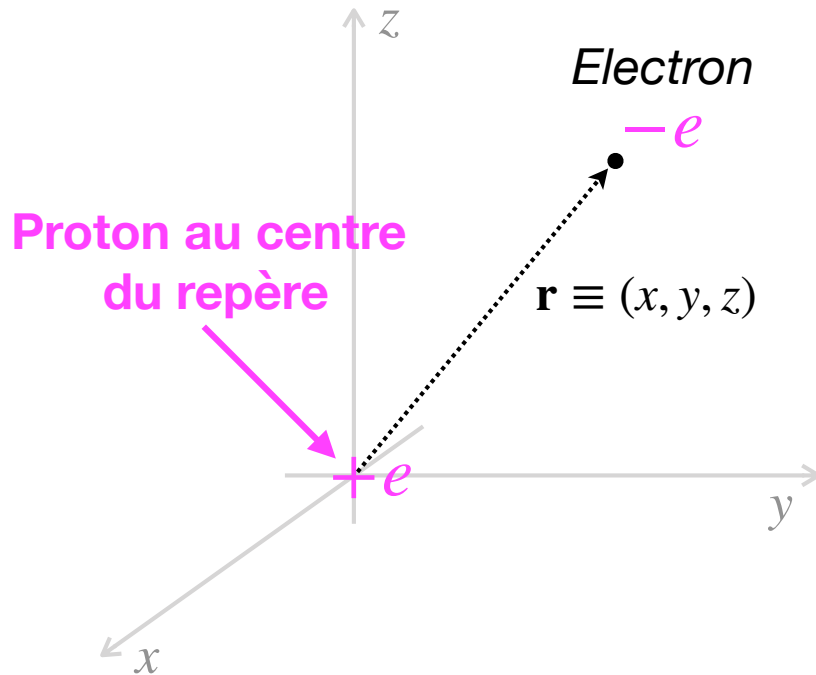


$$v(\mathbf{r}) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}|}$$

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

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

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

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

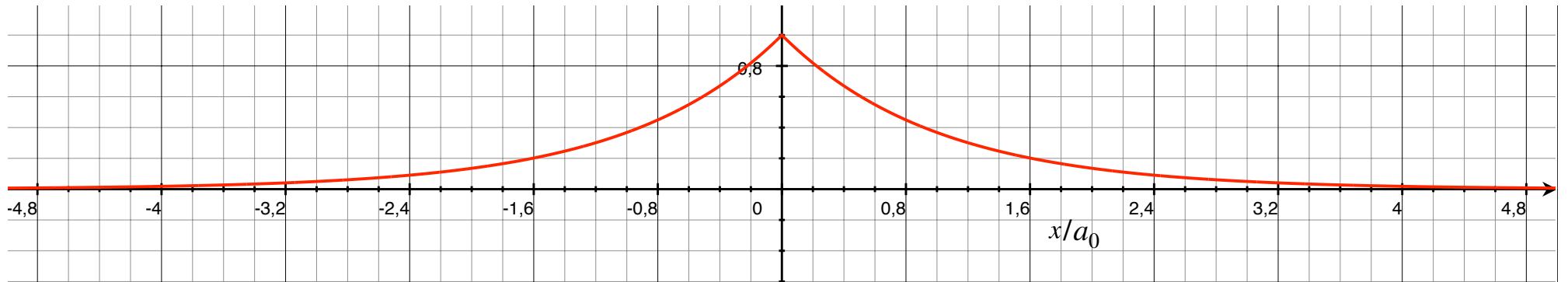
$$\alpha = \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = \frac{1}{a_0}$$

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

“Orbitale 1s”

# Atome d'hydrogène

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



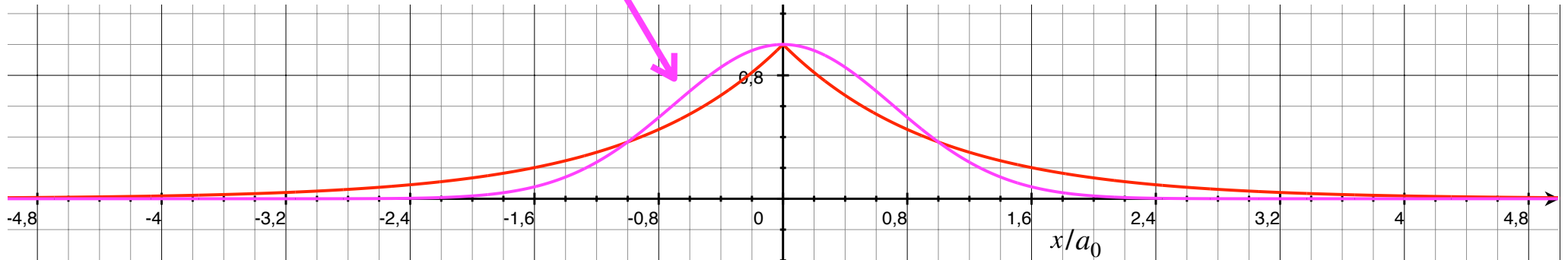
$$\varphi(x, y, z) = e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{a_0}}$$

“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

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

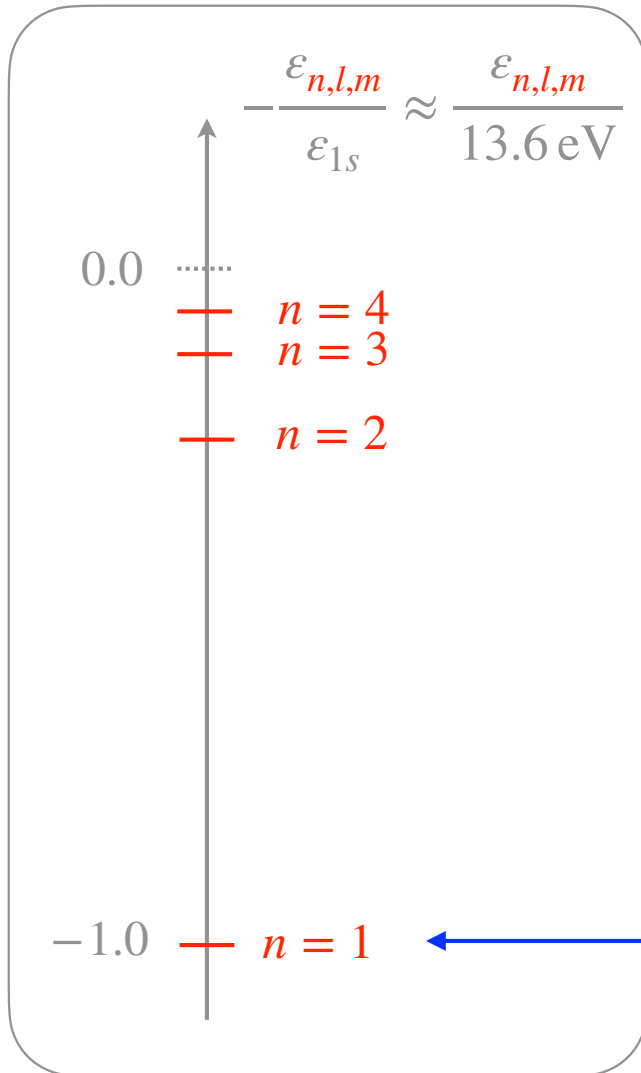
$$\epsilon_{n,l,m} = \frac{\epsilon_{1s}}{n^2}$$

$n = 1, 2, 3, \dots$     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** pour une valeur de  $n$  donnée :

$0 \leq l \leq n - 1$

$-l \leq m \leq +l$

Nombres quantiques **entiers** 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”

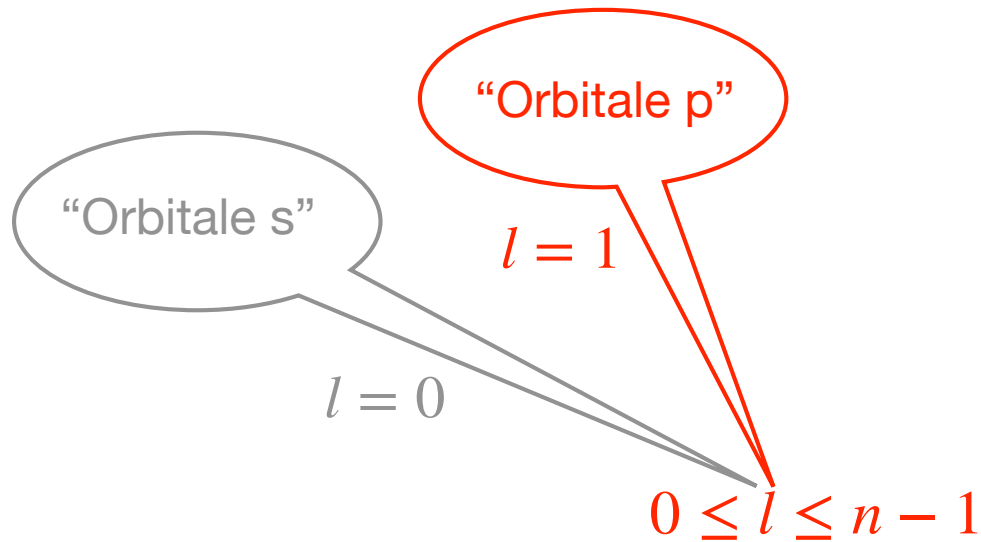
$$l = 0$$

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

## Solutions “liées” pour l’atome d’hydrogène

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

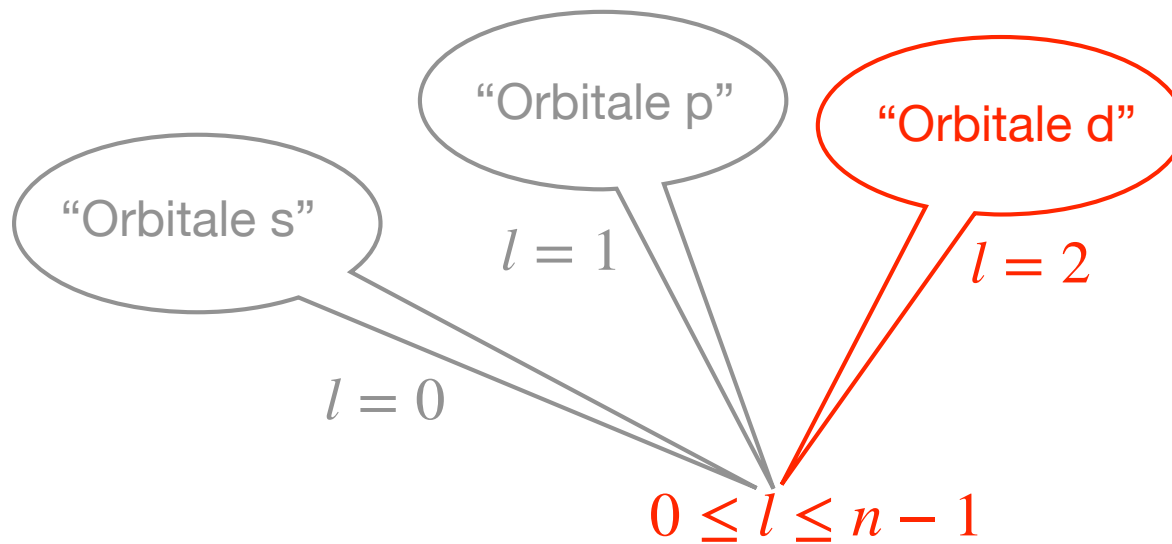
$$\epsilon_{n,l,m} = \frac{\epsilon_{1s}}{n^2}$$



## Solutions “liées” pour l’atome d’hydrogène

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

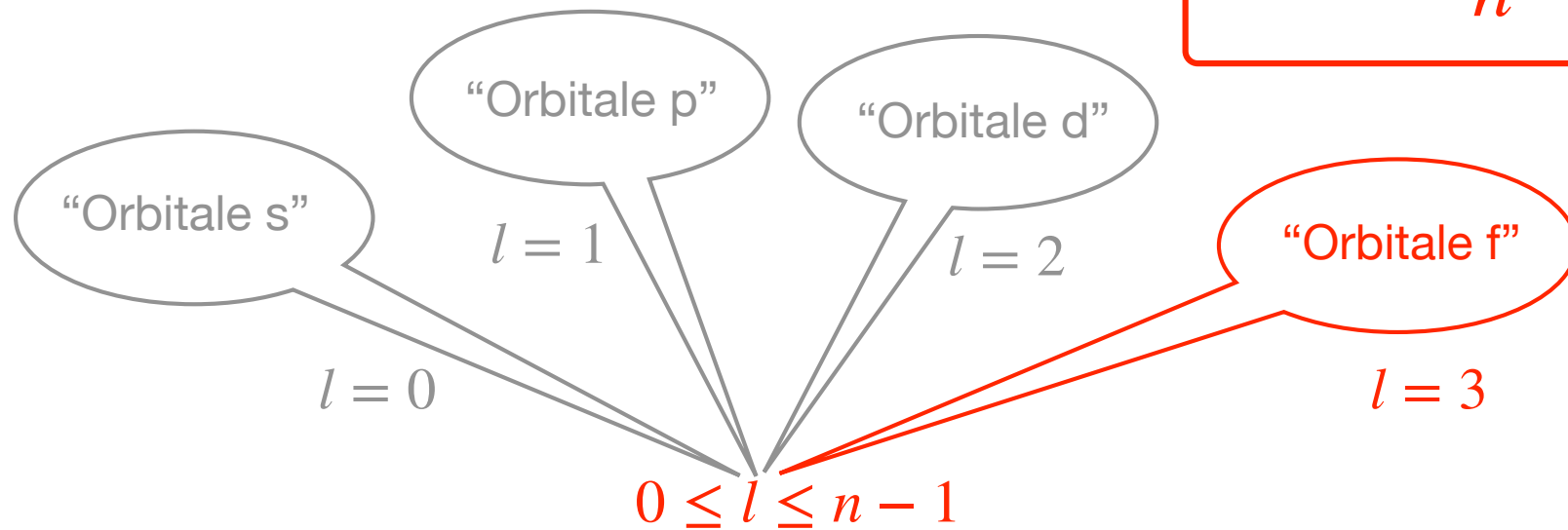
$$\epsilon_{n,l,m} = \frac{\epsilon_{1s}}{n^2}$$



## 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

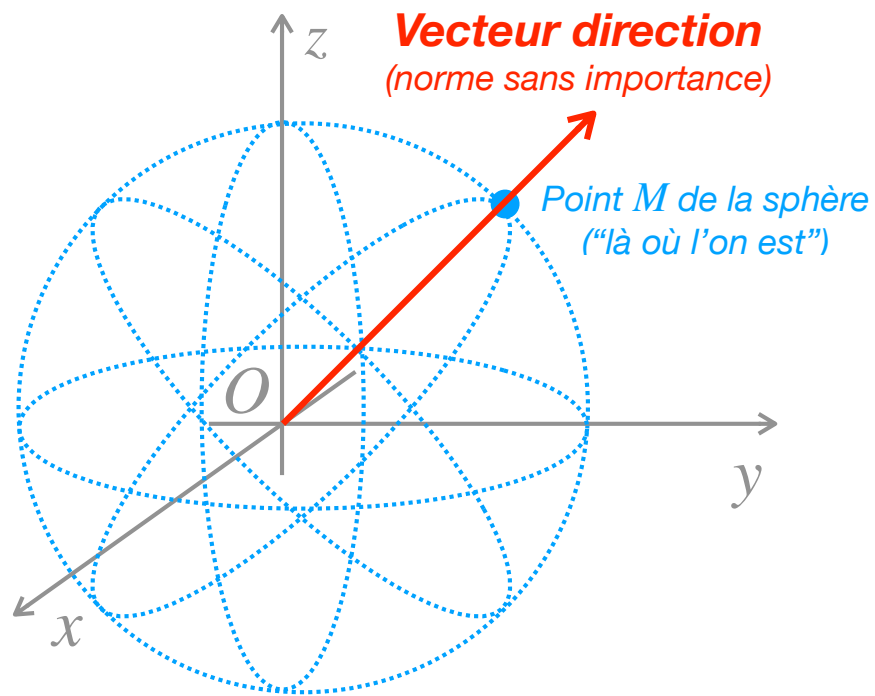
(solution  $1s$ )

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

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

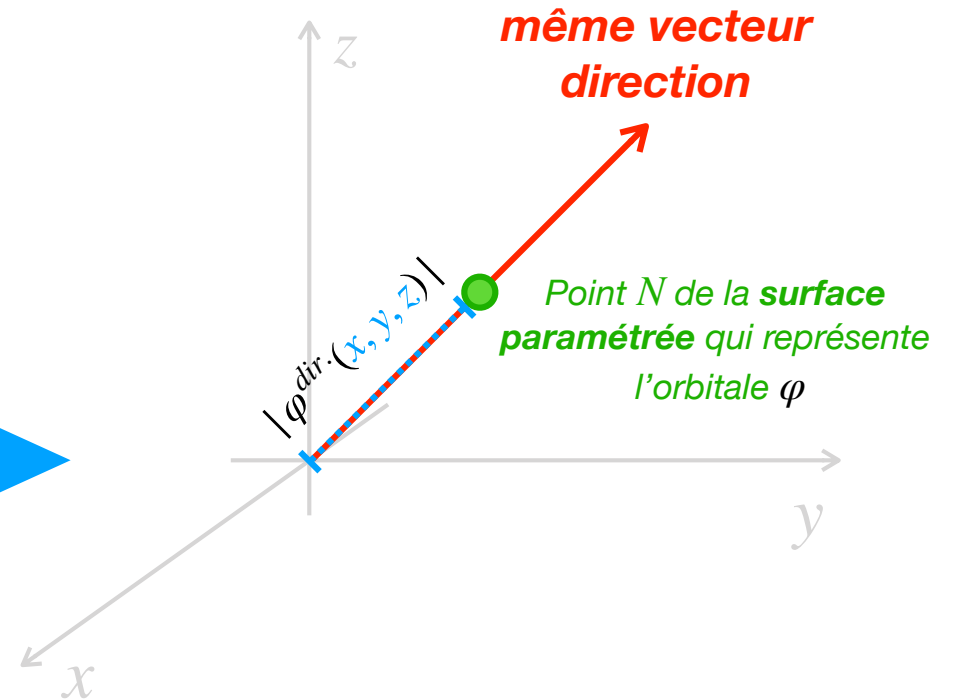
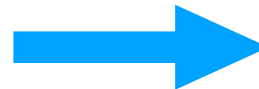
*Les représentations utilisées par les chimistes indiquent la **variation directionnelle** des orbitales*

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



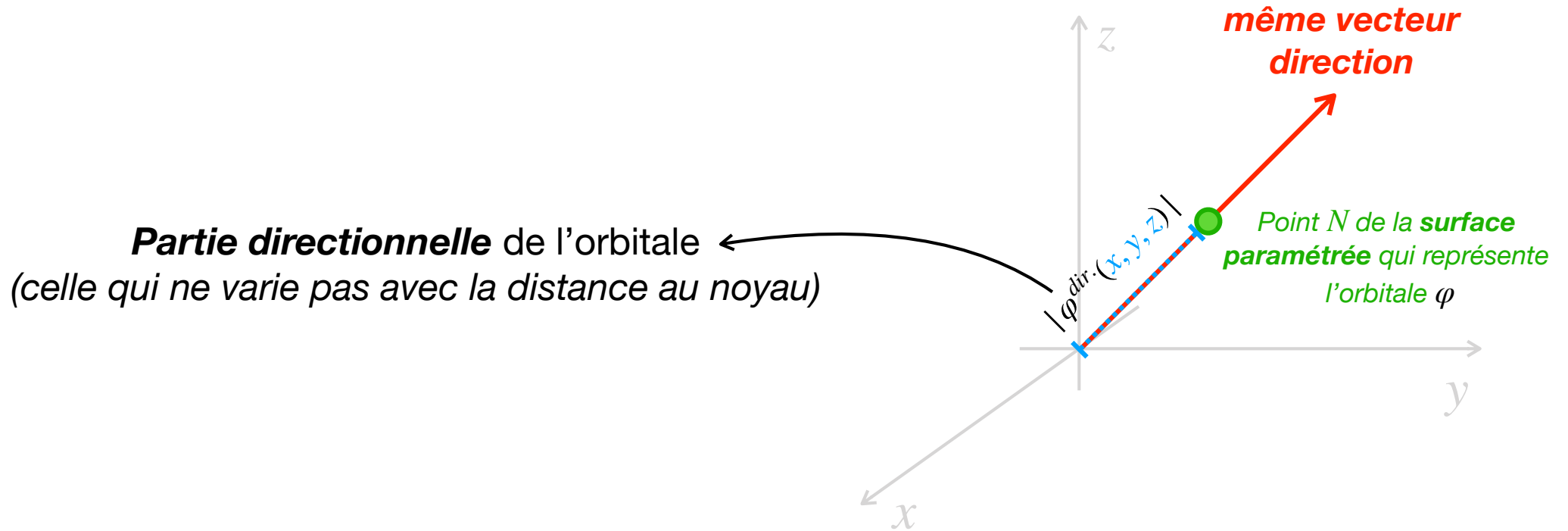
sphère caractérisée par  
 $x^2 + y^2 + z^2 = \text{constante}$

Espace réel

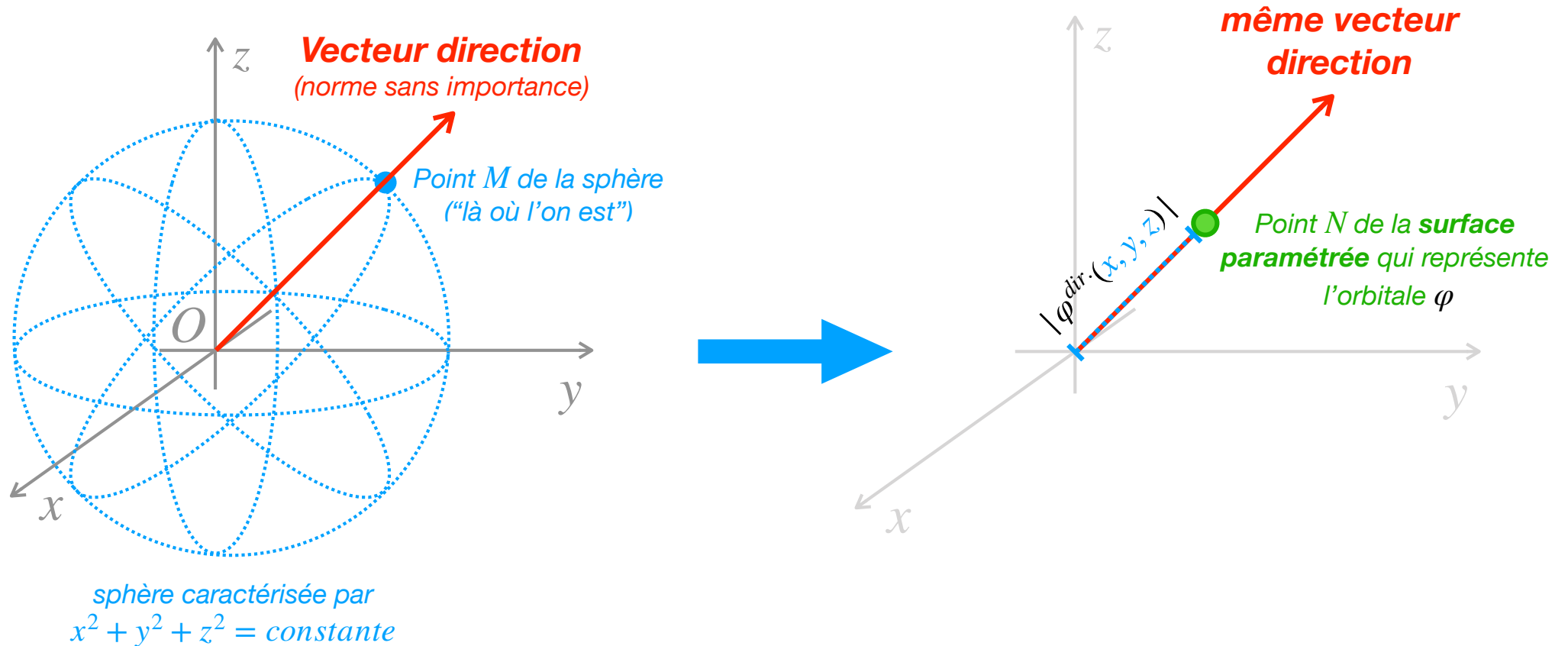


Représentation de l'orbitale

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



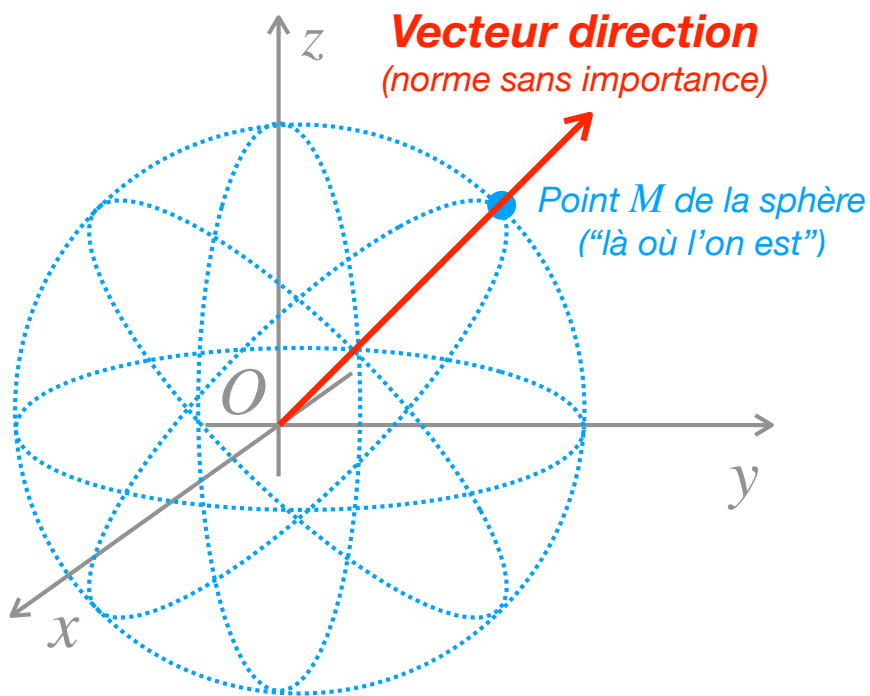
# Représentation en 3D des orbitales de l'atome d'hydrogène



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

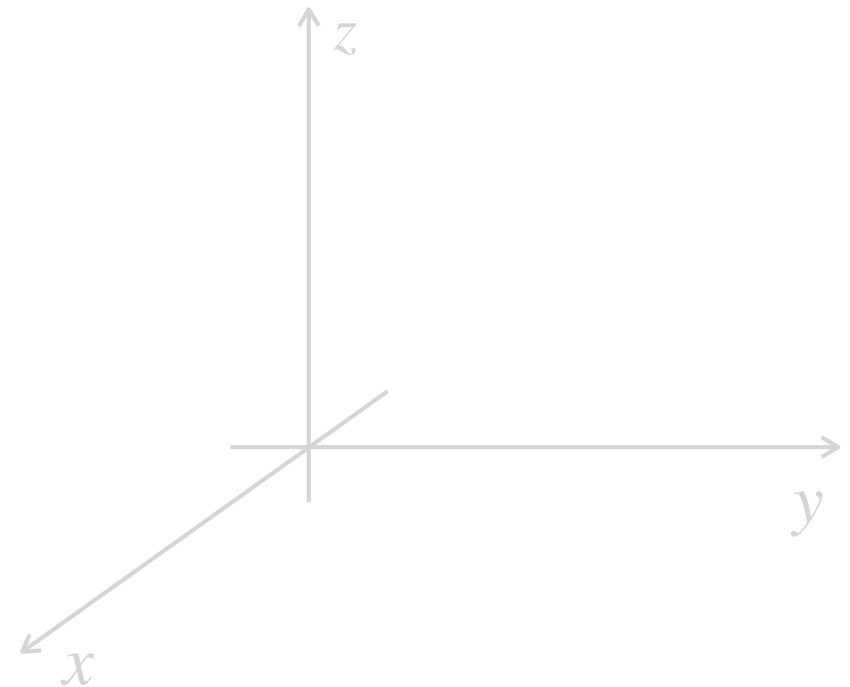
# Représentation en 3D de l'orbitale 1s

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



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

Espace réel

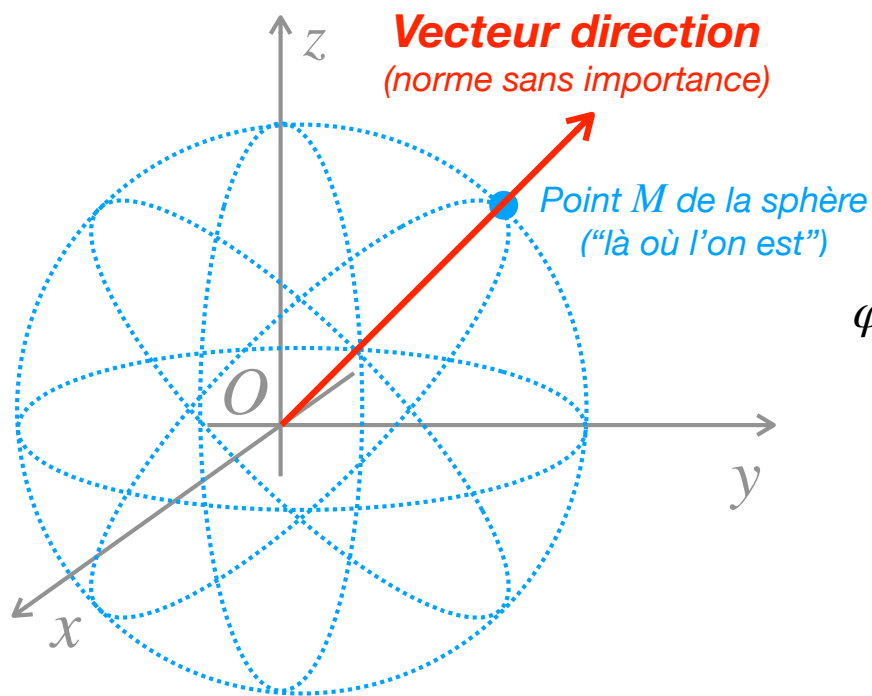


Représentation de l'orbitale



# Représentation en 3D de l'orbitale 1s

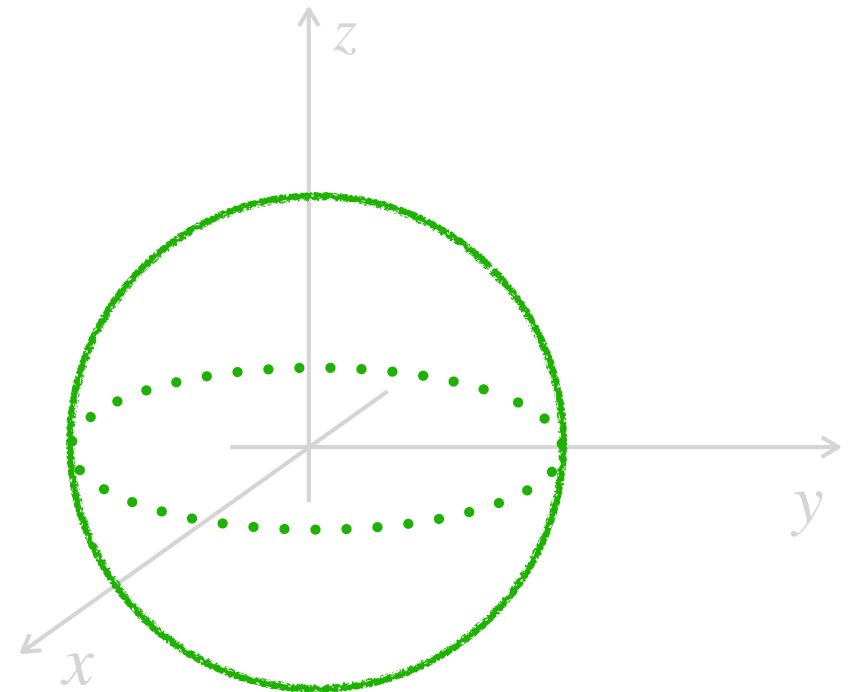
$$\varphi_{1s}(x, y, z) = e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{a_0}}$$



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

Espace réel

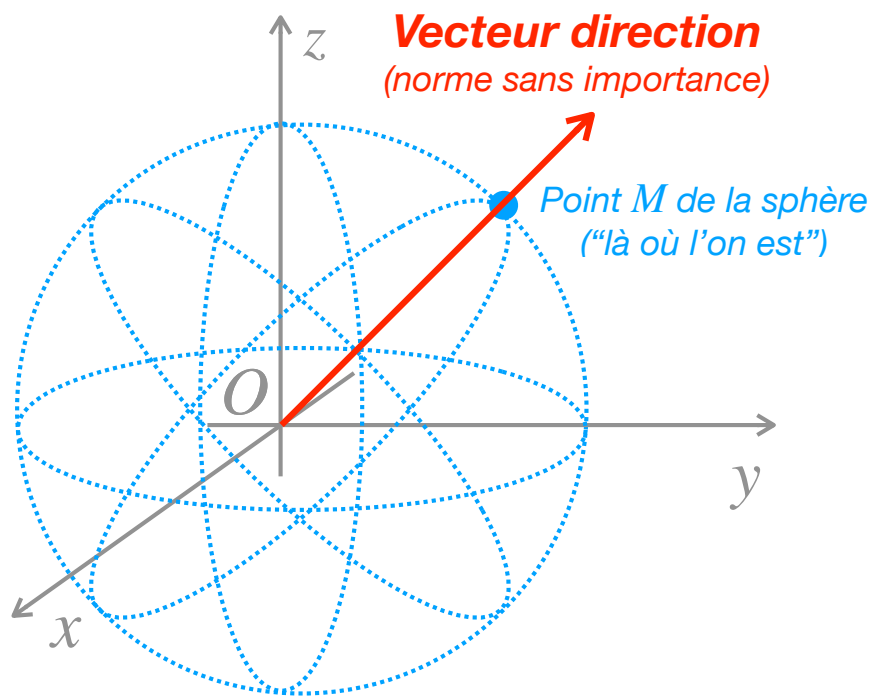
$$\varphi_{1s}^{dir.}(x, y, z) = 1$$



Représentation de l'orbitale

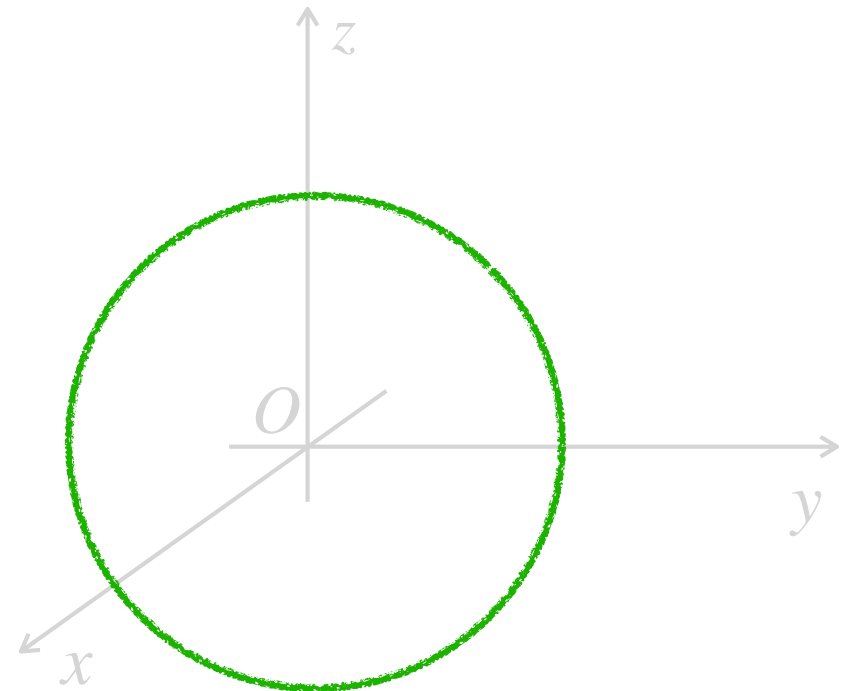
# Représentation en 3D de l'orbitale 1s

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



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

Espace réel

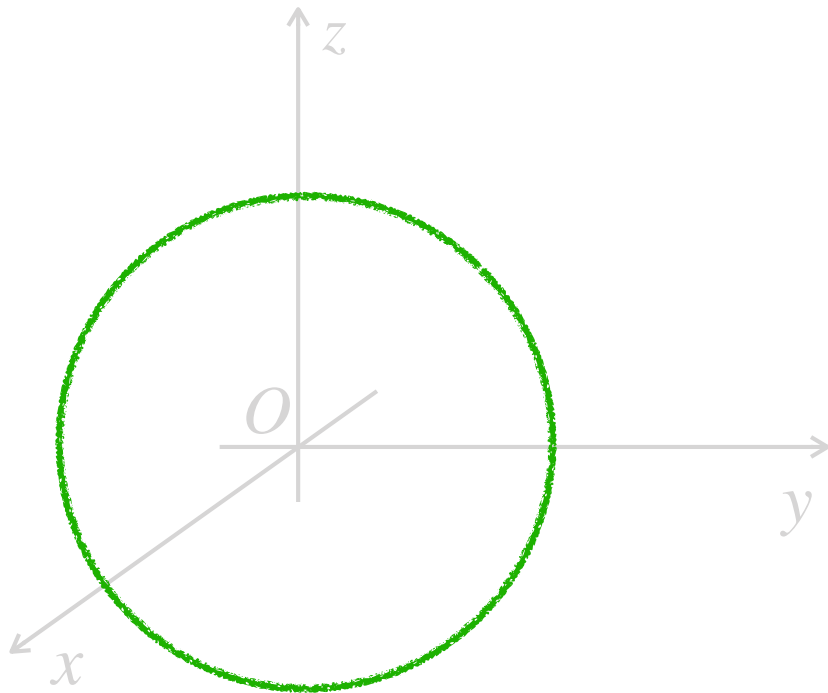


Représentation usuelle

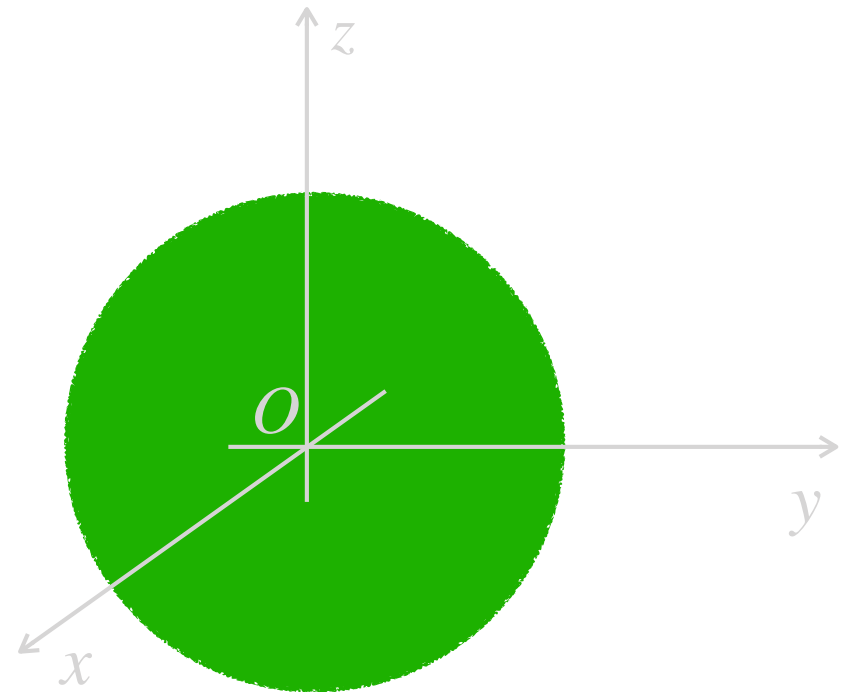
## Représentation en 3D de l'orbitale 1s

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

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



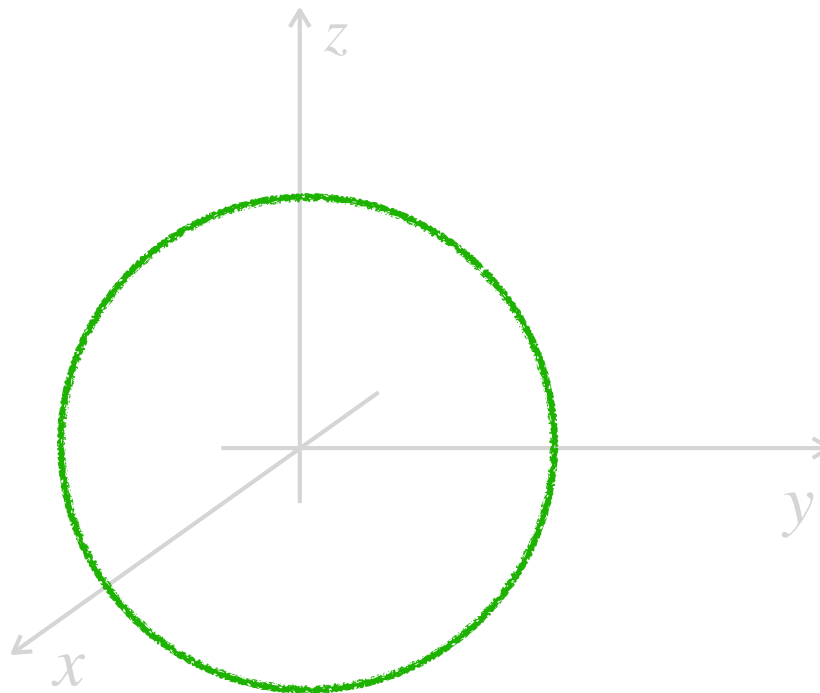
Représentation usuelle



Représentation usuelle

## Représentation en 3D d'une orbitale s

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



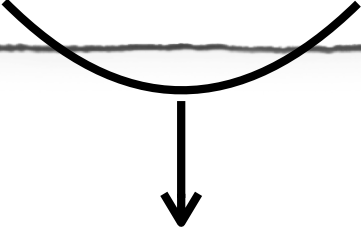
**Toutes les orbitales s ont cette représentation !**

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

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

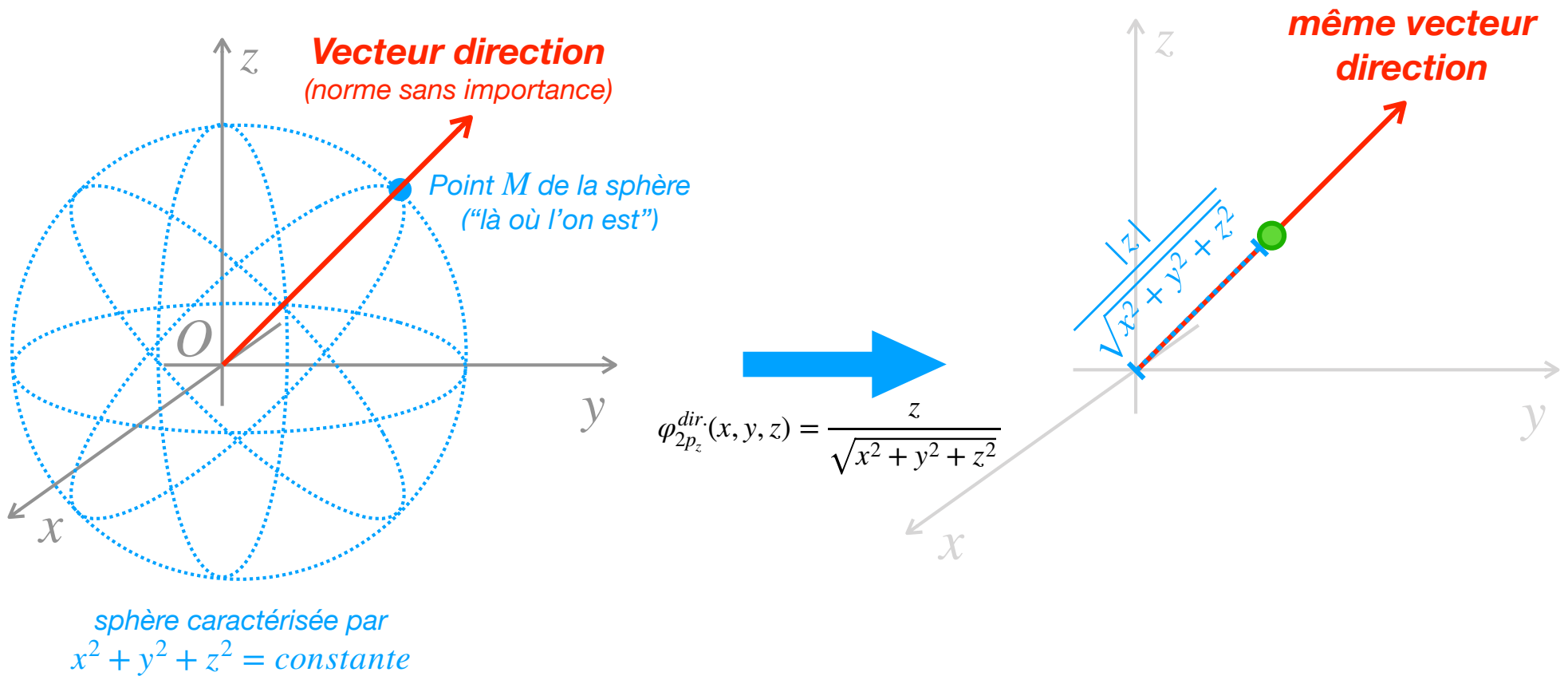
## Représentation en 3D de l'orbitale $2p_z$

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


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

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

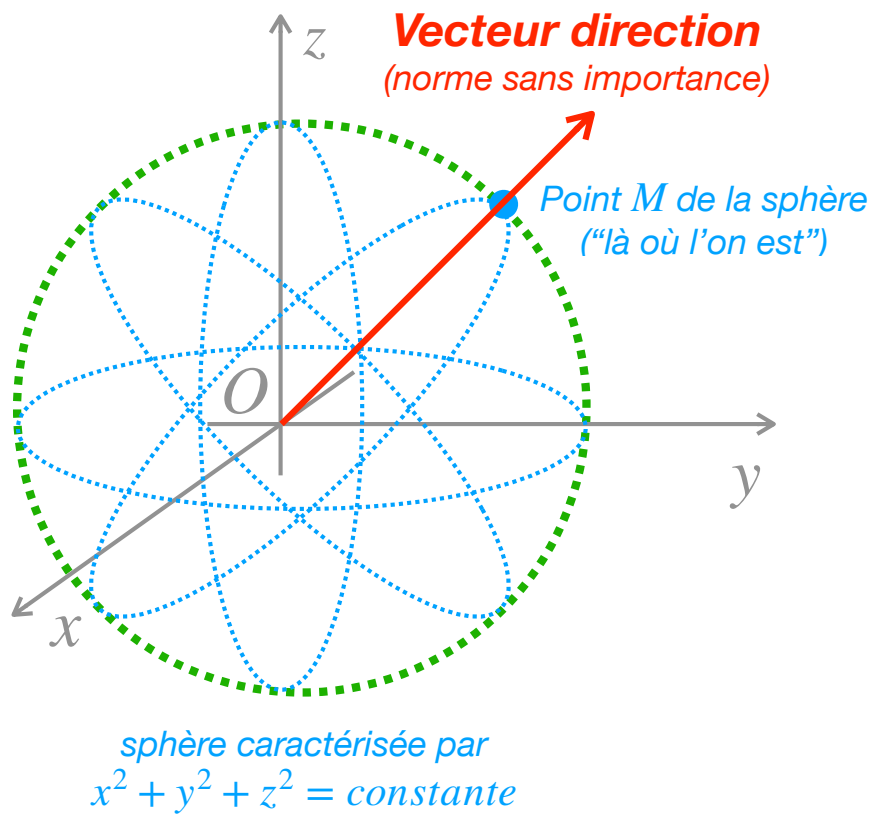
$$\varphi_{2p_z}(x, y, z) = z \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$



Espace réel

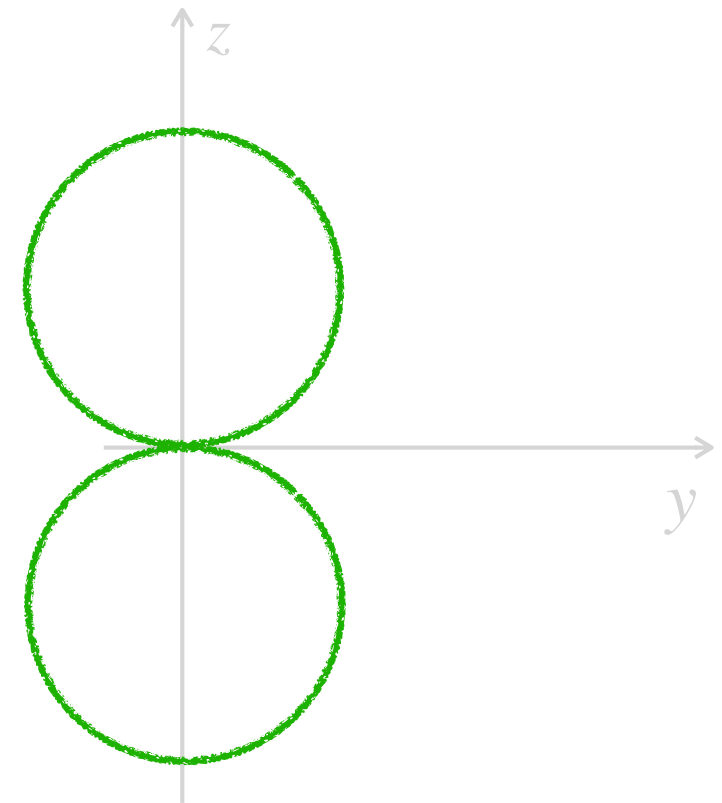
Représentation de l'orbitale

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



Espace réel

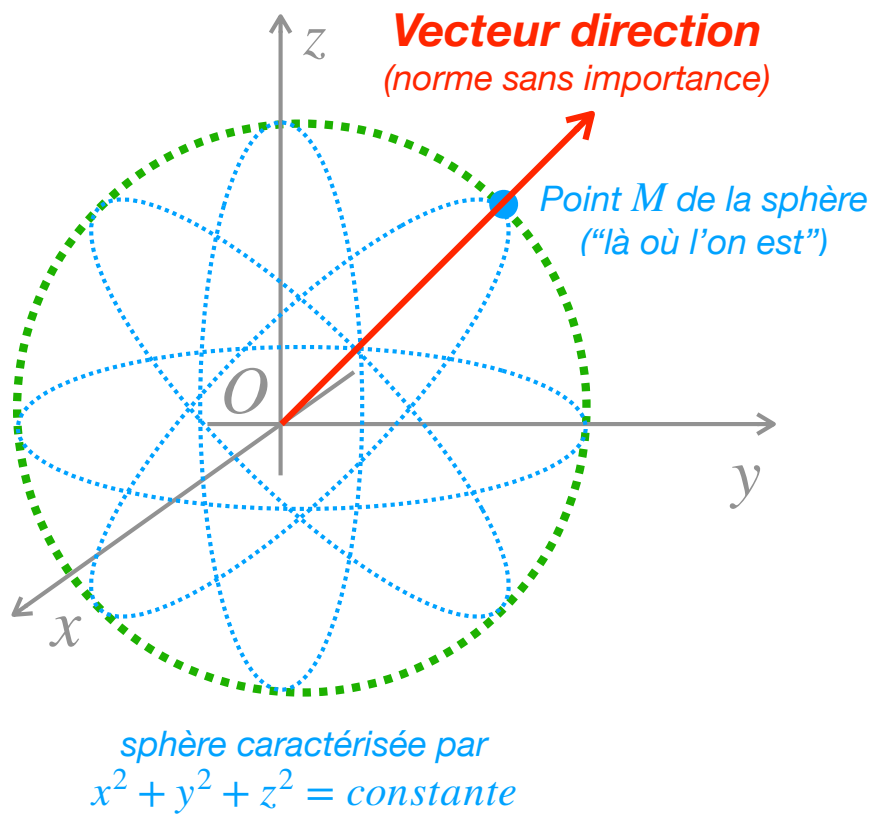
$$x = 0$$



Représentation de l'orbitale

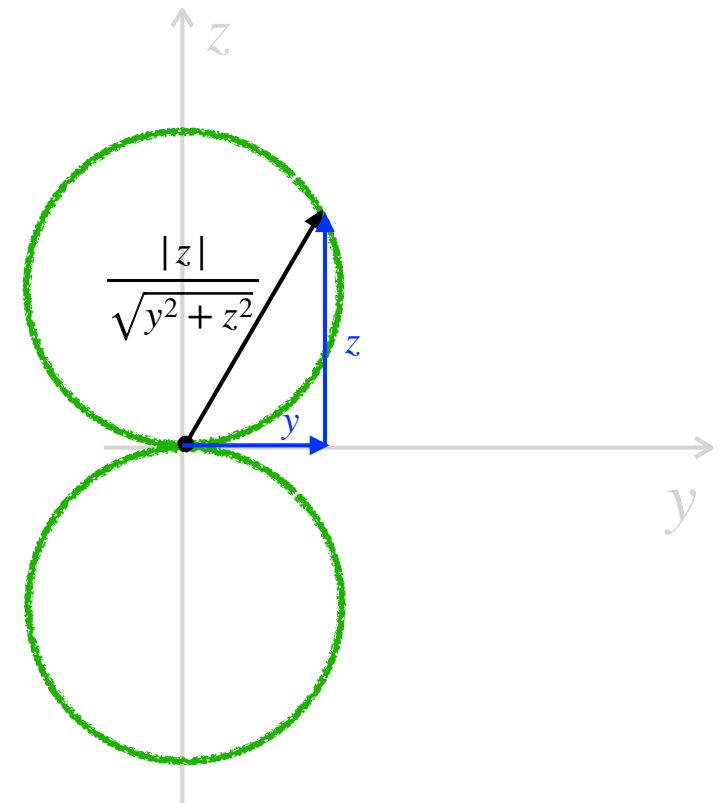


$$\varphi_{2p_z}(x, y, z) = z \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$



Espace réel

$$x = 0$$



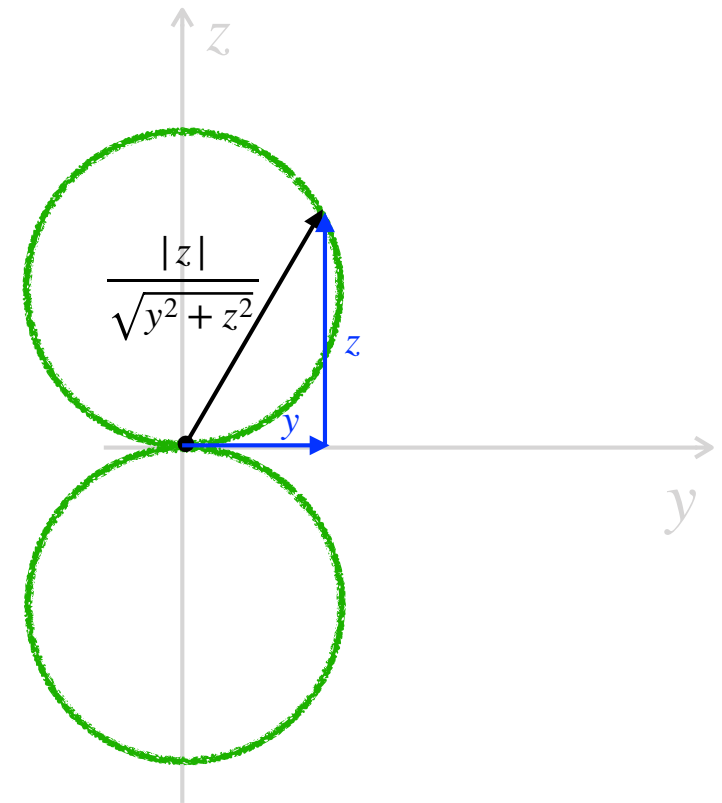
Représentation de l'orbitale

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

Equation de la courbe paramétrée obtenue :

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

$$x = 0$$



Représentation de l'orbitale

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

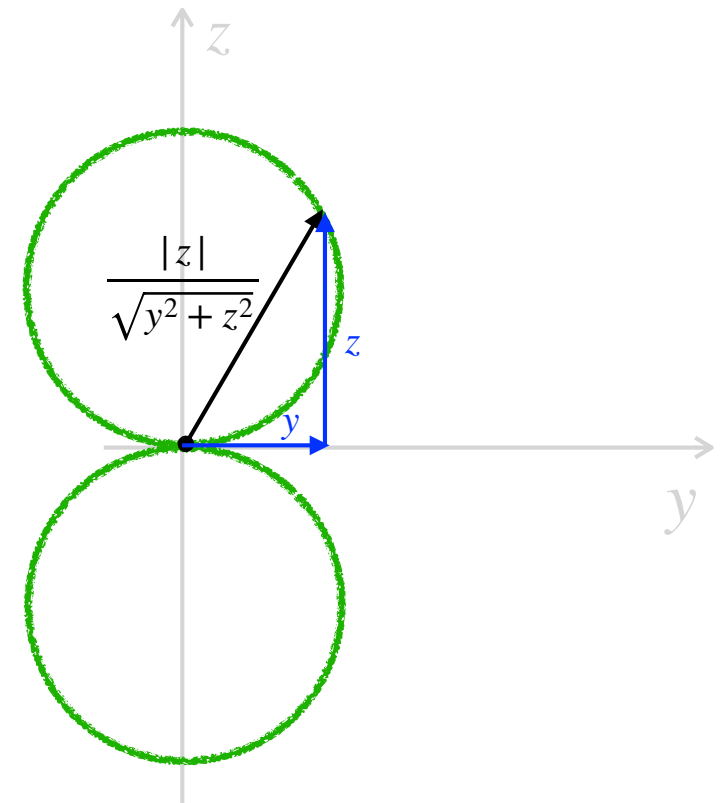
Equation de la courbe paramétrée obtenue :

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



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

$$x = 0$$



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 :

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

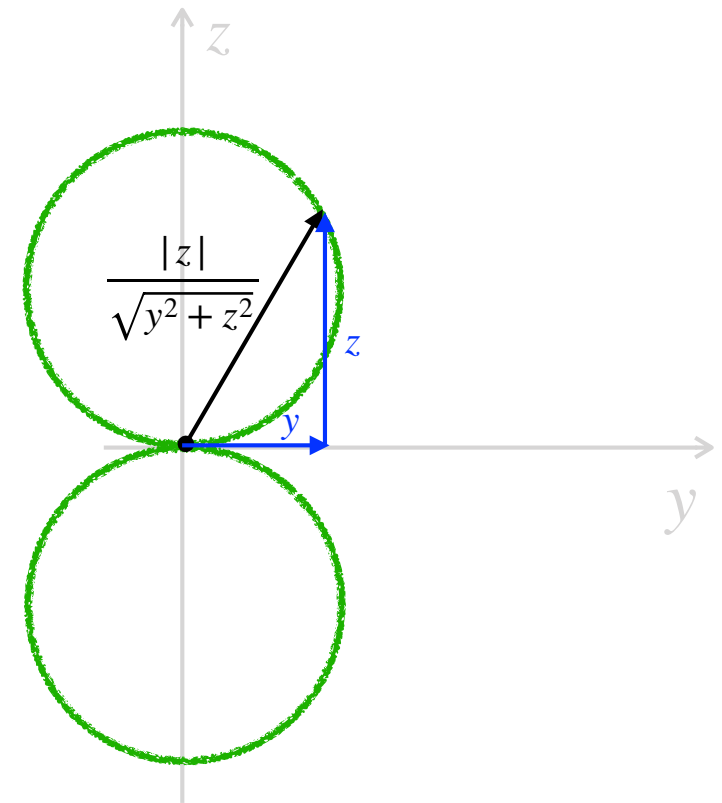


$$y^2 + z^2 = \pm z$$



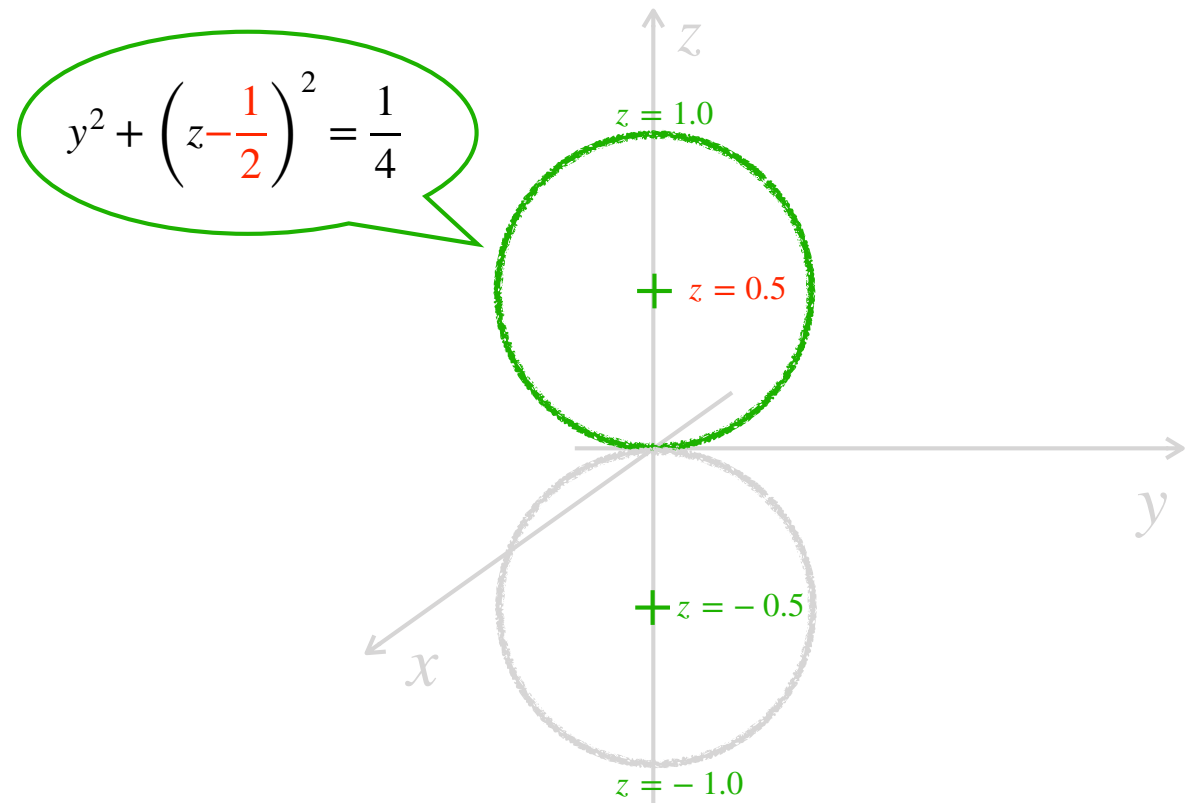
$$y^2 + \left(z \mp \frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}$$

$$x = 0$$



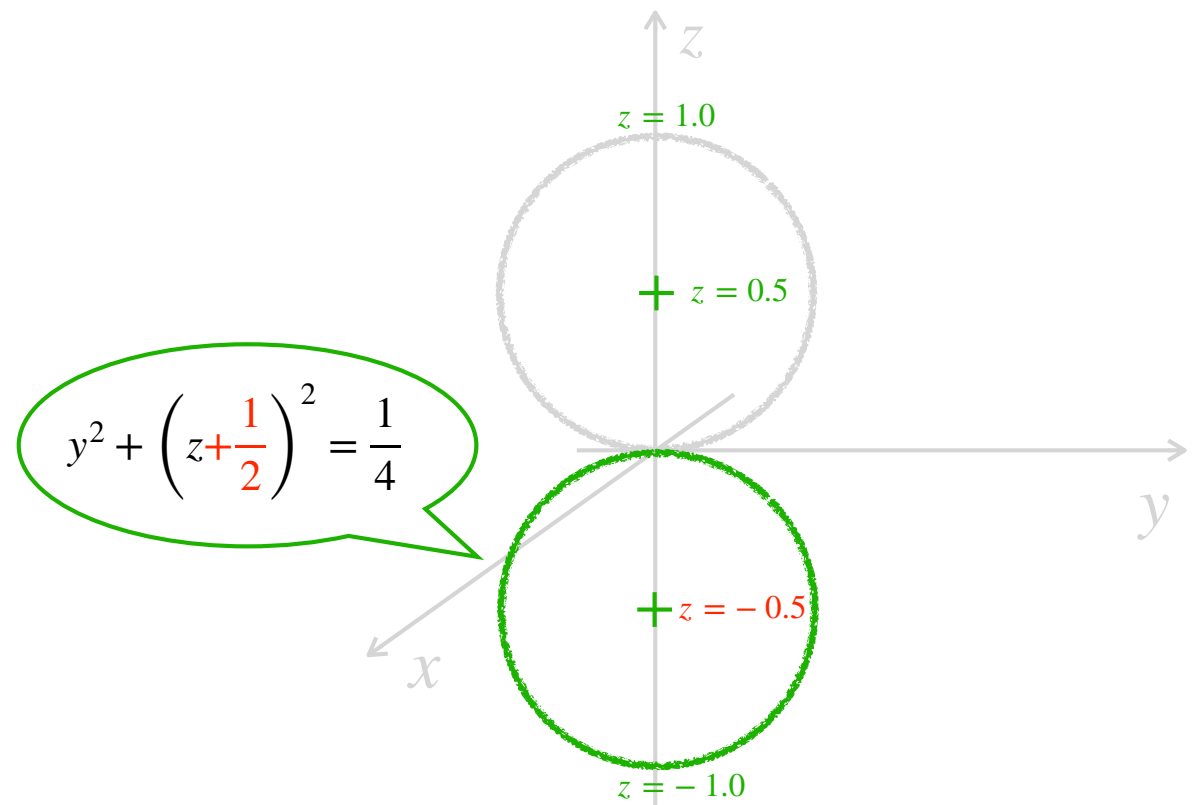
Représentation de l'orbitale

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



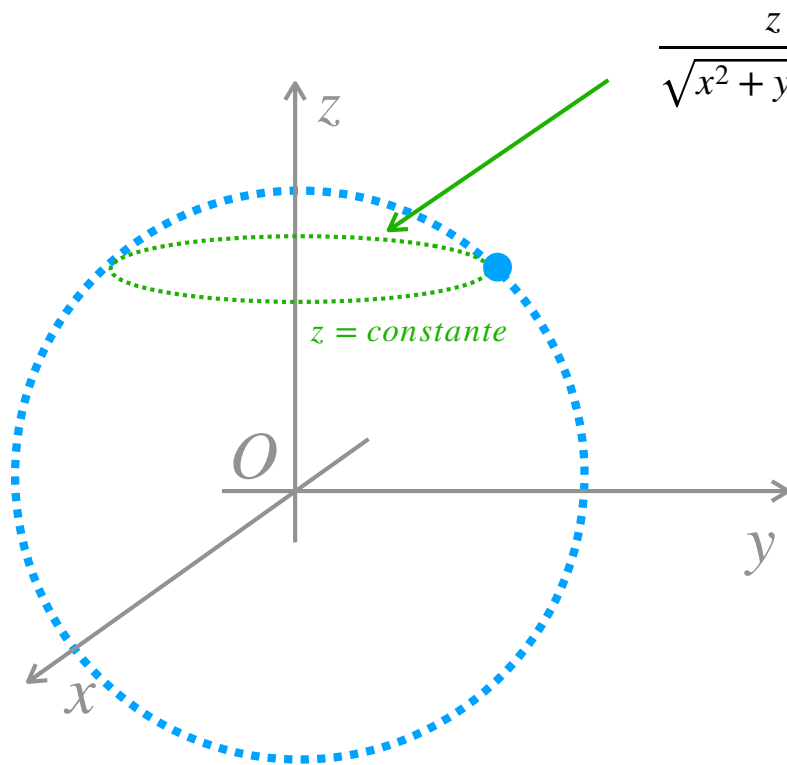
Représentation de l'orbitale

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



Représentation de l'orbitale

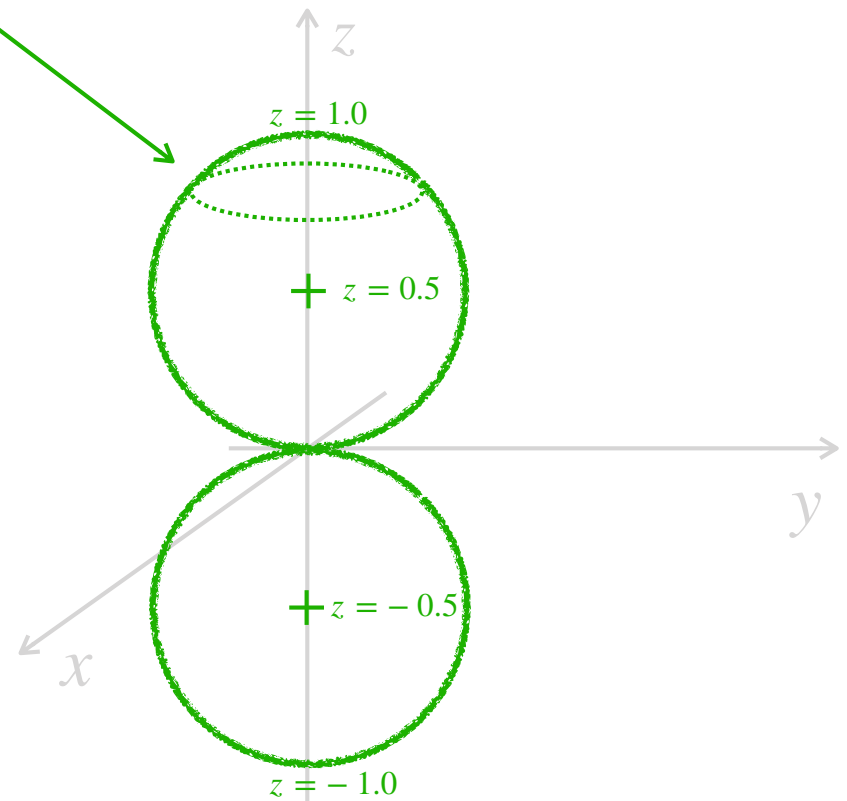
$$\varphi_{2p_z}(x, y, z) = z \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$



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

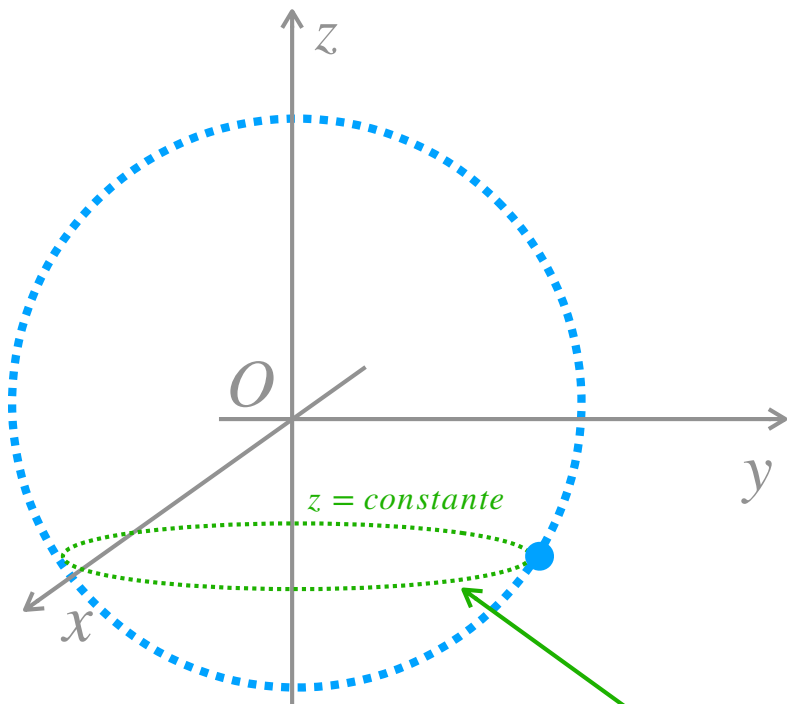
Espace réel

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



Représentation de l'orbitale

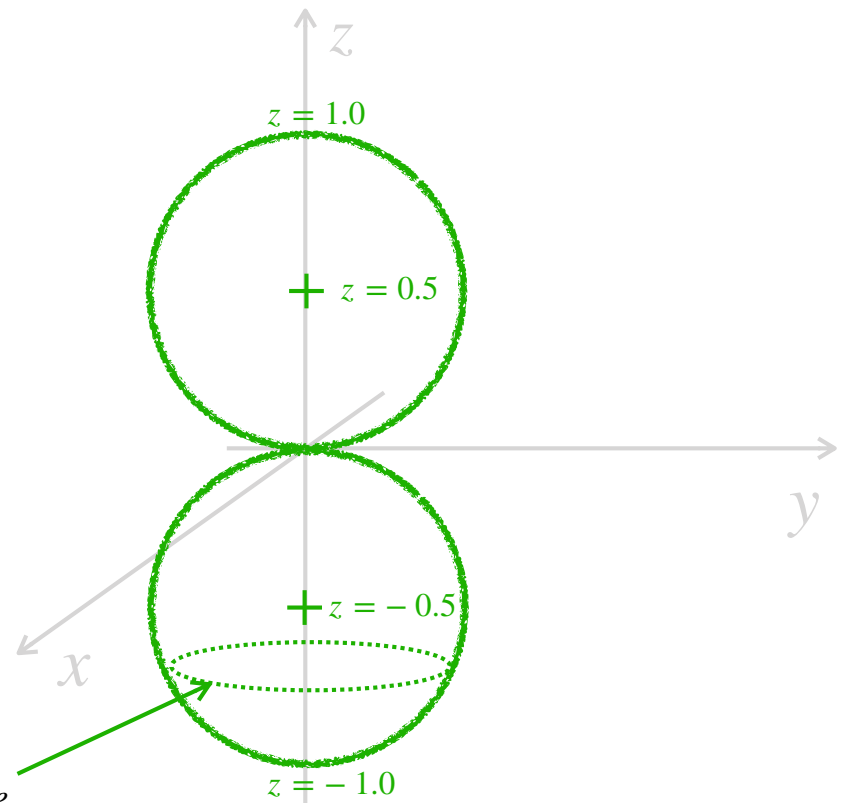
$$\varphi_{2p_z}(x, y, z) = z \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$



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

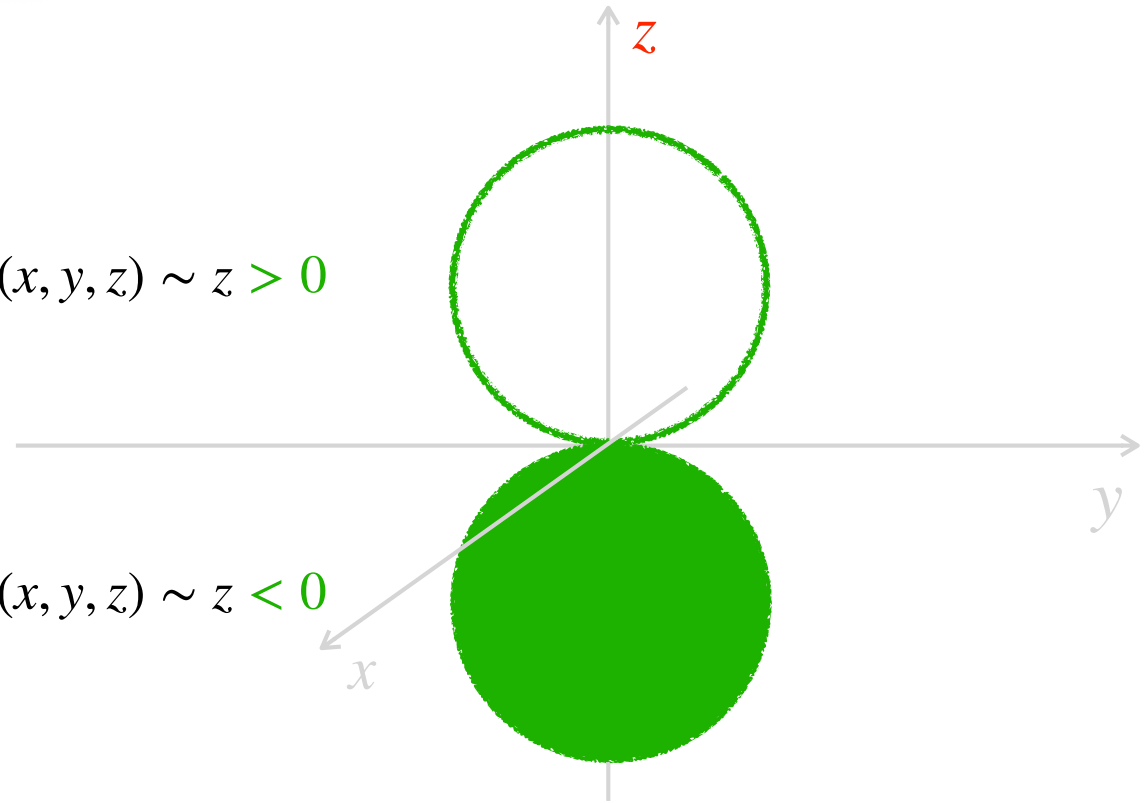


## Représentation en 3D de l'orbitale $2p_z$

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

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

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

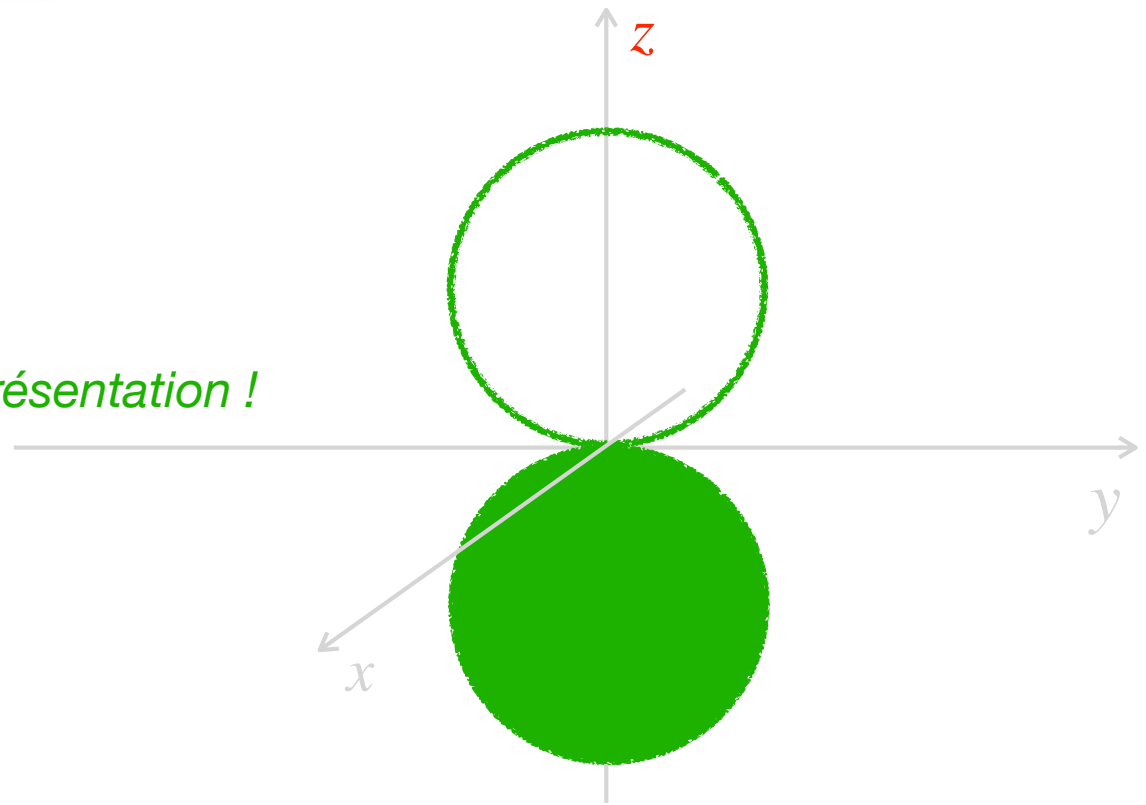


Représentation usuelle

## Représentation en 3D d'une orbitale $p_z$

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

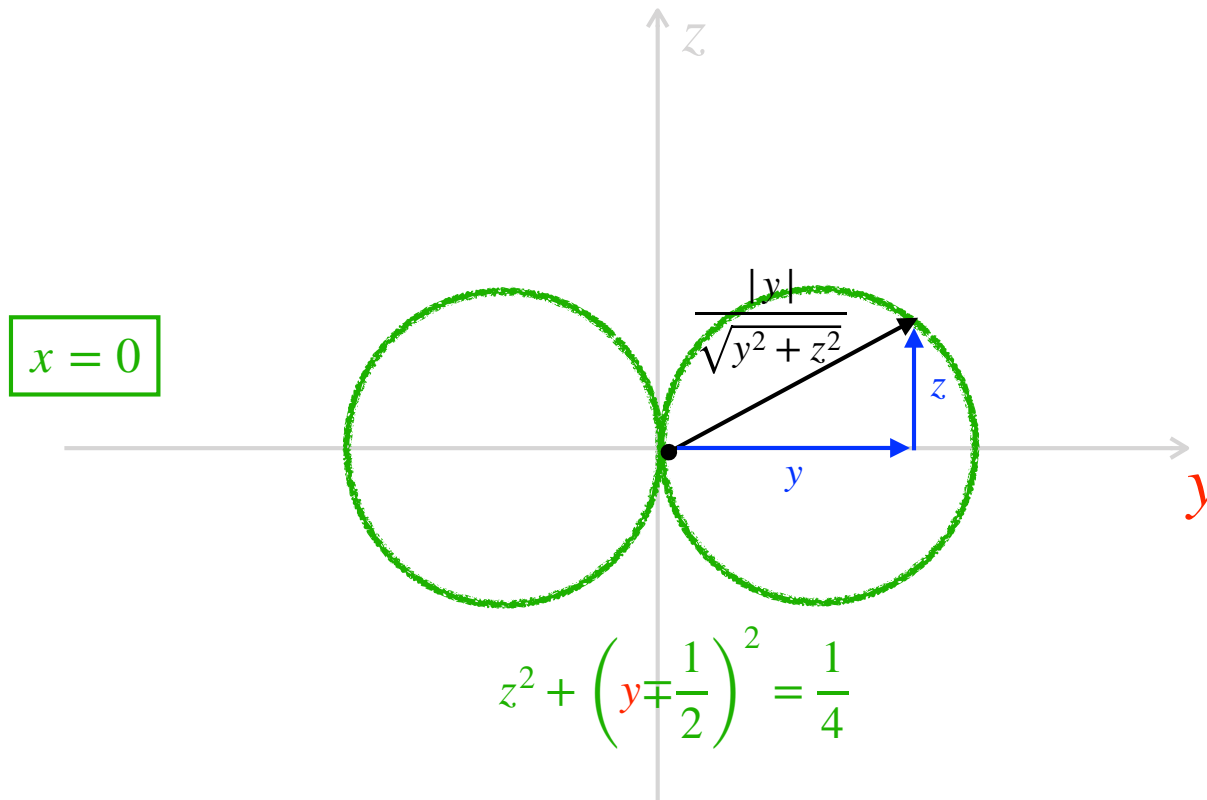
**Toutes les orbitales  $p_z$  ont cette représentation !**



**Représentation usuelle**

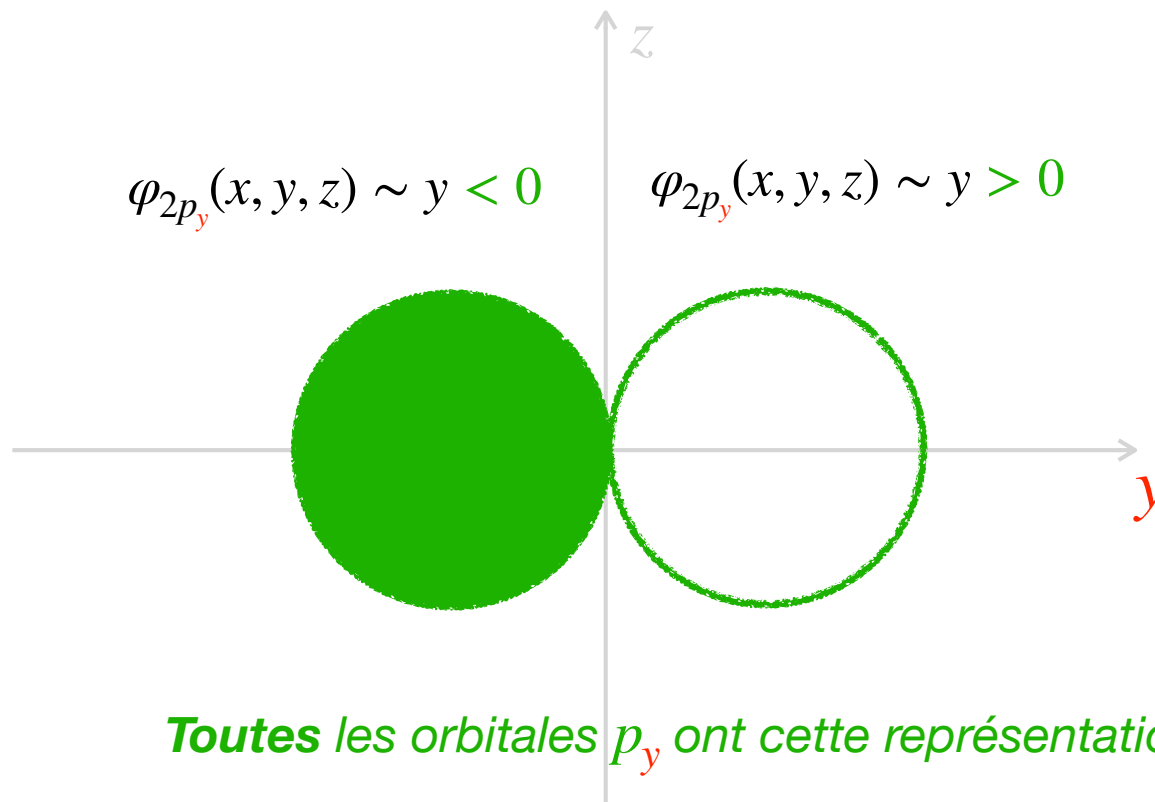
## Représentation en 3D de l'orbitale $2p_y$

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



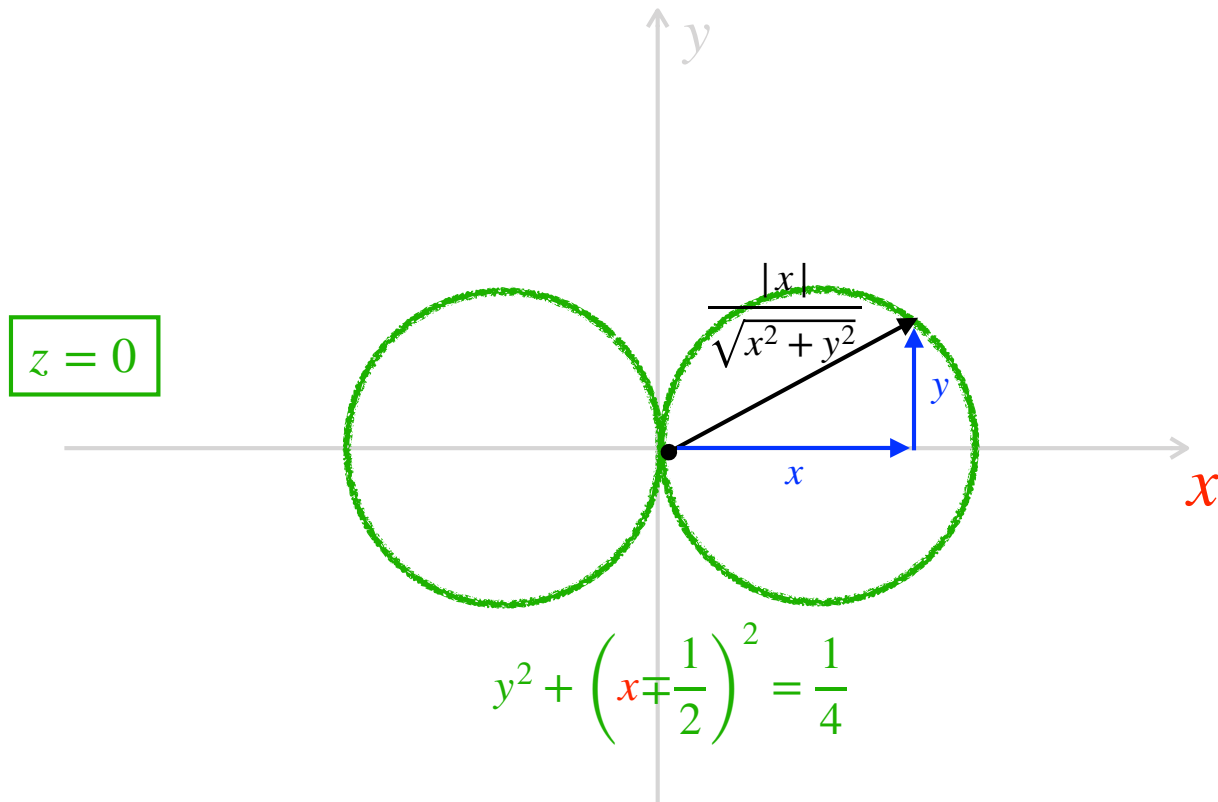
## Représentation en 3D de l'orbitale $2p_y$

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



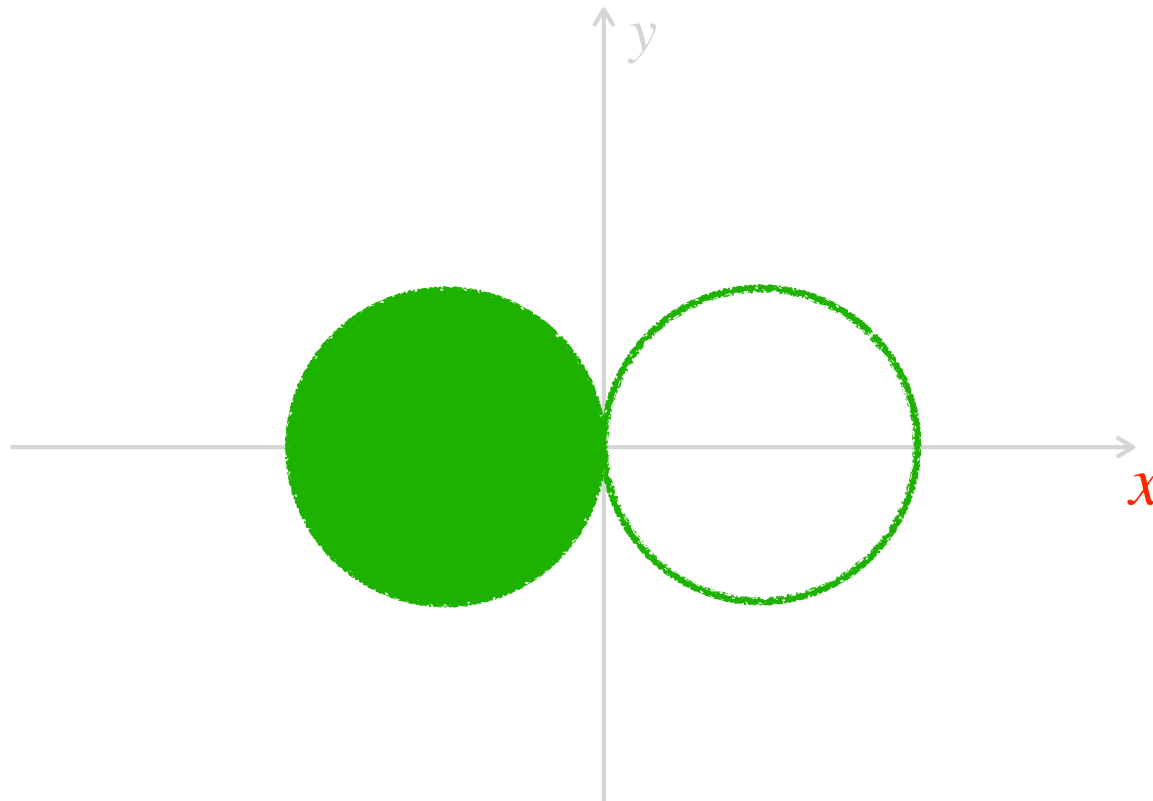
## Représentation en 3D de l'orbitale $2p_x$

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



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

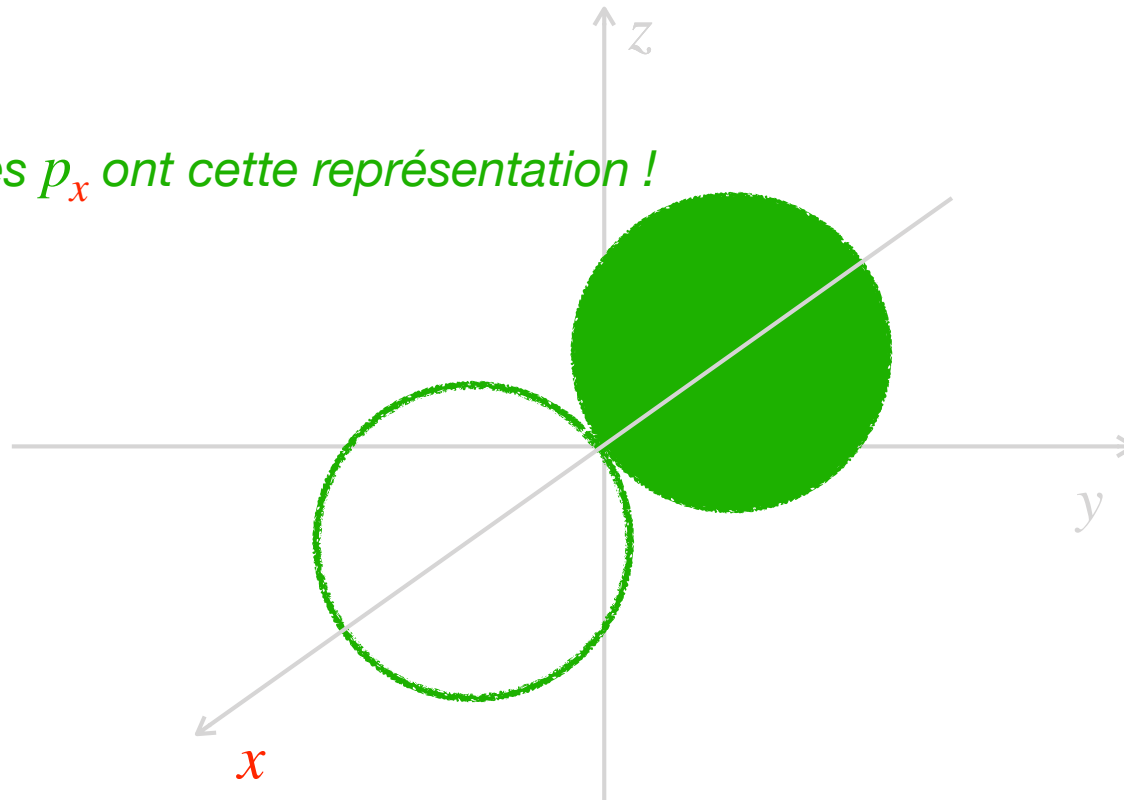
$$\begin{aligned}\varphi_{2p_x}(x, y, z) &= x \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \\ &= \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{-\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2a_0}} \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\end{aligned}$$



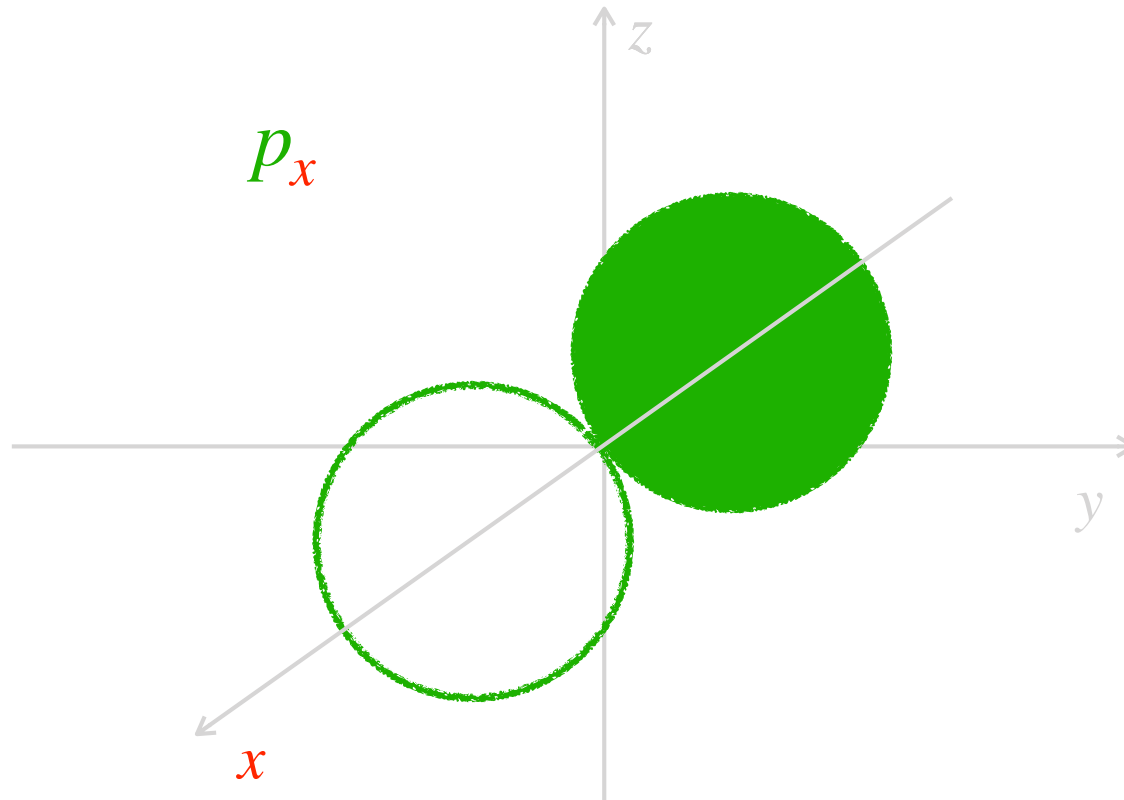
## Représentation en 3D de l'orbitale $2p_x$

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

**Toutes les orbitales  $p_x$  ont cette représentation !**

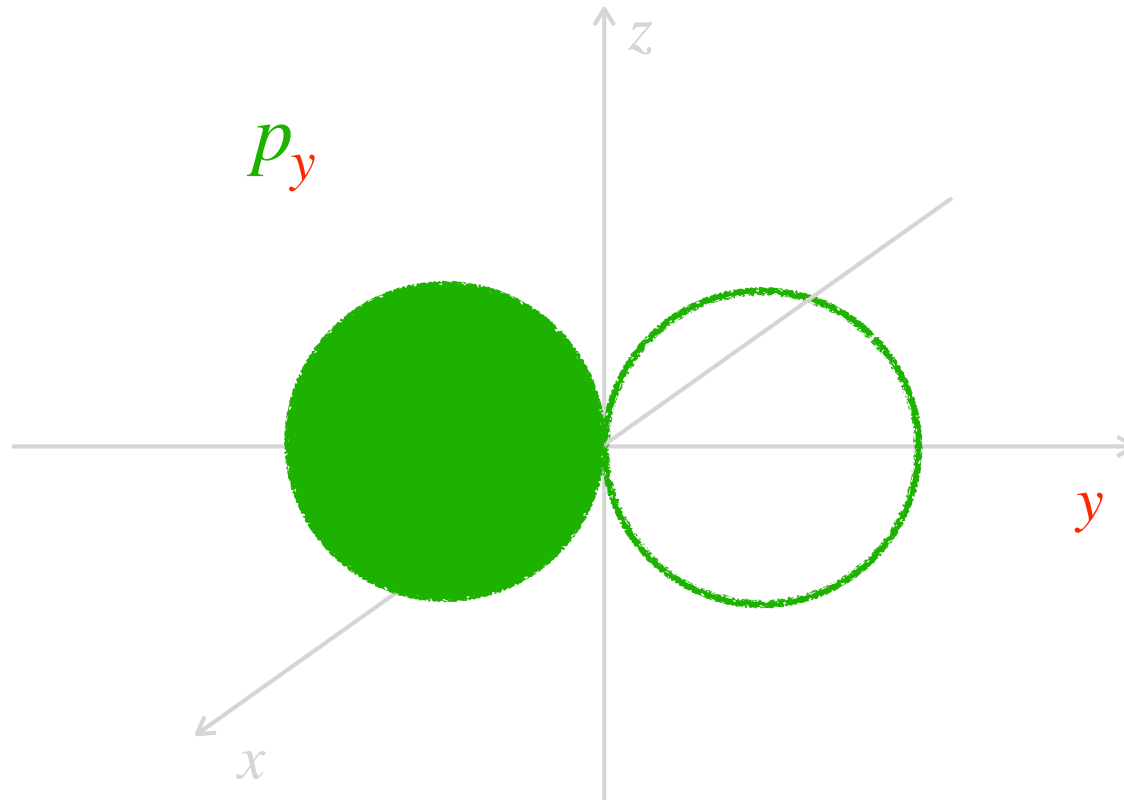


## Résumé : représentation en 3D des orbitales $p$

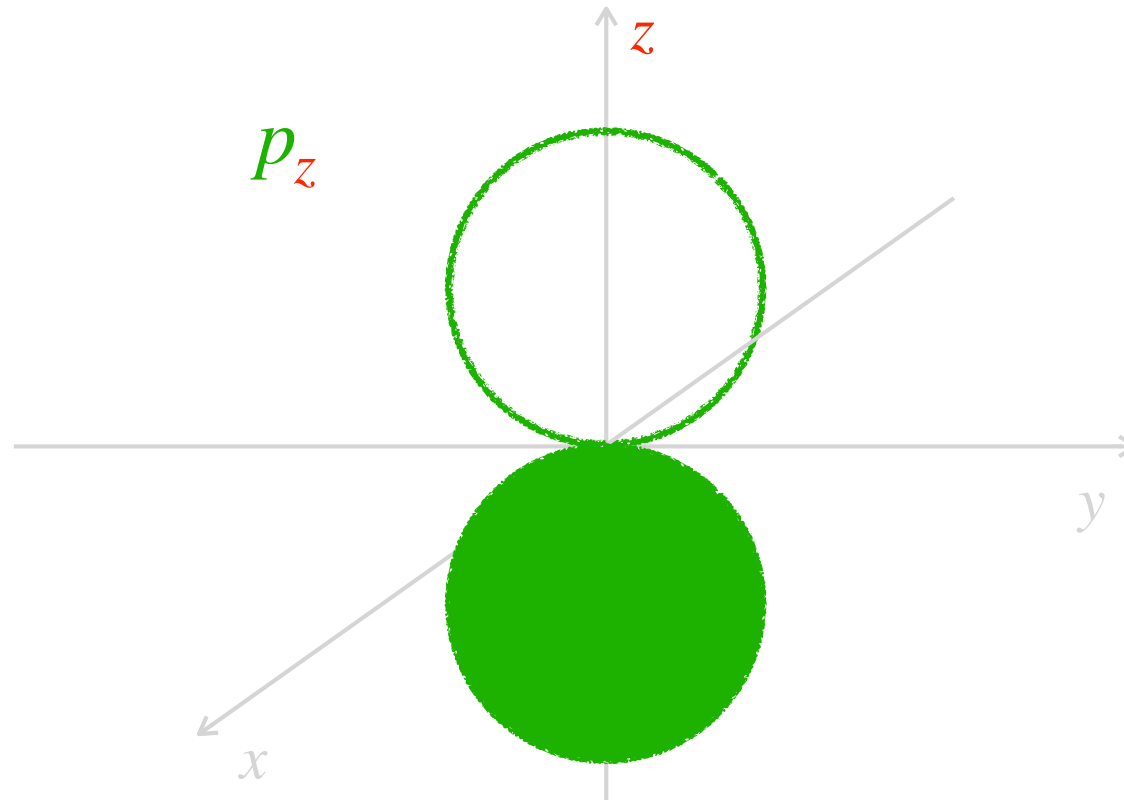




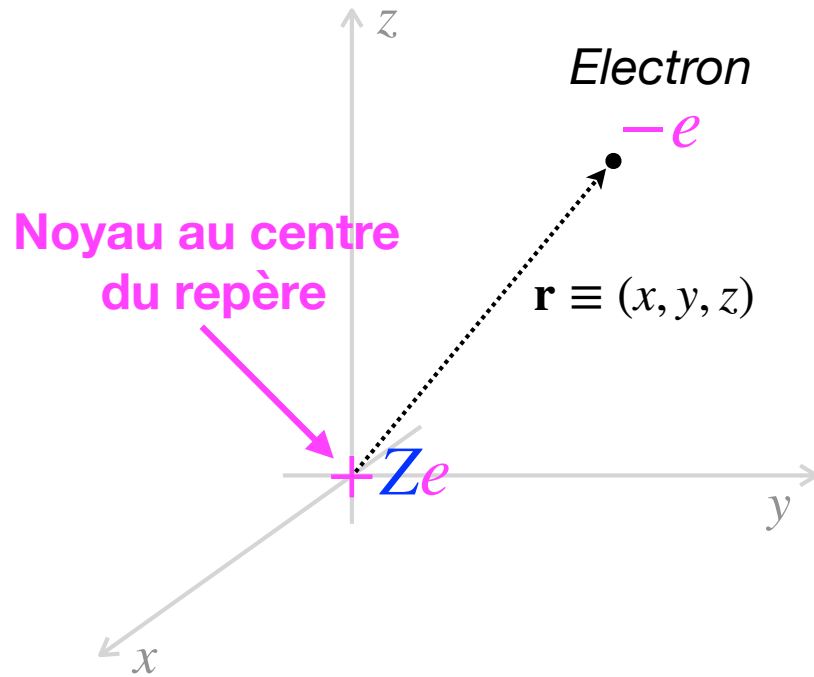
## Résumé : représentation en 3D des orbitales $p$



## 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 hydrogénénoïde

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



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

## 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
$2p$	-3.5	-6.0	-8.3	-10.6	-13.2	-15.8		-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


 $\approx 16 \text{ eV}$

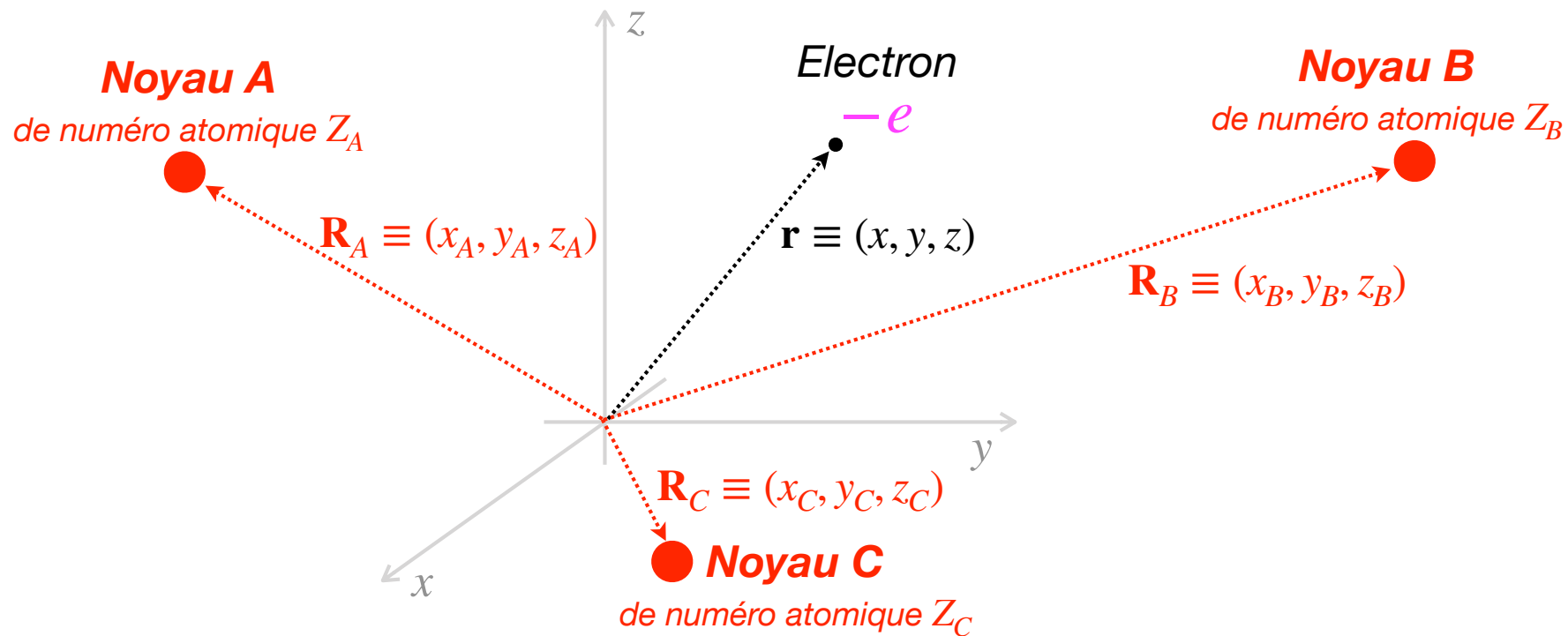
## Table d'énergies orbitales atomiques (en eV)

### 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*

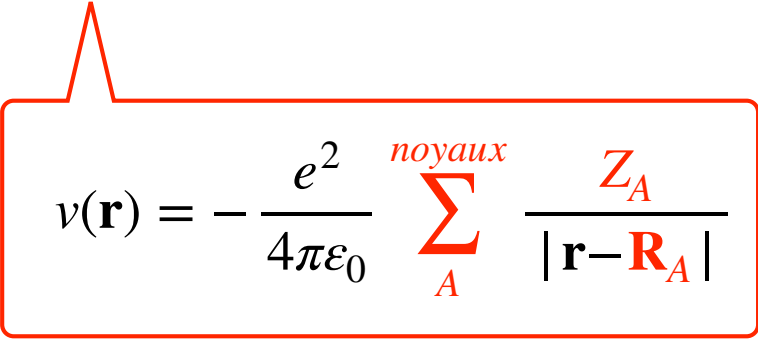
# Molécule mono-électronique



## 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

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



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



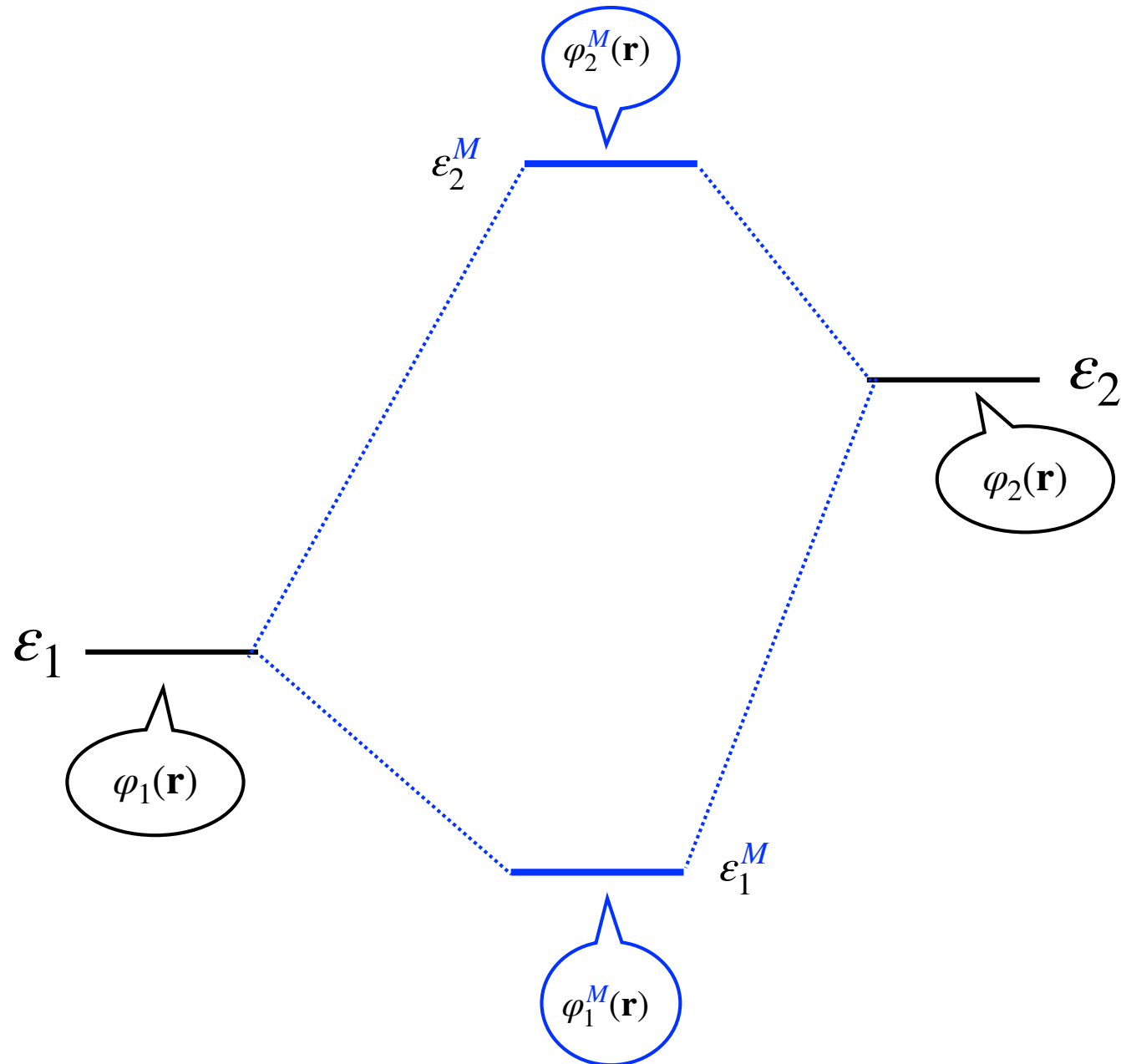
$$\varphi_i^M(\mathbf{r}) \approx \varphi_i(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \frac{\beta_{ij}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \varphi_j(\mathbf{r})$$

Énergie orbitale  
moléculaire



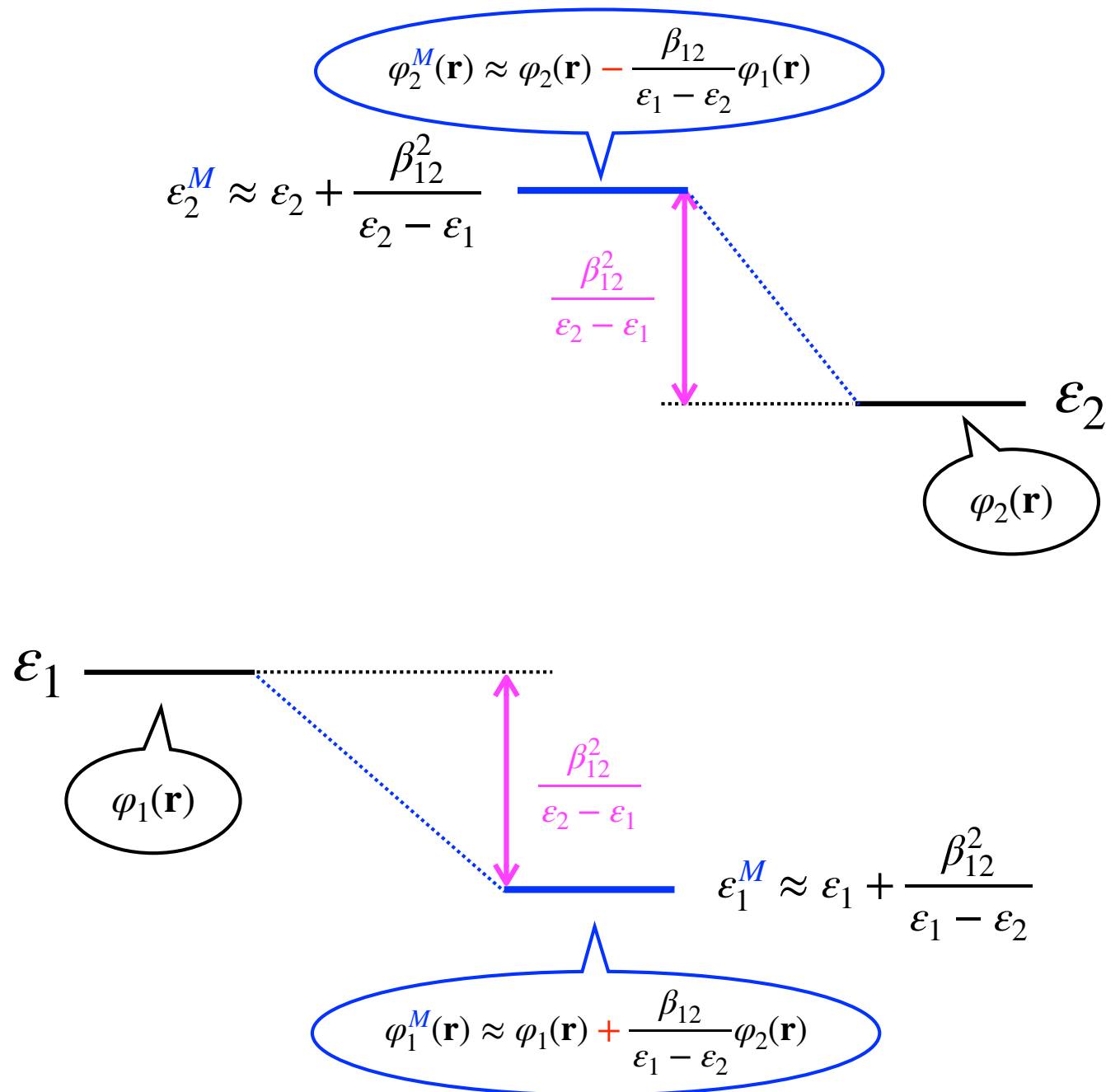
$$\varepsilon_i^M \approx \varepsilon_i + \sum_{j \neq i} \frac{\beta_{ij}^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}$$

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





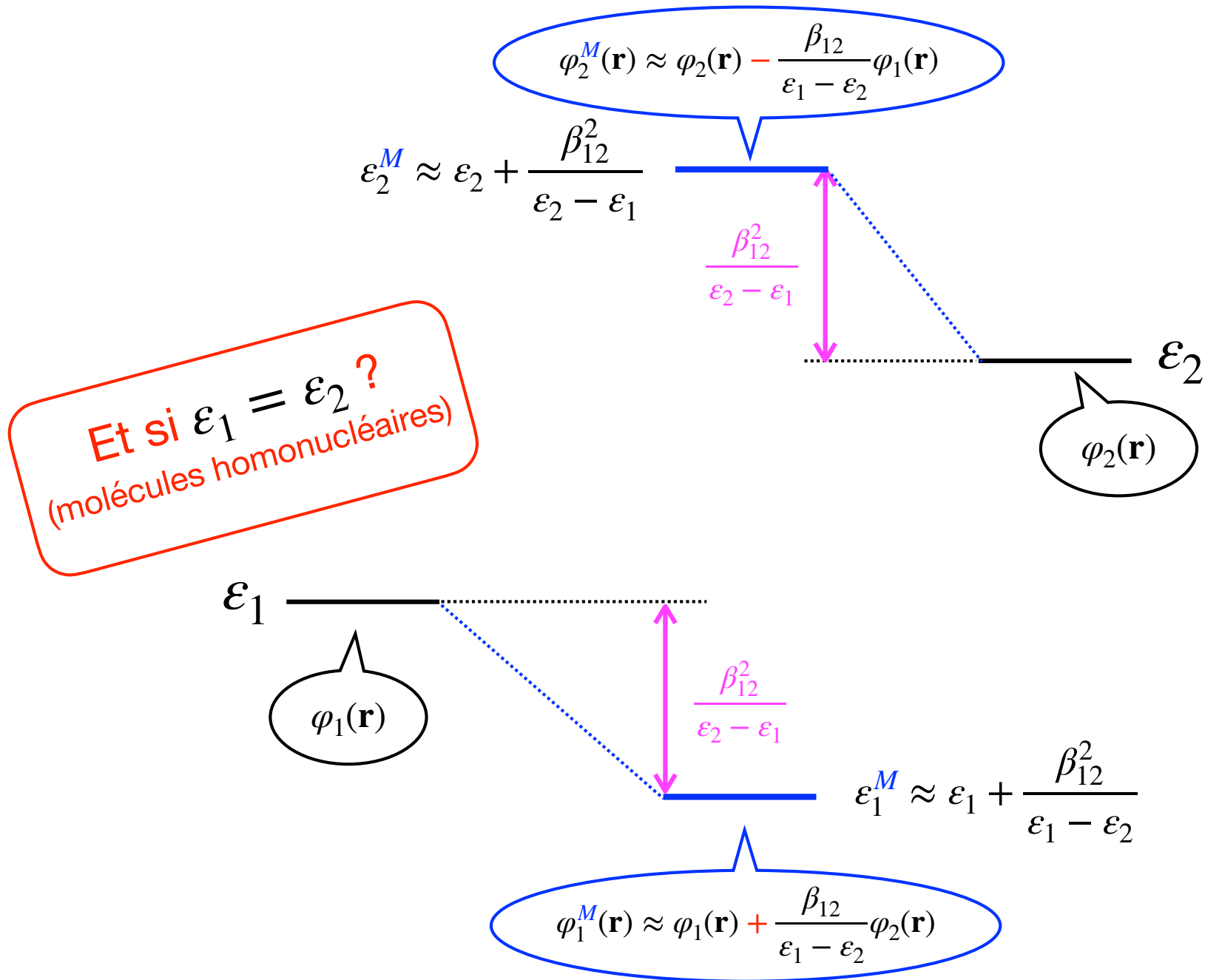
## Diagramme d'énergies orbitales : Interaction entre deux orbitales atomiques $\varphi_1(\mathbf{r})$ et $\varphi_2(\mathbf{r})$



## ***Exercice***

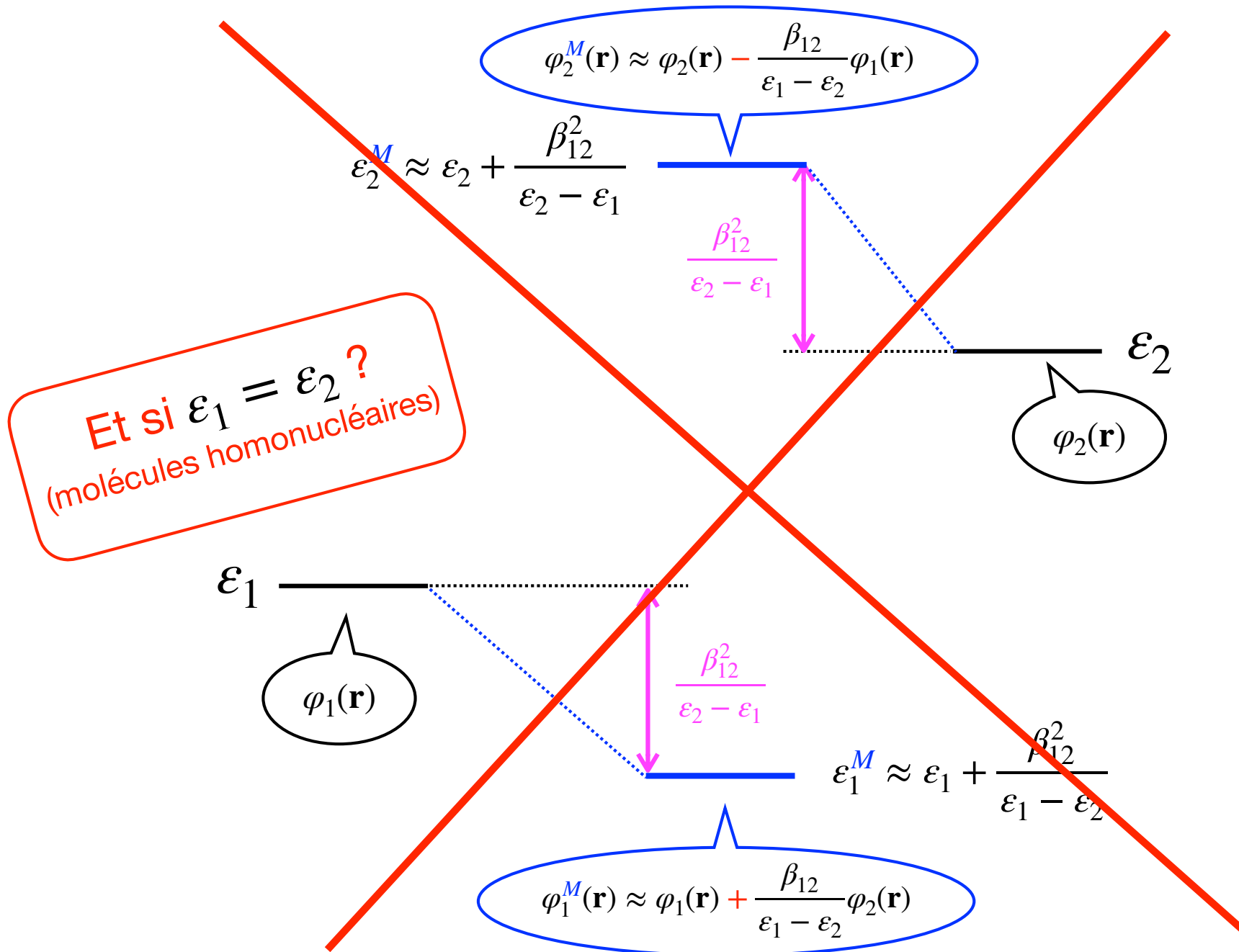
Construire les diagrammes d'orbitales moléculaires des molécules diatomiques suivantes :  
HCl, NaH et HF.

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

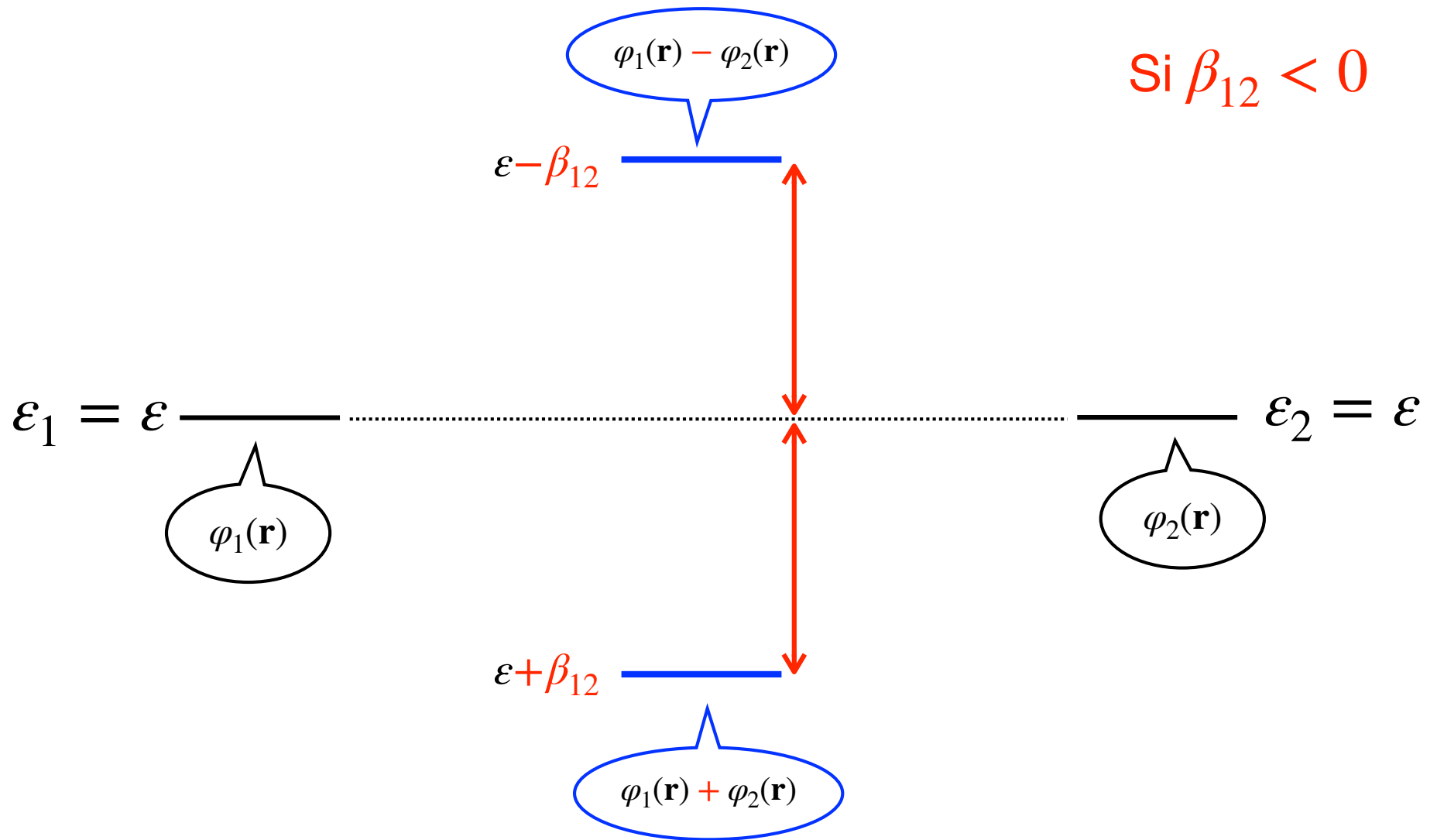


## Diagramme d'énergies orbitales :

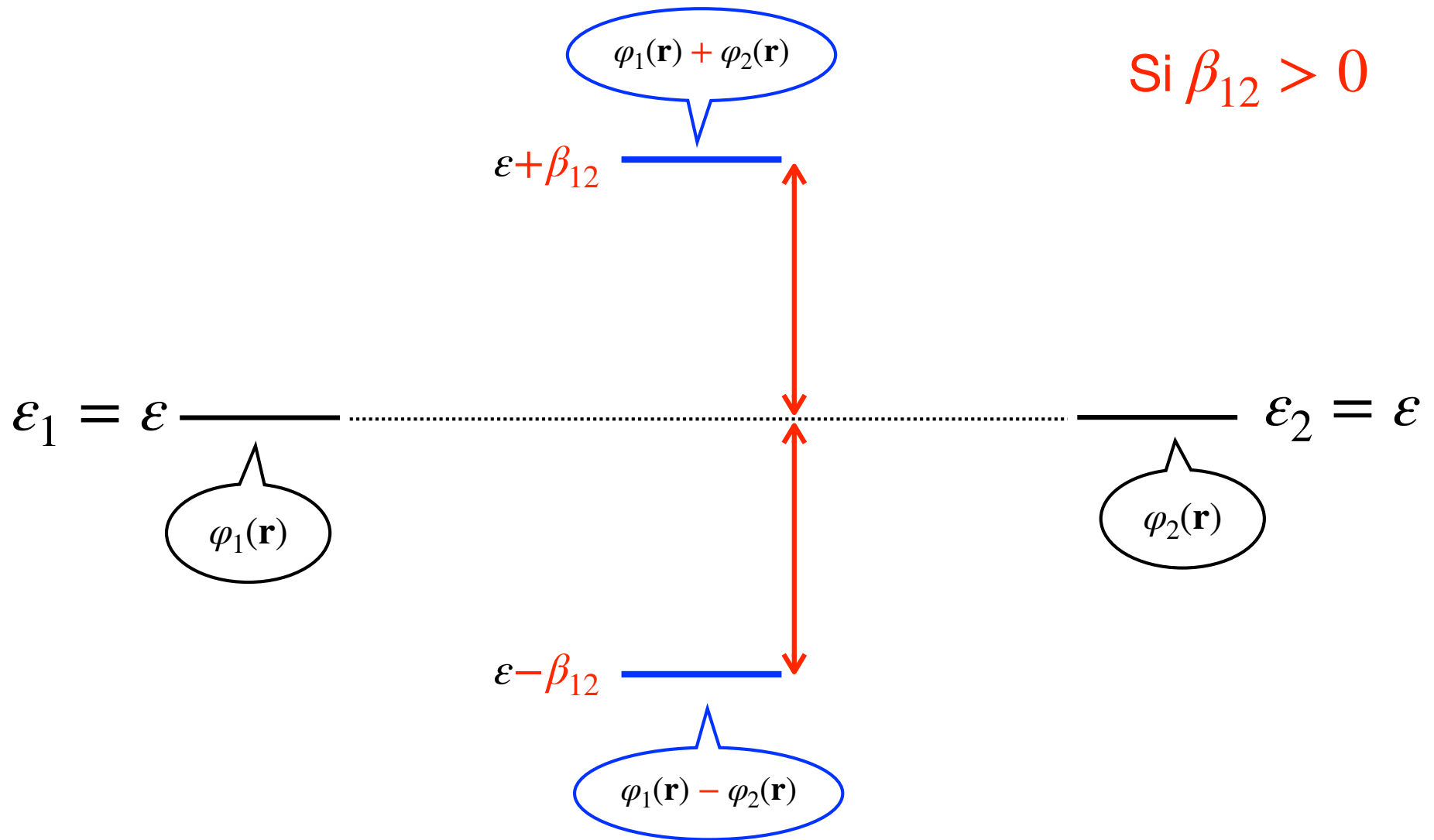
**Interaction entre deux orbitales atomiques  $\varphi_1(\mathbf{r})$  et  $\varphi_2(\mathbf{r})$**



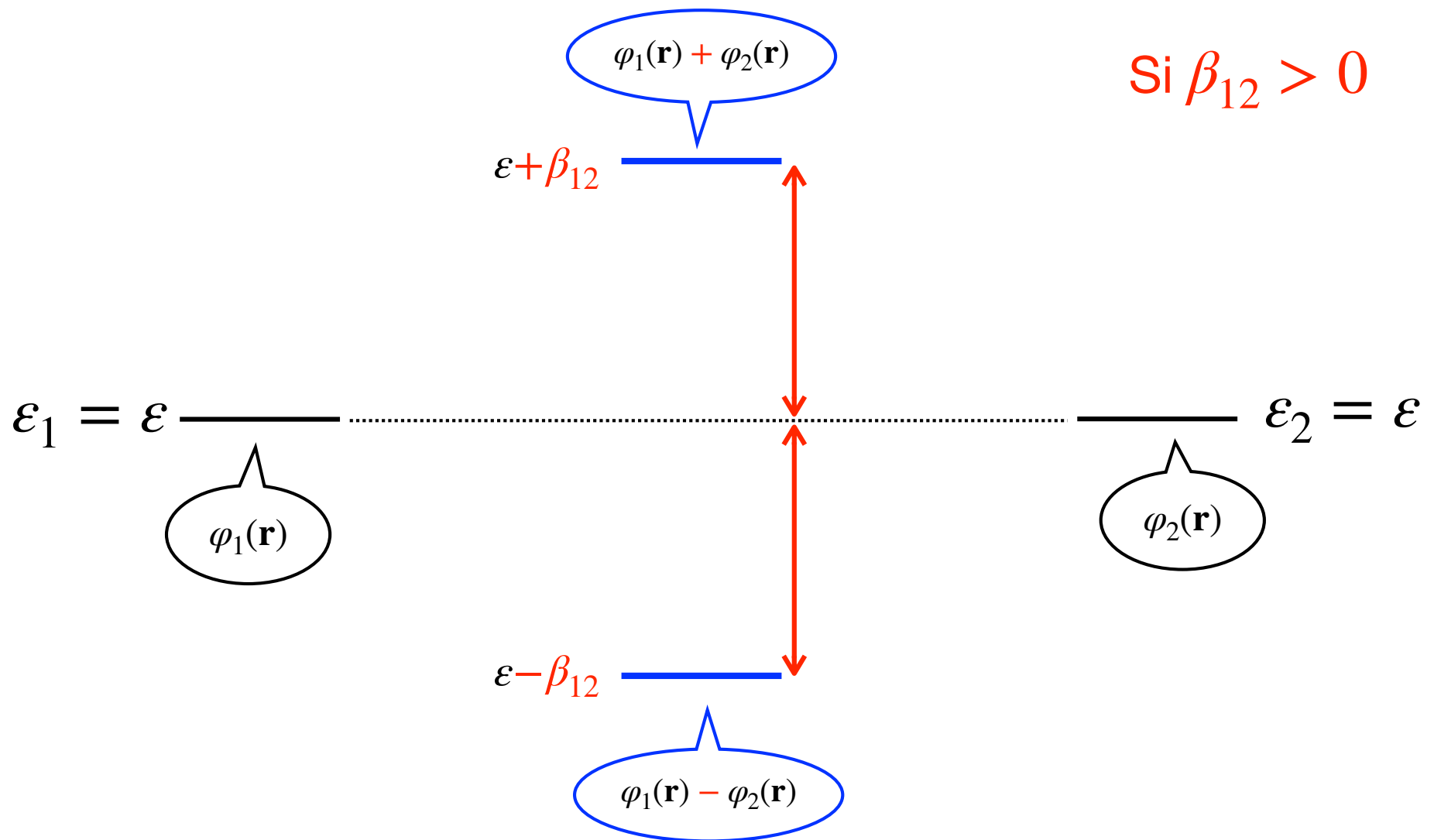
# Interaction entre deux orbitales atomiques de même énergie



# 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).

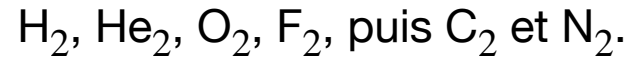
Les orbitales  $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$  deviennent alors des **orbitales "pré-moléculaires"** dont on peut **ensuite** décrire l'interaction en théorie des perturbations.

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

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

## 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,

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

où  $N_{e^-}^{\text{liantes}}$  ( $N_{e^-}^{\text{anti-liantes}}$ ) 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 <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>
Distance d'équilibre (en pm)	124	110	121	142
Énergie de dissociation (en kJ mol <sup>-1</sup> )	585	940	493	155