

# Structure moléculaire

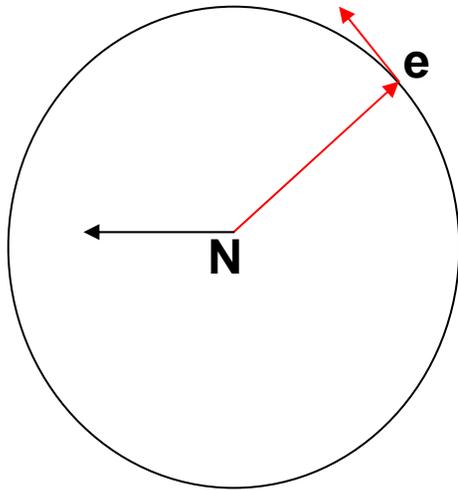
Liaisons chimiques

# Nouveaux concepts

- **Approximation de Born-Oppenheimer:**  
séparation entre mouvements des noyaux  
et ceux des électrons
- Orbitales moléculaires (OM) exprimées en  
termes d'orbitales atomiques (OA) par  
**Le développement LCAO**

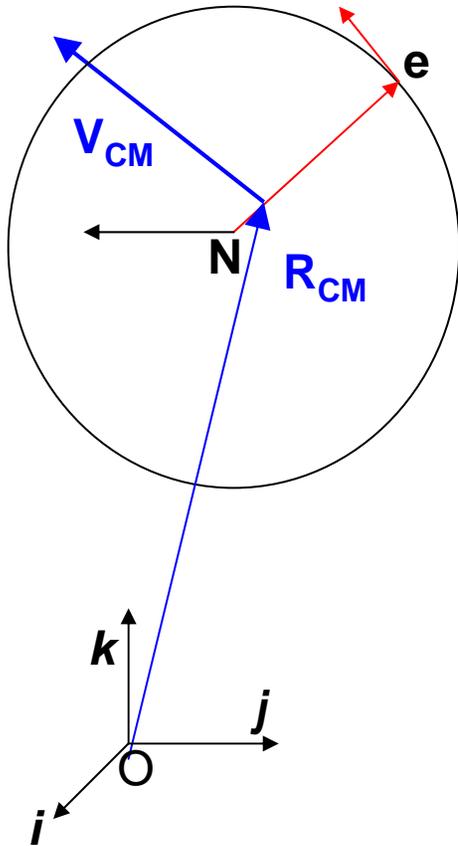
# Approximation de Born-Oppenheimer

- Dans un atome



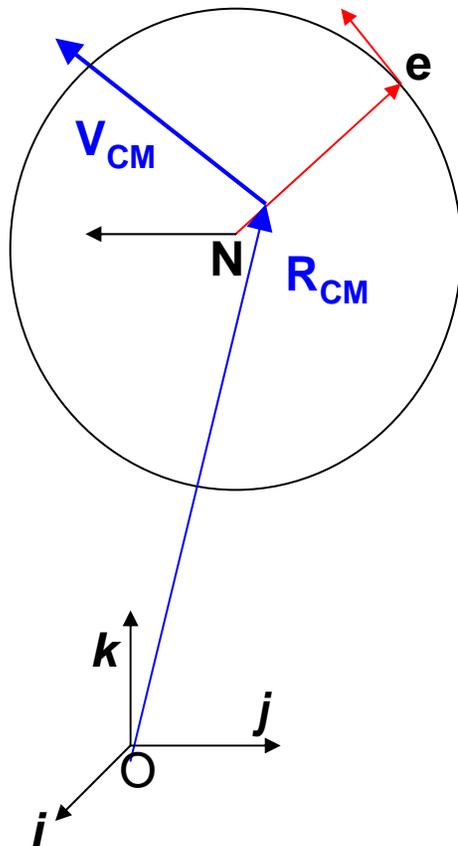
# Approximation de Born-Oppenheimer

- Dans un atome



# Approximation de Born-Oppenheimer

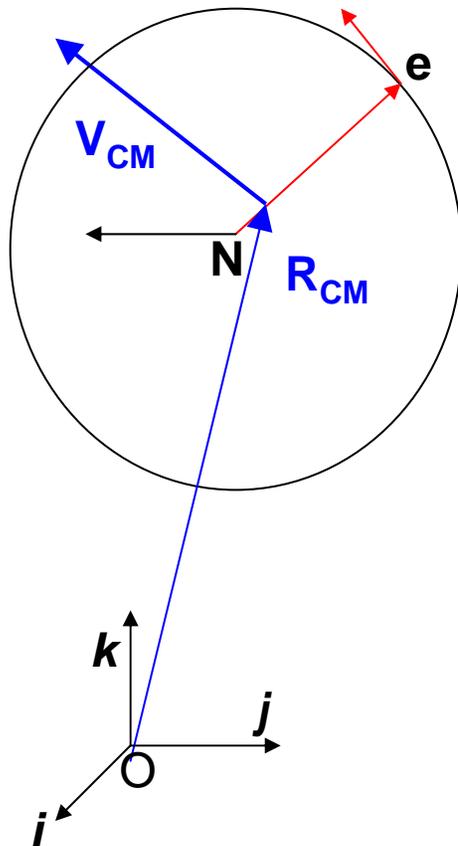
- Dans un atome



Séparer translation  
du centre de masse

# Approximation de Born-Oppenheimer

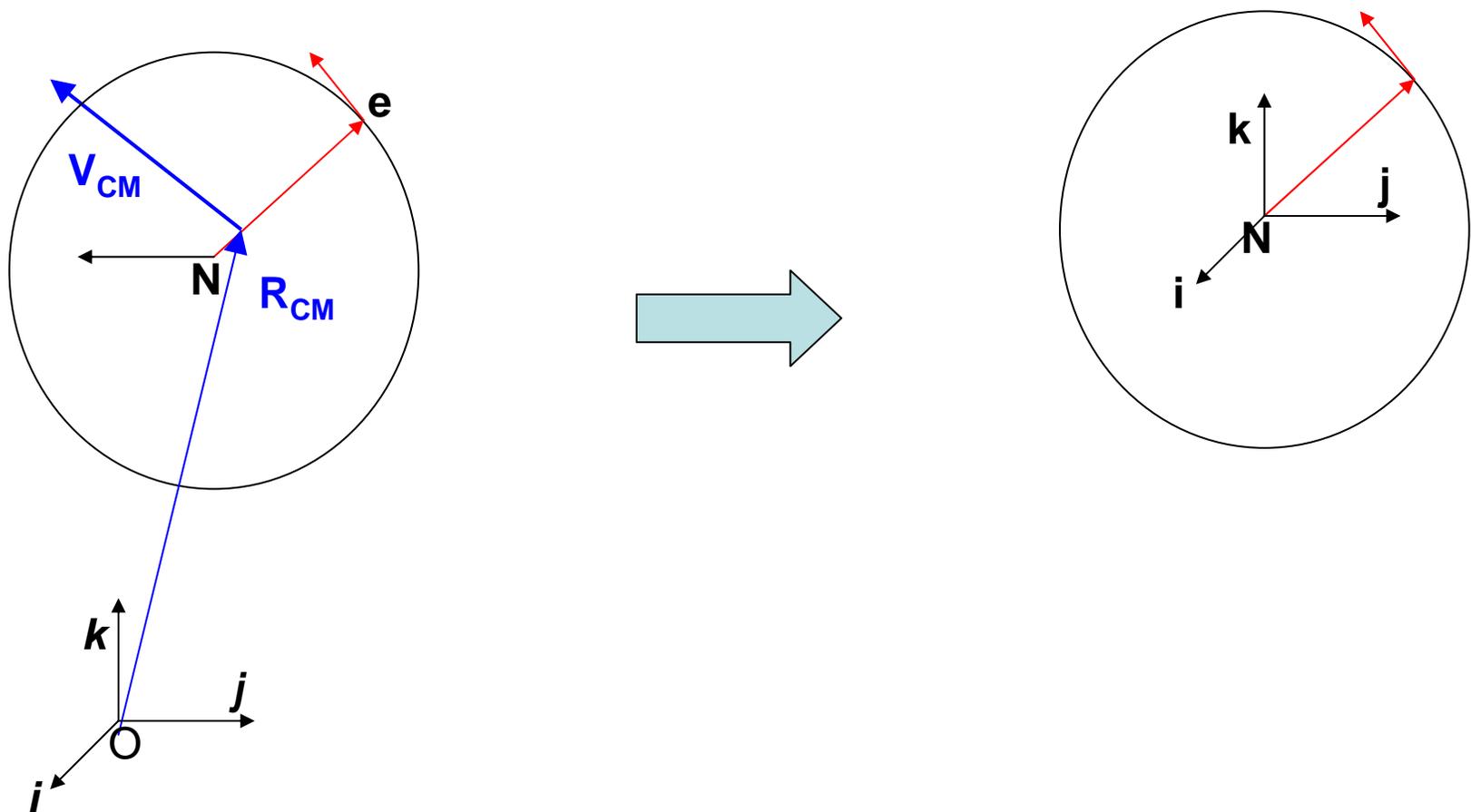
- Dans un atome



ou séparer translation  
du noyau  $N$

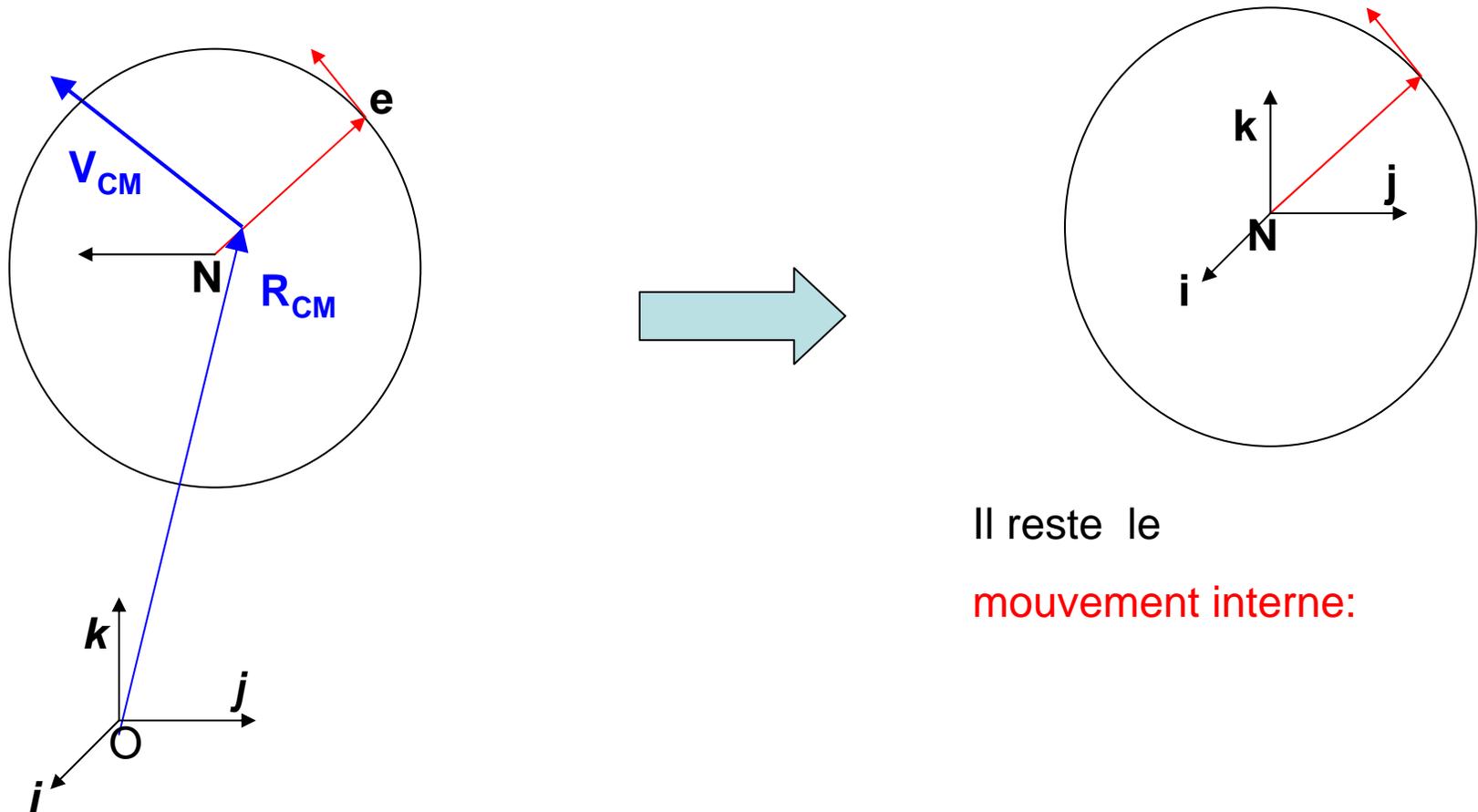
# Approximation de Born-Oppenheimer

- Dans un atome



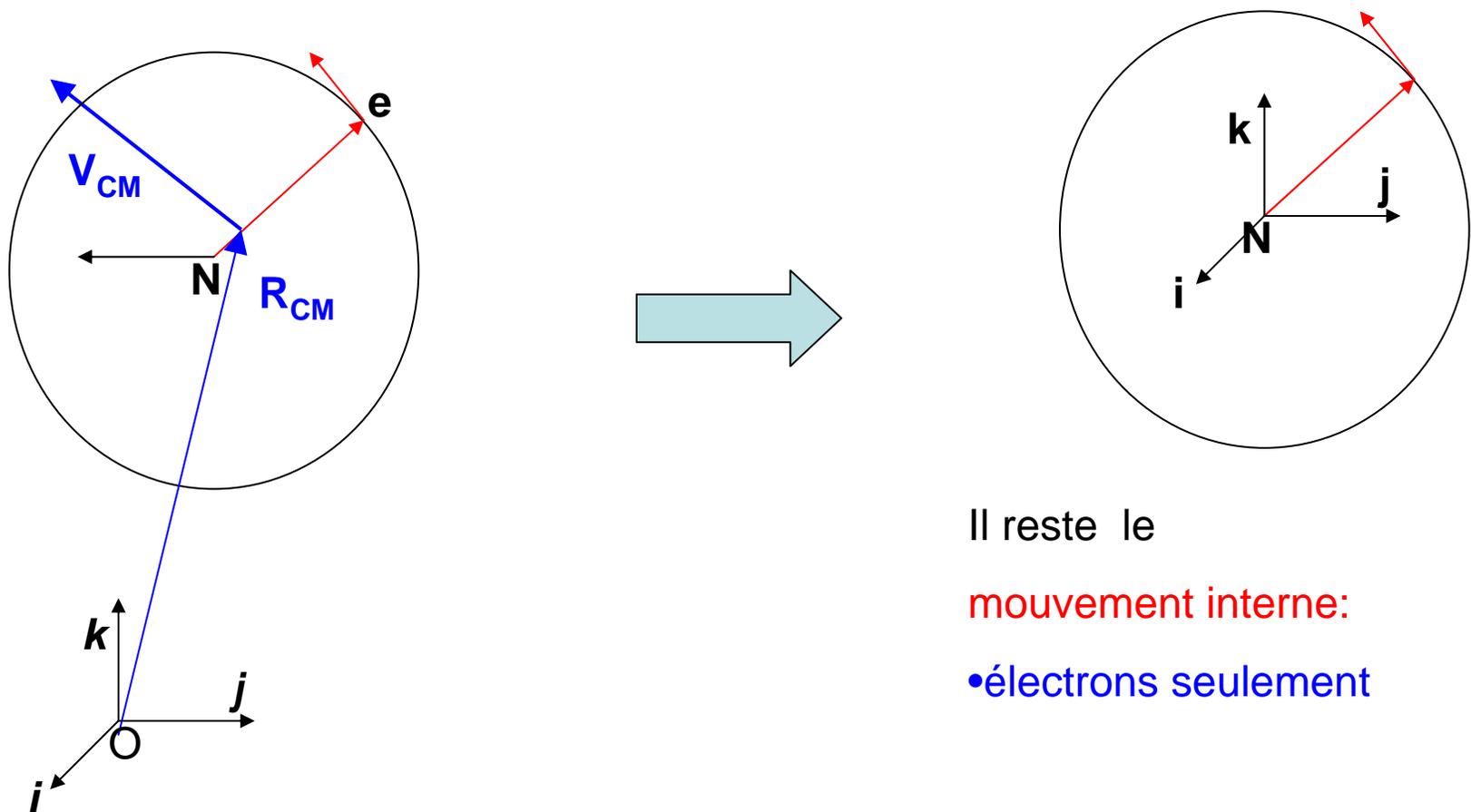
# Approximation de Born-Oppenheimer

- Dans un atome



# Approximation de Born-Oppenheimer

- Dans un atome



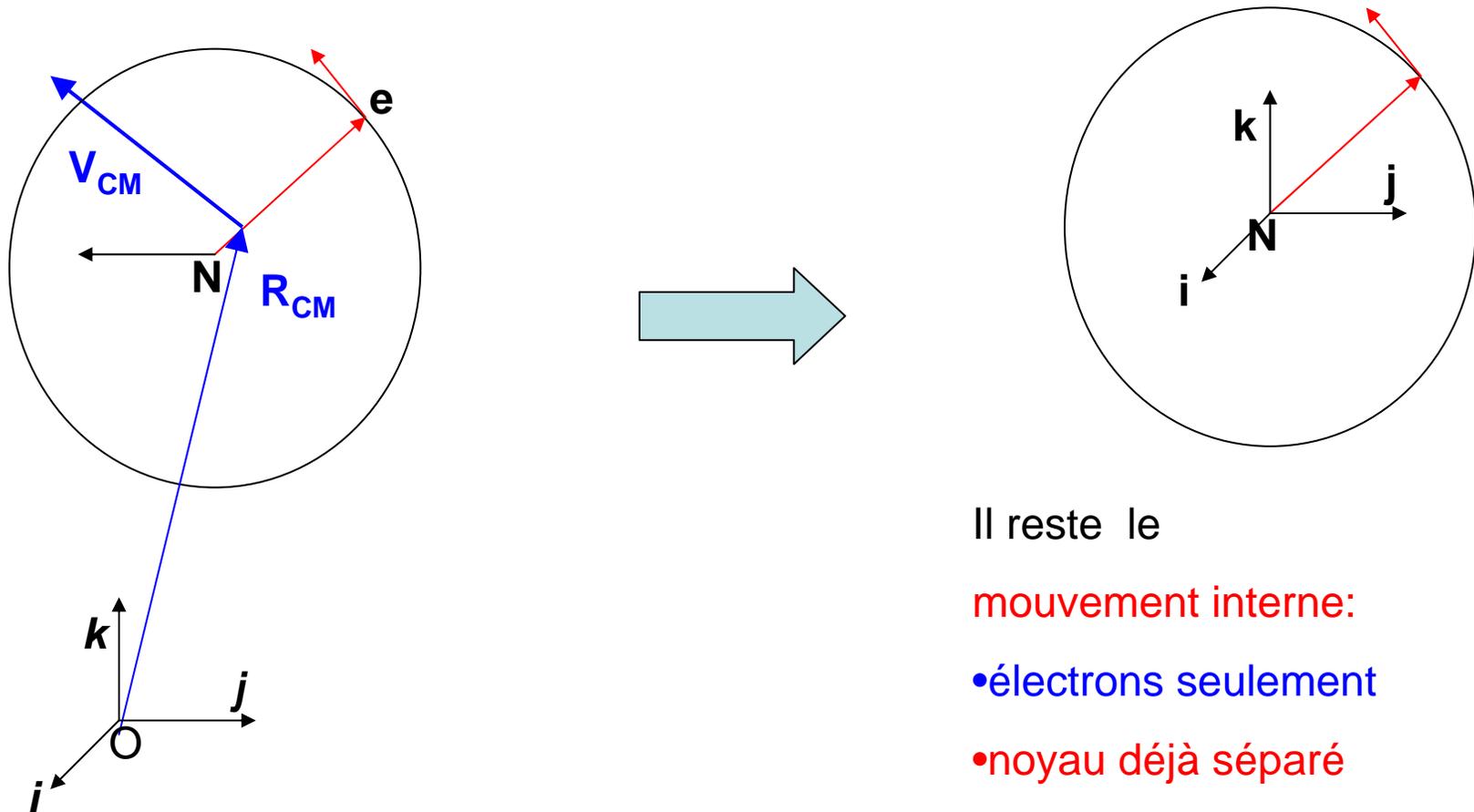
Il reste le

**mouvement interne:**

**•électrons seulement**

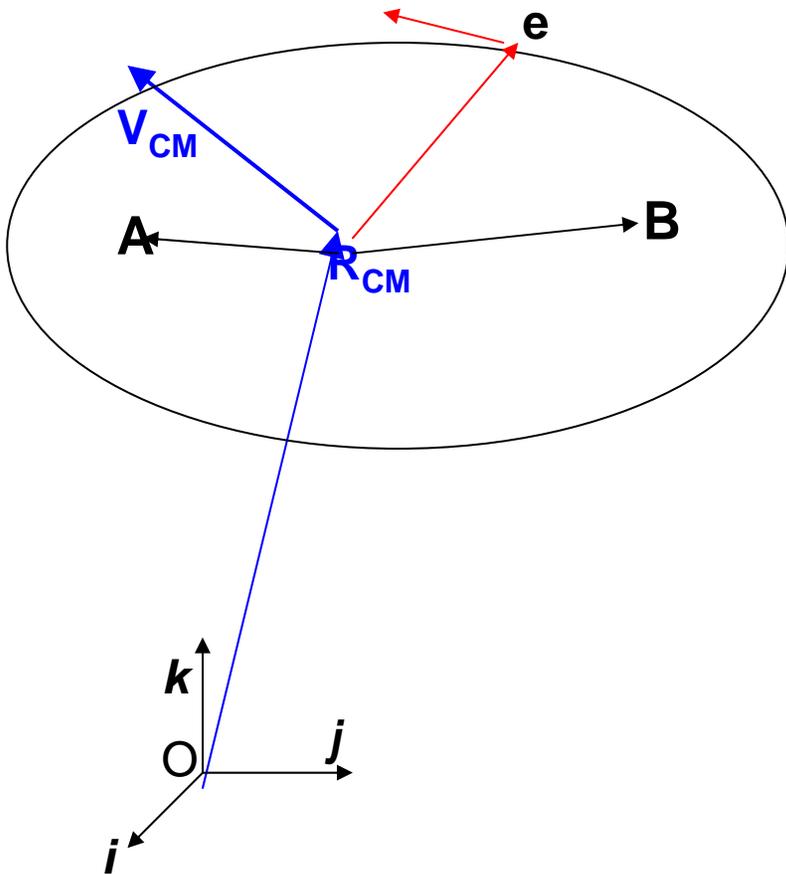
# Approximation de Born-Oppenheimer

- Dans un atome



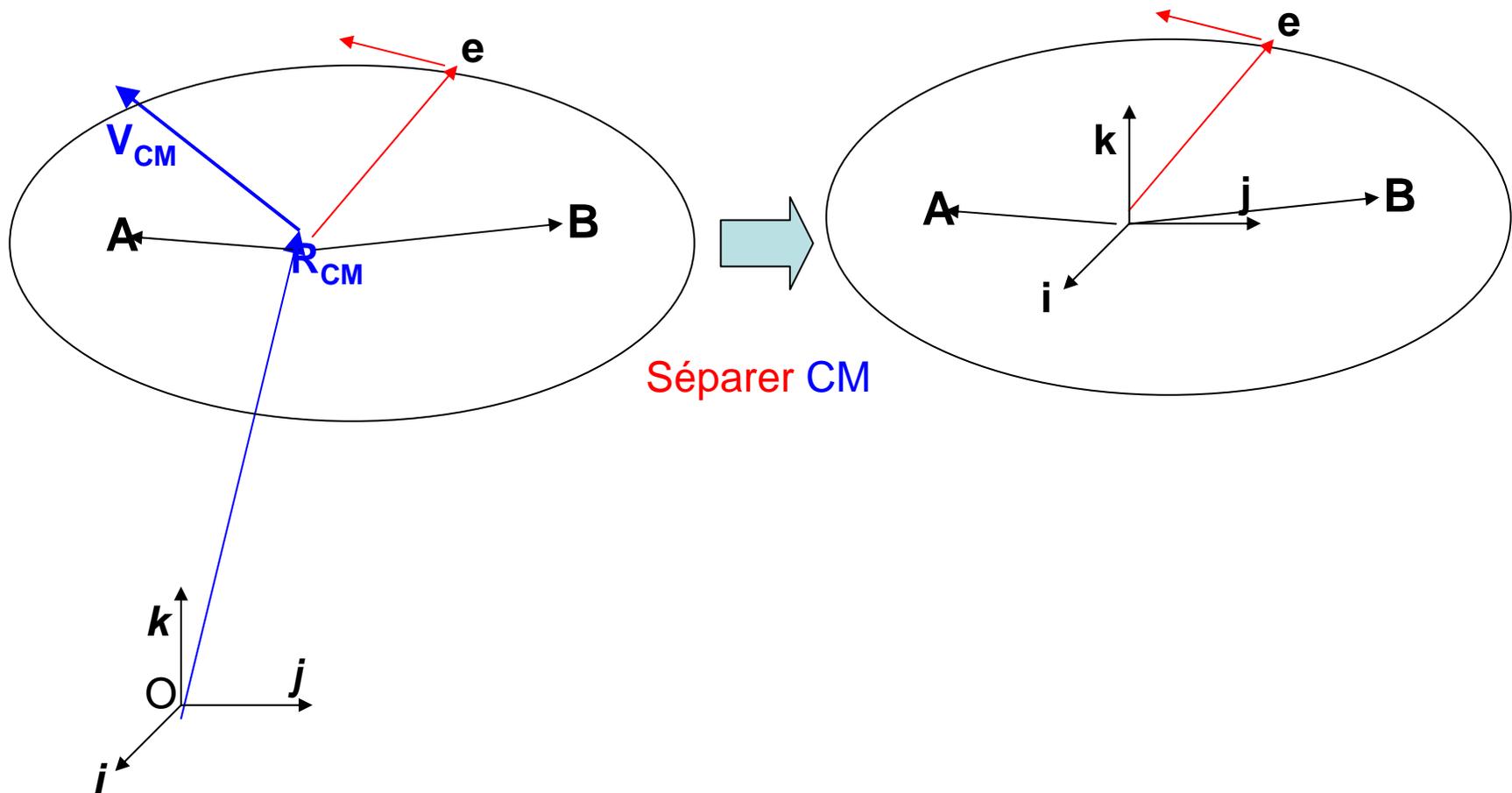
# Approximation de Born-Oppenheimer

- Dans une molécule



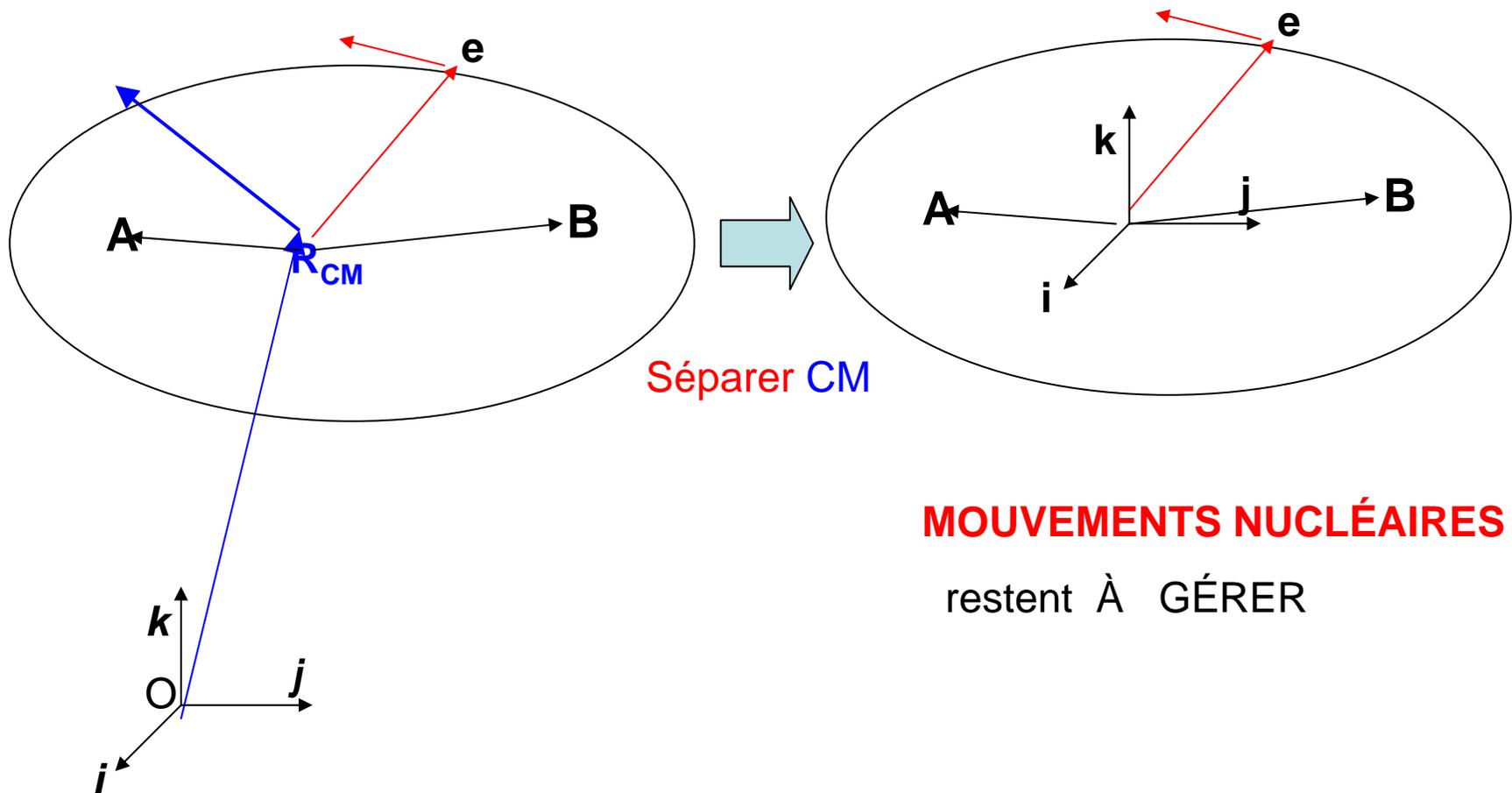
# Approximation de Born-Oppenheimer

- Dans une molécule



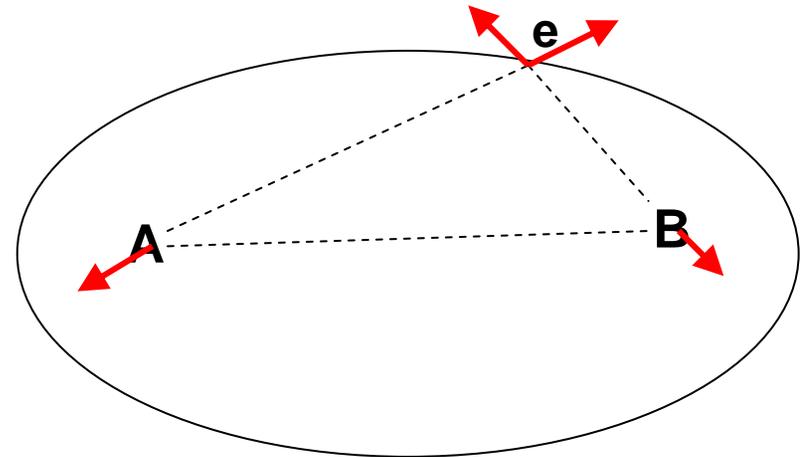
# Approximation de Born-Oppenheimer

- Dans une molécule



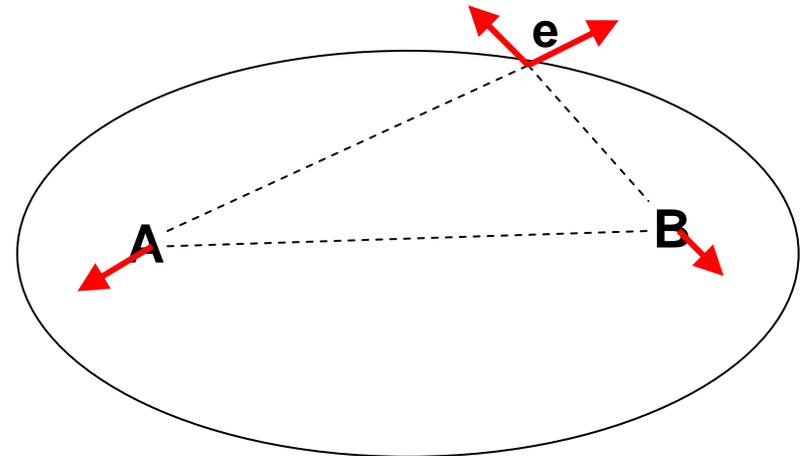
# Approximation de Born-Oppenheimer

- Dans une molécule



# Approximation de Born-Oppenheimer

- Dans une molécule



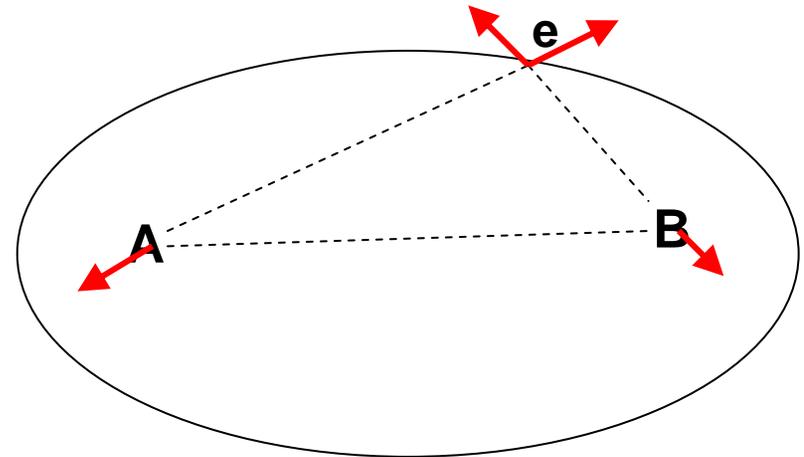
**MOUVEMENTS NUCLÉAIRES**

COUPLÉS AUX

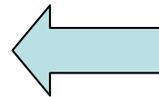
**MOUVEMENTS ÉLECTRONIQUES**

# Approximation de Born-Oppenheimer

- Dans une molécule



**PROBLÈME !!!**



**MOUVEMENTS NUCLÉAIRES**

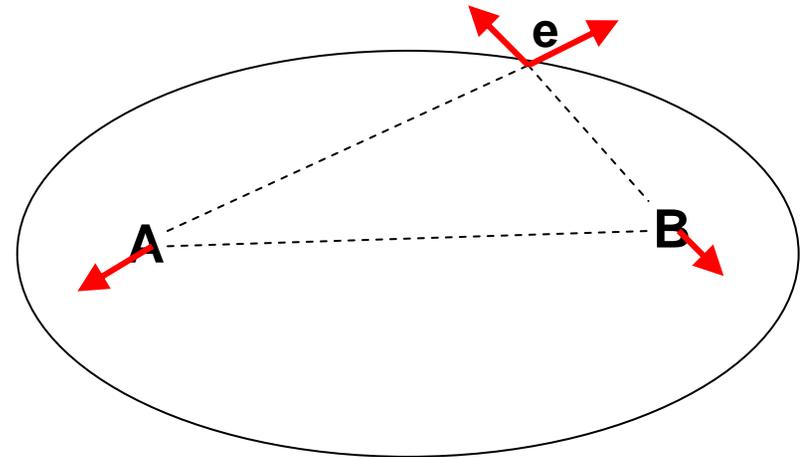
COUPLÉS AUX

**MOUVEMENTS ÉLECTRONIQUES**

# Approximation de Born-Oppenheimer

- Dans une molécule

**ANALYSE:**

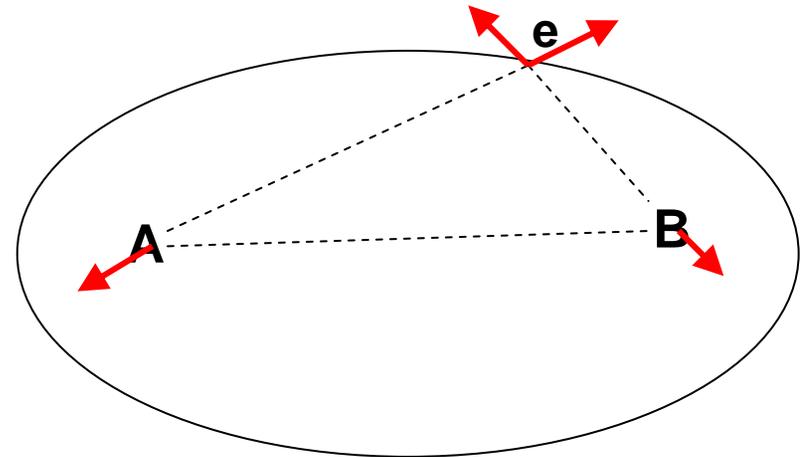


# Approximation de Born-Oppenheimer

- Dans une molécule

**ANALYSE:**

$$m_e \leq \frac{M_N}{1000}$$



# Approximation de Born-Oppenheimer

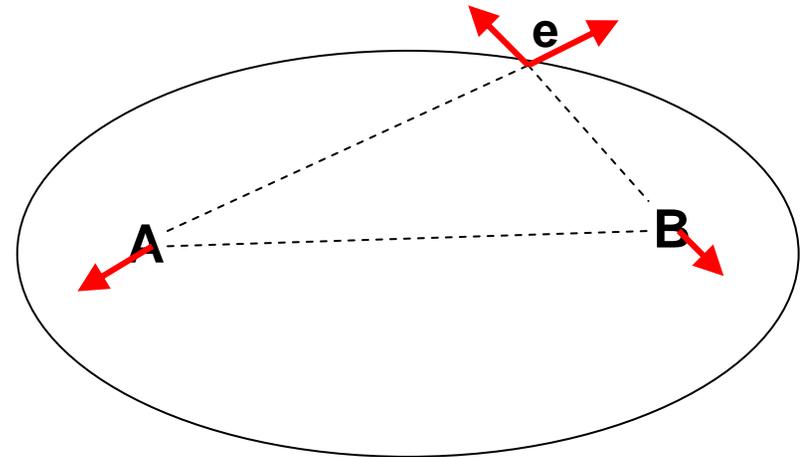
- Dans une molécule

**ANALYSE:**

$$m_e \leq \frac{M_N}{1000}$$



électrons bien plus rapides que noyaux



# Approximation de Born-Oppenheimer

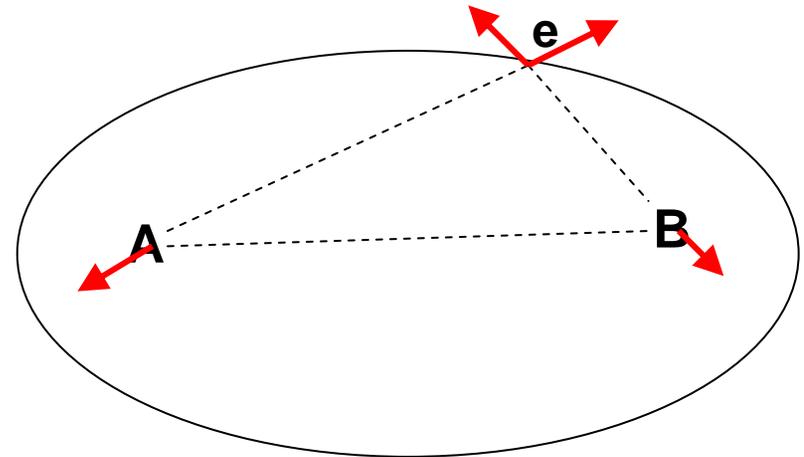
- Dans une molécule

ANALYSE:

$$m_e \leq \frac{M_N}{1000}$$



Découplage approché



# Approximation de Born-Oppenheimer

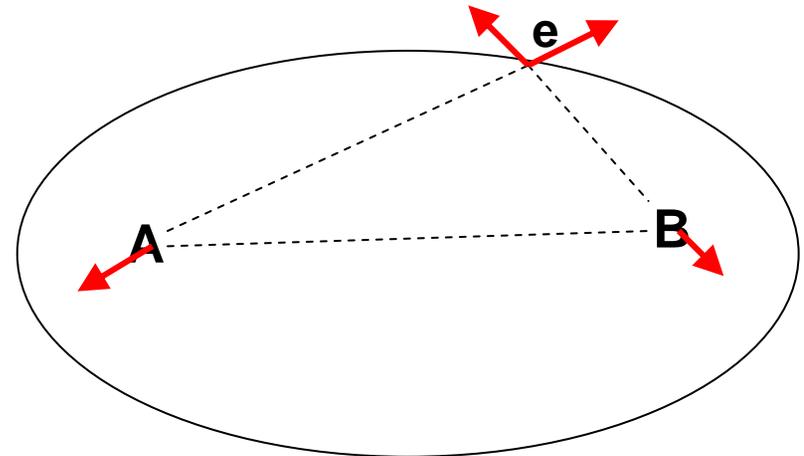
- Dans une molécule

ANALYSE:

$$m_e \leq \frac{M_N}{1000}$$



Découplage approché



**Born-Oppenheimer:**

Considérer le mouvement (l'état) électronique à une géométrie nucléaire **FIXÉE** a un sens et est utile.

# Approximation de Born-Oppenheimer

- Dans l'approximation de Born-Oppenheimer

$$\psi_{el} = \psi_{el}(\overset{\vec{\phantom{r}}}{r}_1, \overset{\vec{\phantom{r}}}{r}_2, \dots; \underbrace{\overset{\vec{\phantom{R}}}{R}_1, \overset{\vec{\phantom{R}}}{R}_2, \dots}_{\text{géométrie nucléaire}})$$

# Approximation de Born-Oppenheimer

- Dans l'approximation de Born-Oppenheimer

$$\psi_{el} = \psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \underbrace{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots}_{\text{géométrie nucléaire}})$$

$$E^{el} = E^{el}(\underbrace{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots}_{\text{géométrie nucléaire}})$$

# Approximation de Born-Oppenheimer

- Dans l'approximation de Born-Oppenheimer

$$\psi_{el} = \psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \underbrace{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots}_{\text{géométrie nucléaire}})$$

$$E^{el} = E^{el}(\underbrace{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots}_{\text{géométrie nucléaire}})$$

(paramètres)

# Approximation de Born-Oppenheimer

- Dans l'approximation de Born-Oppenheimer

$$\psi_{el} = \psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \underbrace{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots}_{\text{géométrie nucléaire}})$$

$$E^{el} = E^{el}(\underbrace{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots}_{\text{géométrie nucléaire}})$$


**Hypersurface d'Énergie potentielle**

# Approximation de Born-Oppenheimer

- Dans l'approximation de Born-Oppenheimer

$$\psi_{el} = \psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \underbrace{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots}_{\text{géométrie nucléaire}})$$

$$E^{el} = E^{el}(\underbrace{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots}_{\text{géométrie nucléaire}})$$


**Hypersurface d'Énergie potentielle=**

- champ de forces moyen

# Approximation de Born-Oppenheimer

- Dans l'approximation de Born-Oppenheimer

$$\psi_{el} = \psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \underbrace{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots}_{\text{géométrie nucléaire}})$$

$$E^{el} = E^{el}(\underbrace{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots}_{\text{géométrie nucléaire}})$$


**Hypersurface d'Énergie potentielle=**

- champ de forces moyen
- gouverne mouvements nucléaires

# État électronique moléculaire

$$\psi_{el} = \psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \underbrace{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots}_{\text{géométrie nucléaire}}) = |\varphi_1\alpha(1) \quad \varphi_2\beta(2) \quad \varphi_3\alpha(3) \quad \dots|$$

# État électronique moléculaire

$$\psi_{el} = \psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \underbrace{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots}_{\text{géométrie nucléaire}}) = |\varphi_1\alpha(1) \quad \varphi_2\beta(2) \quad \varphi_3\alpha(3) \quad \dots|$$

**produit (antisymétrisé) d'orbitales moléculaires (OM)**  
**(de spin-OM)**

# État électronique moléculaire

$$\psi_{el} = \psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \underbrace{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots}_{\text{géométrie nucléaire}}) = |\varphi_1\alpha(1) \varphi_2\beta(2) \varphi_3\alpha(3) \dots|$$

**produit (antisymétrisé) d'orbitales moléculaires (OM)**  
**(de spin-OM)**

# État électronique moléculaire

$$\psi_{el} = \psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \underbrace{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots}_{\text{géométrie nucléaire}}) = |\varphi_1\alpha(1) \varphi_2\beta(2) \varphi_3\alpha(3) \dots|$$

**produit (antisymétrisé) d'orbitales moléculaires (OM)**  
**(de spin-OM)**

**Relation entre OM et OA (orbitales atomiques) ?**

# État électronique moléculaire

$$\psi_{el} = \psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \underbrace{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots}_{\text{géométrie nucléaire}}) = |\varphi_1\alpha(1) \varphi_2\beta(2) \varphi_3\alpha(3) \dots|$$

produit (antisymétrisé) d'orbitales moléculaires (OM)  
(de spin-OM)

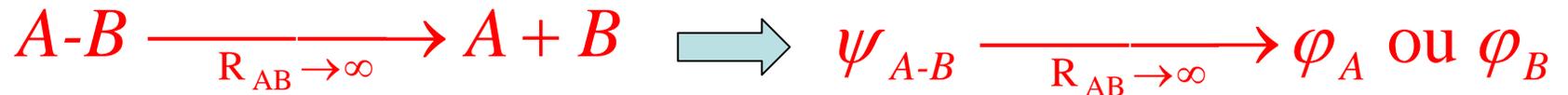
Relation entre OM et OA (orbitales atomiques) ?

Principe **LCAO** = **L**inear **C**ombinations of **A**tomic **O**rbitals

**CLOA** = **C**ombinaisons **L**inéaires d'**O**rbitalles **A**tomiques

# Principe LCAO

- Limite dissociative: pour A-B



Orbitales moléculaires (OM) converties en Orbitales atomiques (OA)

- Au voisinage de A:

$$\psi_{A-B} \cong \varphi_A$$

# Principe LCAO

On peut développer une OM sur des OA:

# Principe LCAO

On peut développer une OM sur des OA:

$$\psi_{A-B} = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B + \dots$$

# Principe LCAO

On peut **développer** une **OM** sur des **OA**:

$$\psi_{A-B} = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B + \dots$$

**Orbitale moléculaire (OM)**

**orbitales atomiques (OA)**

# Principe LCAO

On peut **développer** une **OM** sur des **OA**:

$$\psi_{A-B} = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B + \dots$$

**Orbitale moléculaire (OM)**

**orbitales atomiques (OA)**

Développement **LCAO**

# Principe LCAO

On peut développer une OM sur des OA:

$$\psi_{A-B} = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B + \dots$$

Orbitale moléculaire (OM)

orbitales atomiques (OA)

Développement LCAO

- $c_A, c_B$  inconnus = coefficients LCAO

# Principe LCAO

On peut développer une OM sur des OA:

$$\psi_{A-B} = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B + \dots$$

Orbitale moléculaire (OM)

orbitales atomiques (OA)

Développement LCAO

- $c_A, c_B$  inconnus = coefficients LCAO
- Obtenus en solutionnant équation de Schroedinger

# Principe LCAO

On peut **développer** une **OM** sur des **OA**:

$$\psi_{A-B} = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B + \dots$$

**Orbitale moléculaire (OM)**

**orbitales atomiques (OA)**

Développement **LCAO**

- $c_A, c_B$  inconnus = **coefficients LCAO**
- Obtenus en solutionnant équation de Schroedinger
- expériences numériques --> **règles LCAO empiriques**

# Règles LCAO

- 2 règles fondamentales: 2 OA ne se combinent (n'interagissent) fortement que si

# Règles LCAO

- 2 règles fondamentales: 2 OA ne se combinent (n'interagissent) fortement que si
  - elles sont proches en énergie (règle 2)

$$\varepsilon(\varphi_A) \cong \varepsilon(\varphi_B)$$

# Règles LCAO

- 2 règles fondamentales: 2 OA ne se combinent (n'interagissent) fortement que si
  - elles sont proches en énergie (règle 2)

$$\varepsilon(\varphi_A) \cong \varepsilon(\varphi_B)$$

- elles se recouvrent effectivement (règle 1)

$$S_{AB} = \int \varphi_A \varphi_B dV \neq 0$$

# Règles LCAO

- Interprétation des règles 1 et 2:
  - Règle 2: Plus deux OA sont proches en énergie, plus leur mélange est fort

# Règles LCAO

- Interprétation des règles 1 et 2:
  - Règle 2: Plus deux OA sont proches en énergie, plus leur mélange est fort
  - Règle 1: Plus l'intégrale de recouvrement est grand (en valeur absolue), plus les 2 OA se mélangent bien

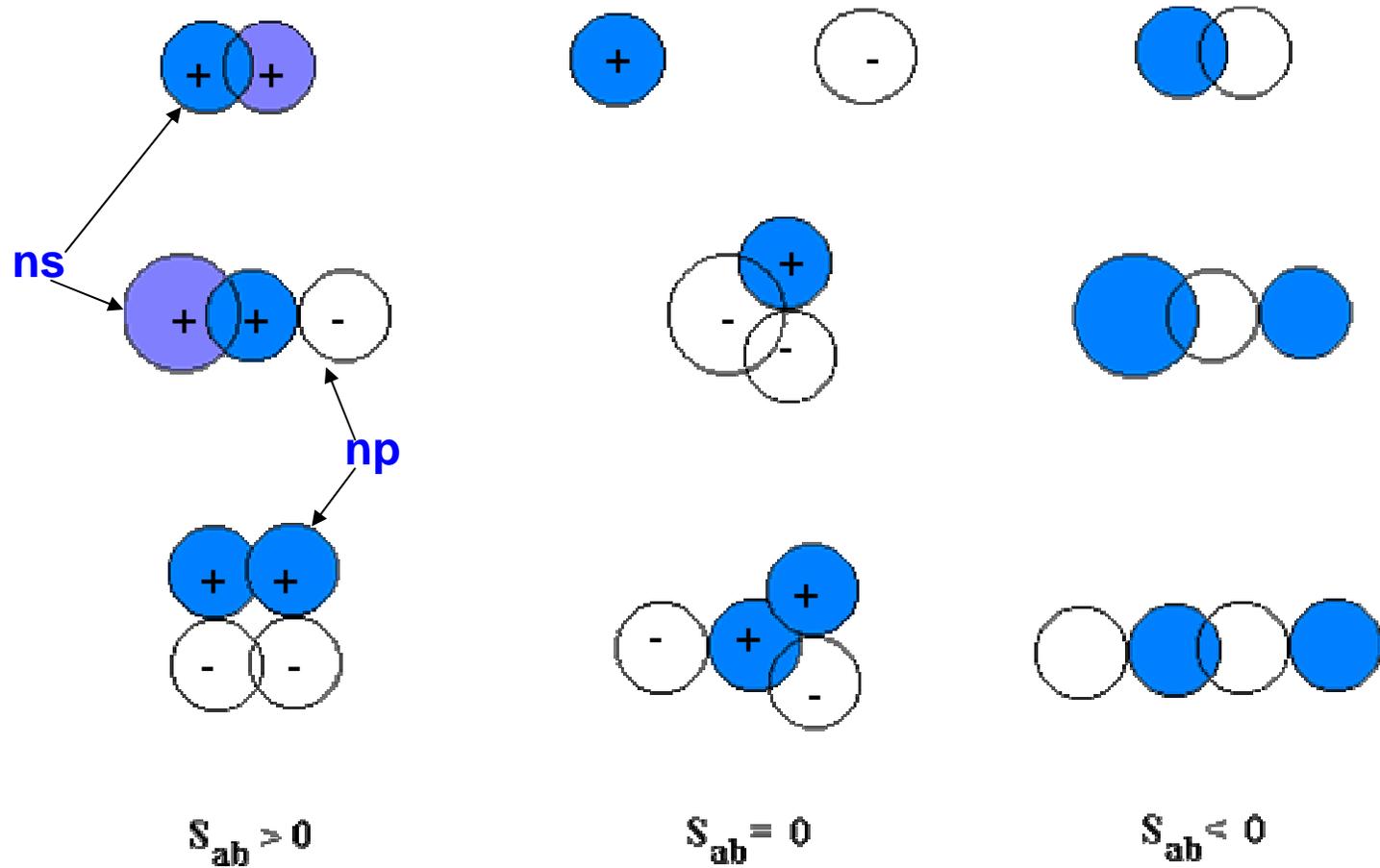
# Règles LCAO

- Interprétation des règles 1 et 2:
  - Règle 2: Plus deux OA sont proches en énergie, plus leur mélange est fort
  - Règle 1: Plus l'intégrale de recouvrement est grand (en valeur absolue), plus les 2 OA se mélangent bien

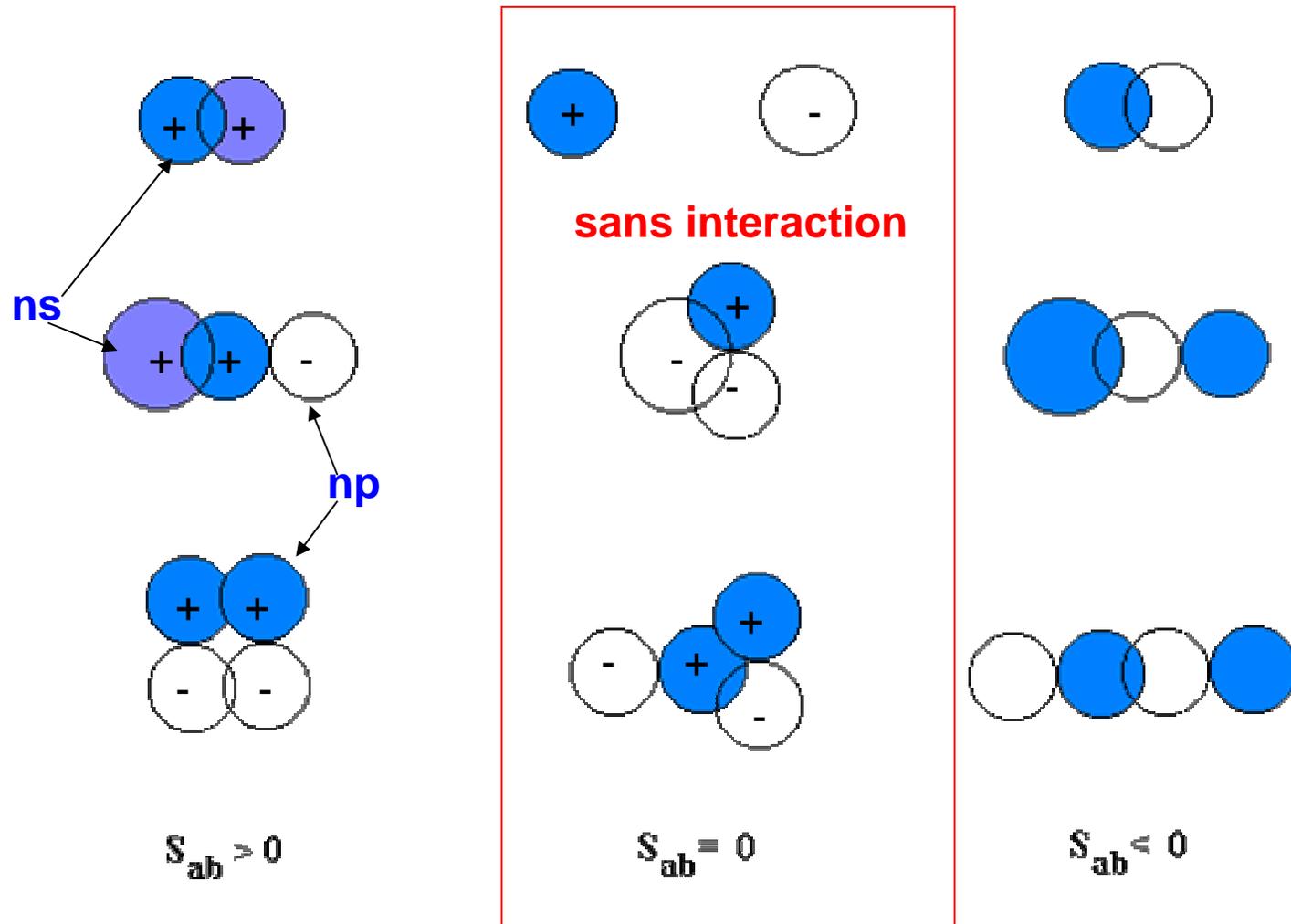
On aura, par exemple:

$$\left| \frac{c_A}{c_B} \right| \propto \frac{|S_{AB}|}{|\varepsilon(\varphi_A) - \varepsilon(\varphi_B)|}$$

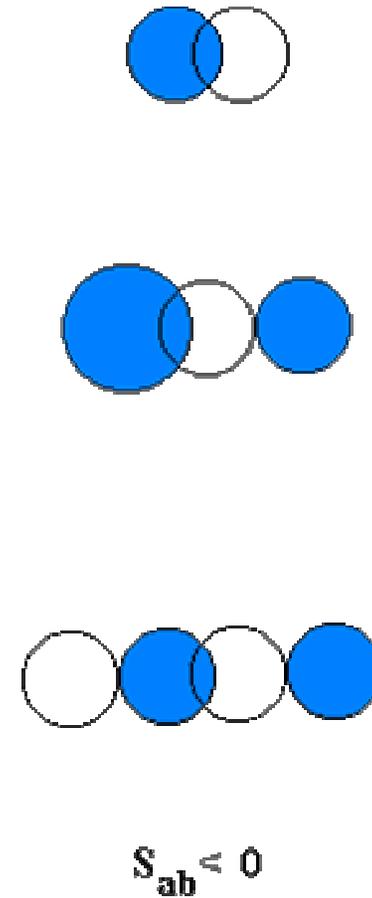
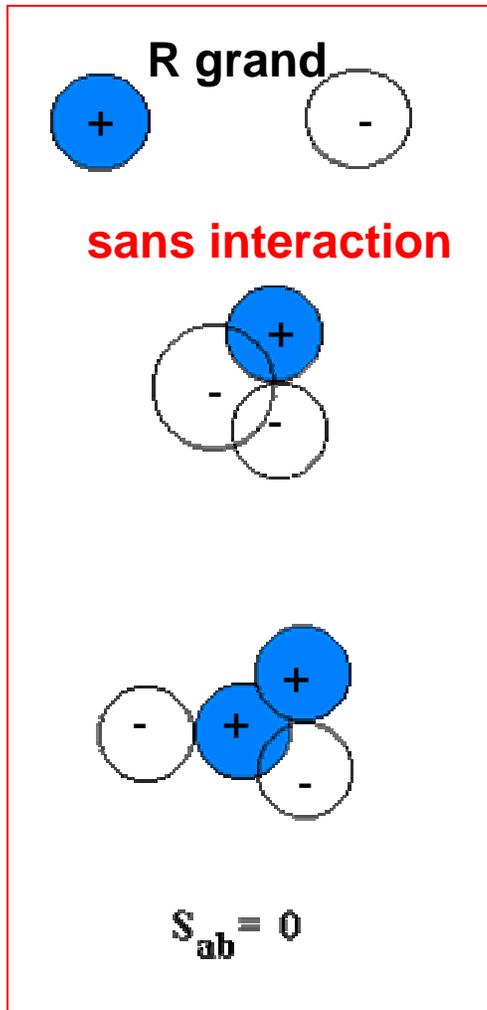
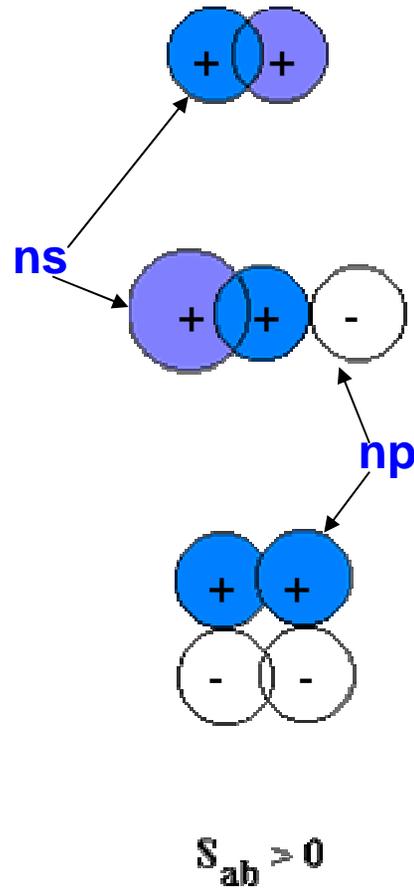
# Intégrales de recouvrement



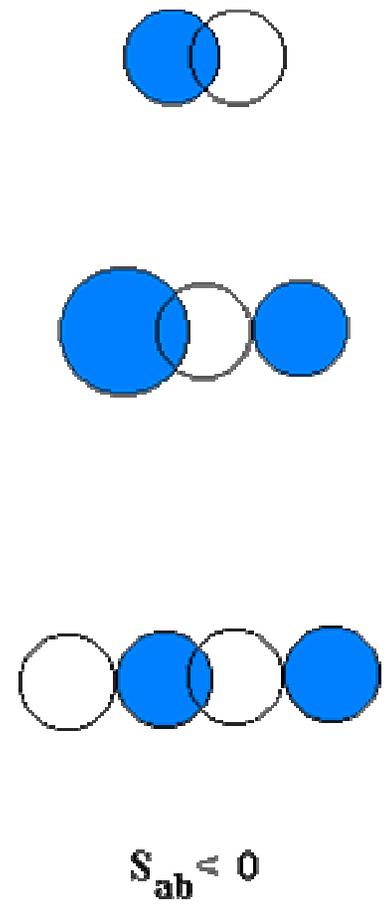
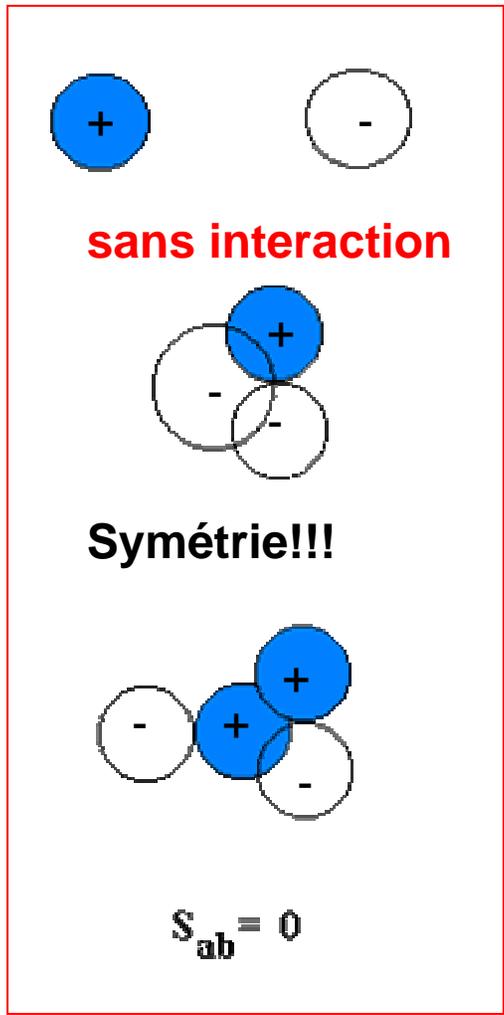
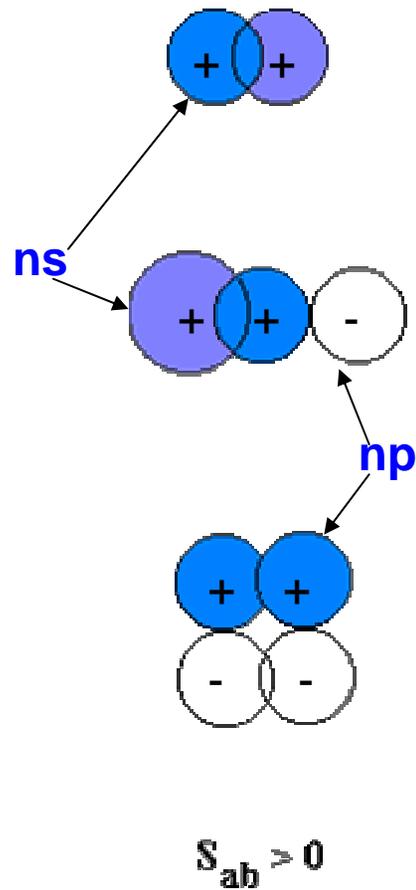
# Intégrales de recouvrement



# Intégrales de recouvrement



# Intégrales de recouvrement

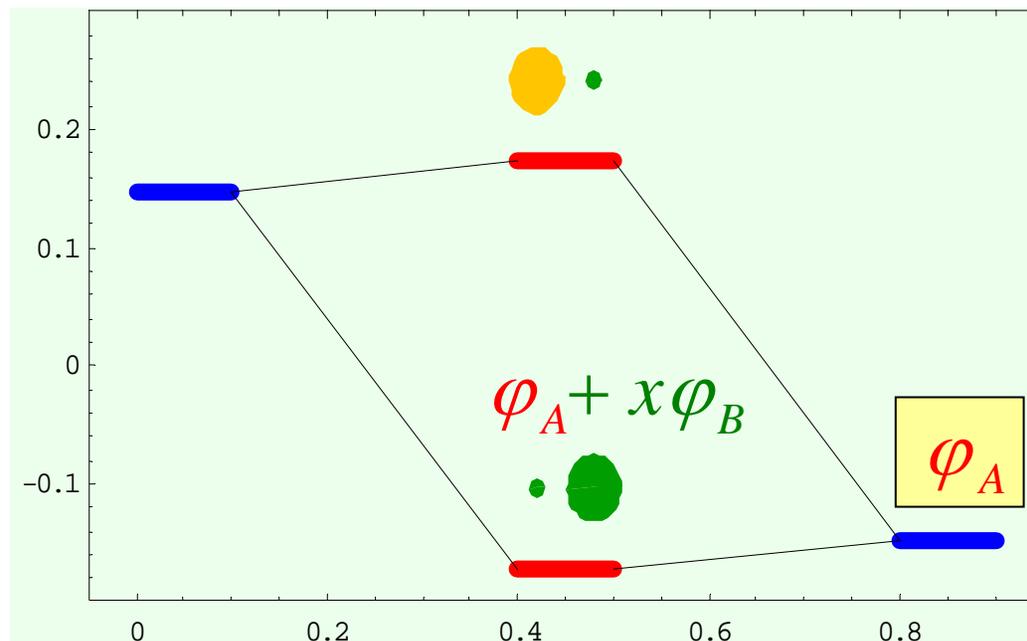


# Règles LCAO

- Règle 3: dans le mélange de 2 OA d'énergies différentes, chacune des 2 OM est dominée par (ressemble le plus à) l'OA qui lui est le plus proche en énergie.

# Règles LCAO

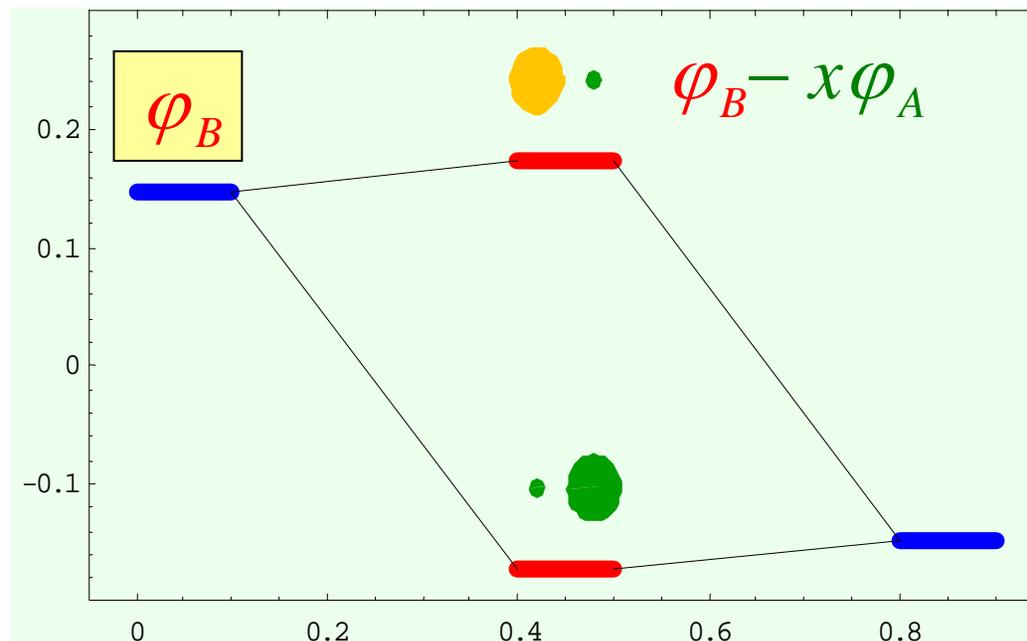
- Règle 3: dans le mélange de 2 OA d'énergies différentes, chacune des 2 OM est dominée par (ressemble le plus à) l'OA qui lui est le plus proche en énergie.



$(x \ll 1)$

# Règles LCAO

- Règle 3: dans le mélange de 2 OA d'énergies différentes, chacune des 2 OM est dominée par (ressemble le plus à) l'OA qui lui est le plus proche en énergie.



# Règles LCAO

- Règle 4: conservation du nombre d'orbitales

À partir de  $N$  OA, on peut (et doit) obtenir  $N$  OM

# Règles LCAO

- Règle 4: **conservation du nombre d'orbitales**

À partir de **N OA**, on peut (et doit) obtenir **N OM**

- Règle 5: **transitivité** des interactions d'OA

si l'OA  $\phi_a$  interagit fortement avec  $\phi_b$  et  $\phi_b$  avec  $\phi_c$ , alors  $\phi_a$  interagit aussi avec  $\phi_c$

$$\{\varphi_A \leftrightarrow \varphi_B, \varphi_B \leftrightarrow \varphi_C\} \Leftrightarrow \varphi_A \leftrightarrow \varphi_C$$

# Règles LCAO

- Règle 6: propriétés nodales

Le nombre de surfaces nodales dans une OM augmente avec l'énergie (le niveau) de l'OM

# Règles LCAO

- Règle 6: propriétés nodales

Le nombre de surfaces nodales dans une OM augmente avec l'énergie (le niveau) de l'OM

Donc: 1ère OM sera sans nœud, la 2e OM aura 1 nœud, la 3e OM, 2 nœuds

# Règles LCAO

- Règle 6: propriétés nodales

Le nombre de surfaces nodales dans une OM augmente avec l'énergie (le niveau) de l'OM

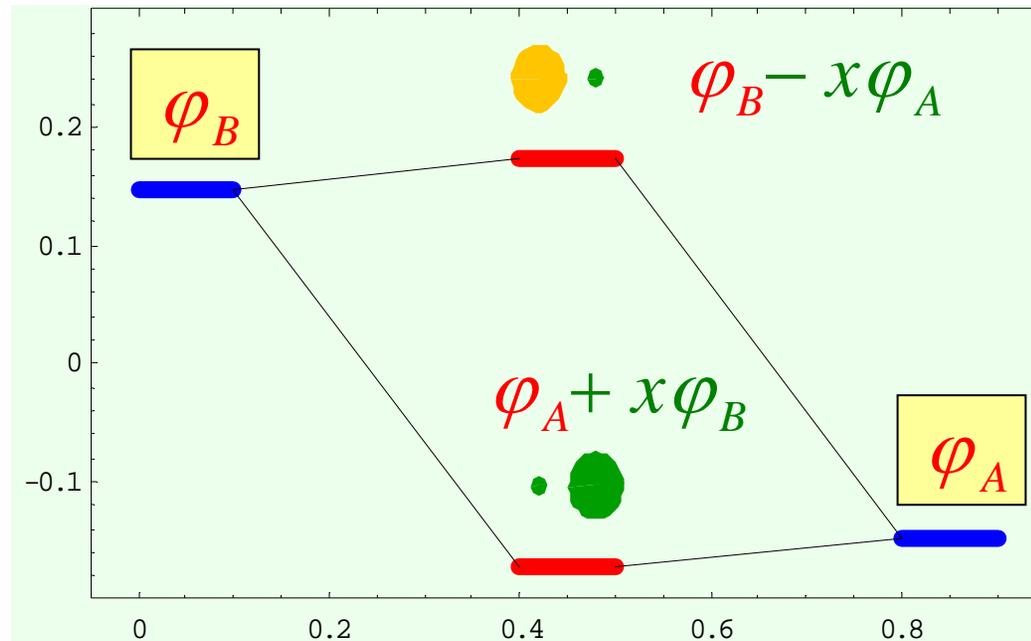
Donc: 1ère OM sera sans nœud, la 2e OM aura 1 nœud, la 3e OM, 2 nœuds

- Règle 7: respect de la symétrie

Les OM doivent avoir un caractère de symétrie bien déterminée par rapport à toute symétrie moléculaire

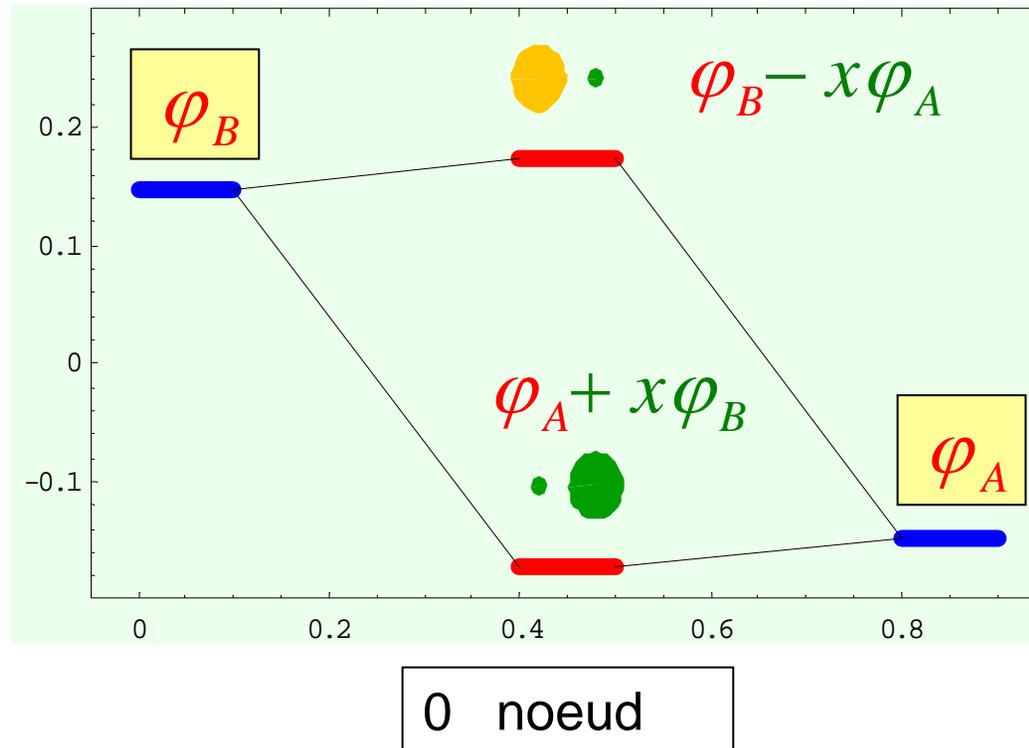
# Exemple 1

2 OA  $\rightarrow$  2 OM



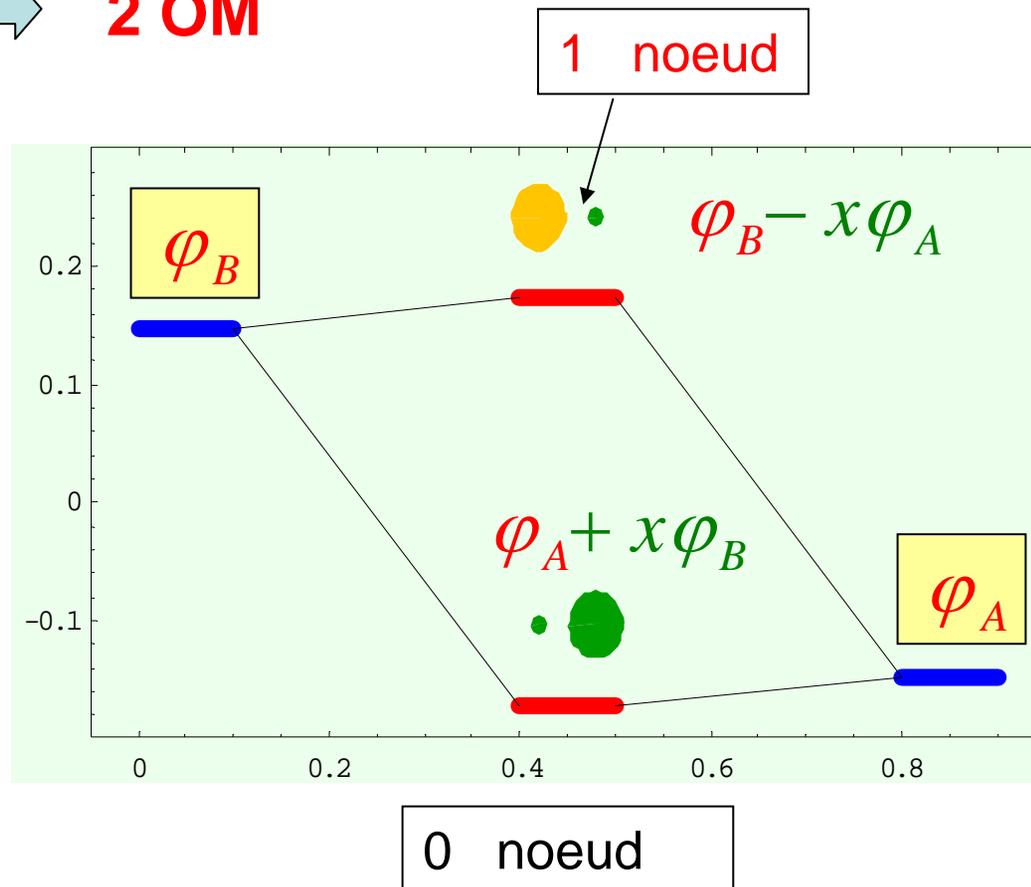
# Exemple 1

2 OA  $\rightarrow$  2 OM

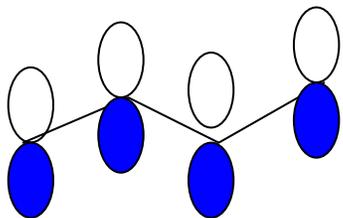
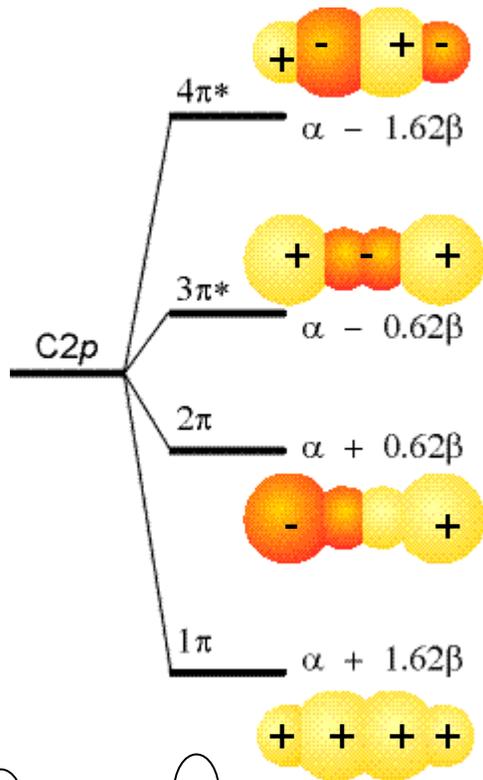
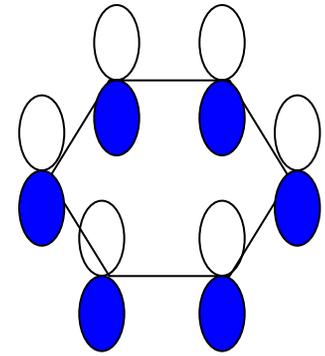


# Exemple 1

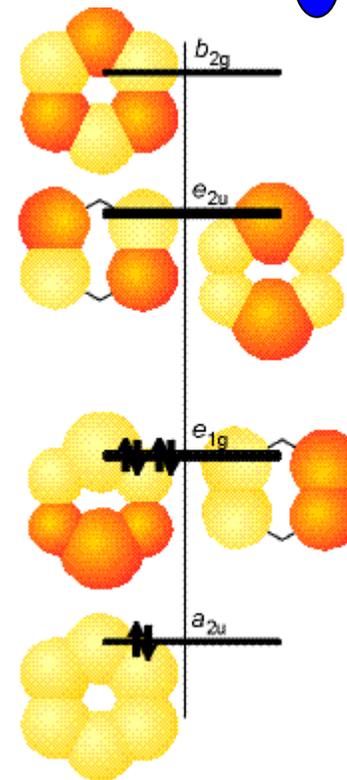
2 OA  $\rightarrow$  2 OM



# Exemple 2



Butadiène



Benzène