

Orbitales Moleculaires

- * Le but est de obtenir les orbitales pour une molécule
 - On traite la répulsion électronique et la présence de plusieurs atomes

* Il faut résoudre l'équation de Schrödinger $\hat{H}\psi = E\psi$

$$\hat{H} = E_{CN} + E_{Ce^-} + V_{NN} + V_{Ne^-} + V_{ee}$$

* Approximations

- Born - Oppenheimer : La position des noyaux est fixe

- Monoélectronique : $\hat{H} = \sum_i h_i = \sum_i E_{ce_i} + V_{ne_i}$

- Combinaison linéaire des orbitales atomiques

- ↳ Chaque atome a une contribution à l'orbitale moléculaire

$$\psi_i = \sum_j c_{ji} \phi_j$$

* On peut résoudre l'équation de Schrödinger en projetant sur chaque orbitale.

$$\langle \phi_k | \hat{H} | \sum_j c_{ij} \phi_j \rangle = \sum_j c_{ij} \epsilon_i \langle \phi_k | \phi_j \rangle$$

⇒ il faut résoudre le déterminant séculaire.

$$| h_{kj} - \epsilon_i S_{kj} | = 0$$

avec $h_{kj} = \langle \phi_k | \hat{H} | \phi_j \rangle$

$S_{kj} = \langle \phi_k | \phi_j \rangle$

} Voir = Méthode de Hückel "

par résolution.

* Avec la condition de normalisation $\sum_j \sum_k c_{ij} c_{jk} S_{jk} = 1$

↳ On trouve l'énergie de l'OM ϵ_i

↳ on trouve tous les coeff c_{ij} de chaque OA

* S_{jk} représente le recouvrement entre deux atomes

↳ comment deux OA différentes interagissent

* Les orbitales moléculaires sont une représentation dans l'espace de la probabilité de localisation des e^-

* D'un point de vu mathématique une OA et une OM ont une dimension 1

⇒ n OA donnent n OM

* Pour mieux comprendre l'interaction on peut regarder la "méthode des fragments"

↳ cf cours M. Veret