

## MODELE QUANTIQUE DE LA MOLECULE

### INTERACTION DE DEUX ORBITALES ATOMIQUES SUR DEUX CENTRES

Après l'étude d'un système monoatomique, cette partie du cours est consacré à l'étude des molécules dans le cadre du modèle quantique. Ce modèle conduit à une description beaucoup plus complète que le modèle de Lewis des molécules, et de la notion de liaison covalente. Cependant, il est également beaucoup plus complexe...

Objectif principal de cette partie du cours : décrire de façon qualitative la structure électronique d'une molécule par la construction d'orbitales moléculaires.

Dans ce chapitre, on cherche à comprendre comment on peut **construire des orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques des atomes impliqués dans la molécule**.

Pour limiter le formalisme mathématique, seule l'interaction de deux OA identiques sur deux atomes est envisagée d'un point de vue formel. Les résultats obtenus dans les autres cas seront admis. Par ailleurs, les principes établis ici seront généralisés en vue d'être utilisés dans les chapitres suivants.

#### I. Combinaison de 2 Orbitales Atomiques

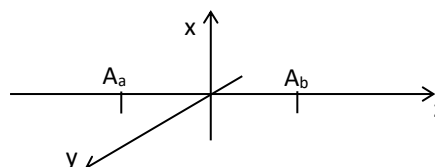
##### 1. Système étudié

On commence par étudier un cas simple : un système formé à partir de 2 atomes identiques  $A_a$  et  $A_b$ . Ce système est constitué :

- de 2 noyaux
- de  $N$  électrons.

Choix du repère :

- origine : le milieu des noyaux.
- axe Oz : axe des noyaux.



##### 2. Approximations nécessaires

Comme pour le cas des systèmes monoatomiques polyélectroniques, la résolution de l'équation de Schrödinger est impossible sans faire des approximations.

##### Approximation de Born-Oppenheimer

Les noyaux des atomes étant beaucoup plus lourds que les électrons, on fait l'approximation suivante : **les 2 noyaux sont immobiles** ; distance entre les noyaux :  $d$ .

En réalité, les noyaux ne sont pas tout à fait immobiles ; on sait que l'on peut modéliser une liaison par un ressort. Il existe une position d'équilibre pour cette liaison, et  $d$  correspond à la distance entre les noyaux dans cette position d'équilibre.

Alors chaque état possible de la molécule  $A_2$  est caractérisé par une fonction d'onde globale :

$\Psi(M_1, M_2, \dots, M_N)$  (rappel : le point  $M_i$  caractérise l'électron  $e_i$ )

##### Approximation orbitale

Comme c'était déjà le cas pour un atome polyélectronique, on ne sait pas déterminer les fonctions d'onde globales, et on fait la même approximation :

- Les probabilités de présence des électrons sont indépendantes les unes des autres.
- Chaque électron  $e_i$  est décrit par sa propre fonction d'onde notée  $\varphi_i$  ; la fonction d'onde globale  $\Psi$  est égale au produit de ces  $\varphi_i$  :

$$\Psi(M_1, M_2, \dots, M_N) = \varphi_1(M_1) \cdot \varphi_2(M_2) \dots \varphi_N(M_N) = \prod \varphi_i(M_i)$$

Ces fonctions d'onde  $\varphi_i$  caractérisent 1 électron appartenant à une molécule. On les appelle donc des **Orbitales Moléculaires** ou **OM**.

Chaque orbitale moléculaire  $\varphi_i$  est solution de l'équation de Schrödinger :  $\hat{H}\varphi_i = E_i \cdot \varphi_i$

où  $E_i$  est l'énergie associée à l'OM  $\varphi_i$

### 3. Théorie CLOA

On connaît déjà les orbitales atomiques de A : 1s, 2s, 2p, etc., mais pas les orbitales d'une molécule.

Cependant, la **molécule A<sub>2</sub>** est formée à partir des **atomes A**. On fait alors l'hypothèse suivante :

les **OM** de **A<sub>2</sub>** sont formées à partir des **OA** de **A**. C'est le principe de la méthode **CLOA** : les OM sont des **Combinaisons Linéaires d'Orbitales Atomiques**.

$$\varphi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad \text{où } \chi_j \text{ est une OA d'un des deux atomes } A_a \text{ ou } A_b.$$

Les expressions des OA  $\chi_j$  étant connues, tout l'enjeu consiste à déterminer les valeurs des coefficients  $c_{ij}$ .

Quelles OA  $\chi_j$  considérer ?

Pour rendre cette tâche plus simple, il est d'usage de restreindre la base d'OA aux **sous-couches de valence** des atomes  $A_a$  et  $A_b$ , voire, lorsqu'un degré de précision supplémentaire est recherché, aux OA inoccupées appartenant à des sous-couches proches en énergie des sous-couches de valence.

### 4. Combinaison linéaire de 2 OA

Soit  $\varphi$  une OM construite par combinaison linéaire de 2 OA de valence des atomes  $A_a$  et  $A_b$ .

a. Expression de  $\varphi$

b. densité de probabilité de présence

c. condition de normalisation

La condition de normalisation doit être vérifiée pour  $\varphi$  :

### 5. Intégrale de recouvrement

La condition de normalisation a fait apparaître un terme « couplé » faisant intervenir une OA de l'atome  $A_a$  et une OA de l'atome  $A_b$ . Ce terme est d'une grande importance pour comprendre comment une OM représente la liaison covalente.

Définition : on appelle (intégrale de) recouvrement des OA  $\chi_a$  et  $\chi_b$  la grandeur  $S = \iiint_{\mathcal{E}} \chi_a \chi_b d\tau$

Valeurs possibles du recouvrement :  $-1 \leq S \leq 1$

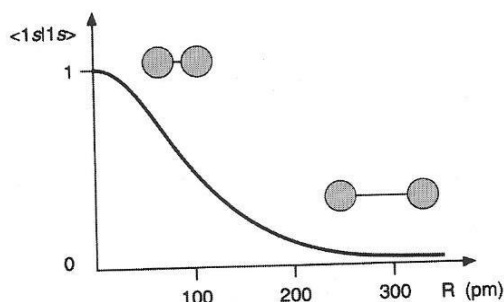
**Doc 1 : Intégrale de recouvrement**

Rappel : Intégrale de recouvrement entre les OA  $\chi_a$  et  $\chi_b$  :

$$S = \iiint_{\mathbb{E}} \chi_a \chi_b d\tau$$

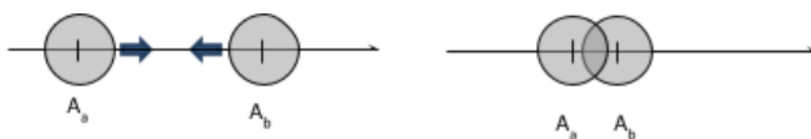
**Influence de la distance entre atomes :**

Plus les atomes sont proches, plus l'intégrale de recouvrement est grande en valeur absolue. Exemple pour le recouvrement de deux OA 1s portées par 2 atomes d'hydrogène : \_

**Pourquoi ce nom de "recouvrement" ?**

En valeur absolue, le produit  $\chi_a \chi_b$  est maximal dans une région de l'espace proche des deux noyaux, c'est-à-dire dans la zone où les OA  $\chi_a$  et  $\chi_b$  se recouvrent quand on rapproche les atomes l'un de l'autre.

Expl : Représentation schématique avec une OA 1s<sub>a</sub> pour A<sub>a</sub> et une OA 1s<sub>b</sub> pour A<sub>b</sub> :



La valeur de l'intégrale de recouvrement dépend :

- des OA impliquées,  $\chi_a$  et  $\chi_b$
- de la distance entre les noyaux des atomes A<sub>a</sub> et A<sub>b</sub> : plus elle est faible, plus le recouvrement est important en valeur absolue.

Interprétation physique de la condition de normalisation :

Le dernier terme est crucial dans la modélisation de la liaison covalente dans la théorie des OM :

Si  $c_a c_b S$  est positif, la probabilité de présence entre les noyaux est importante. On parle d'un recouvrement **en phase** de  $\chi_a$  et  $\chi_b$ .

Si  $c_a c_b S$  est négatif, la probabilité de présence est augmentée sur les atomes et diminuée dans l'espace internucléaire. On parle d'un recouvrement **en opposition phase** de  $\chi_a$  et  $\chi_b$ .

## II. Application à la molécule H<sub>2</sub>

### 1. Expression des OM

Soit une molécule H<sub>2</sub> dont les OM sont formées par combinaison de deux OA 1s : 1s<sub>a</sub> appartenant à H<sub>a</sub> et 1s<sub>b</sub> à H<sub>b</sub>.

Forme générale d'une OM de H<sub>2</sub> :

a. Prise en compte de la symétrie de la molécule :

b. Expressions des OM construites :

**Généralisation : Par combinaison linéaire de  $n$  OA, on forme  $n$  OM.**

c. Expressions des coefficients de la combinaison linéaire :

cas n°1 : calcul de c<sub>+</sub> :

condition de normalisation pour  $\varphi_+$  :

cas n°2 : avec le même raisonnement, on trouve  $c_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$

Remarque : Ces expressions sont valables dans le cas d'une combinaison de 2 OA identiques centrées sur 2 atomes identiques. La méthode n'est pas généralisable à toutes les combinaisons de 2 OA. Des méthodes dont la description dépasse le cadre du programme sont utilisées dans les autres cas.

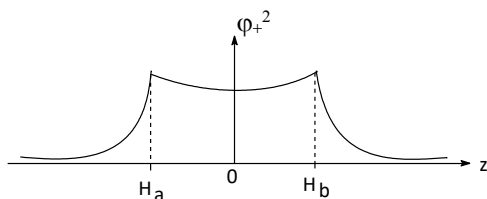
### 2. Caractéristiques des OM $\varphi_+$ et $\varphi_-$

Les expressions des OA  $\chi_a$  et  $\chi_b$  étant connues, et désormais également celles des coefficients c<sub>a</sub> et c<sub>b</sub>, il devient possible de représenter les densités de probabilité de présence ( $\varphi^2$ ) le long de l'axe internucléaire (Oz).

a. Étude de  $\varphi_+$ 

Signe de  $c_a c_b S$  :

Évolution de la densité de probabilité de présence  $\varphi_+^2$  sur l'axe Oz :



Probabilité de présence d'un électron décrit par l'OM  $\varphi_+$  dans la zone entre les noyaux :

$\varphi_+$  est une **OM liante**.

**OM liante :**

La combinaison en phase de 2 OA conduit à la formation d'une OM liante. Dans une OM liante, la probabilité de trouver des électrons dans l'espace entre les atomes est importante.

**Représentation de  $\varphi_+$**  : il existe deux représentations possibles :

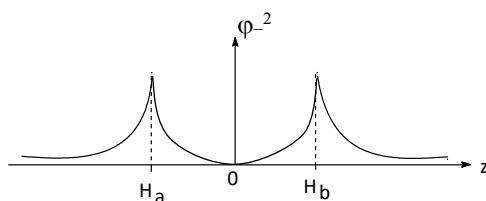
- Représentation conventionnelle : on représente les OA de la combi. lin. :
  - taille relative: respectant les valeurs relatives de  $|c_a|$  et  $|c_b|$
  - signe ou phase : ceux de  $c_a$  et  $c_b$ .

- Représentation d'une surface d'isodensité :

b. Étude de  $\varphi_-$ 

Signe de  $c_a c_b S$  :

Évolution de la densité de probabilité de présence  $\varphi_-^2$  sur l'axe Oz :



Probabilité de présence d'un électron décrit par l'OM  $\varphi_-$  dans la zone entre les noyaux :

$\varphi_-$  est une **OM antiliante**.

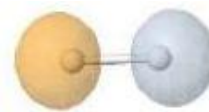
**OM anti-liante :**

La combinaison en opposition de phase de 2 OA conduit à la formation d'une OM anti-liante. Une OM anti-liante présente une surface nodale dans l'espace entre les atomes liés.

**Représentation de  $\varphi$  :**

- Représentation conventionnelle :

- Représentation d'une surface d'isodensité :

c. Diagramme énergétique

Les énergies des OM  $\varphi_+$  et  $\varphi_-$  sont obtenues en injectant leurs expressions dans l'équation de Schrödinger.

L'énergie de l'OM  $\varphi_+$  est notée  $E^b$  ; on trouve :  $E^b < E_{1s}$  : l'électron est plus stable dans  $\varphi_+$  que dans les OA 1s d'origine.

L'énergie de l'OM  $\varphi_-$  est notée  $E^*$  ; on trouve :  $E^* > E_{1s}$  : l'électron est moins stable dans  $\varphi_-$  que dans les OA 1s d'origine.

On représente sur un diagramme d'énergie avec les conventions suivantes :

- sur les côtés, les OA de  $H_a$  et  $H_b$
- au centre, les OM de  $H_2$

Stabilisation de  $\varphi_+$  :

Déstabilisation de  $\varphi_-$  :

d. Généralisation

On peut généraliser les résultats précédents :

Pour une molécule  $A_2$  :

Par combi. lin. de 2 OA  $\chi_a$  et  $\chi_b$  de même énergie, on crée 2 OM :  $\varphi_+ = c_+(\chi_a + \chi_b)$

$$\varphi_- = c_-(\chi_a - \chi_b)$$

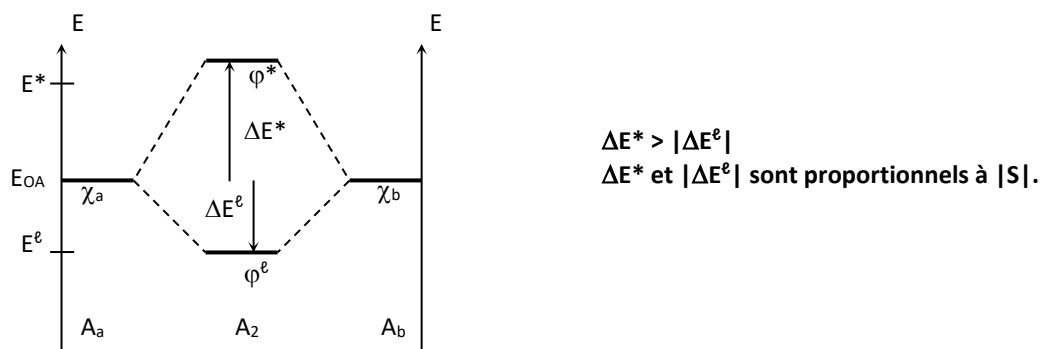
Soit  $S$  le recouvrement de  $\chi_a$  et  $\chi_b$

Si  $S \neq 0$ , une de ces deux OM est **liante** (recouvrement **en phase**), l'autre est **antiliante** (recouvrement **en opposition de phase**).

**OM liante  $\varphi^b$  :** forte probabilité de présence entre les noyaux  
 $E^b < E_{OA}$

**OM antiliante  $\varphi^*$  :** plan nodal entre les noyaux, perpendiculaire à l'axe des noyaux  
 $E^* > E_{OA}$

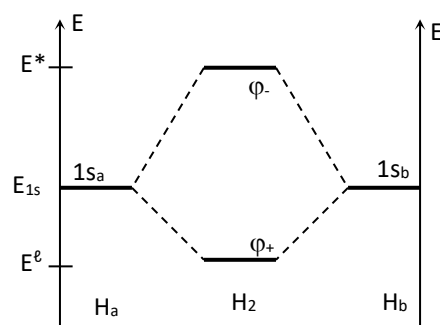
Diagramme énergétique :



e. Diagramme d'OM de  $H_2$

Le diagramme d'OM d'une molécule est la représentation de son diagramme énergétique, complété avec le remplissage des orbitales par les électrons présents :

- sur les côtés, les électrons présents dans les atomes
- au centre, les électrons présents dans la molécule.



La mécanique quantique explique-t-elle l'existence de la molécule  $H_2$  ?

Pour cela, on compare l'énergie des électrons dans les atomes et dans la molécule :

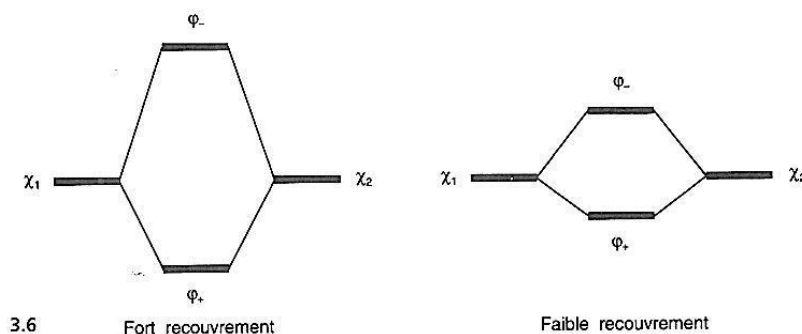
Dans l'état *atomes isolés*  $H_a + H_b$  :

Dans l'état *molécule*  $H_2$  :

Comparaison :

### Principaux points à retenir

- OM construites : Combiner 2 OA conduit à 2 OM :
  - L'une liante (recouvrement en phase), d'énergie inférieure aux OA
  - L'autre anti-liante (recouvrement en opposition de phase), d'énergie supérieure aux OA
- Stabilisation/Déstabilisation : L'OM anti-liante est plus déstabilisée que n'est stabilisée l'OM liante. Les énergies de stabilisation  $\Delta E^e$  et de déstabilisation  $\Delta E^*$  sont proportionnelles au recouvrement S.



### III. Combinaison linéaire de 2 OA 1s d'énergie différente

#### 1. Principaux résultats

Dans le paragraphe précédent, on a étudié la combinaison de deux OA identiques (même type d'OA et même énergie). Il s'agit ici de voir comment ces résultats sont modifiés lorsque les OA à combiner n'ont pas la même énergie. Une telle situation peut permettre d'approcher une molécule formée à partir d'hydrogène et d'hélium.

$$\varphi = c_a \cdot 1s_a + c_b \cdot 1s_b$$

**Modèle classique :** Atomes différents  $\rightarrow$  Électronégativités différentes

- Quand dit-on qu'une liaison est polarisée ?
- Comment la polarisation est-elle reliée aux électronégativités des atomes ?

**Modèle quantique : principaux résultats (admis) pour la combinaison de 2 OA d'énergies différentes :**

Ce qui ne change pas :

- **Nombre d'OM** : La combinaison de 2 OA de recouvrement non nul permet de construire 2 OM, l'une liante (recouvrement en phase), l'autre anti-liante (recouvrement en opposition de phase).
- **Énergie** : L'OM liante est stabilisée (énergie plus basse) et l'OM anti-liante est déstabilisée (plus haute en énergie) par rapport aux deux OA. La déstabilisation de l'OM anti-liante est plus élevée que la stabilisation de l'OM liante :

$$\Delta E^* > |\Delta E^l|.$$

Ce qui change :

- **Perte de symétrie** : les probabilités de présence ne sont plus identiques sur les deux atomes : les OM sont polarisées, c'est-à-dire que la probabilité de présence est plus forte sur l'un des atomes ( $c_a^2 \neq c_b^2$ ).
- **Polarisation des OM** : La polarisation d'une OM est toujours en faveur de l'OA la plus proche en énergie.
- **Énergie** : Les énergies de stabilisation  $\Delta E^l$  et de déstabilisation  $\Delta E^*$  sont proportionnelles au carré du recouvrement  $S$  entre OA mais inversement proportionnelles à la différence d'énergie entre OA :

$$\Delta E^{l,*} \propto \frac{S^2}{|E_{\varphi_a} - E_{\varphi_b}|}$$

Représentation conventionnelle des OM :

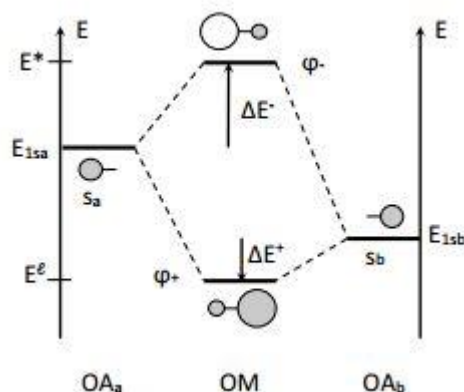
La perte de symétrie est reflétée dans la représentation des OM :

- si  $|c_a| > |c_b|$ , alors l'OA  $1s_a$  aura une taille plus grande que  $1s_b$
- si  $|c_b| > |c_a|$ , alors l'OA  $1s_b$  aura une taille plus grande que  $1s_a$ .

## 2. Diagramme énergétique :

On obtient alors le diagramme énergétique suivant :

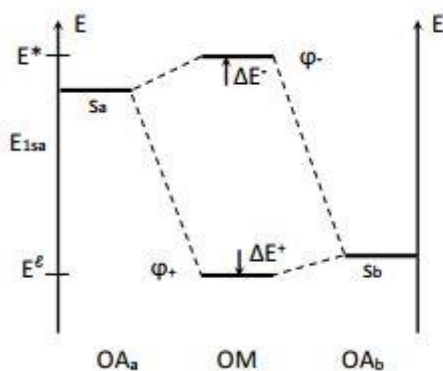
Atome le plus électronégatif :



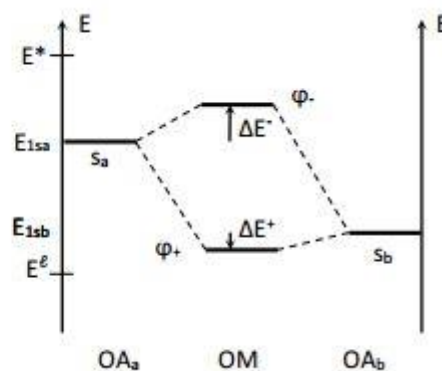
Polarisation des OM :

## Conséquence :

La proportionnalité des énergies de stabilisation de l'OM liante et de déstabilisation anti-liante avec  $S^2/|E_{\chi a} - E_{\chi b}|$  revêt une importance cruciale dans la compréhension des OM : un recouvrement faible et/ou une différence d'énergie élevée entre les OA à combiner conduisent à une faible stabilisation de l'OM liante.



L'interaction de deux OA d'énergies différentes tend à devenir négligeable lorsque leur différence d'énergie augmente.

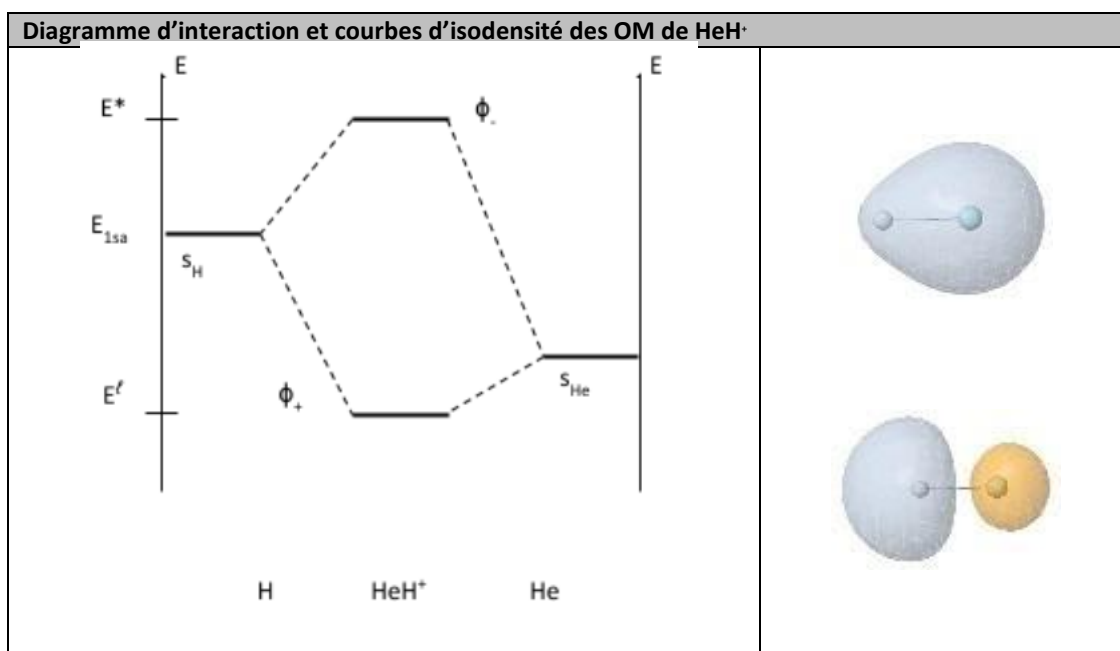


Pour un même écart d'énergie, la stabilisation de l'OM liante diminue quand le recouvrement entre OA diminue.

3. Application à HeH<sup>+</sup>

La molécule de HeH<sup>+</sup> est obtenue par combinaison des OA 1s de H et 1s de He ( $E_{1s(H)} > E_{1s(He)}$ ).

- Peupler le diagramme pour conclure à son existence
- Associer une courbe d'isodensité à chaque OM.



#### IV. Symétrie des OA et recouvrement

Quand 2 OA interagissent, il faut construire 2 OM, l'une avec recouvrement en phase, et l'autre avec recouvrement en opposition de phases.

Pour savoir si deux OA  $\chi_1$  et  $\chi_2$  interagissent (i.e. participent à une même orbitale moléculaire), il est primordial de savoir indiquer si le recouvrement est nul ou non nul.

- La première méthode (complexe et difficilement réalisable) consiste évidemment à effectuer le calcul de l'intégrale de recouvrement  $S$ .
- Une seconde méthode consiste à analyser l'existence de zones de l'espace pour lesquelles les fonctions  $\chi_1$  et  $\chi_2$  prennent simultanément des valeurs non nulles. La valeur de l'intégrale  $S$  provient de la région commune à  $\chi_1$  et  $\chi_2$  dans laquelle chacune des deux fonctions prend une valeur non nulle et finie. Qualitativement, la zone de recouvrement des deux OA représente la zone de forte contribution à l'intégrale de recouvrement  $S$ . **Le recouvrement est positif quand les deux fonctions d'onde sont en phase (même signe) et négatif lorsqu'elles sont en opposition de phase (signe opposé).** Cette méthode s'applique dans de nombreux cas simples.
- Une troisième méthode (équivalente à la précédente, mais adaptée à l'étude de cas complexes) consiste à analyser les propriétés de symétrie des OA  $\chi_1$  et  $\chi_2$ .

##### 1. Recouvrement de 2 OA identiques

Dans la mesure où la combinaison de deux OA donne deux OM, il faut considérer, pour chaque couple d'OA, un recouvrement en phase et un recouvrement en opposition de phase.

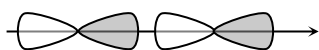
##### a. Combinaison de 2 OA s



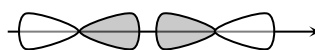
Dans les deux cas, la zone de recouvrement croise l'axe internucléaire : le recouvrement est dit **axial**. On dit que les OM sont de **type  $\sigma$** .

b. Combinaison de 2 OA  $p_z$ 

$$p_{za} + p_{zb}$$

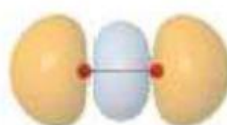
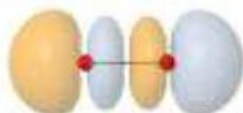


$$p_{za} - p_{zb}$$

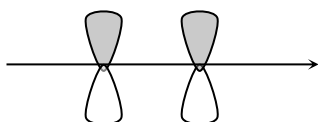


Ce sont encore des OM de **type  $\sigma$** .

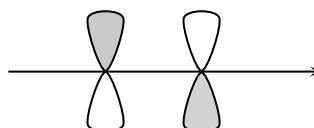
Représentation par des surfaces d'isodensité :

c. Combinaison de 2 OA  $p_x$ 

$$p_{xa} + p_{xb}$$



$$p_{xa} - p_{xb}$$



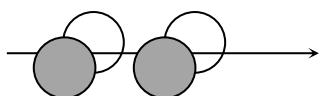
Les zones de recouvrement sont situées de part et d'autre de l'axe internucléaire : le recouvrement est latéral. Les OM obtenues sont antisymétriques par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire. On dit que les OM sont **de type  $\pi$** .

Représentation par des surfaces d'isodensité :

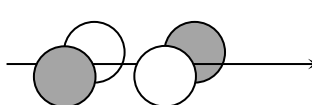
d. Combinaison de 2 OA  $p_y$ 

On obtient la même chose qu'avec les OA  $p_x$ , après rotation de  $90^\circ$  autour de l'axe Oz.

$$p_{ya} + p_{yb}$$



$$p_{ya} - p_{yb}$$



OM de type  $\pi$ .

**À retenir : nature du recouvrement :**

- Recouvrement axial  $\sigma$  : la zone de recouvrement coupe l'axe internucléaire.
- Recouvrement latéral  $\pi$  : les zones de recouvrement ne contiennent pas l'axe internucléaire.

**2. Recouvrement de 2 OA différentes**

Nous allons illustrer ce cas sur un exemple : recouvrement de  $s_a$  et  $p_{xb}$ .



L'OA  $s_a$  est symétrique par rapport au plan  $yOz$ , alors que l'OA  $p_{xb}$  est antisymétrique par rapport à ce plan. Les deux zones de recouvrement se compensent par symétrie. Le recouvrement global est nul :  $S = 0$ .

**Recouvrement et formation d'OM**

Deux OA ne partageant pas les mêmes propriétés de symétrie conduisent à un recouvrement nul.

Elles sont dites **orthogonales**. Leur combinaison ne peut pas donner d'OM.

**Seules les OA partageant les mêmes propriétés de symétrie peuvent conduire par combinaison à la formation d'OM.**

**3. Méthode pour une construction simple des OM**

L'étude des cas précédents a mis en lumière deux critères à prendre en compte lors de la construction d'un diagramme d'OM : un critère énergétique et un critère concernant le recouvrement des OA.

**Critères à prendre en compte pour la construction des OM :**

- Seules les OA de valence sont à prendre en compte
- Les OA doivent partager les mêmes propriétés de symétrie (= être non orthogonales).
- La différence d'énergie entre les OA doit être suffisamment faible