

Molécules

La plupart des molécules sont des systèmes à plusieurs électrons (Sauf H_2^+)

On va s'intéresser à l'origine des molécules.

Ex : H_2

- méthode des liaisons de valence
- méthode de LCAO-MO

On va commencer par regarder quelques ordres de grandeurs. Premièrement quand vous prenez une molécule de H_2 vous avez deux protons et deux électrons, les électrons sont $\sim 10^3$ fois plus légers que les protons ($M \gg m$).

Énergie caractéristique électronique

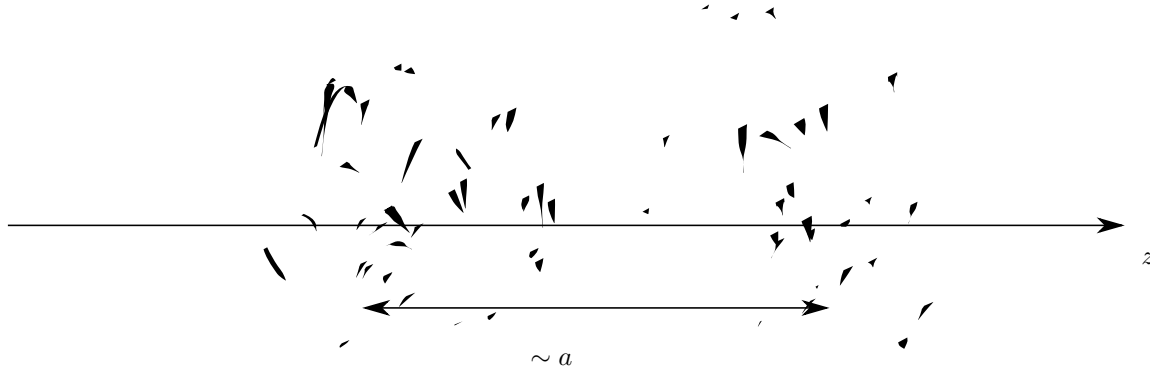


FIGURE 1 – Molécule avec des électrons confinées

$$\Delta z \sim a \quad \Delta p_z \Delta z \sim \hbar \quad \Delta p_z \sim \frac{\hbar}{a}$$

$$E_w \sim \Delta E \sim \frac{3}{2} \frac{\Delta p_z^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}$$

$$A \sim 1\text{\AA} - 10\text{\AA} \quad E_e \sim 1\text{eV}$$

Énergie vibrationnelle

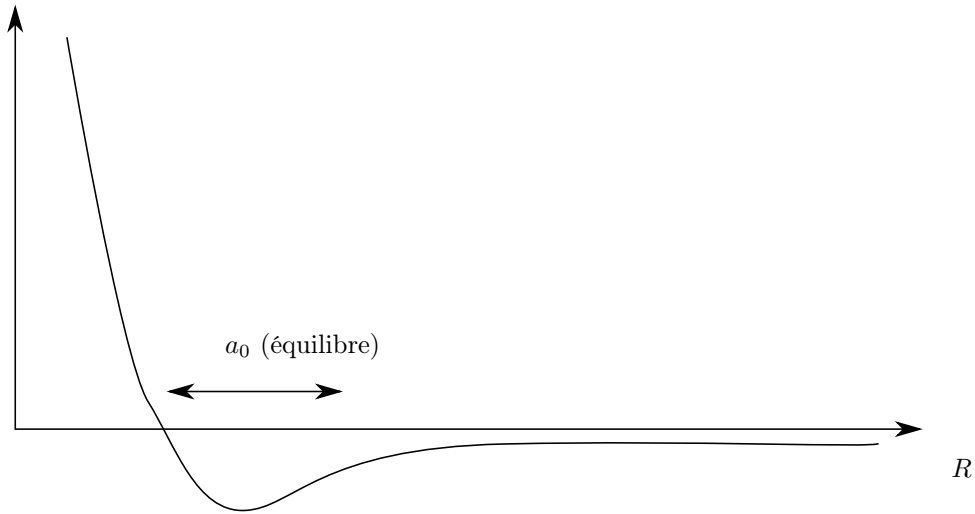


FIGURE 2 – Énergie vibrationnelle

On utilise $E_e \sim k_0 a^2 \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}$

$$k_0 = \frac{E_e}{a^2} = \frac{\hbar^2}{2ma^2}$$

La j'ai pas vraiment le temps de retranscrire mais on arrive au fait que l'ordre de grandeur de la vitesse des noyaux est très petit ($v_n \sim 10^{-4}v_e$). Les électrons voient des noyaux statiques!

Énergie rotationnelle

La molécule a un moment d'inertie qui s'écrit

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

On peut voir l'énergie de rotation comme celle d'un rotateur rigide.

$$E_{\text{rot}} \sim \frac{\mathbf{L}^2}{2I} \sim \frac{\hbar^2}{Ma^2} \sim \underbrace{\frac{\hbar^2}{ma^2}}_{E_e} \frac{m}{M} \sim 10^{-4} E_e \quad (\text{ordre de l'infrarouge})$$

Hamiltonien du système

$$H = \underbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m}}_{T_e} + \underbrace{\sum_j \frac{p_j^2}{2M_j}}_{T_n} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + \sum_{ij} \frac{z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{jj'} \frac{z_j z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|}$$

Approximation de Bhor-Oppenheimer ou diabatique : On traite T_n comme une perturbation

Parenthèse notation

$$R = \mathbf{R}_1 \cdots$$

$$r = \mathbf{r}_1 \cdots$$

$$\Psi(r, R) = \sum_n \Phi_n(R) \psi_n(r, R)$$

$$H_e - \psi_m(r, R) \sim \epsilon_n(R) \psi_n(r, R)$$

L'énergie ne dépend que de la position (fixe) des noyaux. $\epsilon_n(R_0)$ minimale pour le R_0 d'équilibre

Molécule de H_2

Méthode de H??-London :



$|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2| \equiv R \rightarrow \infty$: Deux atomes de H isolés

FIGURE 3 – Méthode de H-L

Quand les deux atomes se rapproche, il y a un recouvrement des paquets d'ondes. Il faut donc utiliser la théorie des particules identiques ! Il faut donc Antisymétriser la fonction d'onde décrivant les électrons !

Fonction d'essai

$$\psi \sim \varphi_{1S}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \varphi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle$$

$$\psi_+^s(\mathbf{r}, R) = \frac{[\varphi_{1S}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \varphi_{1S}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2 + \varphi_{1S}(\mathbf{r}_1 - R_2) \varphi_{1S}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1)]}{\sqrt{2 + 2S^2}} \frac{[|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle]}{\sqrt{2}}$$

$$\Psi_-^t(\mathbf{r}, R) = \frac{[\varphi_{1S}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \varphi_{1S}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) - \varphi_{1S}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2) \varphi_{1S}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1)]}{\sqrt{2 - 2S^2}} |\uparrow\uparrow\rangle \quad (\pi = 1)$$

$$\psi_1(\mathbf{r}, R) = " |\downarrow\downarrow\rangle (\pi = -1)$$

$$\psi_+^t = " \frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} (\pi = 0)$$

$$S = \int d^3r \varphi_{1S}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \varphi_{1S}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) = \text{intégrale de recouvrement}$$

$$\langle \psi_{\pm} | H_e(R) | \psi_{\pm} \rangle = \epsilon_{\pm}(R)$$

$$= 2E_{1S} + \frac{J(R)}{1 \pm S^2} \pm \frac{K(R)}{1 \pm S^2}$$

$$2E_{1S} = \sum_{i=1,2} \int \varphi_{1S}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{2e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2|} \right) \varphi_{1S}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) d^3r_i \times \int d^3r_i \varphi_{1S}^2(?)$$

$$J(r) = \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_{1S}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \varphi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) \left\{ \frac{-e^2}{|1-2|} - \frac{e^2}{|2-1|} - \frac{e^2}{|1-2|} + \frac{e}{2|1-2| \dots} \right\}$$

$$K(R) = \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \varphi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) [\quad] \varphi() \varphi()$$