

Chapitre IV : Structure électronique des molécules

Le calcul des solutions exactes de l'équation de Schrödinger étant impossible, on recherche des solutions approchées. Dans ce chapitre, on utilisera la méthode LCAO, historiquement importante. On se place implicitement dans l'approximation de Born-Oppenheimer¹ de sorte que seul l'hamiltonien électronique moléculaire nous intéresse.

1 Développement LCAO des états propres de l'Hamiltonien électronique moléculaire

LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals (CLOA en français)

Pour représenter les états propres de \hat{H} (orbitales moléculaires : OM), on utilise une base d'orbitales atomiques $\{|\Phi_{nlm}^{\mathbf{R}}\rangle\}$ (en fait, ici les orbitales de l'atome d'hydrogène).

Les composantes de la base incluent différents types d'orbitales (nlm) et différents sites atomiques (\mathbf{R}).

1.1 Espace de Hilbert de dimension finie (EHF)

$$EHF = \left\{ \sum_{\mathbf{R}} \sum_{nlm} C_{nlm}^{\mathbf{R}} |\Phi_{nlm}^{\mathbf{R}}\rangle \right\}$$

où $\langle \mathbf{r} | \Phi_{nlm}^{\mathbf{R}} \rangle = \Phi_{nlm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = R_{nl}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) Y_{lm}\left(\frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}\right)$

Dans la suite, pour alléger les notations, on pose : $I \equiv \begin{matrix} \mathbf{R} \\ nlm \end{matrix}$

$$EHF = \left\{ \sum_I C_I |\Phi_I\rangle \right\} \text{ avec } \langle \Phi_I | \Phi_I \rangle = 1$$

N. B. : Si la base $\{|\Phi_I\rangle\}$ est complète², le développement LCAO n'est pas une approximation. En utilisant une base suffisamment étendue, on peut obtenir un résultat qui tend vers la solution exacte.

Remarque : Une base complète (mais pas très judicieuse) peut par exemple être formée par :

$$\forall \mathbf{R} \quad \underbrace{\{|\Phi_{nlm}^{\mathbf{R}}\rangle\}_{nlm}}_{\substack{\text{états liés} \\ \text{de l'atome} \\ \text{situé en } \mathbf{R}}} \oplus \underbrace{\{dE |\Phi_{Elm}^{\mathbf{R}}\rangle\}_{\substack{E > 0, \\ E \in \mathbb{R}}}}_{\substack{\text{états du} \\ \text{continuum} \\ \text{de cet atome}}}$$

Une fonction d'onde dans cette base s'écrirait alors :

$$|\psi\rangle = \sum_{l,m} \left[\sum_n C_n |\Phi_{nlm}^{\mathbf{R}}\rangle + \int_0^\infty dE C_E |\Phi_{Elm}^{\mathbf{R}}\rangle \right]$$

On chercherait à représenter les états propres de l'hamiltonien électronique d'une molécule en n'utilisant les orbitales atomiques que d'un seul atome (c'est possible mais pas judicieux).

¹on peut découpler le mouvement (rapide) des électrons de celui des noyaux (lents car au moins 2000 fois plus lourds). On pourra donc calculer la fonction électronique en gelant les positions atomiques : ainsi, l'énergie cinétique des noyaux sera nulle et l'énergie d'interaction noyaux-noyaux constante pour une géométrie moléculaire donnée.

²ce qui peut nécessiter un nombre infini de composantes ...

1.2 Principe d'un calcul LCAO

Dans le cadre de ce cours, on se place dans l'approximation de champ moyen \Rightarrow l'hamiltonien est mono-électronique ($\hat{H} \equiv \hat{H}_{1p}$).

L'équation aux valeurs propres de \hat{H} est :

$$\hat{H} | \psi_i \rangle = \varepsilon_i | \psi_i \rangle \quad (1)$$

Soit le projecteur \hat{P} dans l'EHF. Il est tel que :

$$\begin{aligned} \hat{P} | \phi_I \rangle &= | \phi_I \rangle \\ \forall | \psi \rangle, \hat{P} | \psi \rangle &= \sum_I C_I | \phi_I \rangle \end{aligned}$$

et on a : $P^2 = P$ et $P = P^\dagger$

On veut $\hat{P}^\dagger \hat{H} \hat{P} = \hat{H}$ d'où :

$$\hat{P}^\dagger \hat{H} \sum_I C_I^i | \phi_I \rangle = \varepsilon_i | \psi_i \rangle \quad (2)$$

En appliquant \hat{P} à chaque membre de (2) et en fermant par $\langle \phi_{I'} |$, on obtient :

$$\underbrace{\langle \phi_{I'} | \hat{P}^\dagger \hat{H} \sum_I C_I^i | \phi_I \rangle}_{\langle \phi_{I'} |} = \varepsilon_i \sum_I C_I^i \langle \phi_{I'} | \phi_I \rangle$$

$$\iff \sum_I H_{I'I} C_I^i = \varepsilon_i \sum_I C_I^i S_{I'I}$$

où $\begin{cases} H_{I'I} = \langle \phi_{I'} | \hat{H} | \phi_I \rangle & \text{éléments de matrice de } \hat{H} \\ S_{I'I} = \langle \phi_{I'} | \phi_I \rangle & \text{éléments de la matrice de recouvrement entre 2 OA} \end{cases}$

$$\iff \sum_I (H_{I'I} - \varepsilon_i S_{I'I}) C_I^i = 0$$

Ainsi, les énergies recherchées ε_i sont solutions de :

$$\boxed{DET(H_{I'I} - \varepsilon_i S_{I'I}) = 0} \quad \text{déterminant séculaire}$$

N. B. : on peut montrer (Cf. TD H_2^+) que ces équations sont équivalentes à celles que l'on obtiendrait en cherchant les énergies des OM par la méthode variationnelle.

1.3 Base d'orbitales atomiques réelles

Les orbitales atomiques (OA) sont *a priori* complexes :

$$\langle \mathbf{r} | nlm \rangle = \phi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

* $R_{nl}(r)$ est une fonction réelle

* $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ est une fonction complexe sauf pour $m = 0$. En effet, $Y_{lm}(\theta, \varphi) = F_{lm}(\theta) \exp^{im\varphi}$ où $F_{lm}(\theta)$ est une fonction réelle de θ .

Cependant, en superposant les OA $\phi_{nlm}(\mathbf{r})$ et $\phi_{nl-m}(\mathbf{r})$, on peut former des orbitales réelles. Leur avantage est une dépendance angulaire simple plus facilement représentable.

On utilise des combinaisons linéaires (C. L.) du type :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_{nlm}(\mathbf{r}) + (-1)^m \Phi_{nl-m}(\mathbf{r})] \\ \frac{i}{\sqrt{2}} [\Phi_{nlm}(\mathbf{r}) - (-1)^m \Phi_{nl-m}(\mathbf{r})] \end{array} \right. \quad (3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_{nlm}(\mathbf{r}) + (-1)^m \Phi_{nl-m}(\mathbf{r})] \\ \frac{i}{\sqrt{2}} [\Phi_{nlm}(\mathbf{r}) - (-1)^m \Phi_{nl-m}(\mathbf{r})] \end{array} \right. \quad (4)$$

(a) orbitales s ($l = 0$) : $m = 0 \Rightarrow Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$

\Rightarrow la fonction d'onde $\langle \mathbf{r} | \Phi_{n00}^0 \rangle$ est déjà réelle.

$$\boxed{\Phi_{ns}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{n0}(r)}$$

(b) orbitales p ($l = 1$) : $m = 0, \pm 1 \Rightarrow$ trois composantes

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \mathbf{r} | \Phi_{n11}^0 \rangle = Y_{11}(\theta, \varphi) R_{n1}(r) \quad \text{avec} \quad Y_{11}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} \exp(i\varphi) \\ \langle \mathbf{r} | \Phi_{n10}^0 \rangle = Y_{10}(\theta, \varphi) R_{n1}(r) \quad \text{avec} \quad Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ \langle \mathbf{r} | \Phi_{n1-1}^0 \rangle = Y_{1-1}(\theta, \varphi) R_{n1}(r) \quad \text{avec} \quad Y_{1-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} \exp(-i\varphi) \end{array} \right.$$

★ La fonction $\langle \mathbf{r} | \Phi_{n10}^0 \rangle$ est déjà réelle. En posant $z = r \cos \theta$, on obtient l'orbitale p_z :

$$\boxed{\Phi_{np_z}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} R_{n1}(r)}$$

★ Avec l'opposé de la C. L. (3) pour $m = 1$, on obtient une orbitale réelle (positive) p_x :

$$\begin{aligned} \Phi_{np_x}(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{11}(\theta, \varphi) - Y_{1-1}(\theta, \varphi)) R_{n1}(r) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} \underbrace{(\exp(-i\varphi) + \exp(i\varphi))}_{2 \cos \varphi} R_{n1}(r) \end{aligned}$$

or $\sin \theta \cos \varphi = \frac{x}{r}$ donc $\boxed{\Phi_{np_x}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} R_{n1}(r)}$

★ De même, en utilisant la C. L. (4) pour $m = 1$, on obtient l'orbitale réelle p_y :

$$\begin{aligned} \Phi_{np_y}(\mathbf{r}) &= \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{11}(\theta, \varphi) + Y_{1-1}(\theta, \varphi)) R_{n1}(r) \\ &= \frac{i}{\sqrt{2}} \left(-\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \right) \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} \underbrace{(\exp(i\varphi) - \exp(-i\varphi))}_{2i \sin \varphi} R_{n1}(r) \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi R_{n1}(r) \end{aligned}$$

or $\sin \theta \sin \varphi = \frac{y}{r}$ donc $\boxed{\Phi_{np_y}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} R_{n1}(r)}$

(c) orbitales d ($l = 2$) : $m = 0, \pm 1, \pm 2 \Rightarrow$ cinq composantes

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \mathbf{r} | \Phi_{n22}^0 \rangle = Y_{22}(\theta, \varphi) R_{n2}(r) \quad \text{avec} \quad Y_{22}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta \exp(2i\varphi) \\ \langle \mathbf{r} | \Phi_{n21}^0 \rangle = Y_{21}(\theta, \varphi) R_{n2}(r) \quad \text{avec} \quad Y_{21}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta \exp(i\varphi) \\ \langle \mathbf{r} | \Phi_{n20}^0 \rangle = Y_{20}(\theta, \varphi) R_{n2}(r) \quad \text{avec} \quad Y_{20}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ \langle \mathbf{r} | \Phi_{n2-1}^0 \rangle = Y_{2-1}(\theta, \varphi) R_{n2}(r) \quad \text{avec} \quad Y_{2-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta \exp(-i\varphi) \\ \langle \mathbf{r} | \Phi_{n2-2}^0 \rangle = Y_{2-2}(\theta, \varphi) R_{n2}(r) \quad \text{avec} \quad Y_{2-2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta \exp(-2i\varphi) \end{array} \right.$$

★ La fonction $\langle \mathbf{r} | \Phi_{n20}^0 \rangle$ est déjà réelle. En substituant $\cos \theta$ par $\frac{z}{r}$, on obtient l'orbitale $d_{3z^2-r^2}$:

$$\Phi_{nd_{3z^2-r^2}}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \left(3 \frac{z^2}{r^2} - 1 \right) R_{n2}(r)$$

$$\boxed{\Phi_{nd_{3z^2-r^2}}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{2\sqrt{3}r^2} R_{n2}(r)}$$

★ En utilisant l'opposé de la C. L. (3) pour $m = 1$, on obtient l'orbitale réelle d_{zx} :

$$\begin{aligned} \Phi_{nd_{zx}}(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{21}(\theta, \varphi) - Y_{2-1}(\theta, \varphi)) R_{n2}(r) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta \underbrace{(\exp(-i\varphi) + \exp(i\varphi))}_{2 \cos \varphi} R_{n2}(r) \end{aligned}$$

$$\text{or} \begin{cases} \cos \theta &= z/r \\ \sin \theta \cos \varphi &= x/r \end{cases}$$

$$\text{donc} \quad \boxed{\Phi_{nd_{zx}}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{z}{r} \frac{x}{r} R_{n2}(r)}$$

★ De même, en utilisant la C. L. (4) pour $m = 1$, on obtient l'orbitale réelle d_{yz} :

$$\Phi_{nd_{yz}}(\mathbf{r}) = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{21}(\theta, \varphi) + Y_{2-1}(\theta, \varphi)) R_{n2}(r)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Phi_{nd_{yz}}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{y}{r} \frac{z}{r} R_{n2}(r)}$$

★ En utilisant la C. L. (3) pour $m = -2$, on construit l'orbitale réelle $d_{x^2-y^2}$:

$$\begin{aligned}
\Phi_{nd_{x^2-y^2}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2-2}(\theta, \varphi) + Y_{22}(\theta, \varphi)) R_{n2}(r) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta (\exp(-2i\varphi) + \exp(2i\varphi)) R_{n2}(r) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{8}} \sin^2 \theta 2 \cos(2\varphi) R_{n2}(r) \\
&= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{1}{2} \sin^2 \theta (2 \cos^2 \varphi - 1) R_{n2}(r) \\
&= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{1}{2} (2(\sin \theta \cos \varphi)^2 - \sin^2 \theta) R_{n2}(r) \\
&= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \left[(\sin \theta \cos \varphi)^2 - \frac{1}{2} + \frac{\cos^2 \theta}{2} \right] R_{n2}(r) \\
&= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \left(\frac{x^2}{r^2} - \frac{x^2 + y^2 + z^2}{2r^2} + \frac{z^2}{2r^2} \right) R_{n2}(r)
\end{aligned}$$

$$\boxed{\Phi_{nd_{x^2-y^2}}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{x^2 - y^2}{2r^2} R_{n2}(r)}$$

★ Pour la cinquième orbitale d , on utilise la C. L. (4) pour $m = 2$ qu'on multiplie par -1 . On construit ainsi l'orbitale réelle d_{xy} :

$$\begin{aligned}
\Phi_{nd_{xy}}(\mathbf{r}) &= -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{22}(\theta, \varphi) - Y_{2-2}(\theta, \varphi)) R_{n2}(r) \\
&= -\frac{i}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta (\exp(2i\varphi) - \exp(-2i\varphi)) R_{n2}(r) \\
&= -\frac{i}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta 2i \sin(2\varphi) R_{n2}(r) \\
&= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{1}{2} \sin^2 \theta \underbrace{\sin(2\varphi)}_{2 \cos \varphi \sin \varphi} R_{n2}(r) \\
&= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi \sin \theta \sin \varphi R_{n2}(r)
\end{aligned}$$

$$\boxed{\Phi_{nd_{xy}}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{x}{r} \frac{y}{r} R_{n2}(r)}$$

Autre type d'orbitales réelles : les orbitales hybrides

orbitales hybrides : superpositions linéaires d'orbitales de même n mais de l et m différents

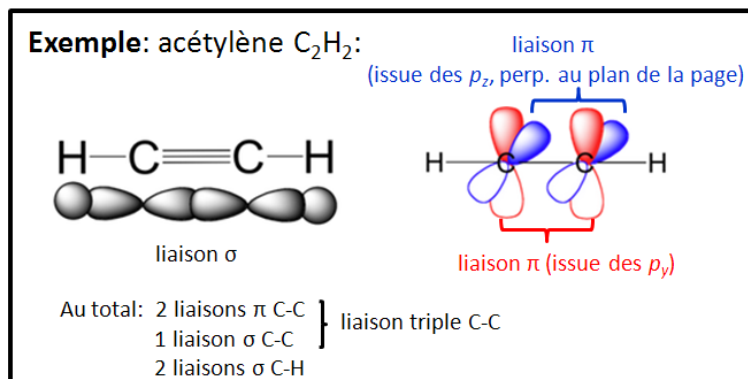
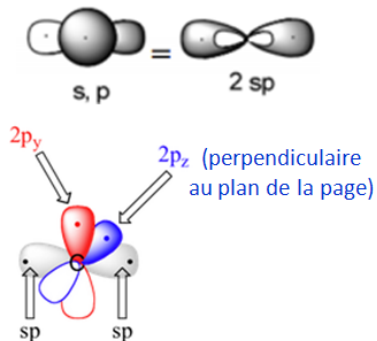
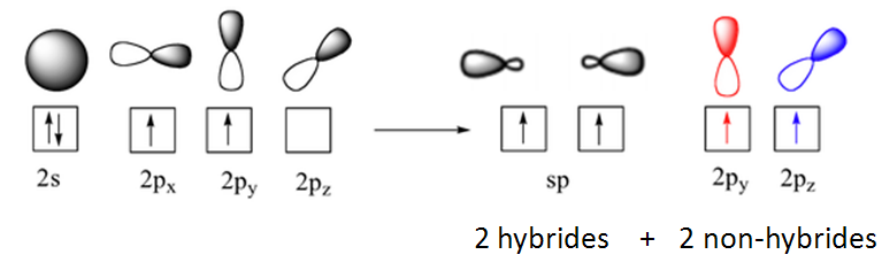
(d) orbitales hybrides sp , sp^2 et sp^3 :

* hybridation sp :

$$\begin{cases} \Phi_{nsp_z}^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_{ns}^0(\mathbf{r}) + \Phi_{np_z}^0(\mathbf{r})) \\ \Phi_{nsp_z}'^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_{ns}^0(\mathbf{r}) - \Phi_{np_z}^0(\mathbf{r})) \end{cases}$$

qui sont orthonormales à $\Phi_{np_x}^0(\mathbf{r})$ et $\Phi_{np_y}^0(\mathbf{r}) \rightarrow$ base orthonormée dans l'espace $\xi_{ns} \oplus \xi_{np}$.

Hybridation sp (illustration)

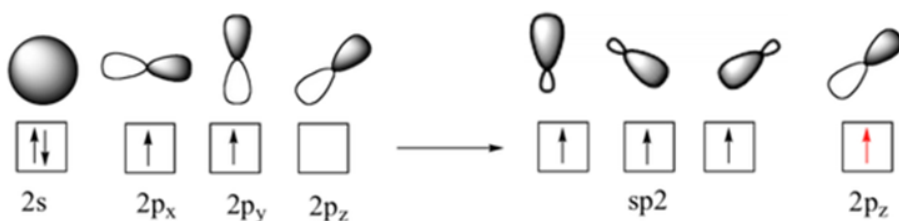


★ hybridation sp^2 : (superpositions de Φ_{ns} , Φ_{np_x} et Φ_{np_y})

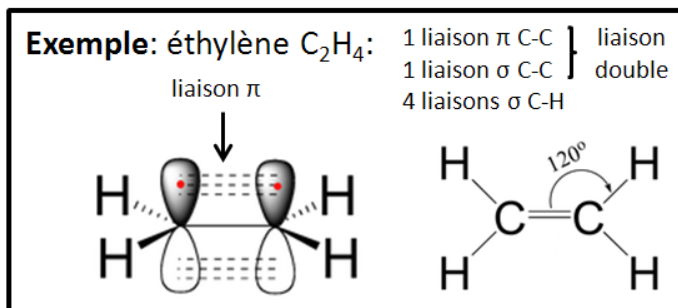
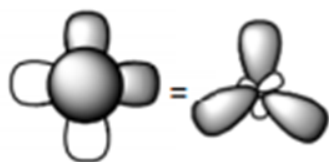
$$\begin{cases} \Phi_{nsp_xp_y}^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{3}}\Phi_{ns}^0(\mathbf{r}) + \sqrt{\frac{2}{3}}\Phi_{np_x}^0(\mathbf{r}) \\ \Phi_{nsp_xp_y}^{\prime}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{3}}\Phi_{ns}^0(\mathbf{r}) - \frac{1}{\sqrt{6}}\Phi_{np_x}^0(\mathbf{r}) + \frac{1}{\sqrt{2}}\Phi_{np_y}^0(\mathbf{r}) \\ \Phi_{nsp_xp_y}^{\prime\prime}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{3}}\Phi_{ns}^0(\mathbf{r}) - \frac{1}{\sqrt{6}}\Phi_{np_x}^0(\mathbf{r}) - \frac{1}{\sqrt{2}}\Phi_{np_y}^0(\mathbf{r}) \end{cases}$$

Elles se déduisent les unes des autres par rotation de $\pm\frac{2\pi}{3}$ autour de (O_z).

Hybridation sp^2 (illustration)



3 hybrides identiques
+ 1 OA non hybride



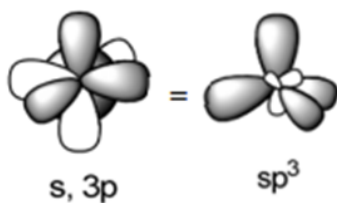
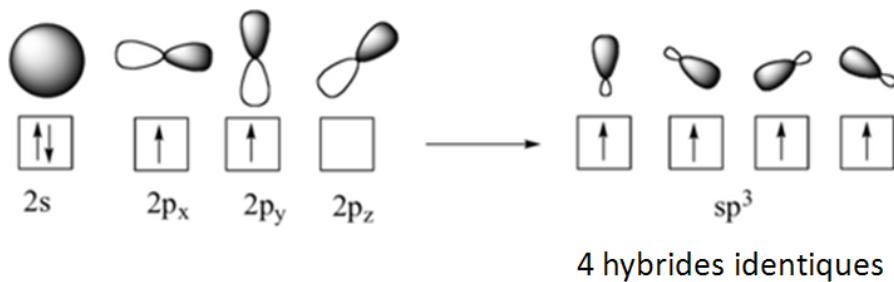
★ **hybridation sp^3** : (superpositions de Φ_{ns} , Φ_{np_x} , Φ_{np_y} et Φ_{np_z})

Pour qu'elles aient toutes les quatre la même forme et qu'elles soient orthonormées, on peut écrire par exemple :

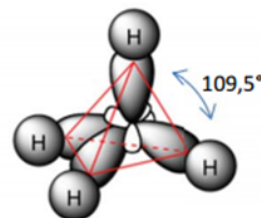
$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_{nsp_x p_y p_z}^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left(\Phi_{ns}^0(\mathbf{r}) + \Phi_{np_x}^0(\mathbf{r}) + \Phi_{np_y}^0(\mathbf{r}) + \Phi_{np_z}^0(\mathbf{r}) \right) \\ \Phi_{nsp_x p_y p_z}^0{}'(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left(\Phi_{ns}^0(\mathbf{r}) - \Phi_{np_x}^0(\mathbf{r}) - \Phi_{np_y}^0(\mathbf{r}) + \Phi_{np_z}^0(\mathbf{r}) \right) \\ \Phi_{nsp_x p_y p_z}^0{}''(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left(\Phi_{ns}^0(\mathbf{r}) - \Phi_{np_x}^0(\mathbf{r}) + \Phi_{np_y}^0(\mathbf{r}) - \Phi_{np_z}^0(\mathbf{r}) \right) \\ \Phi_{nsp_x p_y p_z}^0{}'''(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left(\Phi_{ns}^0(\mathbf{r}) + \Phi_{np_x}^0(\mathbf{r}) - \Phi_{np_y}^0(\mathbf{r}) - \Phi_{np_z}^0(\mathbf{r}) \right) \end{array} \right.$$

Elles forment une base orthonormée dans l'espace $\xi_{ns} \oplus \xi_{np}$.

Hybridation sp^3 (illustration)



Exemple: description des 4 liaisons σ C-H dans CH_4



Remarque : il existe d'autres combinaisons possibles (hybrides dsp^3 , d^2sp^3 , ...).

Pour une visualisation graphique des orbitales atomiques et des orbitales hybrides, voir par exemple le site :

winter.group.shef.ac.uk/orbitron

Action de l'opérateur moment cinétique sur les OA réelles

Les harmoniques sphériques Y_{lm} sont fonctions propres de \hat{L}^2 et \hat{L}_z . Qu'en est-il des OA réelles construites précédemment ? Pour répondre, seule la considération de leur dépendance angulaire (contenue dans les Y_{lm}) importe (on la note λ_{OA} dans la suite).

★ orbitales ns :

$$\lambda_{ns} = Y_{00}(\theta, \varphi)$$

$$L_z \lambda_{ns} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \hat{L}_z | ns \rangle = 0$$

★ orbitales np :

$$\begin{cases} \lambda_{np_x} = -\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{11}(\theta, \varphi) - Y_{1-1}(\theta, \varphi)) \\ \lambda_{np_y} = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{11}(\theta, \varphi) + Y_{1-1}(\theta, \varphi)) \\ \lambda_{np_z} = Y_{10}(\theta, \varphi) \end{cases}$$

d'où

$$\begin{cases} L_z \lambda_{np_x} = -\frac{\hbar}{\sqrt{2}} (Y_{11} + Y_{1-1}) = -\frac{\hbar}{i} \lambda_{np_y} \\ L_z \lambda_{np_y} = \frac{i\hbar}{\sqrt{2}} (Y_{11} - Y_{1-1}) = -i\hbar \lambda_{np_x} \\ L_z \lambda_{np_z} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \hat{L}_z | np_x \rangle = i\hbar | np_y \rangle \\ \hat{L}_z | np_y \rangle = -i\hbar | np_x \rangle \\ \hat{L}_z | np_z \rangle = 0 \end{cases}$$

et en appliquant de nouveau \hat{L}_z , on a :

$$\begin{cases} \hat{L}_z^2 | np_x \rangle = i\hbar \hat{L}_z | np_y \rangle \\ \hat{L}_z^2 | np_y \rangle = -i\hbar \hat{L}_z | np_x \rangle \\ \hat{L}_z^2 | np_z \rangle = 0 \end{cases} \quad \text{d'où} \quad \boxed{\begin{cases} \hat{L}_z^2 | np_x \rangle = \hbar^2 | np_x \rangle \\ \hat{L}_z^2 | np_y \rangle = \hbar^2 | np_y \rangle \\ \hat{L}_z^2 | np_z \rangle = 0 \end{cases}}$$

Remarque : pour les orbitales np , on a aussi :

$$\begin{cases} \hat{L}_x^2 | np_x \rangle = 0 \\ \hat{L}_x^2 | np_y \rangle = \hbar^2 | np_y \rangle \\ \hat{L}_x^2 | np_z \rangle = \hbar^2 | np_z \rangle \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \hat{L}_y^2 | np_x \rangle = \hbar^2 | np_x \rangle \\ \hat{L}_y^2 | np_y \rangle = 0 \\ \hat{L}_y^2 | np_z \rangle = \hbar^2 | np_z \rangle \end{cases}$$

★ orbitales nd :

Compte-tenu des $Y_{20}, Y_{2\pm 1}, Y_{2\pm 2}$ impliquées dans leur dépendance angulaire, on obtient :

$$\begin{cases} \hat{L}_z | nd_{3z^2-r^2} \rangle = 0 \\ \hat{L}_z | nd_{yz} \rangle = -i\hbar | nd_{zx} \rangle \\ \hat{L}_z | nd_{zx} \rangle = i\hbar | nd_{yz} \rangle \\ \hat{L}_z | nd_{xy} \rangle = -2i\hbar | nd_{x^2-y^2} \rangle \\ \hat{L}_z | nd_{x^2-y^2} \rangle = 2i\hbar | nd_{xy} \rangle \end{cases} \quad \text{et} \quad \boxed{\begin{cases} \hat{L}_z^2 | nd_{3z^2-r^2} \rangle = 0 \\ \hat{L}_z^2 | nd_{yz} \rangle = 1^2 \hbar^2 | nd_{yz} \rangle \\ \hat{L}_z^2 | nd_{zx} \rangle = 1^2 \hbar^2 | nd_{zx} \rangle \\ \hat{L}_z^2 | nd_{xy} \rangle = 2^2 \hbar^2 | nd_{xy} \rangle \\ \hat{L}_z^2 | nd_{x^2-y^2} \rangle = 2^2 \hbar^2 | nd_{x^2-y^2} \rangle \end{cases}}$$

Remarque : on peut faire une permutation circulaire des indices et choisir \hat{L}_x^2 ou \hat{L}_y^2 plutôt que \hat{L}_z^2 . En général, on oriente la liaison chimique suivant l'axe (Ox), donc dans ce cas on utilise \hat{L}_x^2 .

1.4 Éléments de matrice de recouvrement S

Soit d la distance entre deux atomes A et B portés par un axe x .

On peut classer les états ns , np , ou nd selon les valeurs propres de \hat{L}_x^2 qui leur sont associées :

Valeur propre de \hat{L}_x^2	Etats correspondants
0	Etats σ : $ ns \rangle$, $ np_x \rangle$, $ nd_{3x^2-r^2} \rangle$
$\hbar^2 1^2$	Etats π : $ np_y \rangle$, $ np_z \rangle$, $ nd_{xy} \rangle$, $ nd_{zx} \rangle$
$\hbar^2 2^2$	Etats δ : $ nd_{yz} \rangle$, $ nd_{y^2-z^2} \rangle$
...	...

Les recouvrements sont de type σ , π ou δ .

En effet, soient $| Am \rangle$ et $| Bm' \rangle$ deux orbitales atomiques, on a :

$$\langle Am | \frac{\hat{L}_x^2}{\hbar^2} | Bm' \rangle = m'^2 \langle Am | Bm' \rangle = m^2 \langle Am | Bm' \rangle$$

$$\text{donc } (m'^2 - m^2) \langle Am | Bm' \rangle = 0$$

$$\Rightarrow \text{si } m'^2 \neq m^2, \text{ alors } \langle Am | Bm' \rangle = 0$$

(éléments de matrice S nuls si OA ne correspondent pas à une même valeur propre de \hat{L}_x^2)

En conséquence, dans le cas de bases constituées d'orbitales atomiques ns et np , le recouvrement est défini par 5 fonctions de la distance d :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle A_s | B_s \rangle = S_{\sigma_{ss}^{AB}}(d) \\ \langle A_{p_x} | B_{p_x} \rangle = -S_{\sigma_{pp}^{AB}}(d) \\ \langle A_{p_y} | B_{p_y} \rangle = S_{\pi_{pp}^{AB}}(d) = \langle A_{p_z} | B_{p_z} \rangle \\ \langle A_s | B_{p_x} \rangle = -S_{\sigma_{sp}^{AB}}(d) \\ \langle A_{p_x} | B_s \rangle = S_{\sigma_{ps}^{AB}}(d) \end{array} \right.$$

Tous les autres éléments de matrice sont nuls (car ils correspondent à des recouvrements d'OA n'ayant pas la même valeur propre de \hat{L}_x^2).

Typiquement, pour des molécules n'impliquant que des atomes des deux premières lignes du tableau périodique (de H à Ne), on peut négliger le caractère d de la liaison (et donc des OM) et se contenter d'une description dans une base d'OA n'ayant pour composantes que des fonctions de type ns et np .

Cas d'une liaison faisant un angle α par rapport à l'axe x :

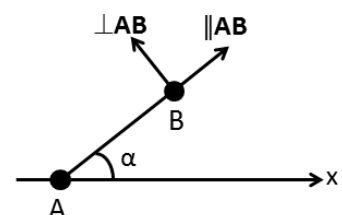
On peut exprimer le recouvrement à l'aide des fonctions précédentes.

exemple : que vaut $\langle A_s | B_{p_y} \rangle$?

$$| B_{p_y} \rangle = \sin \alpha | B_{p_{\parallel AB}} \rangle + \cos \alpha | B_{p_{\perp AB}} \rangle$$

$$\langle A_s | B_{p_y} \rangle = \sin \alpha \underbrace{\langle A_s | B_{p_{\parallel AB}} \rangle}_{S_{\sigma_{sp}^{AB}}} + \cos \alpha \underbrace{\langle A_s | B_{p_{\perp AB}} \rangle}_0$$

$$\Rightarrow \langle A_s | B_{p_y} \rangle = \sin \alpha S_{\sigma_{sp}^{AB}}$$



1.5 Éléments de matrice de H

Ils sont du type :

$$\langle \mathbf{R}... | \hat{H} | \mathbf{R}'... \rangle = \langle \mathbf{R} | \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} - \sum_{\mathbf{R}''} \frac{Z_{\mathbf{R}''} e^2}{|\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{R}}''|} + V^{eff} | \mathbf{R}' \rangle$$

où \mathbf{R} , \mathbf{R}' , \mathbf{R}'' désignent des sites atomiques (A , B dans les notations précédentes) et V^{eff} un potentiel de champ moyen.

Ces éléments de matrice peuvent être évalués soit numériquement soit dans le cadre d'approximations supplémentaires (ex. : modèle des liaisons fortes).

2 Calculs des éléments de matrice de H dans l'approximation des liaisons fortes (*tight binding*)

2.1 Premières approximations

a) On pose :
$$- \sum_{\mathbf{R}''} \frac{Z_{\mathbf{R}''} e^2}{|\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{R}}''|} + V^{eff} \sim \sum_{\mathbf{R}''} V_{\mathbf{R}''}$$

où $V_{\mathbf{R}''}$ est un potentiel central centré en \mathbf{R}'' et indépendant de l'environnement chimique.

Parmi les différents éléments de matrice de H , il existe des intégrales à deux et trois centres :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R}... | \hat{H} | \mathbf{R}'... \rangle &= \underbrace{\langle \mathbf{R}... | \frac{\mathbf{p}^2}{4m_e} + V_{\mathbf{R}} | \mathbf{R}'... \rangle + \langle \mathbf{R}... | \frac{\mathbf{p}^2}{4m_e} + V_{\mathbf{R}'} | \mathbf{R}'... \rangle}_{\text{intégrales à deux centres}} \\ &+ \underbrace{\sum_{\mathbf{R}'' \neq \mathbf{R}, \mathbf{R}'} \langle \mathbf{R} | V_{\mathbf{R}''} | \mathbf{R}'... \rangle}_{\text{intégrale à trois centres}} \end{aligned}$$

b) On néglige les intégrales à trois centres (contributions faibles devant celles à deux centres).

2.2 Evaluation des éléments de matrice

$V_{\mathbf{R}}$ est un potentiel central donc :

$$\begin{cases} V_{\mathbf{R}'} | \mathbf{R}'... \rangle \text{ et } | \mathbf{R}'... \rangle \text{ ont la même symétrie (= même dépendance angulaire)} \\ \langle \mathbf{R} | V_{\mathbf{R}} \text{ et } \langle \mathbf{R}... | \text{ ont la même symétrie.} \end{cases} \quad (5)$$

Les éléments non-diagonaux de H dans une base sp sont donc déterminés par 5 fonctions :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle A_s | H | B_s \rangle = t_{\sigma_{ss}}^{AB}(d) \\ \langle A_s | H | B_{p_x} \rangle = t_{\sigma_{sp}}^{AB}(d) \\ \langle A_{p_x} | H | B_s \rangle = t_{\sigma_{ps}}^{AB}(d) \\ \langle A_{p_y} | H | B_{p_y} \rangle = t_{\pi_{pp}}^{AB}(d) = \langle A_{p_z} | H | B_{p_z} \rangle \\ \langle A_{p_x} | H | B_{p_x} \rangle = t_{\sigma_{pp}}^{AB}(d) \end{array} \right. \quad (6)$$

Les éléments $\langle A_\alpha | H | A_\beta \rangle$ (impliquant des orbitales différentes sur un même site) sont négligées.

Les éléments diagonaux de H sont des constantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle A_s | H | A_s \rangle = -E_s^A \\ \langle A_{p_\alpha} | H | A_{p_\alpha} \rangle = -E_p^A \quad \text{avec } \alpha = x, y, z \end{array} \right. \quad (7)$$

2.3 Approximations supplémentaires

c) Dans une molécule, les éléments de matrice non-diagonaux entre atomes qui ne sont pas premiers voisins sont nuls.

d) On néglige les éléments de matrice non-diagonaux de la matrice S (approximation grossière).

2.4 Ajustement numérique des fonctions $t(d)$

Compte-tenu des approximations a), ... , d), les états propres de l'hamiltonien moléculaire sont très approximatifs (si les fonctions $t(d)$ sont calculées à partir des fonctions d'onde atomiques et des potentiels atomiques).

Pour y remédier, on ajuste les fonctions $t(d)$ (dans un composé donné, par exemple le silicium en structure diamant) de façon à reproduire les états propres de H obtenus expérimentalement ou par un calcul précis. La transférabilité de ces fonctions pour un autre composé (ex. : germanium) n'est cependant jamais garantie.

Fonctions de Harrison

Pour des distances proches des distances d'équilibre interatomiques, Harrison³ propose une relation entre t et d :

$$t_{...} = \eta_{...} \frac{\hbar^2}{md^2} \quad \text{où} \quad \frac{\hbar^2}{md^2} = \frac{7.62}{d^2} \text{ eV} \cdot \text{\AA}^2.$$

Pour chaque couple AB, il y a seulement 4 constantes pour les 5 fonctions $t(d)$. Par exemple (valeurs utilisées en TD pour la molécule N_2) :

$$\eta_{\sigma_{ss}} = -1.4, \eta_{\sigma_{pp}} = 3.24, \eta_{\sigma_{sp}} = -\eta_{\sigma_{ps}} = 1.84 \text{ et } \eta_{\pi_{pp}} = -0.81,$$

Ces valeurs sont extraites du livre de Walter A. Harrison (*Electronic structure and the properties of solids : The physics of the chemical bonds*, Dover, New York, 1989, ISBN 0-486-66021-4).

³Walter Ashley Harrison (1930 - ...)