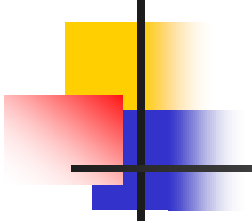




Liaison Chimique '09

Cap V: Introduction à la structure électronique des molécules, H_2^+



Hamiltonien : système à n électrons et N noyaux (cas général)

$$\hat{H} = -\frac{\mathbf{h}^2}{2} \sum_{a=1}^N \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 - \frac{\mathbf{h}^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ia}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{a=1}^N \sum_{b>a}^N \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}}$$

- Différents termes :
- 1) opérateur d'énergie cinétique nucléaire
 - 2) opérateur d'énergie cinétique électronique
 - 3) potentiel d'attraction électron-noyau
 - 4) potentiel de répulsion électron-électron
 - 5) potentiel de répulsion noyau-noyau

Equation de Schrödinger à résoudre :

$$\hat{H}y(q_i, q_a) = Ey(q_i, q_a)$$



Problème : cette équation est cauchemardesque pour un chimiste quanticien !!



Hamiltonien électronique

∅ On se place alors dans l' **approximation de Born-Oppenheimer (1927)**. Les électrons étant beaucoup plus légers que les noyaux ($m_e \ll m_\alpha$), ils se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. On considère donc les noyaux comme « fixes ».

On peut alors écrire : $(\hat{H}_{el} + V_{NN})y_{el} = Uy_{el}$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{H}_{el} = -\frac{\mathbf{h}^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ia}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \\ V_{NN} = \sum_{a=1}^N \sum_{b>a}^N \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} \end{array} \right.$$

La fonction d'onde électronique ainsi que l'énergie U correspondante dépendent de la configuration nucléaire. R_{ab} est donc un paramètre et non pas une variable !



Energie électronique (1)

∅ Pour une *configuration nucléaire donnée*, V_{NN} est une *constante*. En omettant ce terme de l'hamiltonien électronique, on peut écrire :

$$\hat{H}_{el} \mathbf{y}_{el} = E_{el} \mathbf{y}_{el} \quad \text{avec : } \mathbf{y}_{el} = \mathbf{y}_{el,n}(q_i; q_a)$$

variable
paramètre

Où l'énergie E_{el} est ici une **énergie purement électronique** avec :

$$U = E_{el} + V_{NN} \quad \text{avec : } U = U_n(q_a)$$

paramètre

∅ On peut donc résoudre une **équation de Schrödinger purement électronique** et ajouter a posteriori l'énergie de répulsion internucléaire pour déterminer l'énergie U du système (électronique + nucléaire).

Energie électronique (2)

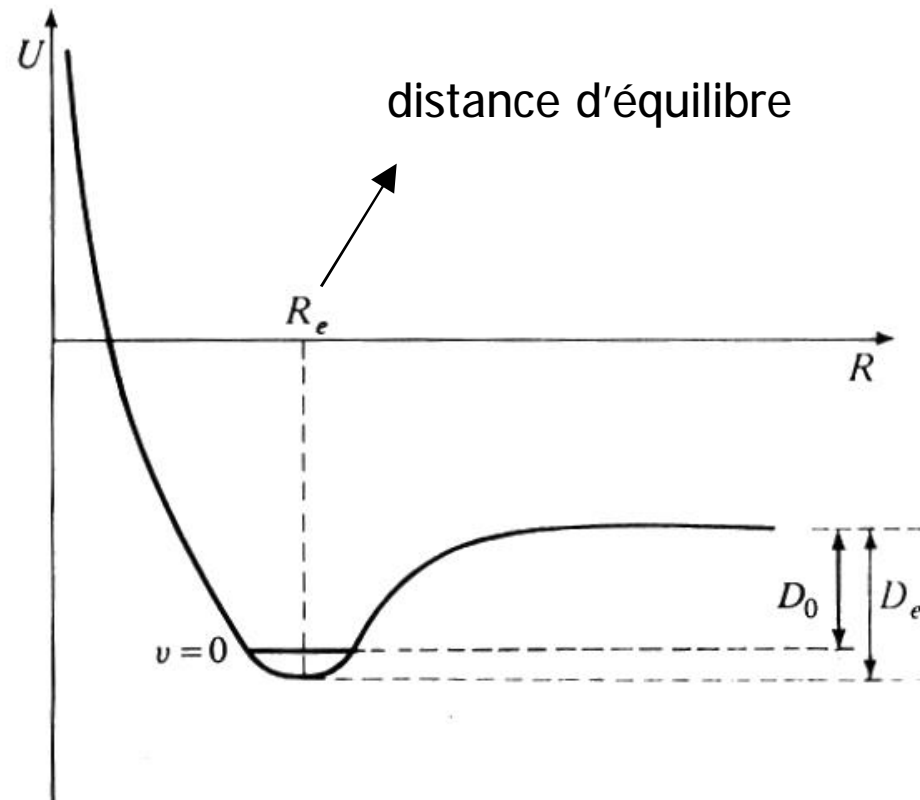
Energie électronique U incluant la répulsion internucléaire : fonction de la distance internucléaire R pour une molécule diatomique dans un état électronique lié.

Energie de dissociation
à l'équilibre D_e

$$D_e = U(\infty) - U(R_e)$$

Energie de dissociation
à partir de l'état fondamental
vibrationnel

$$D_0 \approx D_e - \frac{1}{2} h\nu$$





Hamiltonien nucléaire

∅ On suppose que l'on a résolu l'équation de Schrödinger électronique et on considère à présent le mouvement des noyaux

∅ Léger déplacement de la configuration nucléaire :

$$\left. \begin{array}{l} q'_a \rightarrow q''_a \\ y_{el}(q_i; q') \rightarrow y_{el}(q_i; q''_a) \\ U(q'_a) \rightarrow U(q''_a) \end{array} \right\} U(q_a) \text{ devient l'énergie potentielle} \\ \text{pour le mouvement nucléaire}$$

∅ Equation de Schrödinger pour le mouvement nucléaire :

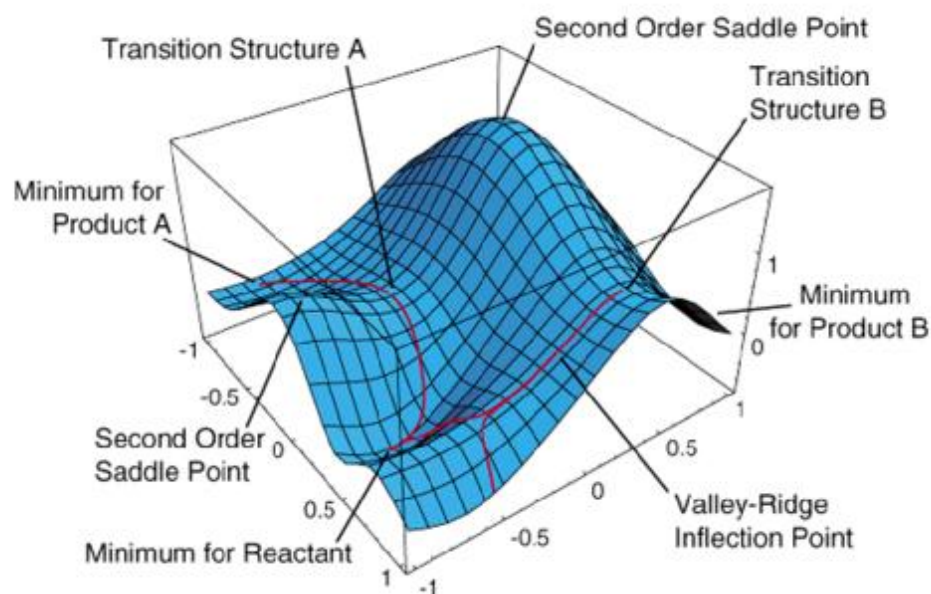
$$\hat{H}_N y_N = E y_N$$

avec :

$$\hat{H}_N = -\frac{\mathbf{h}^2}{2} \sum_{a=1}^N \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 + U(q_a)$$

Chemical consequences

- 1) BO approx leads to a particular form of the wavefunction
- 2) neglect the nuclear derivatives of the electronic wavefunction
- 3) the kinetic energy of the nuclei is a constant (usually neglected)
- 4) Solution of the nuclear wavefunction leads to chemically meaningful quantities such as **molecular vibrations** and rotations.



The **electronic** Hamiltonian becomes,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne+} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}$$

B.O. approx.; fixed nuclear coord. 7



Limitations of the Born-Oppenheimer approximation

- 1) The total wavefunction is limited to **one electronic surface**, i.e. a particular electronic state.
- 2) The BO approx. is usually very good, but breaks down when two (or more) electronic states are close in energy at particular nuclear geometries. In such situations, a “non-adiabatic” wavefunction - a product of nuclear and electronic wavefunctions - must be used.
- 3) In writing the Hamiltonian as a sum of electron kinetic and potential energy terms, **relativistic effects have been ignored**. These are normally negligible for lighter elements ($Z < 36$), but not for the 4th period or higher.
- 4) By neglecting relativistic effects, electron spin must be introduced in an *ad hoc* fashion. Spin-dependent terms, e.g., spin-orbit or spin-spin coupling may be calculated as corrections after the electronic Schrödinger equation has been solved.



En résumé (et en pratique)...

∅ On se place toujours dans l' **approximation de Born-Oppenheimer**, puis on s'intéresse au problème électronique seul en utilisant la configuration nucléaire comme paramètre.

$$\mathbf{y}(q_i, q_a) = \mathbf{y}_{el}(q_i, q_a) * \mathbf{y}_N(q_a) \quad (\text{approx. B.O.})$$


$$\hat{H}_{el} \mathbf{y}_{el} = E_{el} \mathbf{y}_{el} \longrightarrow U = E_{el} + V_{NN}$$

L'énergie U n'est qu'une partie de l'énergie totale de la molécule :

$$E(T) = U (0K !!) + E_{translation}(T) + E_{vibrationnelle}(T) + E_{rotationnelle}(T) + E_{elec}(T)$$



Unités utilisées (1)

Unités atomiques :

- Unité de longueur (Bohr) = 1
1 bohr \approx 0,52918 Å
- Unité de masse : $m_e = 1$
(ne pas confondre avec l'unité de masse atomique, 1823 fois plus grande !!)
- Unité de charge : $e = 1$
- Unité d'énergie (Hartree) = 1
1 Hartree \approx 27,21 eV
- Unité de moment cinétique : $\mathbf{h} = 1$

S. I. :

$$= 5,29177 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

$$= 9,10953 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$= 1,60210 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$= 4,35981 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$= 1,055459 \cdot 10^{-34} \text{ J.s.rad}^{-1}$$



Unités utilisées (2)

S.I.

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\mathbf{h}^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ia}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

$$\mathbf{h} = e = m_e = a_0 = 4\pi\epsilon_0 = 1$$

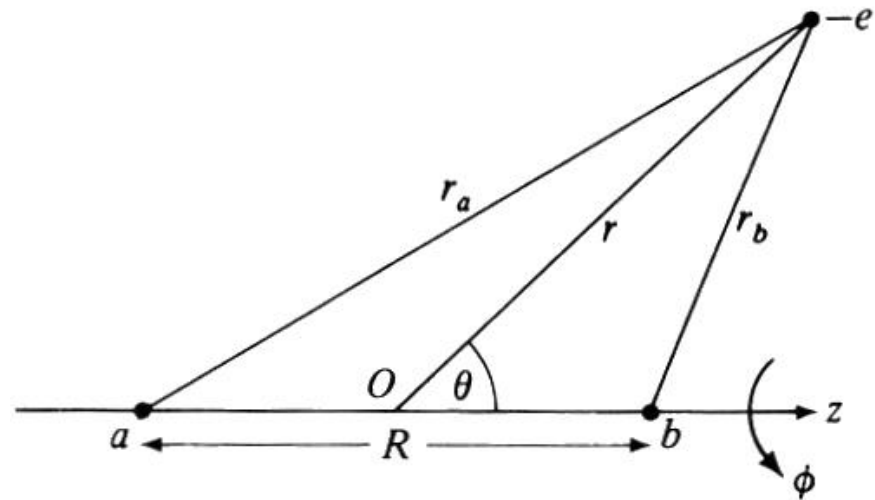
u.a.

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

La molécule la plus simple : H_2^+

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}$$

en se rappelant qu'il faudra
ajouter V_{NN} pour calculer l'énergie
 U du système



Problème : la séparation des variables est impossible en coordonnées sphériques.
On utilise alors des coordonnées elliptiques (x, h, f) :

avec : $x = \frac{r_a + r_b}{R}$ et $h = \frac{r_a - r_b}{R}$

et :
$$\begin{cases} 0 \leq f \leq 2p \\ 1 \leq x \leq \infty \\ -1 \leq h \leq 1 \end{cases}$$



Hamiltonien en coordonnées elliptiques

On peut écrire : $r_a = \frac{1}{2} R(x+h)$ et $r_b = \frac{1}{2} R(x-h)$

Le calcul du laplacien est beaucoup plus complexe qu'en coordonnées sphériques !!
Au final, on obtient l'expression suivante pour l'hamiltonien H_{el} :

$$\hat{H}_{el} = -\frac{2}{R^2(x^2-h^2)} \left[(x^2-1) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2x \frac{\partial}{\partial x} + (1-h^2) \frac{\partial^2}{\partial h^2} - 2h \frac{\partial}{\partial h} + \left(\frac{1}{x^2-1} + \frac{1}{1-h^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial f^2} \right]$$
$$-\frac{2}{R(x+h)} - \frac{2}{R(x-h)}$$



Fonction d'onde du système

- ∅ Pour l'atome d'hydrogène, L^2 et L_z commutent avec H (symétrie sphérique)
- ∅ Pour H_2^+ , L^2 et H_{el} ne commutent pas ! (pas de symétrie sphérique)
- ∅ Cependant, l'ion H_2^+ possède une symétrie axiale et on peut montrer que L_z commute avec l'Hamiltonien électronique H_{el} de H_2^+ . Les fonctions d'onde électroniques peuvent donc être choisies comme étant fonctions propres de L_z .

Fonctions propres de L_z : constante* $\frac{1}{\sqrt{2p}} e^{imf}$ avec $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

→ $y_{el} = K(x, h) F(f)$ avec : $F(f) = \frac{1}{\sqrt{2p}} e^{imf}$



Résolution de l'équation de Schrödinger

On souhaite résoudre :

$$\hat{H}_{el} \mathbf{y}_{el} = E_{el} \mathbf{y}_{el}$$

avec : $\mathbf{y}_{el} = L(x)M(h)F(f)$

$$\left\{ \begin{array}{l} L(\xi) = \text{série infinie de fonctions compliquées} \\ M(\eta) = \text{série infinie de fonctions de Legendre associées} \\ F(\phi) = (2p)^{-1/2} e^{imf} \end{array} \right.$$



Résolution extrêmement compliquée !!
2 équations différentielles pour $L(\xi)$ et $M(\eta)$

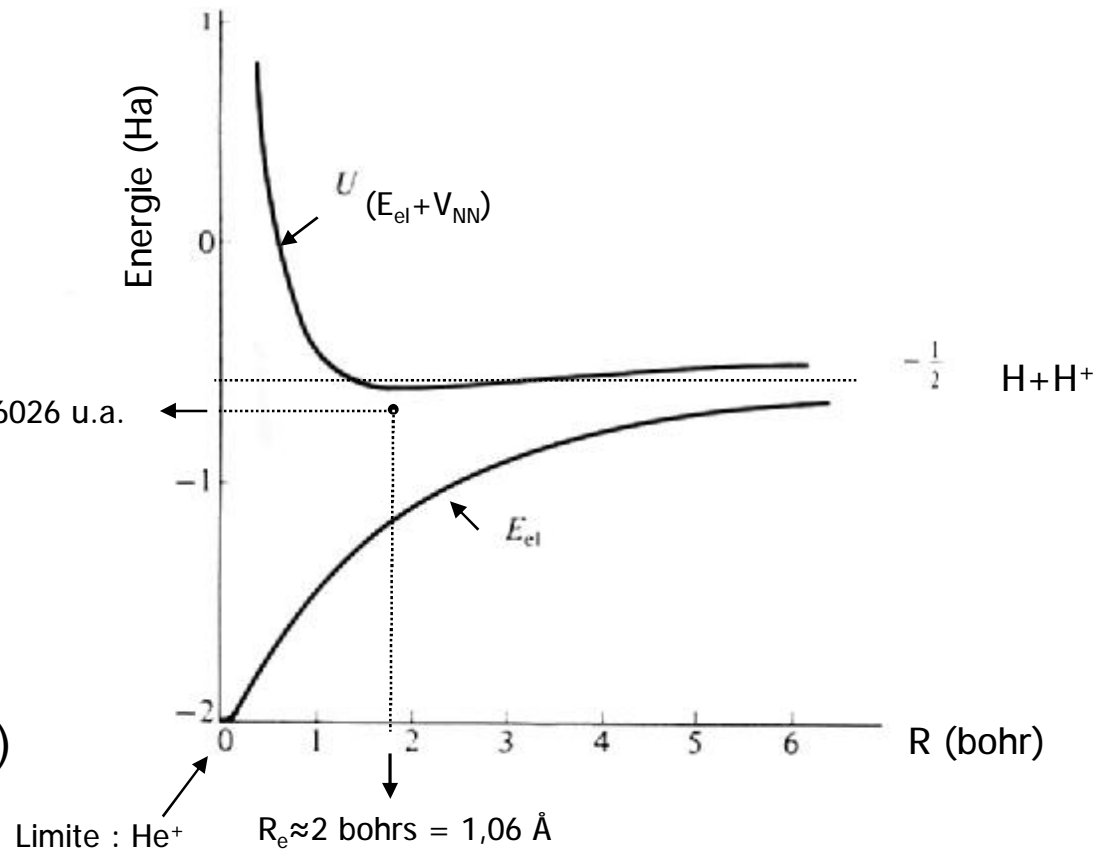
Et surtout : aucune expression algébrique pour E_{el} : résolution numérique pour chaque valeur de R (distance H-H) et chaque état électronique

Energie électronique

Energie électronique de H_2^+
avec (U)
et sans (E_{el}) répulsion nucléaire
pour l'état fondamental

Energie de liaison :

$D_e = 0,1026 \text{ u.a.} = 2,79 \text{ eV}$
(17% de l'énergie totale à l'équilibre)





Etats électroniques : notations

∅ Le facteur e^{imf} s'annule lors de la résolution de l'équation de Schrödinger

∅ Il ne subsiste qu'une dépendance en m^2 (dérivée seconde par rapport à ϕ , cf. Hamiltonien du système)

⇒ **E_{el} dépend de m^2 : chaque niveau électronique est donc doublement dégénéré pour $m \neq 0$. Si l'on ajoute le spin ($\pm 1/2$), la dégénérescence est à nouveau doublée, ceci quelque soit la valeur de m (tous les niveaux d'énergie).**

Nomenclature utilisée pour les molécules diatomiques :

On pose : $l = |m|$

λ	0	1	2	3	4
lettre	σ	π	δ	ϕ	γ

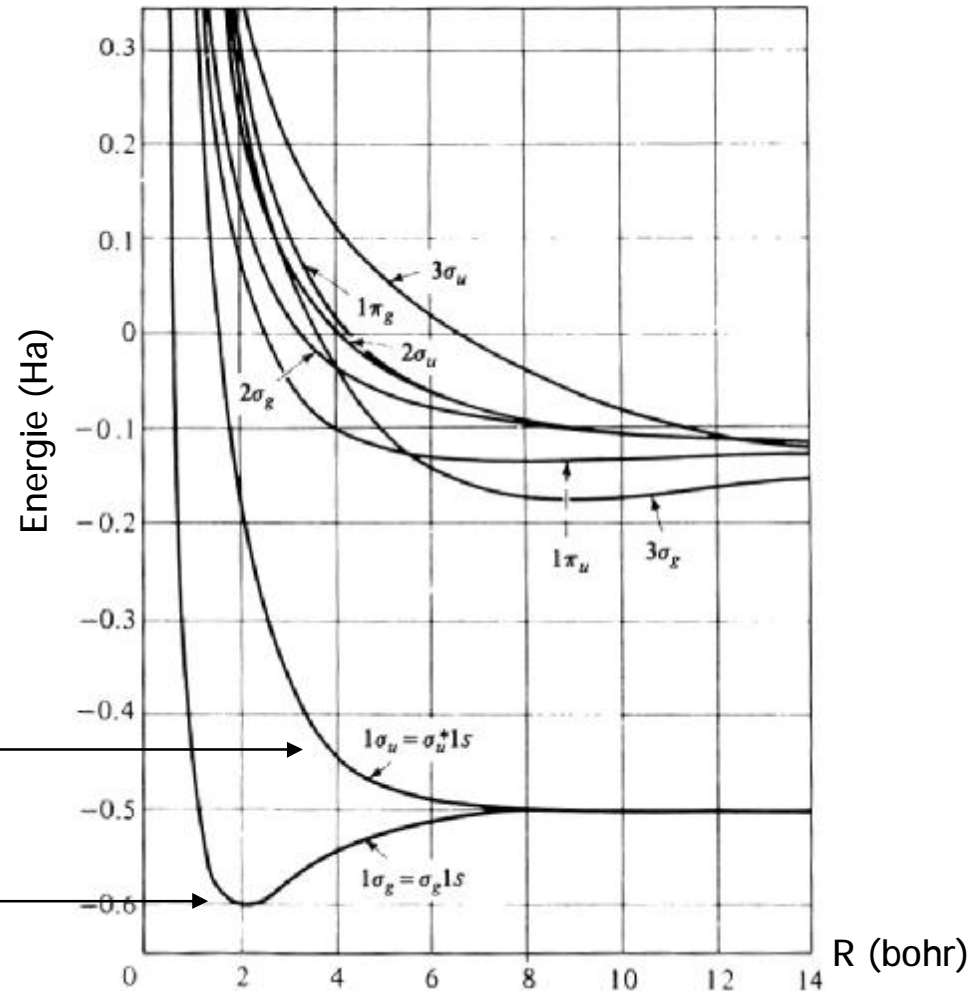
Symétrie de la fonction d'onde par rapport au centre d'inversion (i) :

g (gerade) : paire (ne change pas de signe)

u (ungerade) : impaire (change de signe)

Premiers états électroniques de H_2^+

Energie $U(R)$ de H_2^+
pour différents états électroniques





Etat fondamental de H_2^+ : traitement approché (1)

- ∅ Même si le problème de H_2^+ peut être résolu de manière exacte, cette molécule est un prototype pour le traitement approché de systèmes plus complexes (plus d'électrons et de noyaux)
- ∅ *Problème* : la fonction d'onde de H_2^+ est trop complexe pour être utilisée pour d'autres systèmes !



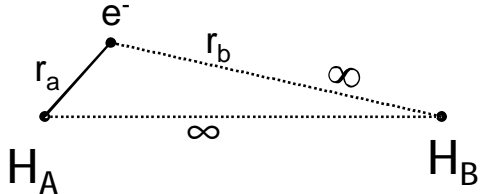
Solution possible

Utiliser les mêmes idées que celles
employées pour le traitement SCF des atomes

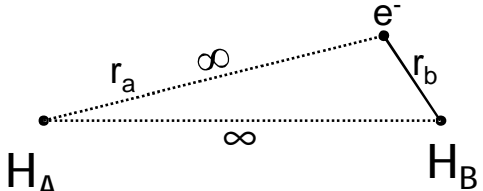
Fonctions de référence pour H_2^+

- Fonction d'onde de H_2^+ à l'infini $y_0(H_2^+) \approx 1s(H) = \frac{1}{\sqrt{p}} e^{-r}$ (en u.a.) (état fondamental)

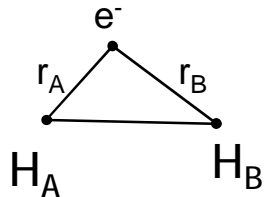
- Nous avons donc 2 cas extrêmes :



$y_0(H_2^+) \approx \frac{1}{\sqrt{p}} e^{-r_a}$



$y_0(H_2^+) \approx \frac{1}{\sqrt{p}} e^{-r_b}$



Fonction d'essai
variationnel :

$$y = c_1 \frac{1}{\sqrt{p}} e^{-r_a} + c_2 \frac{1}{\sqrt{p}} e^{-r_b}$$



Cas limite : $R = 0$ (1)

En $R = 0$, $r_a = r_b = r$, la fonction d'essai est égale à : $y = (c_1 + c_2) \frac{1}{\sqrt{p}} e^{-r}$

Or, il s'agit du cas limite correspondant à He^+ dont la fonction d'onde est :

$$1s(He^+) = 2^{3/2} \frac{1}{\sqrt{p}} e^{-2r} \neq (c_1 + c_2) \frac{1}{\sqrt{p}} e^{-r} \longrightarrow \text{Problème !!}$$

Correction : introduction d'un paramètre variationnelle $k(R)$



Cas limite : $R = 0$ (2)

Pour corriger ce mauvais comportement à la limite $R = 0$, on peut utiliser la fonction d'essai suivante :

$$y = c_a 1s_a + c_b 1s_b \quad \text{avec :} \quad 1s_a = k^{3/2} \frac{1}{\sqrt{p}} e^{-kr_a} \quad \text{et} \quad 1s_b = k^{3/2} \frac{1}{\sqrt{p}} e^{-kr_b}$$

Où k est une fonction de R , $k(R)$, qui doit vérifier les conditions :

$$R = 0, k(0) = 2$$

$$y = (c_a + c_b) * 2^{3/2} \frac{1}{\sqrt{p}} e^{-2r}$$

$$R = \infty, k(\infty) = 1$$

$$y = c_a \frac{1}{\sqrt{p}} e^{-r_a}$$

ou

$$y = c_b \frac{1}{\sqrt{p}} e^{-r_b}$$



Approximation CLOA-OM

$$f = c_a 1s_A + c_b 1s_B$$

↓
O.M.

↓
O.A.

↓
O.A.

Remarque :

Pour H_2^+ , nous avons :

$$y = f$$

Sinon :

$$y = y_{SD} = |f_1 f_2 f_3 \dots|$$

- ∅ L'approximation employée consiste à remplacer chaque *orbitale moléculaire* par une *combinaison linéaire d'orbitales atomiques*.
- ∅ Il s'agit de l'approximation **CLOA-OM**
ou « **Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques – Orbitale Moléculaire** »
(en anglais : LCAO–MO : « Linear Combination of Atomic Orbitals – Molecular Orbital »)
- ∅ Utilisée pour la première fois en 1928 par Finkelstein et Horowitz



Résolution du problème dans l'approximation CLOA-OM

Le problème à résoudre : $\hat{H}_{el} \mathbf{y}_{el} = E_{el} \mathbf{y}_{el}$

avec : $\mathbf{y}_{el} = \mathbf{f} = c_a \mathbf{1}_{s_A} + c_b \mathbf{1}_{s_B}$

où ϕ est une fonction variationnelle d'essai avec des paramètres c_a et c_b à déterminer en *minimisant l'intégrale variationnelle*.



Ceci nécessite quelques rappels sur les fonctions variationnelles linéaires



The variation principle

AIM: Obtain an approximate ground state energy for a system of several interacting particles

We need a criterion of what makes a good approximation.

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0$$

The variation principle (II)

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0$$

Theorem: The expectation value of a Hamiltonian calculated using a **trial** wavefunction is never lower in value than the true **ground state energy** which is the **expectation** value of H calculated using the true ground state wavefunction.

Glossary:

Ψ = well behaved **trial** w.f.

H = **Hamiltonian** of the system

E_0 = **ground state** energy

$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = E$ = **expectation value** of the system energy

$\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ = **variational integral**



The variation principle (III)

In practice

- a) We try **different trial functions** and look for the one that gives the lowest values of the variational integral

$$\Rightarrow \frac{\partial E}{\partial \psi} = 0$$

- b) In the chosen function, we have **parameters (e.g. λ)** to vary in order to minimize the variational integral

$$\text{if } \psi = \psi(\lambda) \quad \frac{\partial E}{\partial \lambda} = 0$$

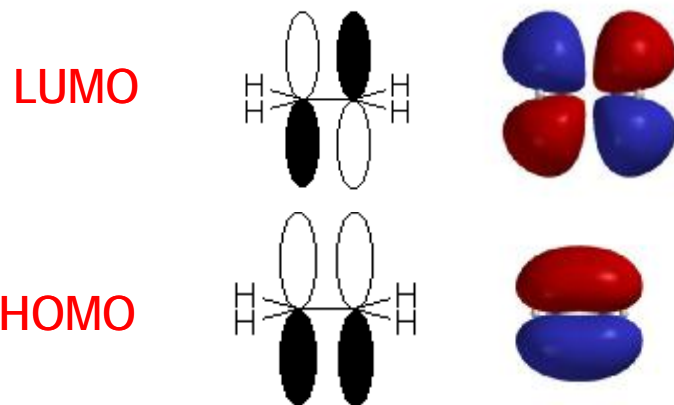
It's important to start from a good trial function

Atoms & Molecules

Usually the **total** w.f., Ψ is expressed as a **linear combination** of different Ψ_n

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n, \quad \Psi = \sum_n c_n \Psi_n$$

Example: ethylene frontier orbitals



$$\Psi = c_1 p_z + c_2 p_z$$



Atoms & Molecules

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{nm} c_n^* \langle \Psi_n | \Psi_m \rangle c_m = \sum_{nm} c_n^* d_{nm} c_m$$

$$= \sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (\text{w.f. orthonormalized})$$

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{nm} c_n^* \langle \Psi_n | H | \Psi_m \rangle c_m = \sum_{nm} c_n^* E_m d_{nm} c_m$$

$$= \sum_n |c_n|^2 E_n \geq \sum_n |c_n|^2 E_0 = E_0$$



Atoms & Molecules

We vary the wavefunction by a parametrization.

linear variation principle: $\Psi = \sum_n c_n \Phi_n$

known functions
parameters

$$E(\{c_n\}) = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

$$= \frac{\sum_{nm} c_n^* \langle \Phi_n | H | \Phi_m \rangle c_m}{\sum_{nm} c_n^* \langle \Phi_n | \Phi_m \rangle c_m} = \frac{\sum_{nm} c_n^* H_{nm} c_m}{\sum_{nm} c_n^* S_{nm} c_m}$$



Atoms & Molecules

$$\sum_{nm} c_n^* H_{nm} c_m = E \sum_{nm} c_n^* S_{nm} c_m$$

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \rightarrow \sum_n c_n^* H_{nk} = \frac{\partial E}{\partial c_k} \sum_{nm} c_n^* S_{nm} c_m + E \sum_n c_n^* S_{nk}$$

$$\frac{\partial}{\partial c_k^*} \rightarrow \sum_m H_{km} c_m = \frac{\partial E}{\partial c_k^*} \sum_{nm} c_n^* S_{nm} c_m + E \sum_m S_{km} c_m$$

secular equation: $\mathbf{Hc} = E\mathbf{S}\mathbf{c}$

Diatomic Molecules



$$\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2$$

$$E(\{c_n\}) = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

maximum-minimum problem

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial C_1} = 0$$

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial C_2} = 0$$

$$\bar{E} = \frac{\int (C_1\phi_1 + C_2\phi_2) \hat{H} (C_1\phi_1 + C_2\phi_2) d\tau}{\int (C_1\phi_1 + C_2\phi_2)^2 d\tau}$$

$$\bar{E} \int (C_1\phi_1 - C_2\phi_2)^2 d\tau = \int (C_1\phi_1 + C_2\phi_2) \hat{H} (C_1\phi_1 + C_2\phi_2) d\tau$$

$$\bar{E} \left\{ C_1^2 \int \phi_1^2 d\tau + C_2^2 \int \phi_2^2 d\tau + 2C_1C_2 \int \phi_1\phi_2 d\tau \right\} =$$

$$C_1^2 \int \phi_1 \hat{H} \phi_1 d\tau + C_2^2 \int \phi_2 \hat{H} \phi_2 d\tau + 2C_1C_2 \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau$$

H is an Hermitian operator

$$\int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau = \int \phi_2 \hat{H} \phi_1 d\tau$$



Diatomic Molecules (II)

$$\bar{E} \left\{ C_1^2 \int \phi_1^2 d\tau + C_2^2 \int \phi_2^2 d\tau + 2C_1C_2 \int \phi_1\phi_2 d\tau \right\} =$$
$$C_1^2 \int \phi_1 \hat{h} \phi_1 d\tau + C_2^2 \int \phi_2 \hat{h} \phi_2 d\tau + 2C_1C_2 \int \phi_1 \hat{h} \phi_2 d\tau$$

Different type of integrals

$$S_{11} = \int \phi_1^2 d\tau$$

$$S_{22} = \int \phi_2^2 d\tau$$

$$S_{12} = \int \phi_1\phi_2 d\tau$$

} Overlap Integrals

$$H_{11} = \int \phi_1 \hat{h} \phi_1 d\tau$$

$$H_{22} = \int \phi_2 \hat{h} \phi_2 d\tau$$

$$H_{12} = \int \phi_1 \hat{h} \phi_2 d\tau$$

} Hamiltonian Integrals

Diatomic Molecules (III)

$$\bar{E}\{C_1^2 S_{11} + C_2^2 S_{22} + 2C_1 C_2 S_{12}\} = C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{22} + 2C_1 C_2 H_{12}$$

$$C_1^2 (H_{11} - \bar{E} S_{11}) + C_2^2 (H_{22} - \bar{E} S_{22}) + 2C_1 C_2 (H_{12} - \bar{E} S_{12}) = 0$$

We now differentiate this equation with respect to C_1

$$2C_1(H_{11} - \bar{E} S_{11}) - C_1^2 S_{11} \frac{\partial \bar{E}}{\partial C_1} - C_2^2 S_{22} \frac{\partial \bar{E}}{\partial C_1} +$$

$$2C_2(H_{12} - \bar{E} S_{12}) - 2C_1 C_2 S_{12} \frac{\partial \bar{E}}{\partial C_1} = 0$$

NOTE: E depends on the C_1 but the H and S terms do not.

To find the minimum

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial C_1} = 0 \quad C_1 (H_{11} - \bar{E} S_{11}) + C_2 (H_{12} - \bar{E} S_{12}) = 0$$



Diatomic Molecules (IV)

We do the same for C_2

$$C_1(H_{12} - \bar{E}S_{12}) + C_2(H_{22} - \bar{E}S_{22}) = 0$$

Two equations

(linear homogeneous equations)

$$\begin{cases} C_1(H_{11} - \bar{E}S_{11}) + C_2(H_{12} - \bar{E}S_{12}) = 0 \\ C_1(H_{12} - \bar{E}S_{12}) + C_2(H_{22} - \bar{E}S_{22}) = 0 \end{cases}$$

But three **unknowns**: E , C_1 and C_2

Two properties:

- a) solution when both C_1 and C_2 are zero (**trivial solution**)
- b) only solve for the ratio of C_1 to C_2

Is it possible to find a solution different from the trivial one ?



Diatomic Molecules (V)

There are solutions different from the trivial only if

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \bar{E}S_{11} & H_{12} - \bar{E}S_{12} \\ H_{12} - \bar{E}S_{12} & H_{22} - \bar{E}S_{22} \end{vmatrix} = \mathbf{0} \quad \text{secular equation}$$

or
$$(H_{11} - \bar{E}S_{11})(H_{22} - \bar{E}S_{22}) - (H_{12} - \bar{E}S_{12})^2 = \mathbf{0}$$

Two solutions, E_1 , and E_2 , corresponding to the two orbital energies

then by substituting E_1 and E_2 in

$$\begin{aligned} C_1(H_{11} - \bar{E}S_{11}) + C_2(H_{12} - \bar{E}S_{12}) &= \mathbf{0} \\ C_1(H_{12} - \bar{E}S_{12}) + C_2(H_{22} - \bar{E}S_{22}) &= \mathbf{0} \end{aligned}$$

I have C_1 and C_2 , i.e. the two orbitals!



Fonctions linéaires variationnelles

$$f = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n = \sum_{j=1}^n c_j f_j \quad (f_n \text{ réelles})$$

$$\int f^* f dt = \int \sum_{j=1}^n c_j f_j \sum_{k=1}^n c_k f_k dt = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \int f_j f_k dt = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk}$$

$$\int f^* \hat{H} f dt = \int \sum_{j=1}^n c_j f_j \hat{H} \sum_{k=1}^n c_k f_k dt = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \int f_j \hat{H} f_k dt = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk}$$

D'où l'intégrale variationnelle :

$$W = \frac{\int f^* \hat{H} f dt}{\int f^* f dt} = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk}}{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk}}$$

Fonctions linéaires variationnelles

Solutions : équation séculaire

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W & \dots & H_{1n} - S_{1n}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W & \dots & H_{2n} - S_{2n}W \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - S_{n1}W & H_{n2} - S_{n2}W & \dots & H_{nn} - S_{nn}W \end{vmatrix} = 0$$

Retour au problème de H_2^+ :

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - S_{aa}W & H_{ab} - S_{ab}W \\ H_{ba} - S_{ba}W & H_{bb} - S_{bb}W \end{vmatrix} = 0$$

avec : $H_{aa} = \int 1s_a^* \hat{H} 1s_a dt$ et $H_{bb} = \int 1s_b^* \hat{H} 1s_b dt$ $H_{aa} = H_{bb}$

$H_{ab} = \int 1s_a^* \hat{H} 1s_b dt$ et $H_{ba} = \int 1s_b^* \hat{H} 1s_a dt$ $H_{ab} = H_{ba}$ **Intégrales de liaison**

$S_{aa} = \int 1s_a^* 1s_a dt = 1 = S_{bb}$

$S_{ab} = \int 1s_a^* 1s_b dt = S_{ba}$ **Intégrales de recouvrement**



Solution de l'équation séculaire (H_2^+)

2 racines :

$$W_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}}$$



$$c_a = c_b$$

$$\phi_1 = c_a (1s_a + 1s_b)$$

$$\text{Normalisation : } \langle f_1 | f_1 \rangle = 1$$

$$\text{Finalement : } f_1 = \frac{1s_a + 1s_b}{\sqrt{2(1 + S_{ab})}}$$

$$W_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}}$$



$$c_a = -c_b$$

$$\phi_2 = c_a (1s_a - 1s_b)$$

$$\text{Normalisation : } \langle f_2 | f_2 \rangle = 1$$

$$\text{Finalement : } f_2 = \frac{1s_a - 1s_b}{\sqrt{2(1 - S_{ab})}}$$



Calcul des intégrales (non détaillé)

∅ On peut calculer les intégrales H_{aa} , H_{ab} et S_{ab} . On obtient :

$$H_{aa} = \frac{1}{2}k^2 - k - \frac{1}{R} + e^{-2kR} \left(k + \frac{1}{R} \right)$$

$$H_{ab} = -\frac{1}{2}k^2 S_{ab} - k(2-k)(1+kR)e^{-kR}$$

$$S_{ab} = e^{-kR} \left(1 + kR + \frac{1}{3}k^2 R^2 \right)$$

∅ On en déduit alors l'expression de W_1 et W_2 en fonction de k :

$$W_{1,2} = -\frac{1}{2}k^2 + \frac{k^2 - k - R^{-1}(1+kR)e^{-2kR} \pm k(k-2)(1+kR)e^{-kR}}{1 \pm e^{-kR} (1 + kR + k^2 R^2 / 3)}$$

Remarque : W_1 et W_2 sont des *approximations* des énergies électroniques E_{el} de l'état fondamental et du premier état excité de H_2^+ . Il faut ajouter le terme $1/R$ pour déterminer l'énergie totale $U(R)$.



Calcul de $k(R)$

∅ **Tâche finale** : pour *chaque valeur de R* , il faut minimiser $W_1(R)$ et $W_2(R)$ en fonction du paramètre k . Ceci peut être réalisé numériquement ou analytiquement.

On obtient :

Pour W_1 : k croît régulièrement de 1 à 2 quand R décroît de ∞ à 0
(remarque : $k(R_e) = 1,24$)

Pour W_2 : k décroît presque régulièrement de 1 à 0,4 quand R décroît de ∞ à 0

Comme $0 < k \leq 2$ et que $S_{ab} > 0$, alors $H_{ab} < 0$ (cf. expression de H_{ab})

→ $W_1 < W_2$ →

$$f_1 = \frac{1s_a + 1s_b}{\sqrt{2(1 + S_{ab})}} \quad \text{et} \quad f_2 = \frac{1s_a - 1s_b}{\sqrt{2(1 - S_{ab})}}$$

Etat liant $1\sigma_g = \sigma_g 1s$ Etat antiliant $1\sigma_u = \sigma_u^* 1s$



Comparaison avec l'expérience

Ø Après avoir trouvé $k(R)$ pour chaque racine W , on ajoute $1/R$ pour calculer $U(R)$.

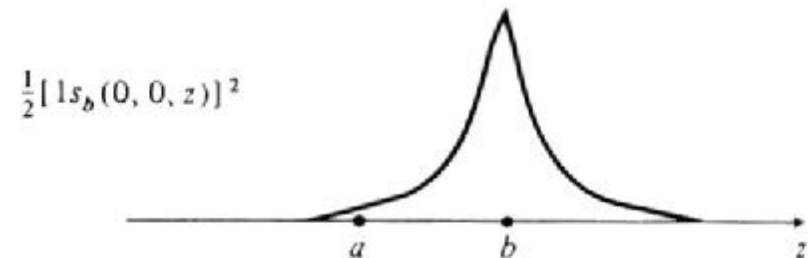
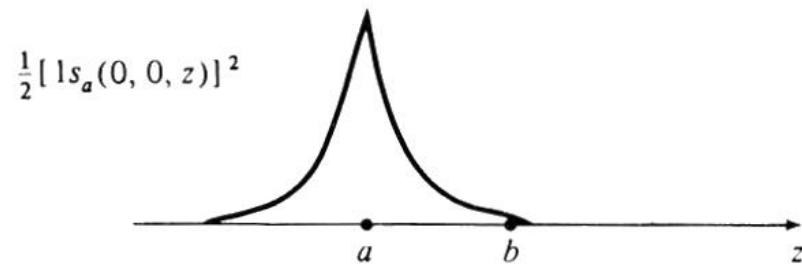
On obtient :

Etat fondamental : $R_e = 2,00$ bohrs (valeur exacte $R_e = 2,00$ bohrs)
 $D_e = 2,36$ eV (valeur exacte $D_e = 2,79$ eV)

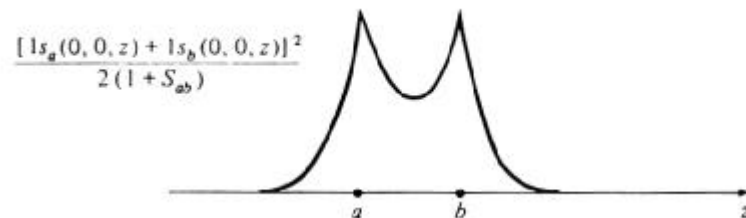
remarque : si on ne fait pas varier k (k fixe, égal à 1), on obtient : $R_e = 2,49$ bohrs et $D_e = 1,76$ eV !!

Densités de probabilité (1)

Fonctions d'essai atomiques :



Molécule H_2^+ (état liant):



Attention !!

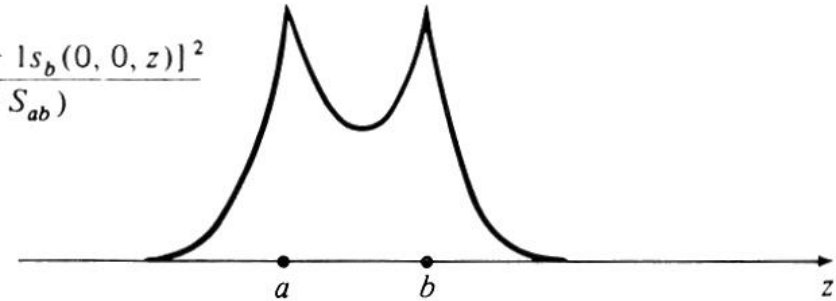
$$f_1^2 = \frac{1}{2(1 + S_{ab})} [1s_a^2 + 1s_b^2 + 2(1s_a 1s_b)]$$

$$\neq \frac{1}{2} (1s_a^2 + 1s_b^2)$$

Densités de probabilité (2)

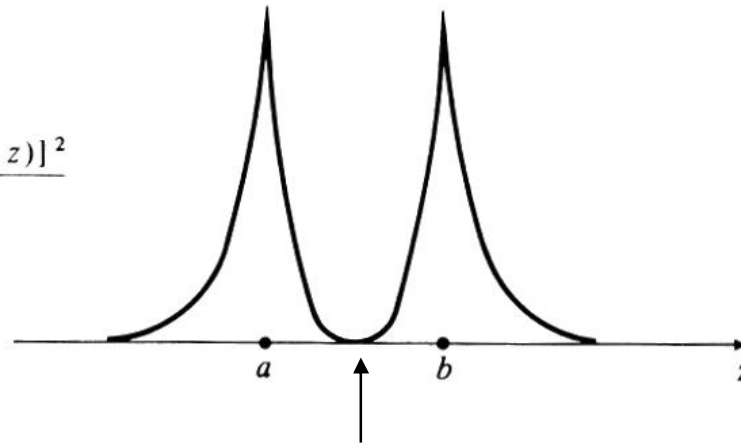
Etat liant $1\sigma_g = \sigma_g 1s$

$$\frac{[1s_a(0, 0, z) + 1s_b(0, 0, z)]^2}{2(1 + S_{ab})}$$



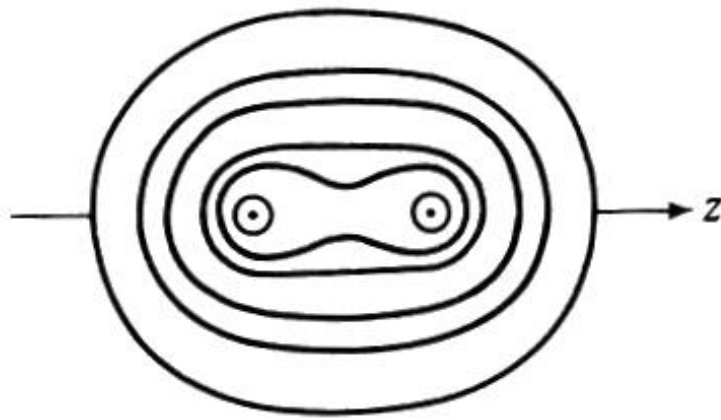
Etat antiliant $1\sigma_u = \sigma_u^* 1s$

$$\frac{[1s_a(0, 0, z) - 1s_b(0, 0, z)]^2}{2(1 - S_{ab})}$$



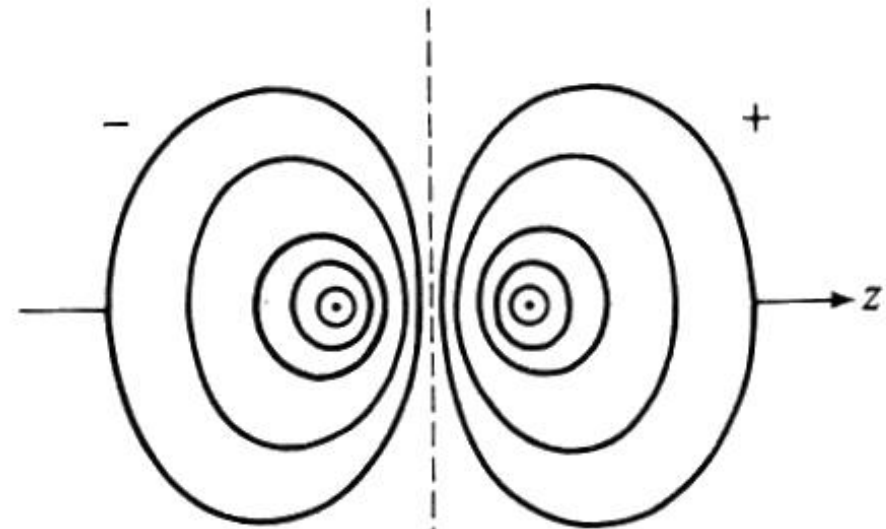
Plan nodal perpendiculaire à axe z

Isocontours bidimensionnels



$\sigma_g 1s$

Isocontour pour l'état liant $\sigma_g 1s$:
valeur de $|\psi|$ constante



$\sigma_u^* 1s$

Isocontour pour l'état antiliant $\sigma_u^* 1s$:
valeur de $|\psi|$ constante



En résumé... (1)

- ∅ Nous avons formé deux **orbitales moléculaires de H_2^+** , l'une **liante** et l'autre **antiliante**, à partir des **orbitales atomiques $1s_a$ et $1s_b$** .
- ∅ Les **énergies** de ces OM sont données par :

$$W_{1,2} = H_{aa} \pm \frac{H_{ab} - H_{aa}S_{ab}}{1 \pm S_{ab}}$$



Remarque : l'intégrale $H_{aa} = \langle 1s_a | \hat{H} | 1s_b \rangle$ est en quelque sorte l'énergie de l'OA $1s_a$ dans la molécule. Cette énergie est plus basse que celle de $1s_a$ pour H seul, car l'électron est ici attiré par les 2 noyaux.



En résumé... (2)

∅ Les OM correspondantes sont :

Energie : W_1

$$f_1 = \frac{1s_a + 1s_b}{\sqrt{2(1 + S_{ab})}}$$

**Etat fondamental
(état liant)**

$$1\sigma_g = \sigma_g 1s$$

Energie : W_2

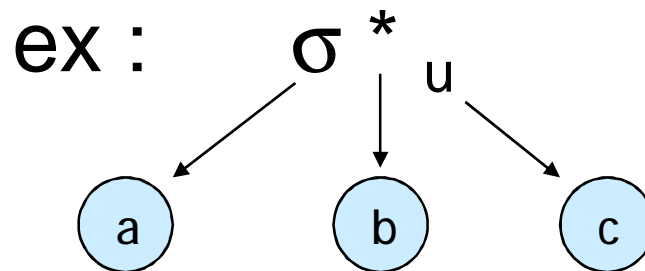
$$f_2 = \frac{1s_a - 1s_b}{\sqrt{2(1 - S_{ab})}}$$

**Premier état excité
(état antiliant)**

$$1\sigma_u = \sigma_u^* 1s$$

En résumé... (3)

∅ Nomenclature utilisée (molécules homonucléaires) :



avec $l = |m|$, valeur absolue (en u.a.) de la composante suivant l'axe moléculaire du moment angulaire électronique orbitaire (s : symétrie axiale)

a

λ	0	1	2	3	4
lettre	σ	π	δ	ϕ	γ

b

Orbitale **liante** ou **antiliante** * (symétrie par rapport au plan \perp à l'axe moléculaire, à mi-chemin entre les 2 noyaux)

c

Symétrie de l'OM par rapport au centre d'inversion

g (gerade) : *paire* (ne change pas de signe)

u (ungerade) : *impaire* (change de signe)



En résumé... (4)

Ø Nomenclature utilisée (*molécules homonucléaires*) :

Compléments

- Description « **atomes séparés** » (la plus courante) : par rapport à l'état électronique des atomes obtenus après dissociation. Exemple : $\sigma_g 1s$ et $\sigma_u^* 1s$
- Description « **atome unifié** » : par rapport à l'état électronique de l'atome formé lorsque la distance internucléaire tend vers 0. Exemple : $1s\sigma_g$ et $2p\sigma_u^*$
- Description par « **symétrie** » : on numérote par type de symétrie (sans préciser si l'OM est liante ou non). Exemple : $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$



Amélioration de la fonction d'onde

∅ D'après la théorie des perturbations, la fonction d'onde approchée que nous venons de calculer pour l'état fondamental de H_2^+ est la fonction d'onde correcte à l'ordre 0 :

$$f_1 = \frac{1s_a + 1s_b}{\sqrt{2(1 + S_{ab})}}$$

∅ En réalité, la formation de la molécule implique un mélange d'autres états de l'hydrogène. En 1933, Dickinson utilisa la fonction d'essai suivante (état fondamental) :

$$f_1 = [1s_a + c(2p_0)_a] + [1s_b + c(2p_0)_b] \quad \text{où } c \text{ est un paramètre variationnel}$$

(principe d'hybridation)

$R_e = 2,01$ bohrs (valeur exacte $R_e = 2,00$ bohrs)

$D_e = 2,73$ eV (valeur exacte $D_e = 2,79$ eV)



OM des états excités de H_2^+ (1)

- ∅ Pour obtenir une bonne approximation des deux premières OM de H_2^+ , nous avons vu qu'il était naturel de prendre comme fonctions de variation des combinaisons linéaires d'OA (fonctions hydrogénoïdes).
- ∅ Pour obtenir des **fonctions d'onde approchées** pour les **6 premiers états** s de H_2^+ , nous utilisons à présent une **combinaison linéaire des 3 premières fonctions hydrogénoïdes (avec $m=0$)** sur chaque atome

$$f = c_1 1s_a + c_2 2s_a + c_3 (2p_0)_a + c_4 1s_b + c_5 2s_b + c_6 (2p_0)_b$$

En tenant compte de la symétrie du système, on peut écrire :

$$f = [c_1 1s_a + c_2 2s_a + c_3 (2p_0)_a] \pm [c_1 1s_b + c_2 2s_b + c_3 (2p_0)_b]$$



OM des états excités de H_2^+ (2)

- ∅ Pour les 2 états électroniques qui se dissocient en OA 1s de H, on peut dire, en première approximation, que $c_1 \gg c_2$ et $c_1 \gg c_3$.
Pour ces états, on écrira alors (ce que l'on a déjà fait dans la section précédente !) :

$$f = c_1(1s_a \pm 1s_b) \longrightarrow \text{Etats } \sigma_g 1s \text{ et } \sigma_u^* 1s$$

- ∅ Si l'on utilise la même approche pour les deux états qui se dissocient en OA 2s de H, on peut écrire :

$$f = c_2(2s_a \pm 2s_b) \longrightarrow \text{Etats } \sigma_g 2s \text{ et } \sigma_u^* 2s$$

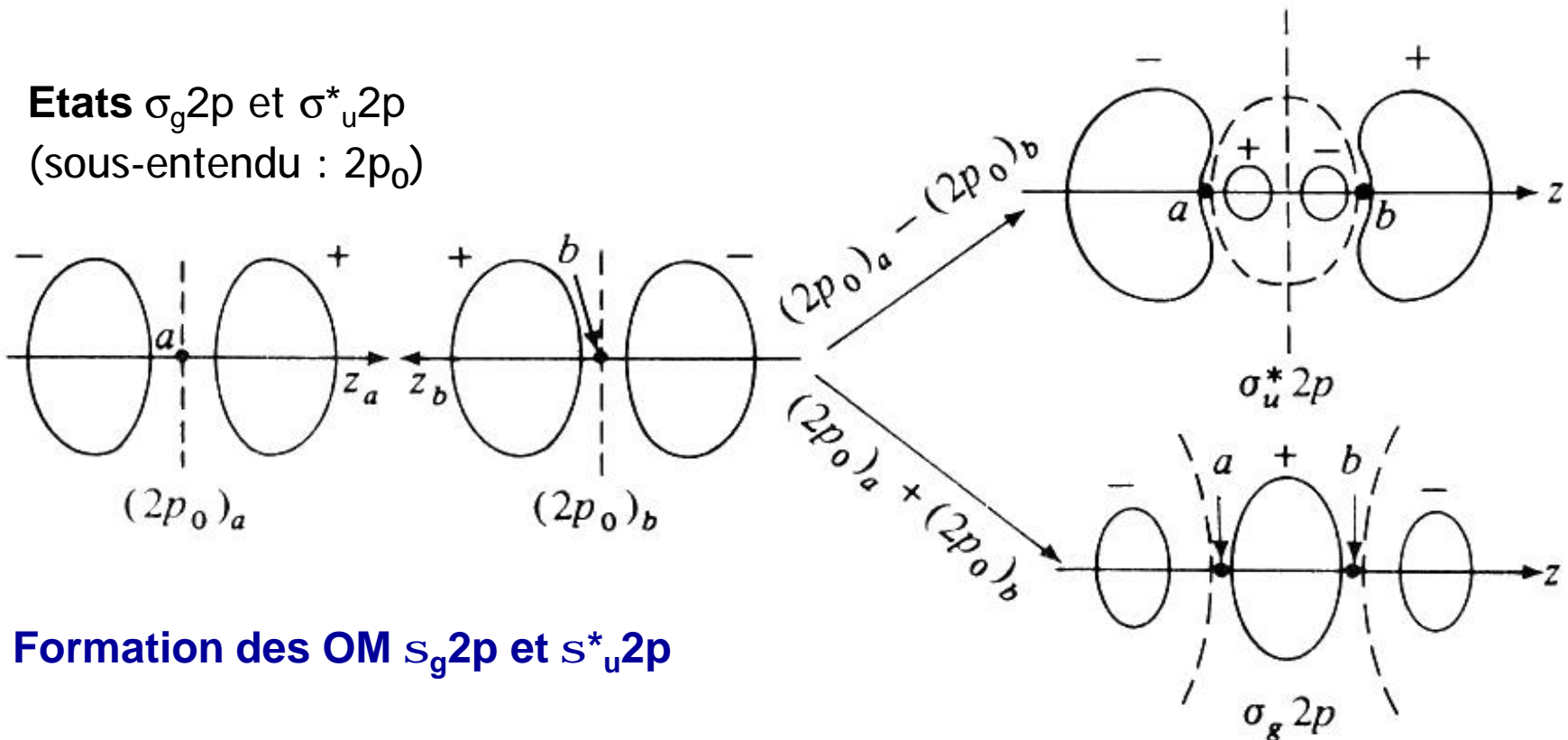
Attention : Il faudrait, en principe, partir de la C.L. complète pour déterminer des fonctions d'onde plus précises !

OM des états excités de H_2^+ (3)

∅ Nous avons également les combinaisons suivantes :

$$f = c_3[(2p_0)_a \pm (2p_0)_b] = c_3[(2p_z)_a \pm (2p_z)_b]$$

Etats $\sigma_g 2p$ et $\sigma_u^* 2p$
(sous-entendu : $2p_0$)

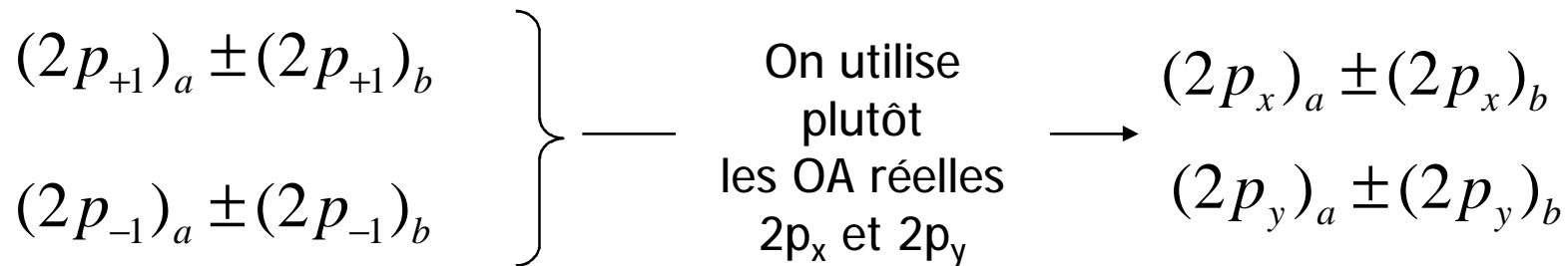


Formation des OM $\sigma_g 2p$ et $\sigma_u^* 2p$



OM des états excités de H_2^+ (4)

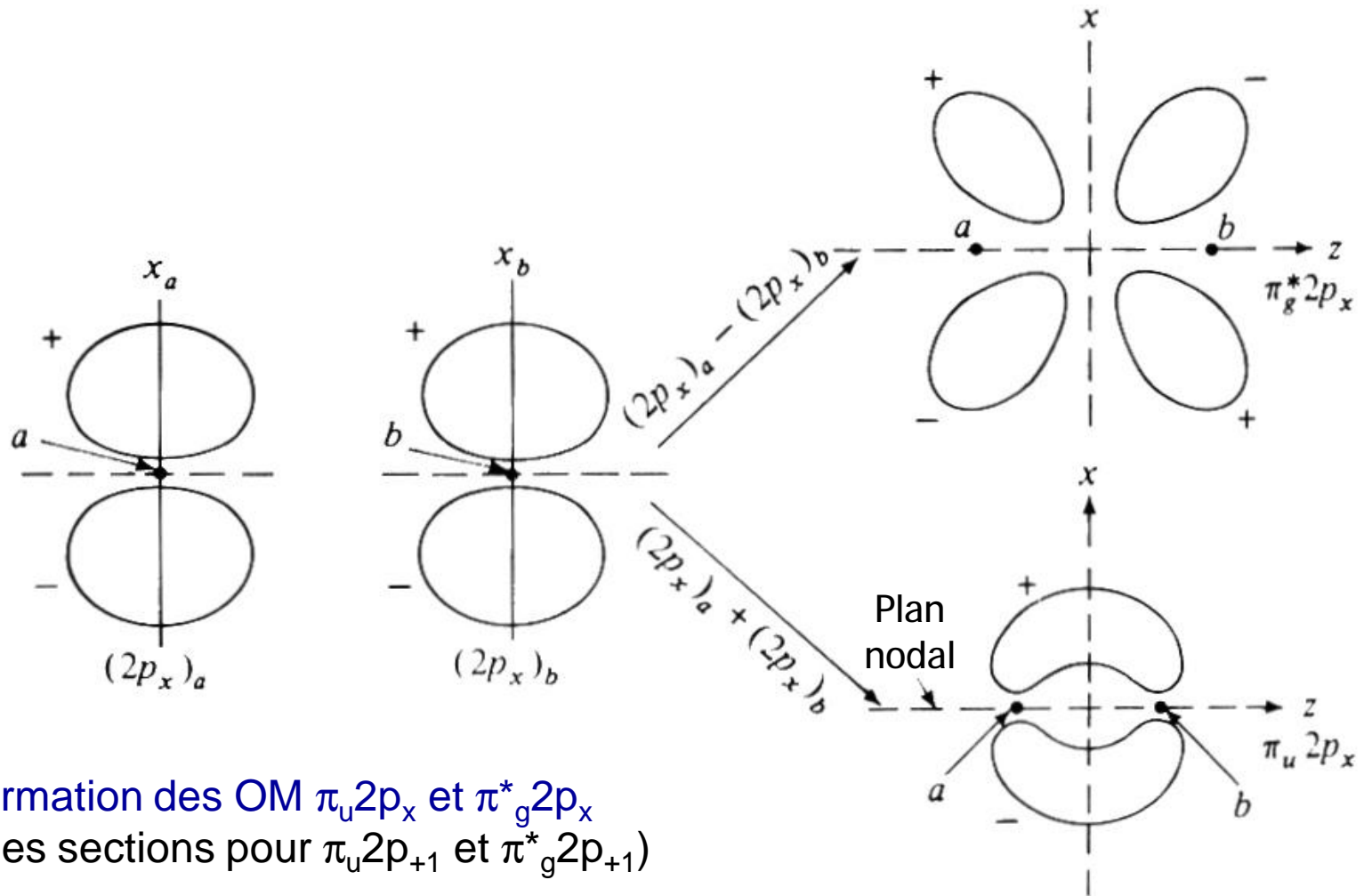
Ø Finalement, on peut envisager d'autres combinaisons linéaires pour les 2 autres OA p restantes ($m = \pm 1$) :



Remarque : ces OA ne sont plus symétriques par rapport à l'axe intermoléculaire ($m = \pm 1$). On forme alors des états moléculaires p et non pas σ :



OM des états excités de H_2^+ (5)



Formation des OM $\pi_u 2p_x$ et $\pi_g^* 2p_x$
 (mêmes sections pour $\pi_u 2p_{+1}$ et $\pi_g^* 2p_{+1}$)



OM des états excités de H_2^+ (6)

En général : deux états de H_2^+ sont corrélés avec chaque **état atomique** f_a et f_b des **atomes séparés**. Des fonctions d'onde approchées de ces états moléculaires sont les **fonctions CLOA-OM** « $fa + fb$ » et « $fa - fb$ » (f : fonction hydrogénoïde)

Attention : cette généralisation est simplifiée à l'extrême !!

Par exemple, pour H, les OA 2s et 2p sont dégénérées et on peut donc s'attendre à des OM $\sigma_g 2s$, $\sigma_u^* 2s$, $\sigma_g 2p$ et $\sigma_u^* 2p$ composées d'un **mélange des OA 2s et 2p₀** pour la formation des **états s**

$$f = c_2(2s_a \pm 2s_b)_3 + c_3[(2p_0)_a \pm (2p_0)_b]$$