

Evaluation des intégrales (suite)

Intégrale de recouvrement

$$S_{AB} = \langle 1s_A | 1s_B \rangle = \int_{espace} 1s_A^* 1s_B dv = \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) e^{-R}$$

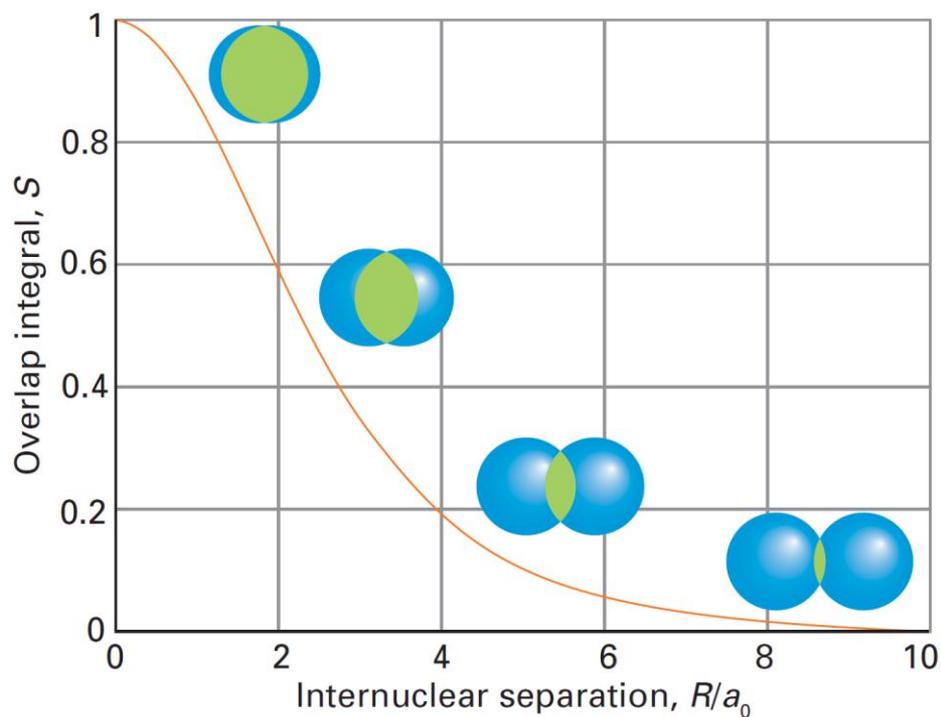


FIG 1

Variation de l'intégrale de recouvrement en fonction de la distance

Source *Physical Chemistry – Atkins (2009)*

Energies électroniques

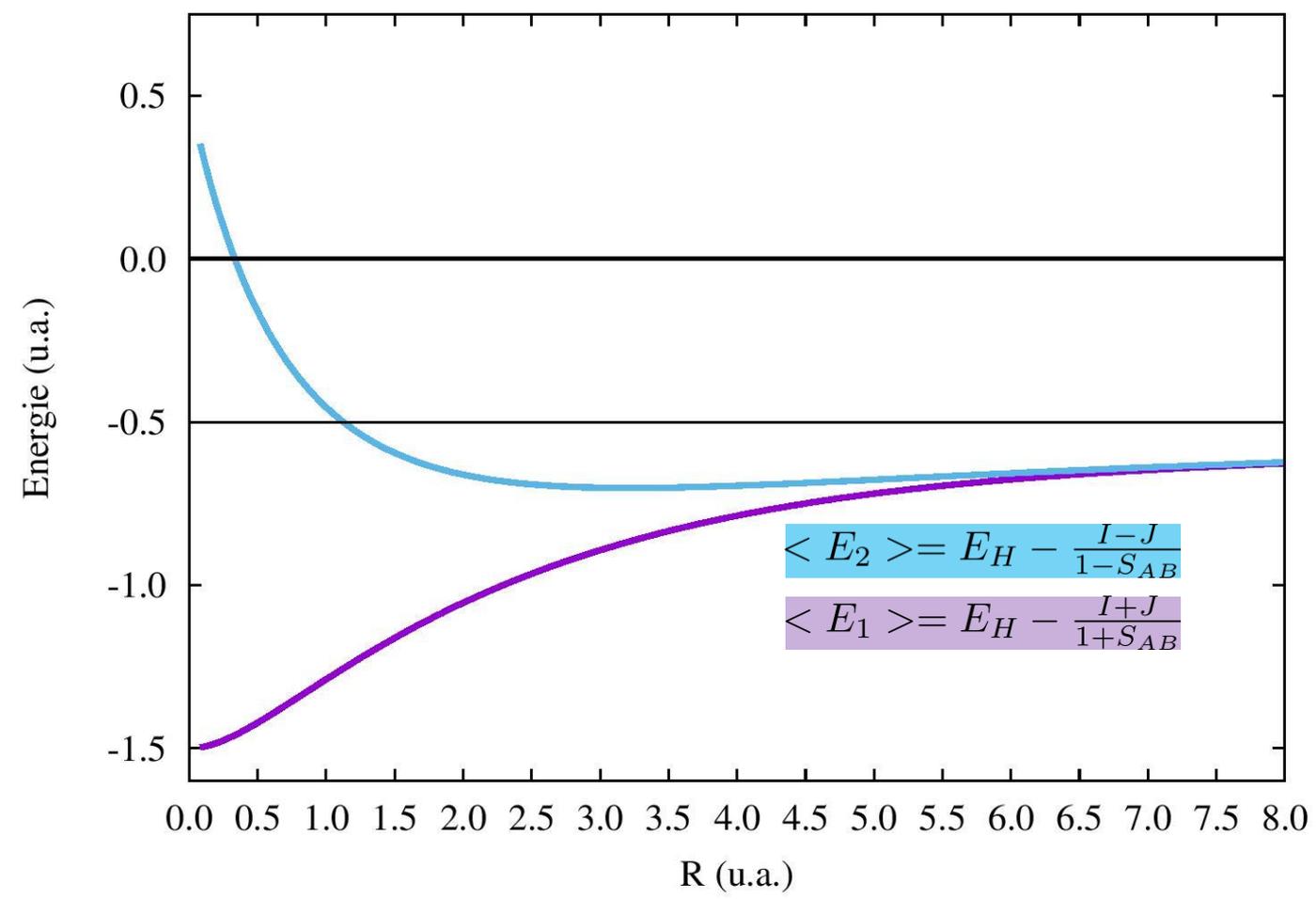


FIG 2

Energies totales

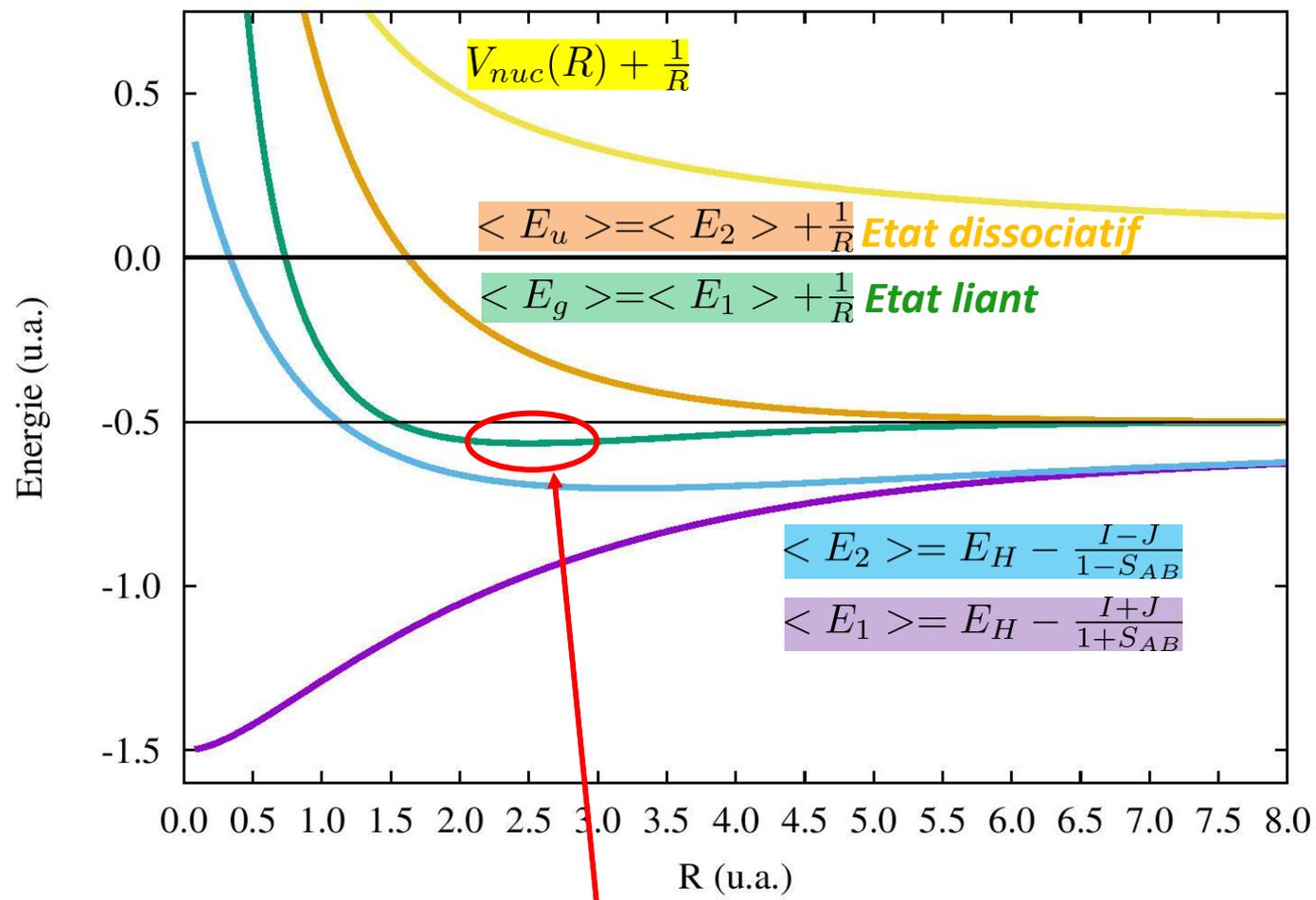


FIG 3

**L'énergie totale du système est plus basse que lorsque les noyaux sont éloignés
 → *liaison chimique***

Comparaison qualitative avec les résultats expérimentaux :

$$E_{stab}^{exp} = 0.1026 \text{ ua}$$

$$R_{eq}^{exp} = 1.06 \text{ \AA}$$

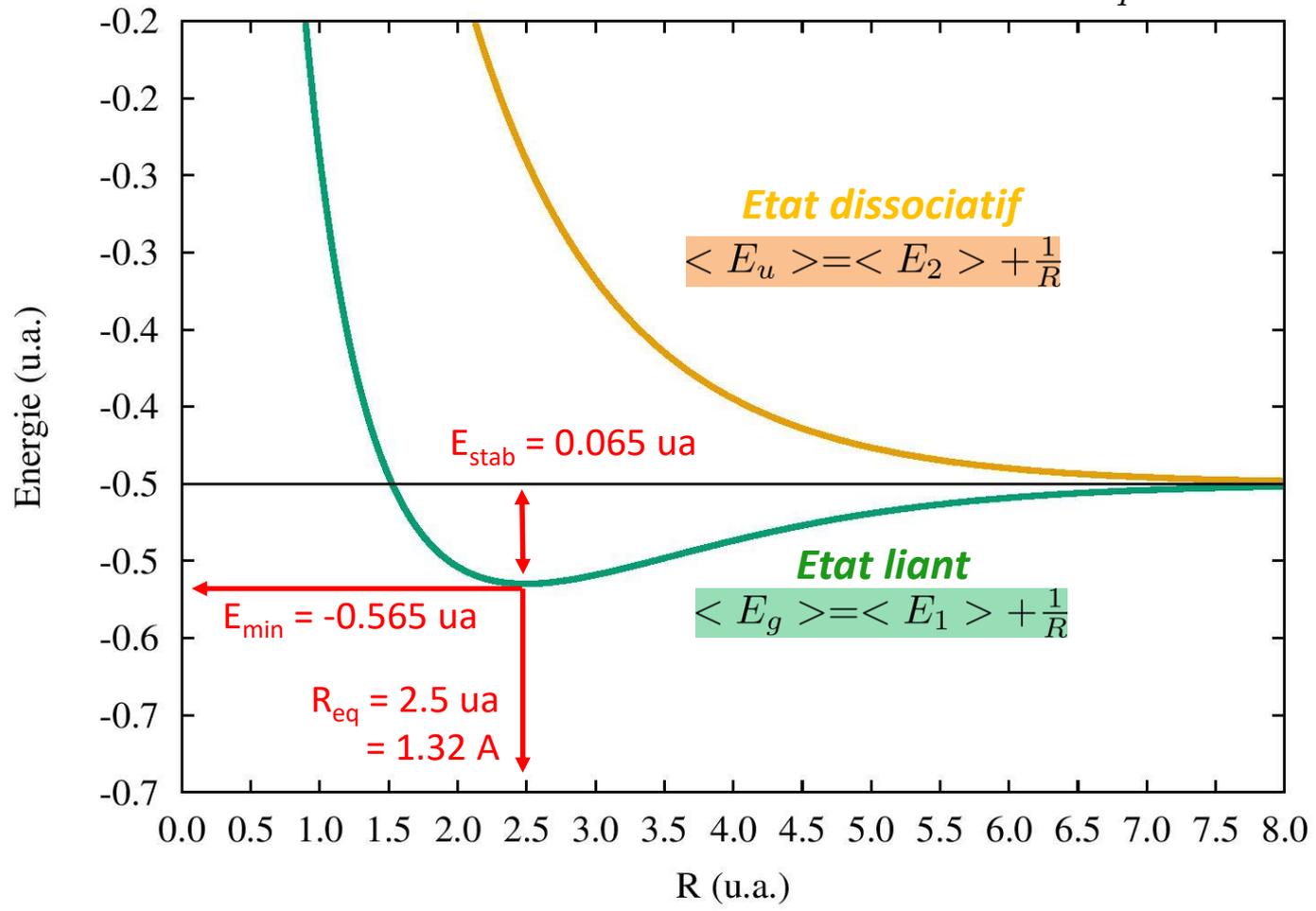
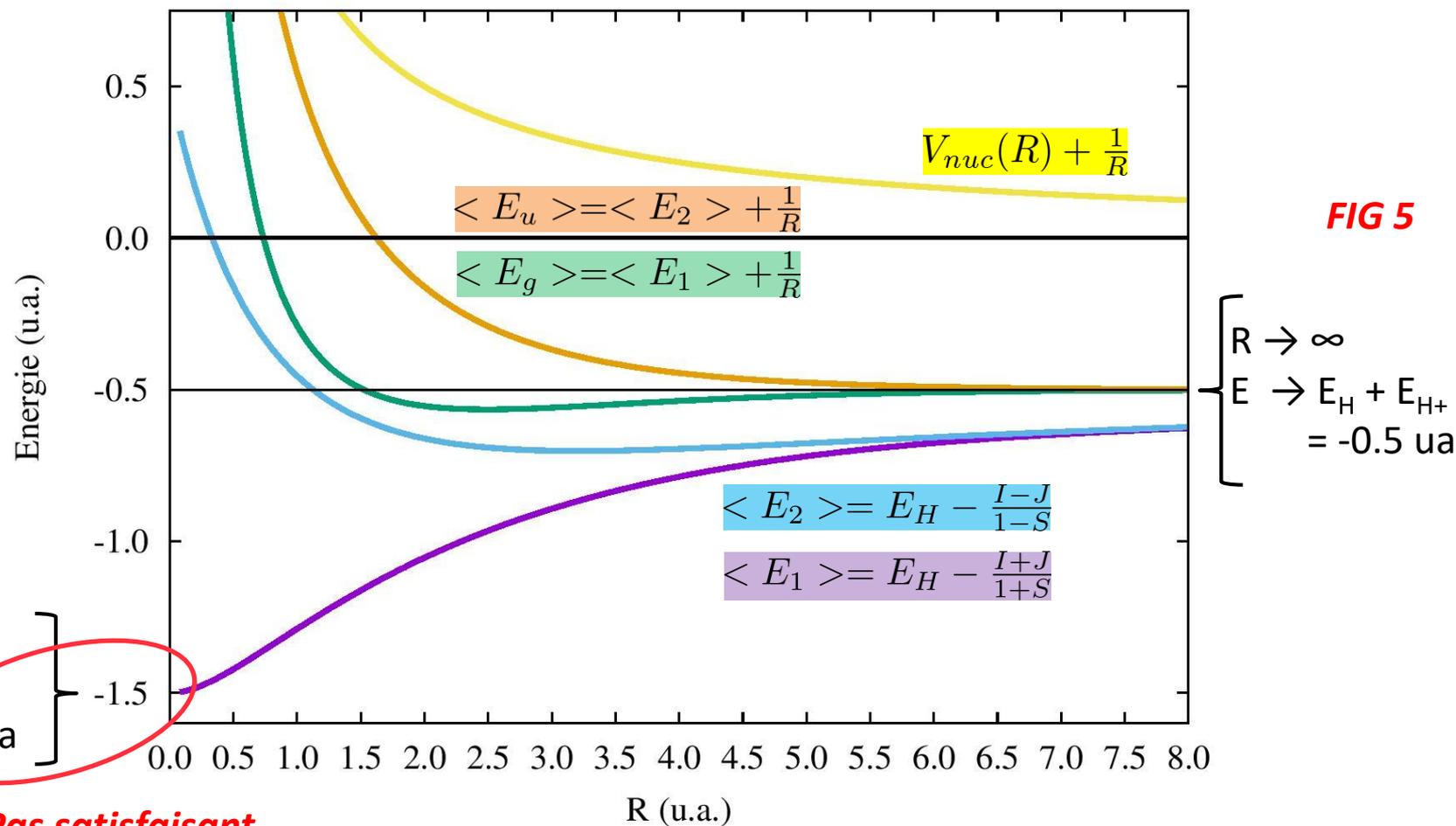


FIG 4

Analyse des limites du modèle utilisé

$$E_{stab}^{exp} = 0.1026 \text{ ua}$$

$$R_{eq}^{exp} = 1.06 \text{ \AA}$$



Pas satisfaisant

Modèle amélioré : $\phi_{1s} = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta r}$ ($\zeta = 1.24$)

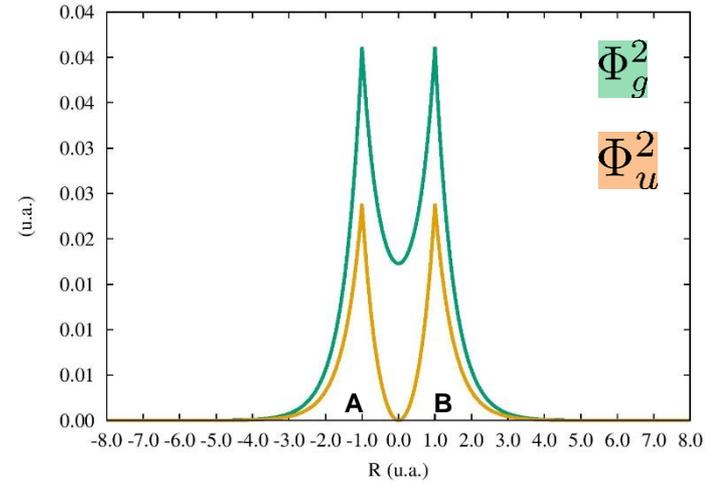
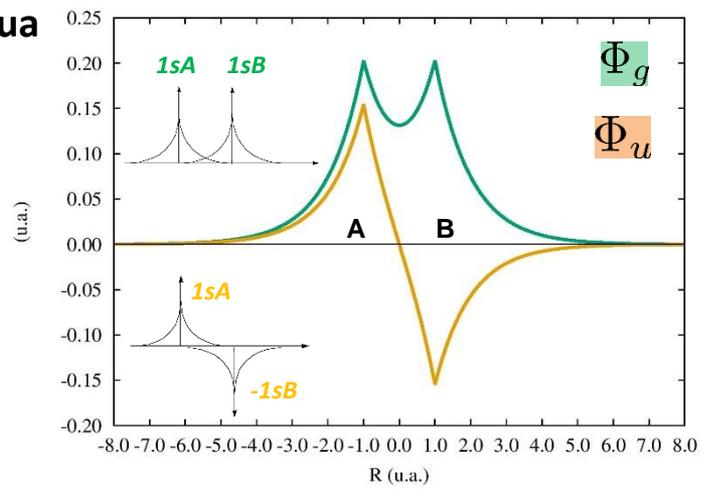
$$E_{stab} = 0.083 \text{ ua}$$

$$R \rightarrow 0 \Rightarrow E_{elec} \rightarrow -2 \text{ ua}$$

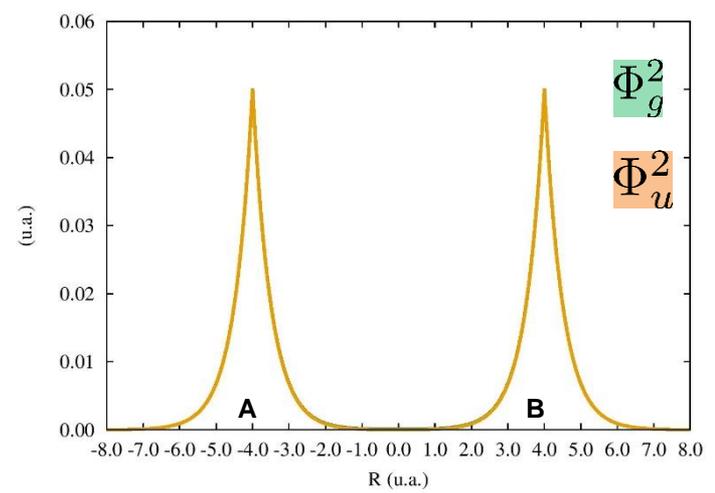
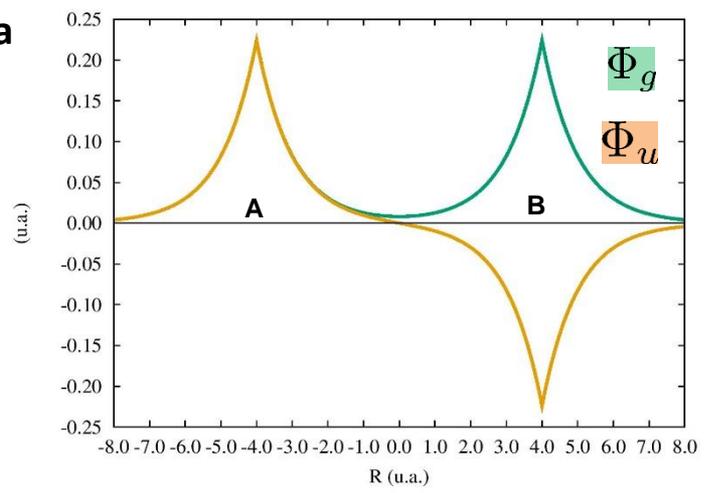
Allure des fonctions d'onde et des densité électroniques

FIG 6

R = 2.5 ua



R = 8 ua



Allure des fonctions d'onde et des densité électroniques

$R = 2.5 \text{ ua}$

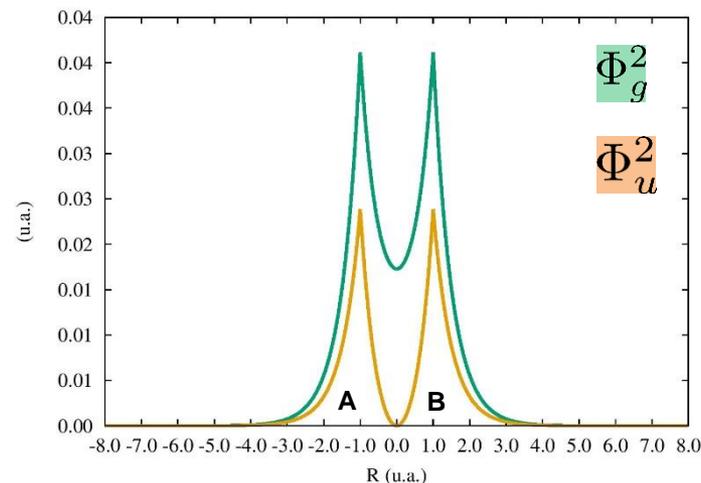
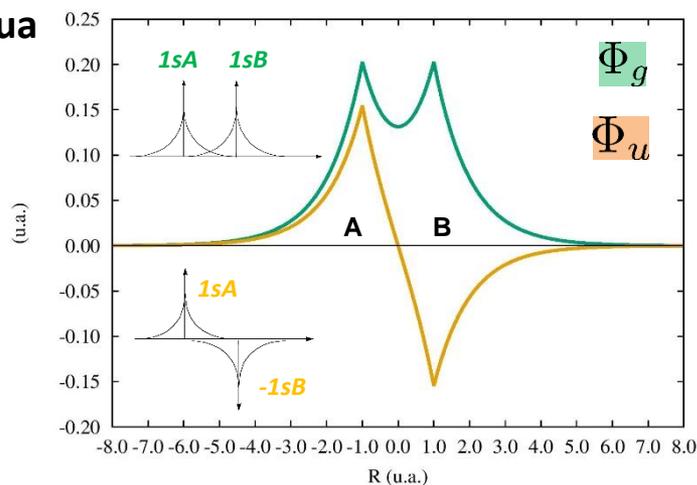


FIG 7

$$\Phi_g^2 = |1s_A + 1s_B|^2 = |1s_A|^2 + |1s_B|^2 + 2 1s_A 1s_B \gg |1s_A|^2 + |1s_B|^2$$

Pour Φ_g la densité électronique entre les noyaux est supérieure à la somme des densités électronique de chaque atome.

L'orbitale moléculaire Φ_g est dite liante. Il y a une densité électronique élevée entre les noyaux qui diminue la répulsion entre ces noyaux.

$$\Phi_u^2 = |1s_A - 1s_B|^2 = |1s_A|^2 + |1s_B|^2 - 2 1s_A 1s_B \ll |1s_A|^2 + |1s_B|^2$$

Pour Φ_u c'est l'inverse. Il y a une déplétion de la densité électronique et une amplification de la répulsion entre les noyaux. **L'orbitale moléculaire Φ_u est anti-liante.**

En raison de symétries, les contributions à l'intégrale du produit (recouvrement) de deux OA peuvent s'annuler.

Exemples :

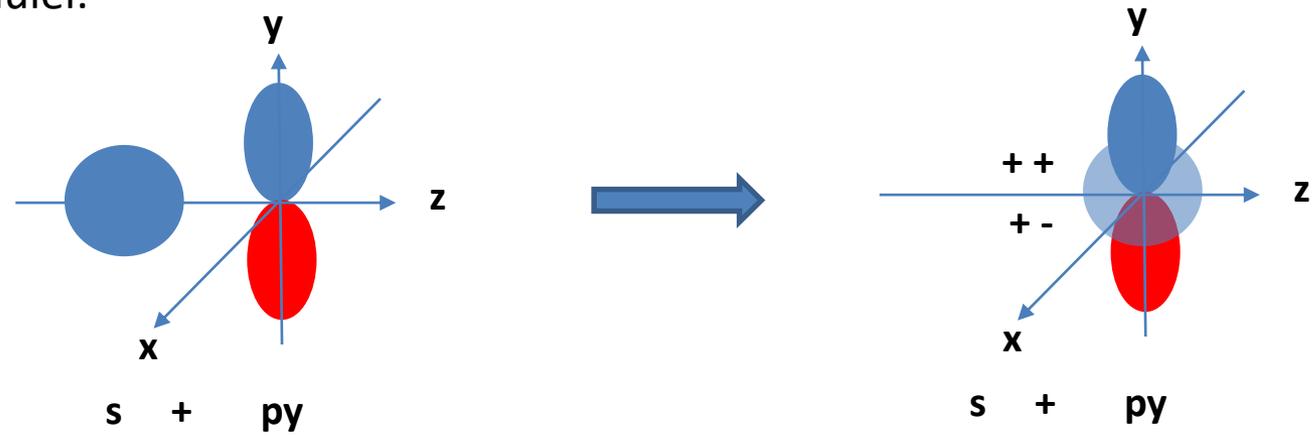
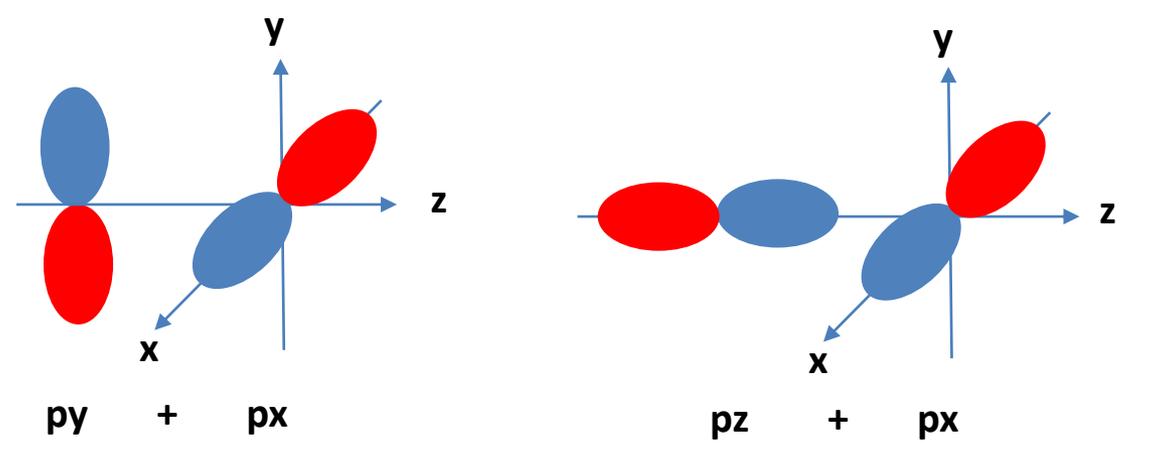


FIG 8



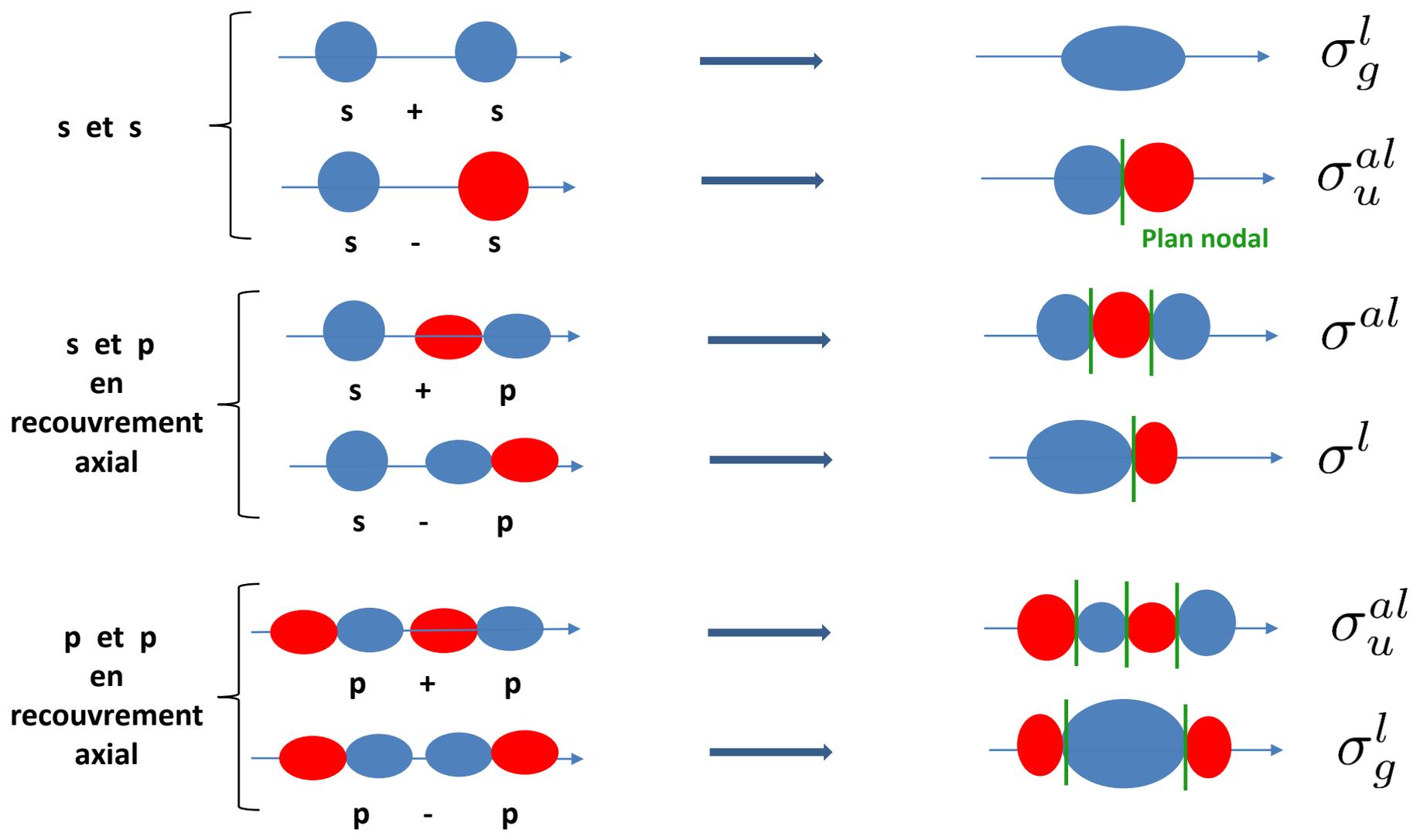
Questions :
 $s + p_x ?$
 $s + p_z ?$

Questions :
 $p_z + p_y ?$
 $p_z + p_z ?$

■ Signe +
 ■ Signe -

Recouvrement et origine des OM de type σ :

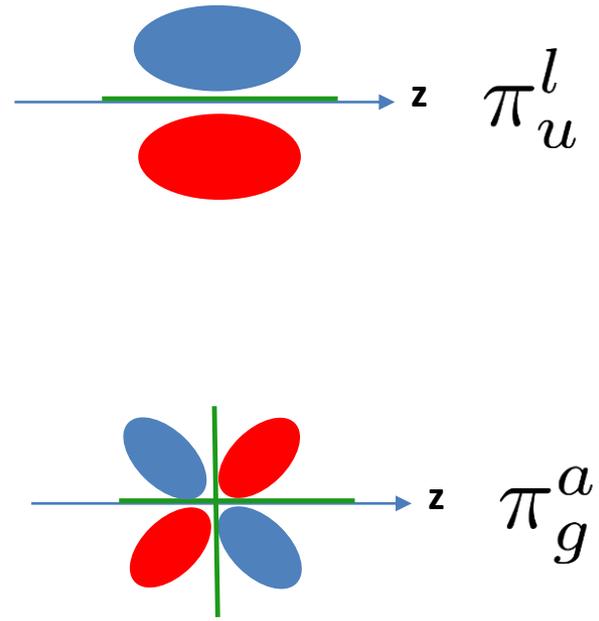
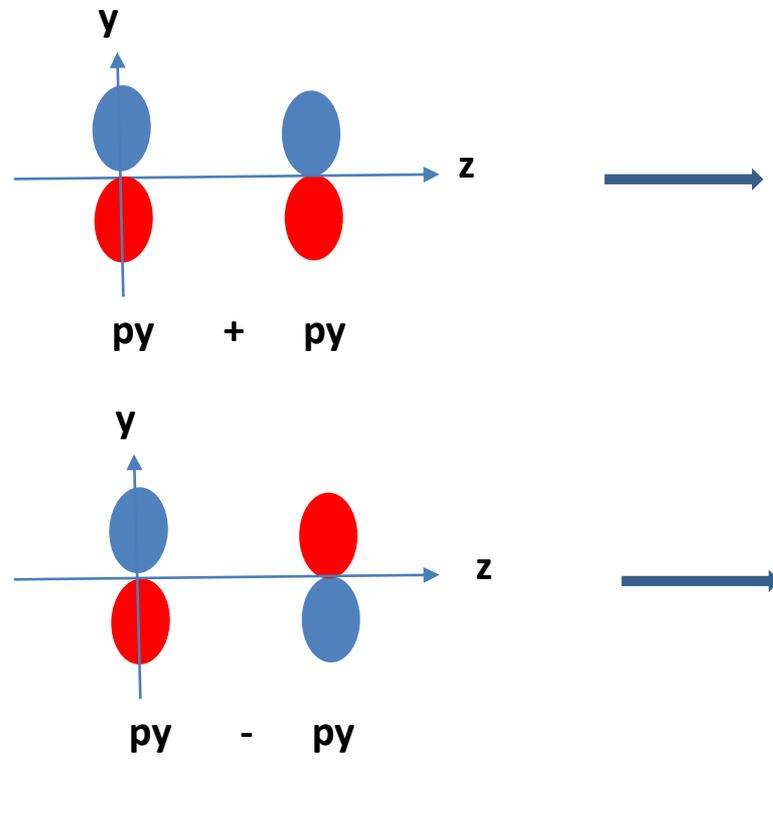
FIG 9



Recouvrement et **origine des OM de type π** :

FIG 10

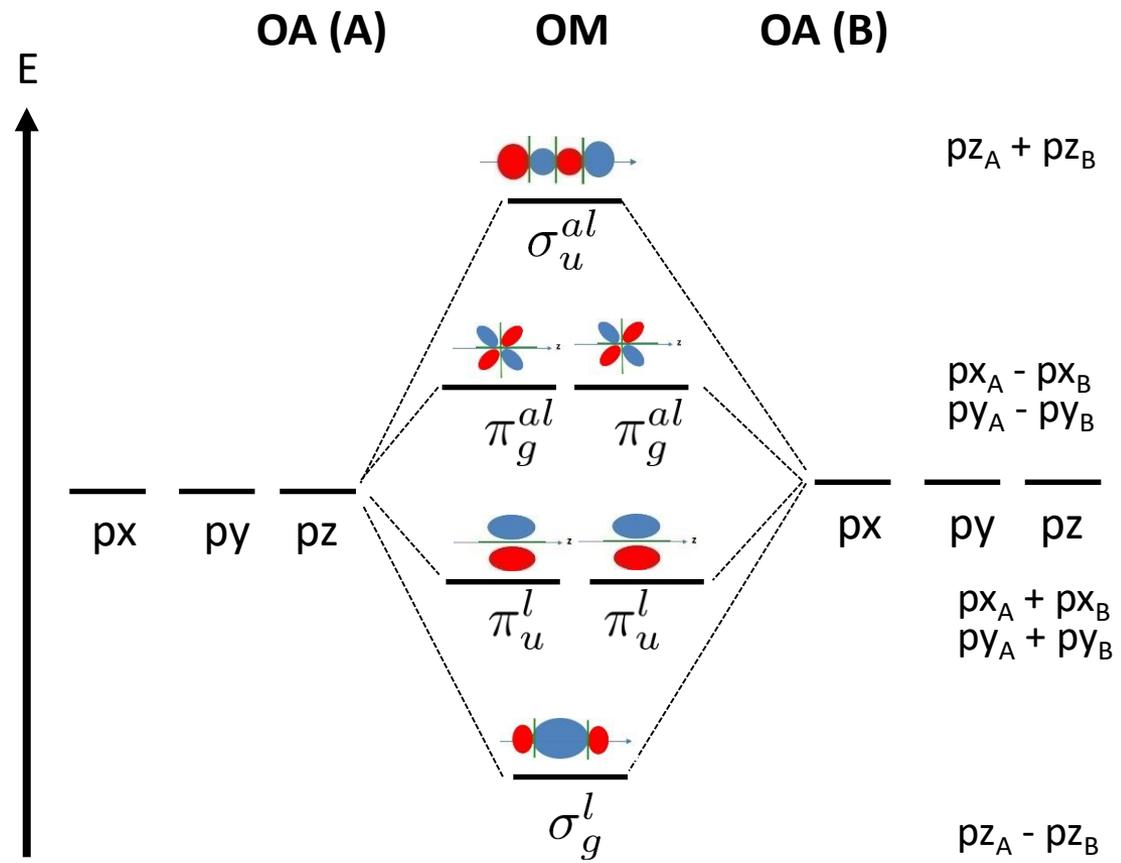
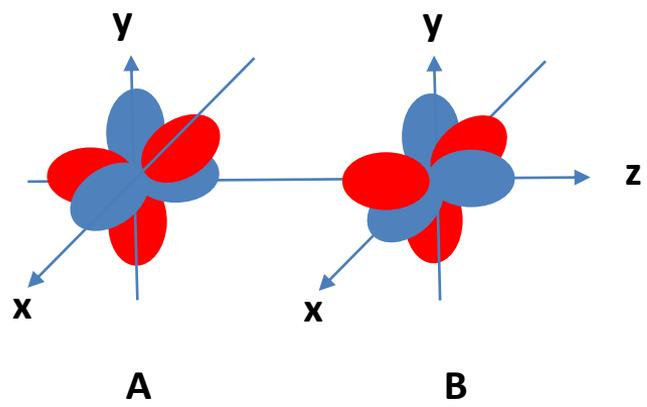
p et p
en
recouvrement
latéral



idem pour $px \pm px$
et $pz \pm pz$

Prise en compte du référentiel et résumé des possibilités :

FIG 11



Molécules de type A-B

Les molécules diatomiques hétéronucléaires diffèrent des molécules diatomiques homonucléaires par le fait que leurs niveaux atomiques ns et np ne sont plus à la même énergie. Par conséquent les OM ne sont plus symétriques et sont polarisées sur l'atome le plus électronégatif quand elles sont liantes et sur le moins électronégatif quand elles sont antiliantes.

Exemple : molécule CO

C $Z=6$ $1s^2 2s^2 2p^2$

O $Z=8$ $1s^2 2s^2 2p^4$

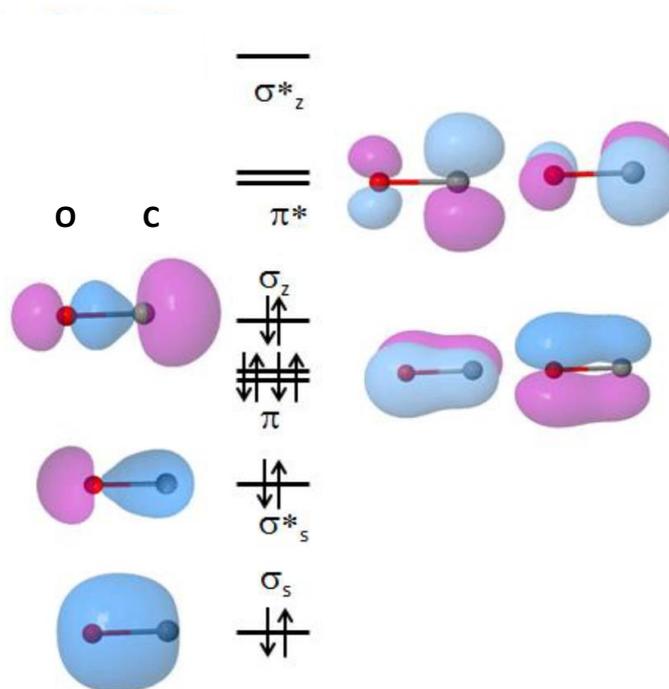


10 électrons de valence

8 OA de valence à considérer

FIG 12

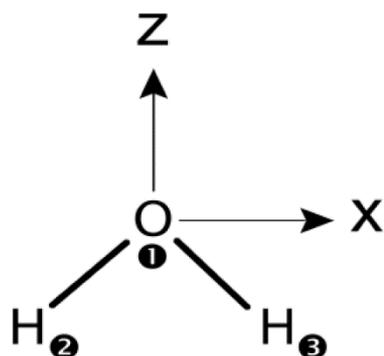
Diagramme des niveaux d'énergie et allure des OM



6) Au-delà des molécules diatomiques

Approche : méthode CLOA limitées aux électrons de valence, seules sont prises en compte les OA associées aux électrons de valence de la molécule.

Exemple de la molécule H₂O (8 électrons de valence)



O Z=8 1s² 2s² 2p⁴

H Z=1 1s¹

H Z=1 1s¹

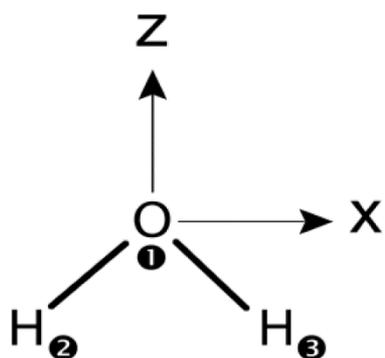
8 électrons de valence, 6 OA de valence à considérer

$$\Phi_{essai} = \sum_{i=1}^6 c_i \phi_i$$

$$= c_1 \phi_{2s}(O_1) + c_2 \phi_{2p_x}(O_1) + c_3 \phi_{2p_y}(O_1) + c_4 \phi_{2p_z}(O_1) + c_5 \phi_{1s}(H_2) + c_6 \phi_{1s}(H_3)$$

Résultat du calcul
CLOA

6 OM :		4 OM occupées				2 OM virtuelles		
OM NO.		1	2	3	4	5	6	
ENERGIE		-36.424	-18.200	-14.953	-12.464	4.418	6.191	
6 OA	2s O	1	.8955	.0000	-.3599	.0000	-.2620	.0000
	2px O	1	.0000	.7702	.0000	.0000	.0000	-.6378
	2py O	1	.0000	.0000	.0000	1.0000	.0000	.0000
	2pz O	1	-.1535	.0000	-.8020	.0000	.5772	.0000
	1s H	2	.2955	-.4510	.3371	.0000	.5469	-.5446
	1s H	3	.2955	.4510	.3371	.0000	.5469	.5446



OM NO.	Φ_1					
ENERGIE	1	2	3	4	5	6
	-36.424	-18.200	-14.953	-12.464	4.418	6.191
2s O 1	.8955	.0000	-.3599	.0000	-.2620	.0000
2px O 1	.0000	.7702	.0000	.0000	.0000	-.6378
2py O 1	.0000	.0000	.0000	1.0000	.0000	.0000
2pz O 1	-.1535	.0000	-.8020	.0000	.5772	.0000
1s H 2	.2955	-.4510	.3371	.0000	.5469	-.5446
1s H 3	.2955	.4510	.3371	.0000	.5469	.5446

Ecriture des OM à partir de la matrice des coefficients :

$$\Phi_1 = 0.8955\phi_{2s}(O_1) - 0.1535\phi_{2p_z}(O_1) + 0.2955\phi_{1s}(H_2) + 0.2955\phi_{1s}(H_3)$$

$$\Phi_2 = 0.7702\phi_{2p_x}(O_1) - 0.4510\phi_{1s}(H_2) + 0.4510\phi_{1s}(H_3)$$

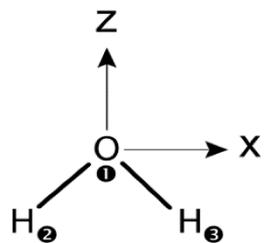
$$\Phi_3 = -0.3599\phi_{2s}(O_1) - 0.8020\phi_{2p_z}(O_1) + 0.3371\phi_{1s}(H_2) + 0.3371\phi_{1s}(H_3)$$

$$\Phi_4 = \phi_{2p_y}(O_1)$$

$$\Phi_5 = -0.2620\phi_{2s}(O_1) + 0.5772\phi_{2p_z}(O_1) + 0.5469\phi_{1s}(H_2) + 0.5469\phi_{1s}(H_3)$$

$$\Phi_6 = -0.6378\phi_{2p_x}(O_1) - 0.5446\phi_{1s}(H_2) + 0.5446\phi_{1s}(H_3)$$

CHAP VI : Les molécules - Au-delà des molécules diatomiques



OM NO.	1	2	3	4	5	6	
ENERGIE	-36.424	-18.200	-14.953	-12.464	4.418	6.191	
2s O	1	.8955	.0000	-.3599	.0000	-.2620	.0000
2px O	1	.0000	.7702	.0000	.0000	.0000	-.6378
2py O	1	.0000	.0000	.0000	1.0000	.0000	.0000
2pz O	1	-.1535	.0000	-.8020	.0000	.5772	.0000
1s H	2	.2955	-.4510	.3371	.0000	.5469	-.5446
1s H	3	.2955	.4510	.3371	.0000	.5469	.5446

Poids de l'OA = c_i^2

FIG 15

2s 0.80

2pz 0.02

1s 0.09

1s 0.09

$$\Sigma c_i^2 = 1$$

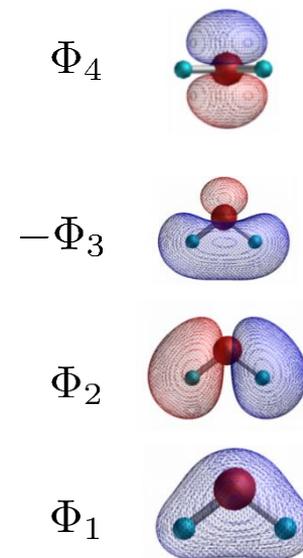
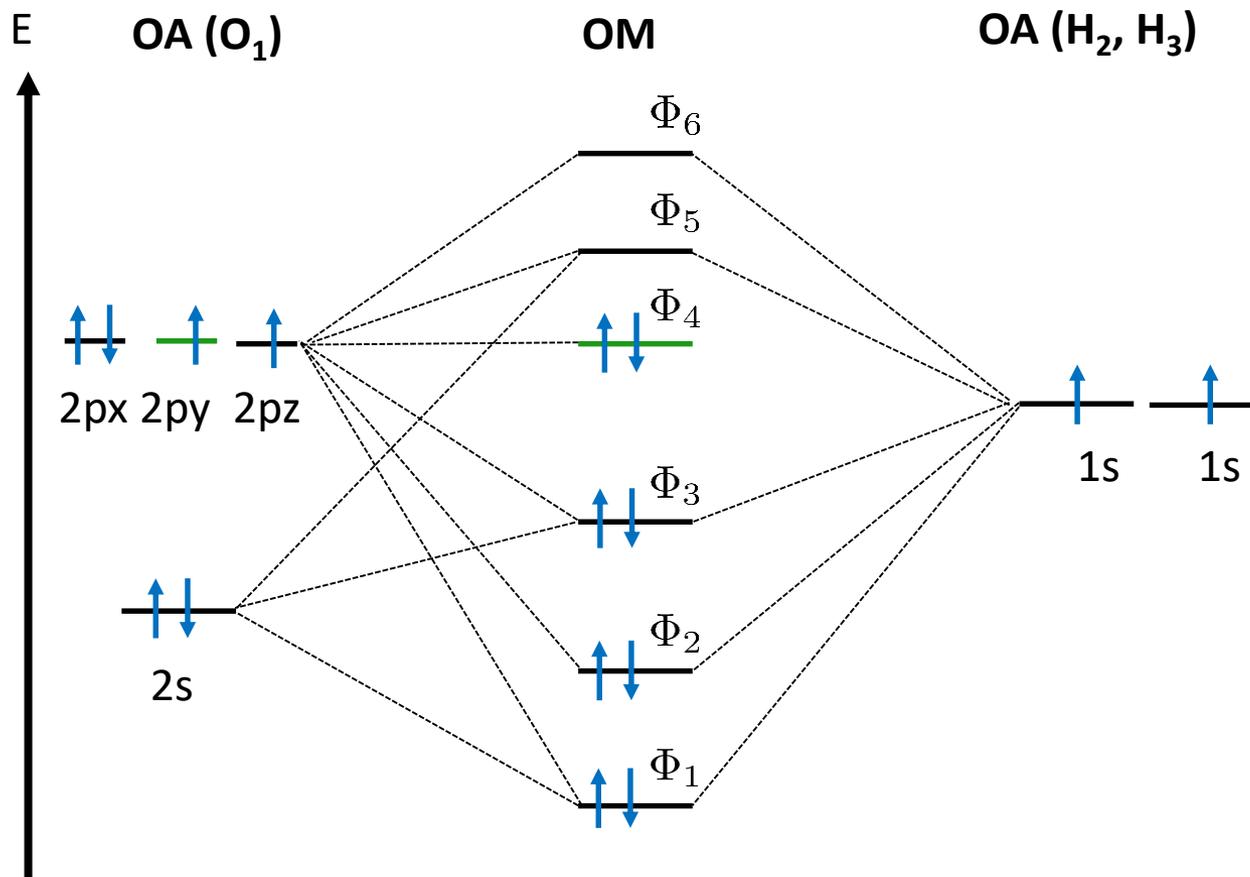


FIG 16

 Occupation n_i des OM :

OM NO.	1	2	3	4	5	6
ENERGIE	-36.424	-18.200	-14.953	-12.464	4.418	6.191
	2	2	2	2	0	0
2s O 1	.8955	.0000	-.3599	.0000	-.2620	.0000
2px O 1	.0000	.7702	.0000	.0000	.0000	-.6378
2py O 1	.0000	.0000	.0000	1.0000	.0000	.0000
2pz O 1	-.1535	.0000	-.8020	.0000	.5772	.0000
1s H 2	.2955	-.4510	.3371	.0000	.5469	-.5446
1s H 3	.2955	.4510	.3371	.0000	.5469	.5446

Population moyenne d'une OA : $Q_p = \sum_i n_i (C_{pi})^2$ avec n_i l'occupation de l'OM i

Population d'un atome : somme sur les population des OA de l'atome : $n_A = \sum_p \text{de } A Q_P$

Charge partielle de l'atome A dans la molécule : $\delta_A = V_A - n_A$
avec V_A le nombre d'électrons de valence de l'atome A

NET ATOMIC CHARGES AND DIPOLE CONTRIBUTIONS

ATOM NO.	TYPE	CHARGE	ATOM ELECTRON DENSITY
1	O	-0.3826	6.3826
2	H	0.1913	0.8087 = 2(0.2955² + 0.4510² + 0.3371²)
3	H	0.1913	0.8087

$2(0.087 + 0.2034 + 0.1136)$