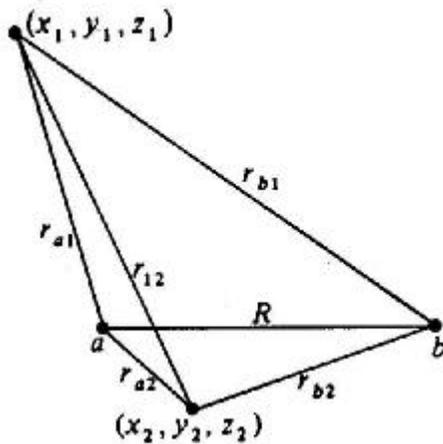


Liaison Chimique '09

Cap VI: Les molécules diatomiques multiélectroniques

Cas le plus simple : H₂



$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} +$$

(en u.a.)

Comme pour l'atome d'hélium, le **terme répulsif interélectronique** ne permet pas de séparer l'équation de Schrödinger en plusieurs éléments indépendants.



On utilise alors des méthodes d'approximation !
Approche orbitale (OM)

Résolution du problème (1)

Etat fondamental de H₂ : (s_g1s)²

∅ Fonction d'onde approchée : déterminant de Slater d'orbitales moléculaires

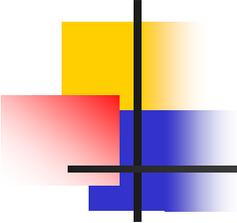
$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} s_g 1s(1)a(1) & s_g 1s(1)b(1) \\ s_g 1s(2)a(2) & s_g 1s(2)b(2) \end{vmatrix}$$

Facteur d'espace Facteur de spin

$$= s_g 1s(1)s_g 1s(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [a(1)b(2) - b(1)a(2)] = \boxed{f(1)f(2)} \boxed{\frac{1}{\sqrt{2}} [a(1)b(2) - b(1)a(2)]}$$

∅ Or, l'omission du facteur de spin n'affecte pas l'intégrale variationnelle :

$$W = \frac{\int f^* \hat{H} f dt}{\int f^* f dt} = \frac{\iint f^*(1) f^*(2) \hat{H} f(1) f(2) dv_1 dv_2}{\iint |f(1)|^2 |f(2)|^2 dv_1 dv_2}$$



Résolution du problème (2)

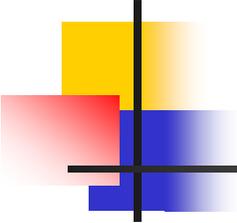
- ∅ Idéalement, on obtient la fonction Ψ par une approche auto-cohérente (SCF) (nous en reparlerons plus loin).
- ∅ Cependant, pour simplifier le problème, on peut utiliser une approche utilisant, comme point de départ, des OM similaires à celles utilisées pour H_2^+ (**en omettant pour le moment le terme de répulsion en $1/r_{12}$**).

Rappel :
$$f_1 = \frac{1s_a + 1s_b}{\sqrt{2(1 + S_{ab})}}$$
 avec : $1s_a = k^{3/2} \frac{1}{\sqrt{p}} e^{-kr_a}$ et $1s_b = k^{3/2} \frac{1}{\sqrt{p}} e^{-kr_b}$

État fondamental de H_2^+
 $\sigma_g 1s$

On peut donc aussi écrire :

$$f_1 = \frac{k^{3/2}}{\sqrt{2p(1 + S_{ab})}} (e^{-zr_a} + e^{-zr_b})$$



Résolution du problème (3)

- ∅ Fonction variationnelle pour H_2 (état fondamental) : produit de **deux fonctions CLOA type $s_g 1s$ de H_2^+** , une par électron.

$$f = \frac{z^3}{2p(1+S_{ab})} \left(e^{-zr_{a1}} + e^{-zr_{b1}} \right) \left(e^{-zr_{a2}} + e^{-zr_{b2}} \right)$$

où ζ est une **charge nucléaire effective** différente du k de H_2^+

On peut aussi écrire :

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

Résolution du problème (4)

$$\hat{H} = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + 1/r_{12}$$

Hamiltonien de H_2^+
(électron 1)

Hamiltonien de H_2^+
(électron 2)

$$\iint f^* \hat{H} f dv_1 dv_2 = 2W_1 + \iint \frac{f^2}{r_{12}} dv_1 dv_2$$

W_1 : énergie de l'état
fondamental de H_2^+

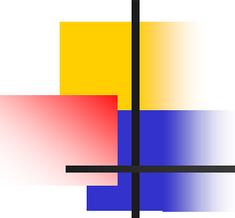
Calcul :

- Evaluation de la dernière intégrale en $1/r_{12}$ compliquée
- ▶ • Coulson réalisa le premier ce calcul variationnel (1937) :

Ø $R_e = 0,732 \text{ \AA}$ (exp : $0,741 \text{ \AA}$)

Ø $D_e = 3,49 \text{ eV}$ (exp : $4,75 \text{ eV}$)

ζ : $1,197$ (pour $R = R_e$) $< k$
(écranage de chaque électron sur le second électron)



Résolution du problème (5)

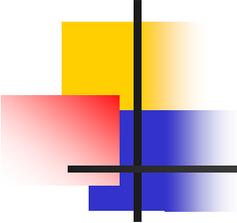
∅ Comment améliorer le résultat ??

Revenons à la première possibilité envisagée : obtenir la fonction Ψ (fonction d'espace) par une approche auto-cohérente (SCF).

∅ En 1960, Kolos et Roothaan ont proposé une fonction d'essai variationnelle permettant d'obtenir par la méthode HF la meilleure fonction Ψ possible (et donc la meilleure fonction d'onde possible pour H_2).

En coordonnées elliptiques, cette fonction s'écrit sous la forme :

$$f = e^{-ax} \sum_{p,q} a_{pq} x^p h^q$$



Résolution du problème (6)

$$f = e^{-ax} \sum_{p,q} a_{pq} x^p h^q$$

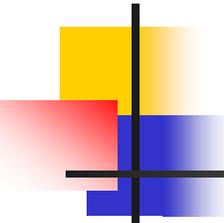
où p et q sont des entiers et a et a_{pq} sont des paramètres variationnels.

Résultats HF : $R_e = 0,733 \text{ \AA}$ et $D_e = 3,64 \text{ eV}$

Avec la précédente approximation, nous trouvons :

$R_e = 0,732 \text{ \AA}$ et $D_e = 3,49 \text{ eV}$

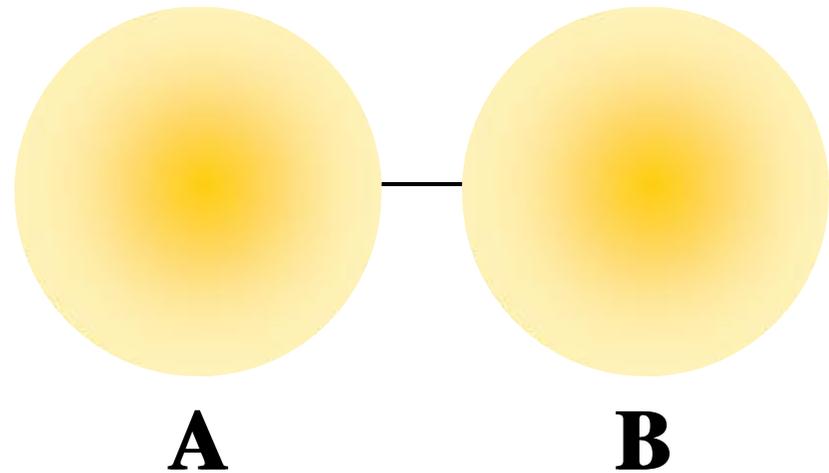
La différence n'est donc pas flagrante !! Nous avons pratiquement atteint la *limite HF*. La différence avec les valeurs expérimentales ($R_e = 0,733 \text{ \AA}$ et $D_e = 4,75 \text{ eV}$) s'explique par la non prise en compte de la corrélation électronique. L'énergie de corrélation pour D_e est de : $4,75 - 3,64 = 1,11 \text{ eV}$

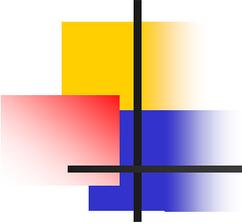


H₂ : in practice

Step 1: A basis for H₂: $j = c_A 1s_{H,A} + c_B 1s_{H,B}$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} j a(1) & j a(2) \\ j b(1) & j b(2) \end{vmatrix}$$





H₂ : in practice

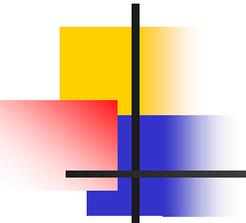
Step 2: Write down the Roothaan-equation

$$\begin{pmatrix} a_H & b_H \\ b_H & a_H \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = e \begin{pmatrix} 1 & S_H \\ S_H & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}$$

$$a_H = \langle 1s_{H,A} | F | 1s_{H,A} \rangle = \langle 1s_{H,B} | F | 1s_{H,B} \rangle$$

$$b_H = \langle 1s_{H,A} | F | 1s_{H,B} \rangle = \langle 1s_{H,B} | F | 1s_{H,A} \rangle$$

$$S_H = \langle 1s_{H,A} | 1s_{H,B} \rangle = \langle 1s_{H,B} | 1s_{H,A} \rangle$$



H₂ : in practice

reflection: $\mathcal{S} 1s_{H,A} = 1s_{H,B} \quad \mathcal{S} 1s_{H,B} = 1s_{H,A}$

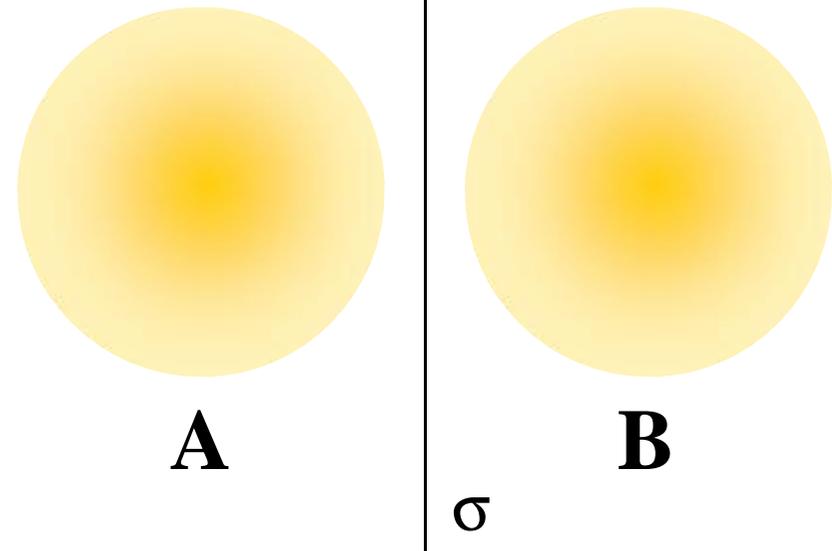
$$\mathcal{S} (F) = \mathcal{S} F \mathcal{S}^+ = F \quad (\mathcal{S}^+ = \mathcal{S}^{-1})$$

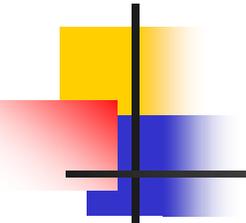
$$\langle 1s_{H,A} | F | 1s_{H,A} \rangle$$

$$= \langle 1s_{H,A} | \mathcal{S}^+ F \mathcal{S} | 1s_{H,A} \rangle$$

$$= \langle 1s_{H,A} | \mathcal{S}^+ F | 1s_{H,B} \rangle$$

$$= \langle 1s_{H,B} | F | 1s_{H,B} \rangle$$



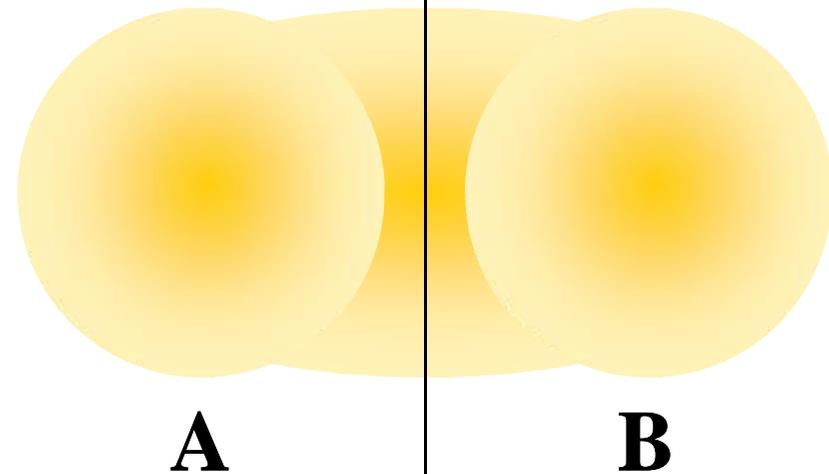


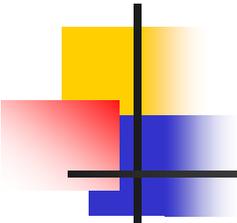
H₂ : in practice

Step 3: Solve the Roothaan-equation

$$e = \frac{a_{\text{H}} + b_{\text{H}}}{1 + S_{\text{H}}}$$

$$c_A = c_B$$



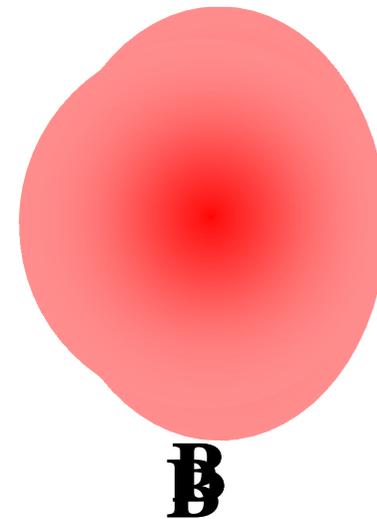
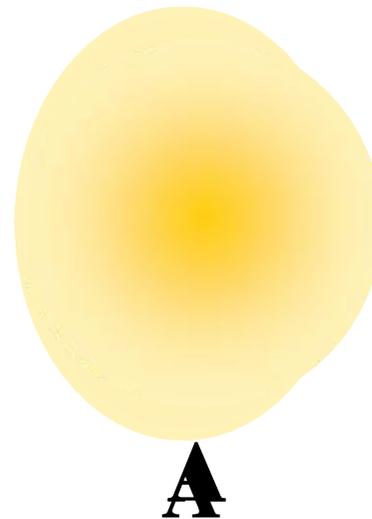


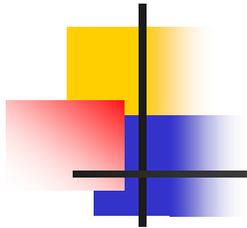
H₂ : in practice

Step 3: Solve the Roothaan-equation

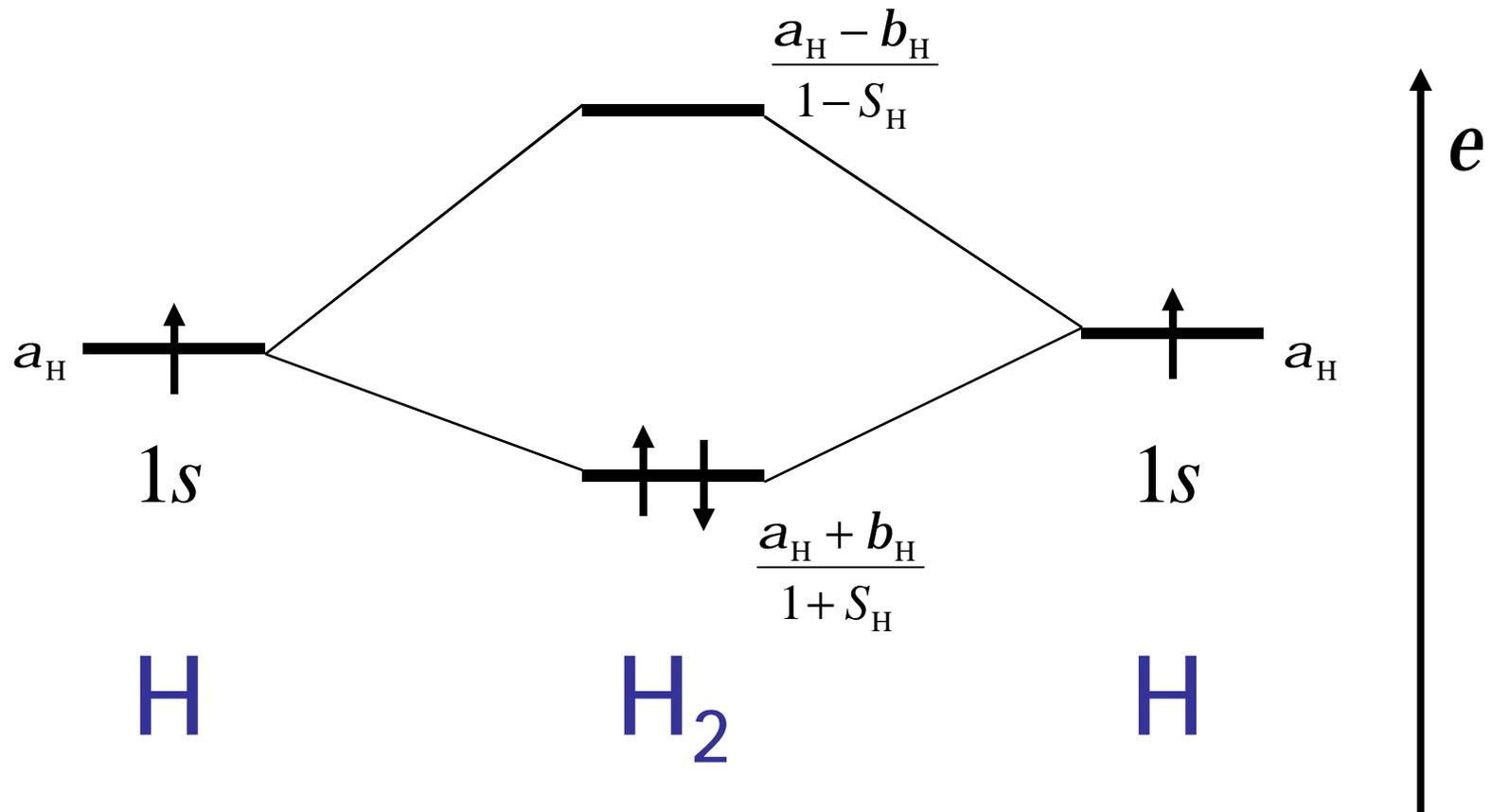
$$e = \frac{a_H - b_H}{1 - S_H}$$

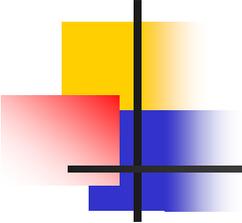
$$c_A = -c_B$$





H₂ : in practice





H₂ : in practice

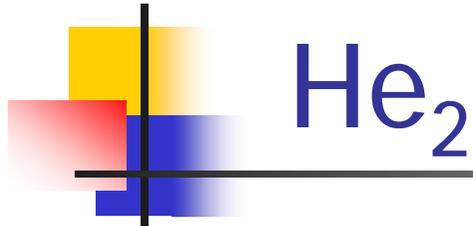
energy of electron in lower MO

energy of electron in 1s_H

$$\begin{aligned} \text{bond energy: } \Delta E &= 2 \frac{a_{\text{H}} + b_{\text{H}}}{1 + S_{\text{H}}} - 2a_{\text{H}} \\ &= -2 \frac{a_{\text{H}} S_{\text{H}} - b_{\text{H}}}{1 + S_{\text{H}}} \end{aligned}$$

$$a_{\text{H}} S_{\text{H}} > b_{\text{H}} \Rightarrow \Delta E < 0 \quad (\text{H}_2 \text{ is stable.})$$

$$\text{neglect of overlap: } S_{\text{H}} = 0 \Rightarrow \Delta E = 2b_{\text{H}}$$



$$\text{He}_2: j_{\pm} = c_A 1s_{\text{He,A}} + c_B 1s_{\text{He,B}}$$

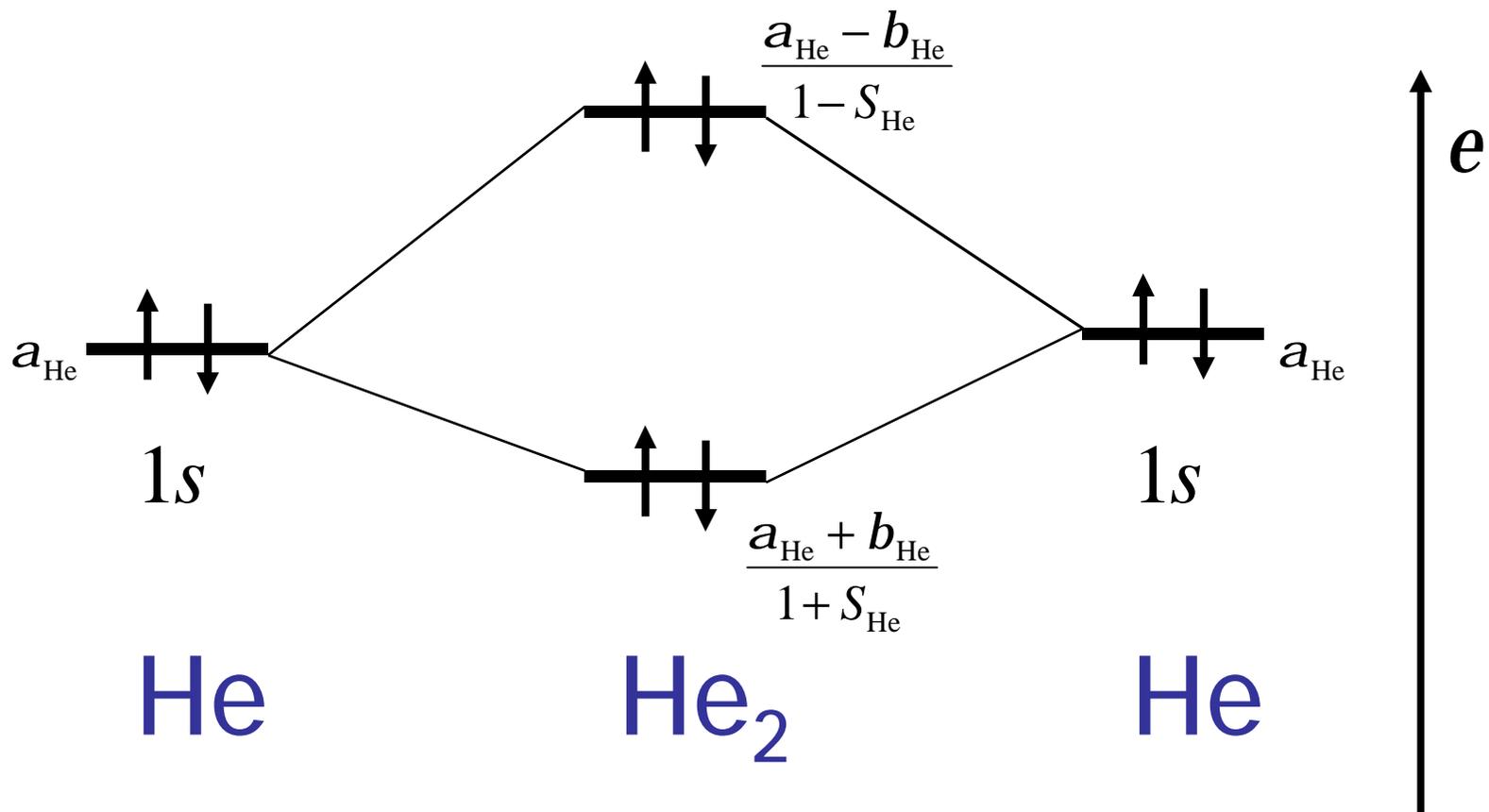
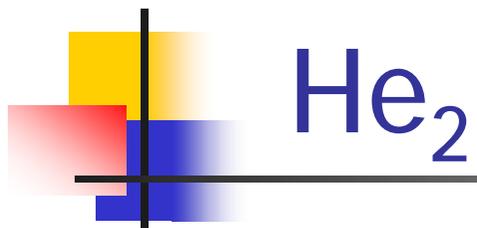
$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{24}} \begin{vmatrix} j_+ a(1) & j_+ a(2) & j_+ a(3) & j_+ a(4) \\ j_+ b(1) & j_+ b(2) & j_+ b(3) & j_+ b(4) \\ j_- a(1) & j_- a(2) & j_- a(3) & j_- a(4) \\ j_- b(1) & j_- b(2) & j_- b(3) & j_- b(4) \end{vmatrix}$$

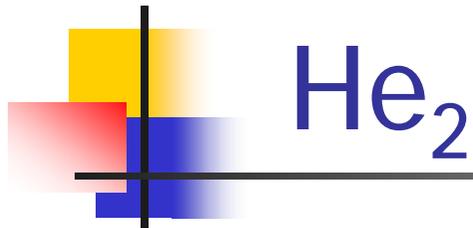
$$e = \frac{a_{\text{He}} + b_{\text{He}}}{1 + S_{\text{He}}}$$

$$e = \frac{a_{\text{He}} - b_{\text{He}}}{1 - S_{\text{He}}}$$

$$j_+ = 1s_{\text{He,A}} + 1s_{\text{He,B}}$$

$$j_- = 1s_{\text{He,A}} - 1s_{\text{He,B}}$$





energy of electron in lower MO

energy of electron in upper MO

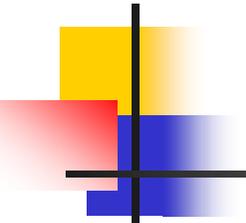
$$\text{bond energy: } \Delta E = 2 \frac{a_{\text{He}} + b_{\text{He}}}{1 + S_{\text{He}}} + 2 \frac{a_{\text{He}} - b_{\text{He}}}{1 - S_{\text{He}}} - 4a_{\text{He}}$$

$$= 4S_{\text{He}} \frac{a_{\text{He}} S_{\text{He}} - b_{\text{He}}}{1 - S_{\text{He}}^2}$$

energy of electron in 1s_{He}

$$a_{\text{He}} S_{\text{He}} > b_{\text{He}} \Rightarrow \Delta E > 0 \quad (\text{He}_2 \text{ is not stable.})$$

Overlap should not be neglected here.



HeH

$$\text{HeH: } j = c_{\text{H}} 1s_{\text{H}} + c_{\text{He}} 1s_{\text{He}}$$

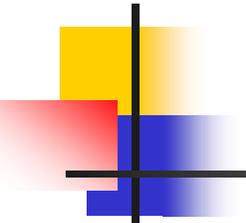
$$\begin{pmatrix} a_{\text{H}} & \bar{b} \\ \bar{b} & a_{\text{He}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\text{H}} \\ c_{\text{He}} \end{pmatrix} = e \begin{pmatrix} 1 & \bar{S} \\ \bar{S} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\text{H}} \\ c_{\text{He}} \end{pmatrix}$$

$$a_{\text{H}} = \langle 1s_{\text{H}} | F | 1s_{\text{H}} \rangle$$

$$a_{\text{He}} = \langle 1s_{\text{He}} | F | 1s_{\text{He}} \rangle$$

$$\bar{b} = \langle 1s_{\text{H}} | F | 1s_{\text{He}} \rangle = \langle 1s_{\text{He}} | F | 1s_{\text{H}} \rangle$$

$$\bar{S} = \langle 1s_{\text{H}} | 1s_{\text{He}} \rangle = \langle 1s_{\text{He}} | 1s_{\text{H}} \rangle$$



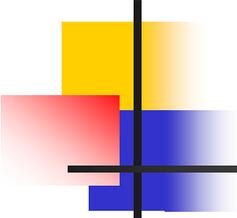
HeH

$$e = \frac{1}{1 - \bar{S}^2} \left[\frac{1}{2} (a_{\text{H}} + a_{\text{He}} - \bar{b}\bar{S}) \right.$$

$$\left. \pm \frac{1}{2} \sqrt{(a_{\text{H}} - a_{\text{He}})^2 + 4(a_{\text{H}}\bar{S} - \bar{b})(a_{\text{He}}\bar{S} - \bar{b})} \right]$$

small overlap: $e_1 = a_{\text{He}} - \frac{(a_{\text{He}}\bar{S} - \bar{b})^2}{a_{\text{H}} - a_{\text{He}}}$

$$e_2 = a_{\text{H}} + \frac{(a_{\text{H}}\bar{S} - \bar{b})^2}{a_{\text{H}} - a_{\text{He}}}$$



HeH

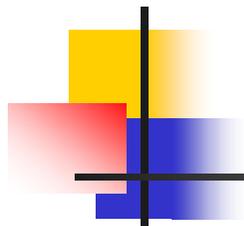
$$e_1 = a_{\text{He}} - \frac{(a_{\text{He}}\bar{s} - \bar{b})^2}{a_{\text{H}} - a_{\text{He}}} \quad \longleftarrow \text{He level shifted downwards}$$

$$e_2 = a_{\text{H}} + \frac{(a_{\text{H}}\bar{s} - \bar{b})^2}{a_{\text{H}} - a_{\text{He}}} \quad \longleftarrow \text{H level shifted upwards}$$

ordering: $a_{\text{He}} < a_{\text{H}} \Rightarrow e_1 < e_2$

$$\frac{1}{2}(e_1 + e_2) = \frac{1}{2}(a_1 + a_2) \quad \text{The average of the levels increases.}$$

$$+\bar{s} \left[\underbrace{(a_{\text{He}}\bar{s} - \bar{b})}_{>0} + \underbrace{(a_{\text{H}}\bar{s} - \bar{b})}_{>0} \right]$$



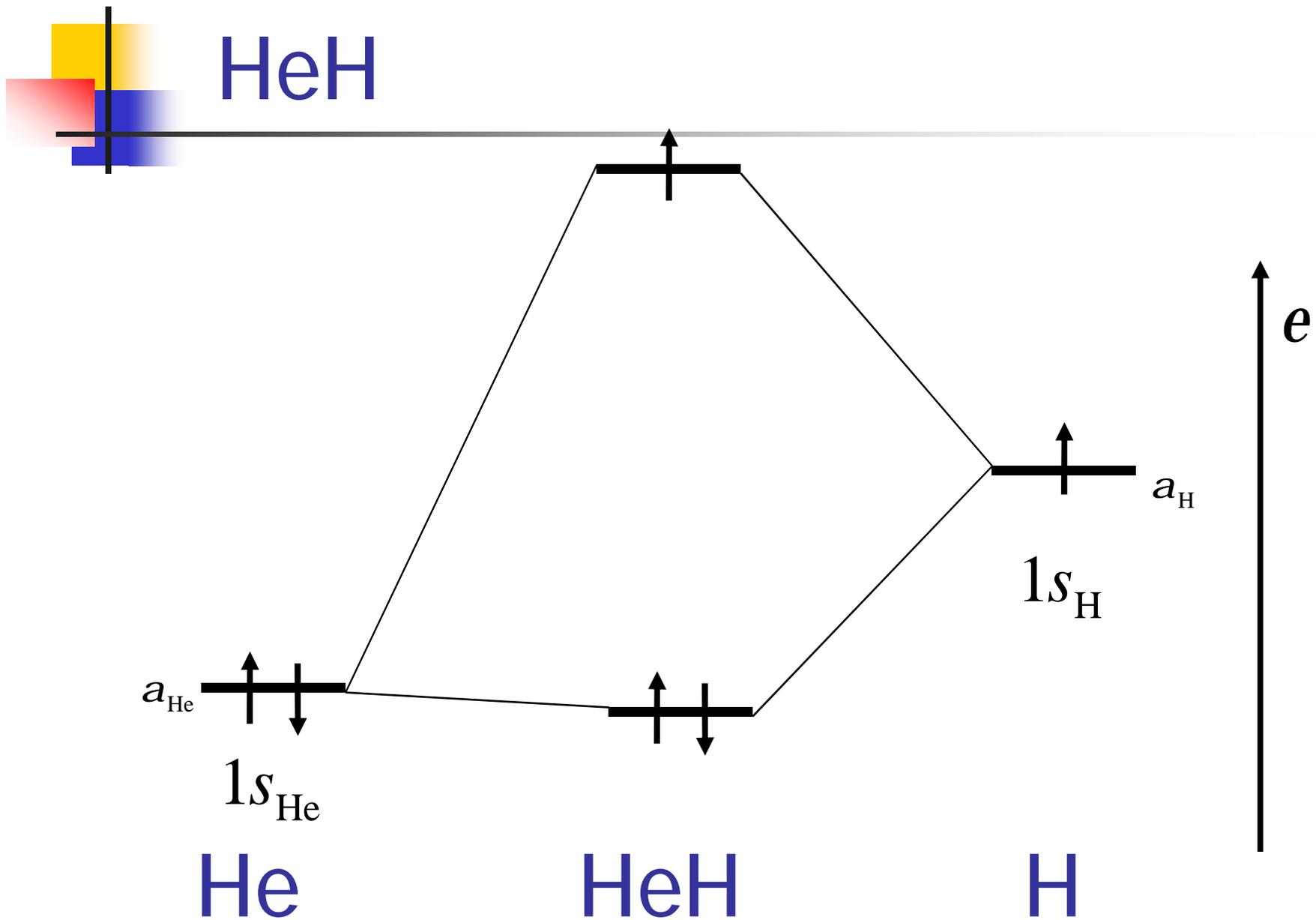
HeH

The lower MO resembles the 1s orbital of He.

$$e = e_1 \Rightarrow c_{\text{H}} = c_{\text{He}} \frac{(a_{\text{He}} \bar{S} - \bar{b})^2}{a_{\text{H}} - a_{\text{He}}} \Rightarrow |c_{\text{H}}| \ll |c_{\text{He}}|$$

$$e = e_2 \Rightarrow c_{\text{He}} = c_{\text{H}} \frac{(a_{\text{H}} \bar{S} - \bar{b})^2}{a_{\text{He}} - a_{\text{H}}} \Rightarrow |c_{\text{He}}| \ll |c_{\text{H}}|$$

The upper MO resembles the 1s orbital of H.



Etats excités de H₂

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [s_g 1s(1) s_u^* 1s(2) - s_g 1s(2) s_u^* 1s(1)]$$

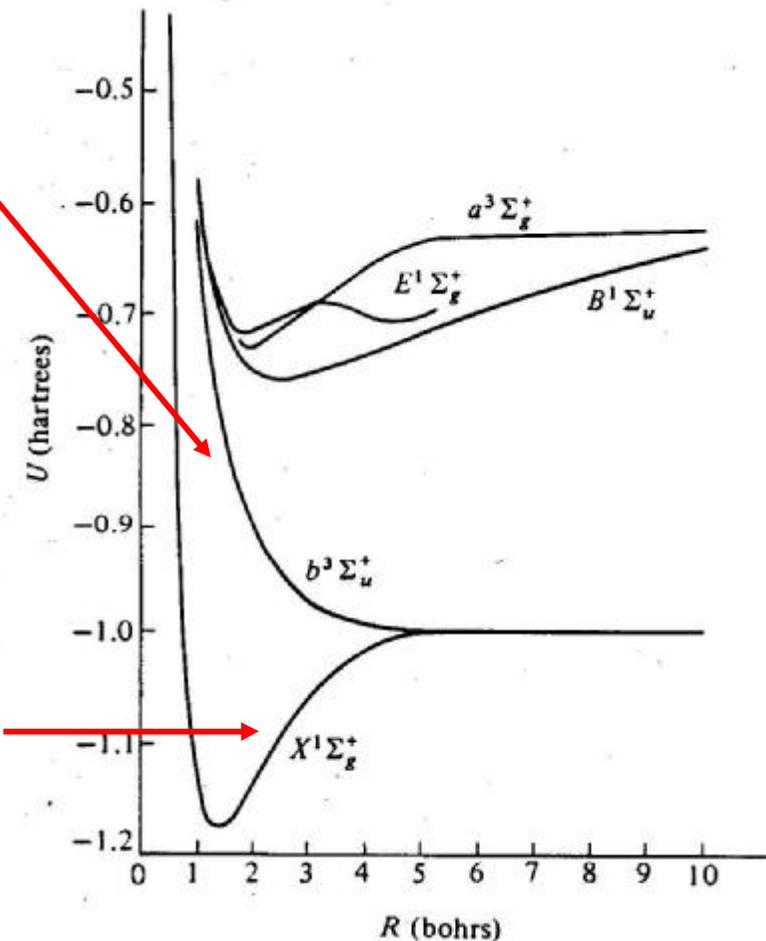
3-fois dégénère pour le spin

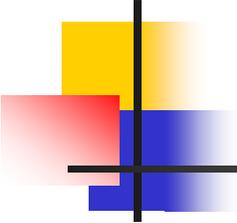
$$\frac{1}{\sqrt{2}} [a(1)b(2) + b(1)a(2)]$$

$$a(1)a(2)$$

$$b(1)b(2)$$

$$\Psi_0 = s_g 1s(1) s_g 1s(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [a(1)b(2) - b(1)a(2)]$$





Termes électroniques : notations (1)

Ø **Cas atomique** : chaque **jeu d'orbitales atomiques dégénérées** constitue une **sous-couche atomique**. Ex : $2p_{-1}$, $2p_0$ et $2p_{+1}$ constituent la sous-couche $2p$.

Configuration électronique atomique : on donne le nombre d'électrons dans chaque sous-couche. Par exemple : $1s^2 2s^2 2p^4$.

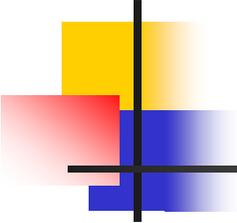
Ø **Cas moléculaire** : chaque **jeu d'orbitales moléculaires dégénérées** constitue une **sous-couche moléculaire**. Ex : $\pi_u 2p_{+1}$ et $\pi_u 2p_{-1}$ constitue la sous-couche $\pi_u 2p$.

Sous-couche σ : une OM ($2e^-$ au maximum)

Sous-couches π , δ , ϕ , ... : deux OM ($4 e^-$ au maximum).

Configuration électronique moléculaire : on donne le nombre d'électrons dans chaque sous-couche.

Par exemple : $(s_g 1s)^2 (s_u^* 1s)^2 (s_g 2s)^2 (s_u^* 2s)^2 (p_u 2p)^2$



Termes électroniques : notations (2)

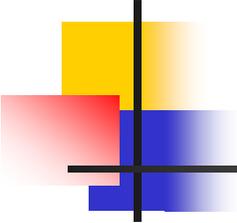
- ∅ Pour H_2^+ , nous avons vu que H ne commutait pas avec L^2 , mais qu'il commute avec L_z (composante axiale du moment angulaire orbitalaire total). Ceci est vrai pour un système diatomique multiélectronique.
- ∅ Cette composante du moment angulaire orbitalaire a pour valeur, le long de l'axe moléculaire : M_L , avec $M_L = \sum_i m_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (on somme sur tous les électrons)

De manière analogue au symbole λ utilisé dans le cas de H_2^+ , on définit Λ de la manière suivante :

$$\Lambda = |M_L|$$

Λ	0	1	2	3	4
lettre	Σ	Π	Δ	Φ	Γ

$\Lambda \neq 0$: double dégénérescence



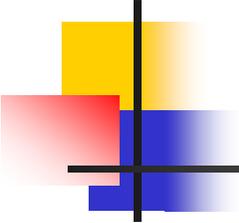
Termes électroniques : notations (3)

- ∅ Les spins électroniques s'additionnent (addition vectorielle) pour donner un spin électronique total S , dont la magnitude est égale à $[S(S+1)]^{1/2} \tilde{N}$, avec les différentes valeurs de $S = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$
- ∅ La composante de \vec{S} suivant un axe peut prendre les valeurs $M_S \tilde{N}$, avec $M_S = S, S-1, \dots, -S$.
- ∅ Comme pour les atomes (cf. cours spectroscopie), la quantité $2S+1$ est appelée **multiplicité**. On l'écrit sous la forme d'exposant, positionné avant la valeur de Λ .

*Pour une molécule diatomique, les états électroniques déduits d'une même configuration électronique et qui ont les mêmes valeurs Λ et S appartiennent au même **terme électronique**.*

ex. de terme électronique :
(H₂ – état fondamental)





Molécules diatomiques

∅ On peut utiliser une approche utilisant, comme point de départ, des OM similaires à celles utilisées pour H_2^+ (en omettant le terme de répulsion en $1/r_{12}$).

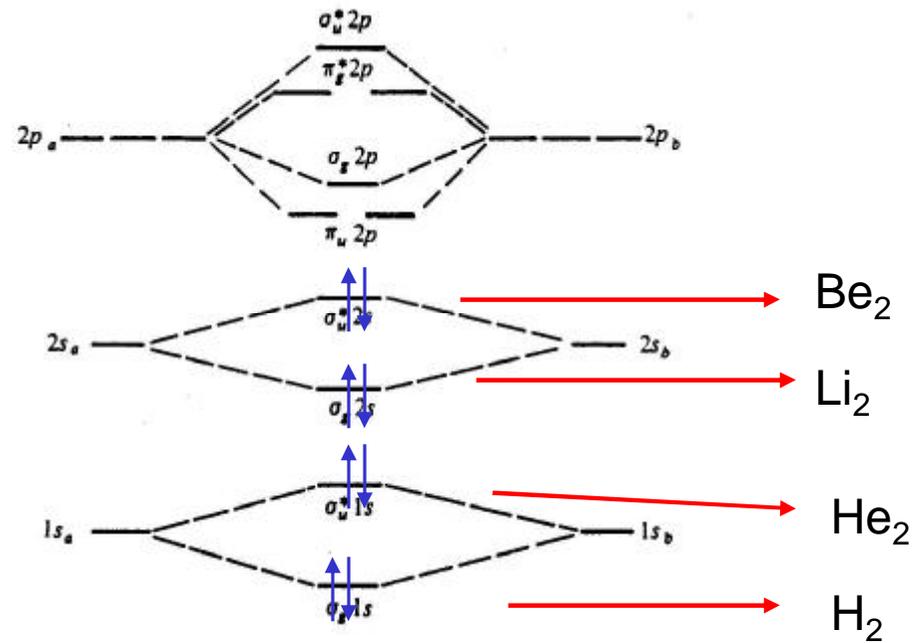
∅ Les dimensions et l'énergies des OM changent avec la distance (et aussi le paramètre variationel $k(R)$)

Rappel: Énergie de H_2^+

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

Molécules diatomiques (2)

Ordre de remplissage des OM

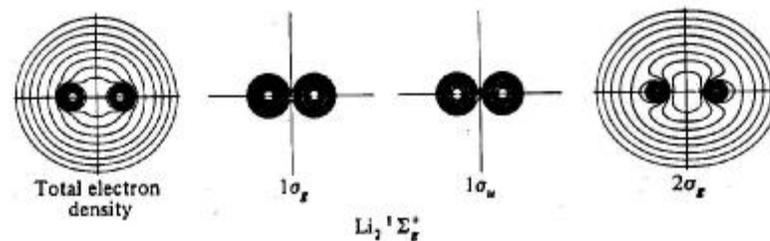
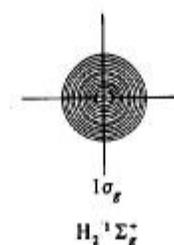


Cas particuliers : He_2 , Ne_2

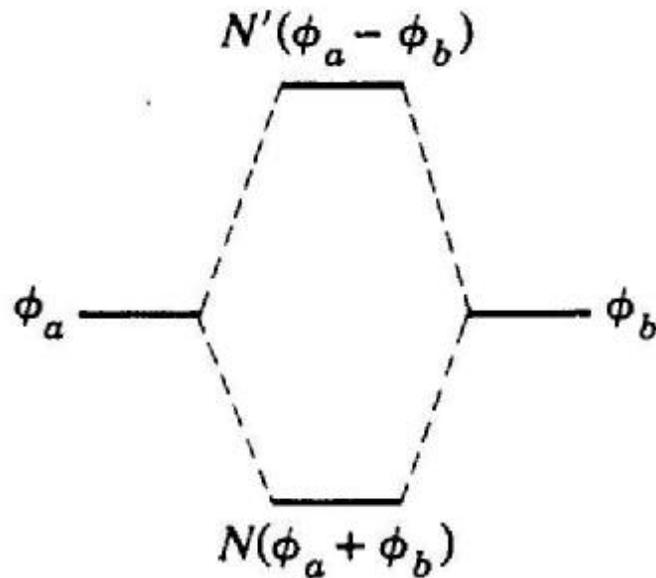
Molécules diatomiques (3)

Molécule	Ground Term	Bond Order	D_e/eV	$R_e/\text{Å}$
H_2^+	$2\Sigma_g^+$	$\frac{1}{2}$	2.79	1.06
H_2	$1\Sigma_g^+$	1	4.75	0.741
He_2^+	$2\Sigma_u^+$	$\frac{1}{2}$	2.5	1.08
He_2	$1\Sigma_g^+$	0	0.0009	3.0
Li_2	$1\Sigma_g^+$	1	1.07	2.67
Be_2	$1\Sigma_g^+$	0	0.1	2.5
B_2	$3\Sigma_g^-$	1	3	1.59 ✓
C_2	$1\Sigma_g^+$	2	6.3	1.24
N_2^+	$2\Sigma_g^+$	$2\frac{1}{2}$	8.85	1.12
N_2	$1\Sigma_g^+$	3	9.91	1.10
O_2^+	$2\Pi_g$	$2\frac{1}{2}$	6.78	1.12
O_2	$3\Sigma_g^-$	2	5.21	1.21
F_2	$1\Sigma_g^+$	1	1.66	1.41
Ne_2	$1\Sigma_g^+$	0	0.0036	3.1

Densité électronique pour MO

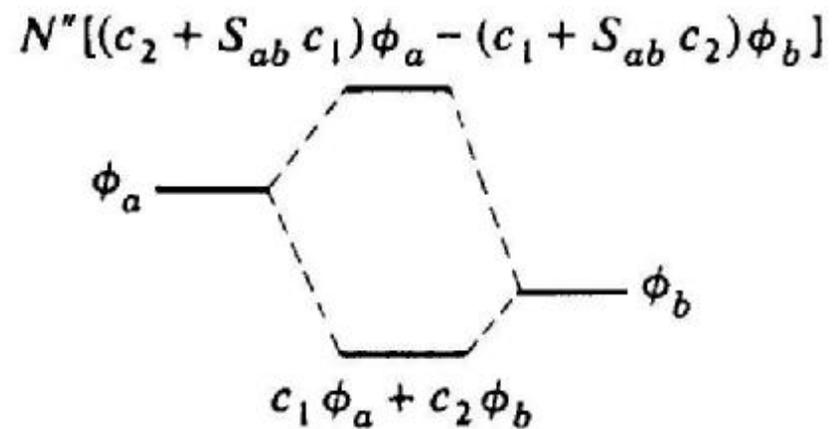


Molécules diatomiques (4)



Homo-atomique

Contribution **identique**



Hétéro-atomique

Contribution pondéré par **S_{ab}**