

L 04 Titre : Diagramme d'OM de molécules diatomiques

Présentée par : Harry Beaurepaire

Correcteur : Léa Chocron & Jean-François Olivieri Date : 13/09/2021

Compte-rendu leçon correcteur

Le compte-rendu est construit comme tel :

1. Rappels : introduction du sujet, des principaux éléments et définitions qui doivent être incluses dans la leçon,
2. Notions : rappel de toutes les notions découlant des principaux éléments introduits dans la leçon. Les exemples phares et expériences à avoir en tête pour aborder sereinement la leçon et la séance de question. Ce n'est pas une correction de la leçon, mais plutôt un *glossaire de schéma* et de *mots-clefs*.
3. Avis sur le plan proposé : comporte la *correction de la leçon*, c'est-à-dire une modification des exemples, de la structure, etc si cela semble nécessaire/
4. Discussion sur des *points spécifiques* de la leçon : le contenu de cette section est lié aux discussions réalisées avec les étudiants.

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Les diagrammes d'OM sont centraux en enseignement. Ceci se reflète dans la réforme des CPGE en 2013, où les **orbitales moléculaires** et leur **utilisation en réactivité** sont devenues une pièce angulaire du programme de seconde année de PC. Ce processus s'intègre naturellement à une époque où les expériences *in silico* croissent en synergie avec développement des ressources de calcul. Ceci s'accompagne de l'intégration *sin equa non* des calculs de structure électronique dans nombre de laboratoire moléculaire : études mécanistiques, docking en pharmaceutique, ... Il devient fréquent de rencontrer des chimistes de synthèse utilisant des calculs Gaussian.

Cette leçon fait appel à nombre de notions théoriques subtiles, le plus souvent, ne faisant pas parti du coeur des parcours L3/M1/M2 des agrégatifs. Il est important dès lors, d'avoir une **approche utilitariste** des orbitales moléculaires en se limitant **aux méthodologies de construction des diagrammes** et à **l'exploitation de diagrammes moléculaires**. Cette leçon est relativement **balisée** ce qui empêche des combinaisons étranges **Thème-domaine-élément imposé**.

Lors de la construction des diagrammes, il est important de mettre l'accent sur :

- la **notion de base** : un étudiant commence par définir la base d'OA qui lui permettra de réaliser des combinaisons linéaires. Le choix de la base est une approximation par la **nature des fonctions choisies** et leur **nombre** ;
- la **notion d'écart d'énergie** : un étudiant doit avoir en tête des ordres de grandeurs des écarts énergétiques entre orbitales afin de réaliser des combinaisons linéaires finies et pertinentes ;
- la **notion de symétrie** : un étudiant commence par choisir des **éléments de symétrie** pertinents de la molécule. Une fois les éléments choisis, il doit réaliser des **opérations de symétrie** pour déterminer les orbitales dont le **recouvrement** est non nul.

Dans une approche utilitariste, il reste malgré tout important de justifier cette méthodologie au travers des hypothèses théoriques formulées en pré-requis (approximation orbitale, méthode LCAO).

La présentation de ces 3 étapes est obligatoire pour le bon déroulé de cette leçon. La construction d'un diagramme d'orbitales moléculaires n'arrive qu'après. En tant qu'enseignant, il est important de mesurer les enjeux et l'implication des outils introduits dans cette leçon. Les diagrammes des diatomiques ne sont qu'une introduction à la méthode des fragments où l'on remplace la combinaison linéaire de deux atomes par **la combinaison deux fragments**.

Un aspect essentiel est de faire la connection entre les notions de première année et les diagrammes d'orbitales moléculaires ! Nombre de paramètre de réactivité permettent de rationaliser leur construction :

- l'électronégativité ;
- les énergies de ionisation ;
- l'attachement électronique.

Par exemple, l'utilisation de l'échelle d'électronégativité de Mulliken permet de aisément connecter l'électronégativité aux niveaux HO/BV des atomes et donc de justifier le placement relatif des orbitales entre deux atomes. Ces connexions sont rarement réalisées dans les livres, il vous appartient de les faire.

Bien que la leçon puisse se passer de fondements théoriques, avoir des **connaissances minimales en chimie quantique** et une **bonne maîtrise des notations élémentaires** : notation bra/ket, notion de probabilité de présence, ... est capital ! Il est inconcevable à l'agrégation de ne pouvoir justifier ce qu'est l'équation de Schrödinger tant son importance est fondamentale. Au cours de la préparation, il sera important de revoir ces notions et d'avoir une quelques idées claires.

Pour finir, une connaissance, même élémentaire, des méthodes permettant de sonder une structure électronique sont essentielles. Les **résultats des calculs quantiques** ne sont que des **approximations**, ils doivent être croisés avec les **données spectroscopiques**.

Liste des notions :

- Construction des diagrammes d'orbitales moléculaires :
 - Fondements théoriques : Born-Oppenheimer, approximation orbitale, méthode CLOA, ...
 - Construction des diagrammes : définition de la base d'OA, analyse des symétries & de l'écart énergétique, ...
 - Méthode des fragments pour les molécules complexes
- Les comportements rationalisables
 - Plans nodaux pour l'ordre énergétique, indices de liaison ;
 - Diagramme corrélées et non corrélées dans la première période ;
 - Rationnalisation des diagrammes A-B pour des liaisons non symétriques ;
 - Théorème de Walsh et lien avec la structure de Lewis : CO ;
 - Comparaison de la réactivité de structure isoélectroniques : N_2/CO .
- Méthodes expérimentales dans la détermination des structures électroniques
 - Détermination de la structure électronique
 - Spectroscopie de photoélectron rayon X – Théorème de Koopmans ;
 - Spectroscopie électronique de transition électronique : absorption ou fluorescence rayons X ;
 - Spectroscopie électronique Auger.
 - Détermination de la densité électronique
 - Diffraction des rayons X pour les cristaux ;
 - Microscopie électronique en transmission ;
 - Microscopie à effet tunnel [STM] ;
 - Microscopie à force atomique.
- Méthodes de chimie quantique employées dans la détermination de structures électroniques
 - Méthode de type Hückel simple / Hückel élargi ;
 - Méthode de type Hartree-Fock ;
 - Méthode de type théorie de la fonctionnelle de densité [DFT].

Avis sur le plan proposé, choix des exemples :

Niveau : L2

Pré-requis:

- Atomistique : Nombres quantiques, règles de remplissage (Klechkowski, Pauli, Hund), orbitales atomiques
- Modèle de Lewis
- Paramagnétisme et diamagnétisme

I/ Des OA aux OM

1. Equation de Schrödinger
2. Approximation de Born-Oppenheimer
3. Approximations orbitales
4. Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

II/ Diagramme de H_2

1. Orbitales moléculaires de H_2
2. Construction du diagramme

III / Diagramme de O_2

1. Orbitales moléculaires de O_2
2. Construction du diagramme

La leçon en l'état est assez vide. L'agrégatif a fait le choix de construire une leçon assez théorique en s'appuyant sur un seul fil rouge : le paramagnétisme du dioxygène. Ce choix présente un intérêt chimique moyen : le dioxygène paramagnétique peut servir en RPE, ... il faudrait agrémenter d'autres exemples pour rendre cette leçon intéressante.

La partie I/ n'est pas la plus accessible pour l'enseignant ou les élèves. Il est inutile de présenter des hamiltoniens complexés si certains termes ne sont pas connus des étudiants. A ce niveau d'étude, un étudiant ne peut savoir

qu'une quantité comme $\frac{\hbar}{j} \nabla \cdot$ représente un moment. La rigueur doit être de mise et il est plus intéressant de traduire ces équations et approximations en sens physique lors de la présentation d'une méthode pour construire des diagrammes d'orbitales moléculaires.

Les autres parties sont exploitables mais il sera nécessaire de rajouter des diagrammes afin de réaliser des comparaisons physiques entre molécules diatomiques !

Voici un plan plus adapté aux personnes ayant un profil moléculaire. En fonction de vos affinités et de votre rapidité, il faudra ajuster à votre convenance.

I/ Construction des diagrammes symétriques A-A

1. Définition d'une base d'orbitales réduite
2. Ecart d'énergie & symétries
3. Construction du diagramme d'énergie de N_2 et O_2

Transition : Evolution des diagrammes dans la première période / Explication par l'électronégativité / Existence dans la nature en s'appuyant sur l'indice de liaison.

II/ Construction des diagrammes des molécules A-B

1. Base, écart d'énergie et symétries
2. Interaction à 3 orbitales
3. Construction du diagramme de CO

Transition : La nature des atomes impliquent que même deux atomes décrit par une même base d'OA ont des diagrammes différents. Ces comportements, rationalisables par les propriétés atomiques, permettent de justifier certaines propriétés chimiques.

III/ Quelques propriétés chimiques au travers des diagrammes orbitales

1. Ionité et covalence des liaisons chimiques HF/CO + valeurs exp.]
2. Caractère liant/non liant/anti-liant [lien structure-propriété, comparaison O_2^+ , O_2 , O_2^- et N_2^+ , N_2 , N_2^-]
3. Diamagnétisme et paramagnétisme au sein de la deuxième période
4. Théorème de Walsh : réactivité comparée de structures isoélectroniques [N_2 /CO : formule de Lewis, moment dipolaire, ...]

Ccl : Présentation d'une carte heuristique pour la construction des diagrammes orbitales, ouverture sur la méthode des fragments où les atomes sont remplacés par des fragments préalablement construits.

Il faudra ajouter aux prérequis précédents l'ensemble des approximations théoriques nécessaire à l'élaboration d'un diagramme d'orbitale.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Les commentaires ci-dessous sont en lien avec la leçon ou liés aux questions/discussions réalisées avec les étudiants pendant la séance de question. Hors contexte, ils n'ont aucun sens :) !

Equation de Schrödinger

Il faut être prudent sur ce qui est communément appelé **l'équation de Schrödinger**. L'évolution d'un système quantique décrit par la fonction $|\Psi\rangle$ est décrit par :

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\Psi\rangle$$

Il se trouve que lorsqu'un système est **stationnaire**, un système est décrit par l'équation de Schrödinger, une **équation linéaire aux valeurs propres** :

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$$

Traitement analytique des CLOA (ex : H_2)

En cas de traitement d'un calcul analytique réalisé au tableau, une leçon au niveau L_2 doit absolument présenter un traitement rigoureux avec les étapes suivantes soulignées :

1. Définition d'une base [orbitales $1s_1$ et $1s_2$ représentées par les ket $|1\rangle$ et $|2\rangle$]

$$|\Psi\rangle = c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle$$

2. L'application à l'équation de Schrödinger stationnaire

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

3. La projection sur les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$

$$\langle 1|\hat{H}|\Psi\rangle = c_1\langle 1|\hat{H}|1\rangle + c_2\langle 1|\hat{H}|2\rangle = c_1E\langle 1|1\rangle + c_2E\langle 1|2\rangle$$

$$\langle 2|\hat{H}|\Psi\rangle = c_1\langle 2|\hat{H}|1\rangle + c_2\langle 2|\hat{H}|2\rangle = c_1E\langle 2|1\rangle + c_2E\langle 2|2\rangle$$

en utilisant les notations de Hückel (connaître leur sens et les justifier), on a :

$$\langle 1|H|1\rangle = \langle 2|H|2\rangle = \alpha$$

$$\langle 1|H|2\rangle = \langle 2|H|1\rangle = \beta$$

$$\langle 1|2\rangle = \langle 2|1\rangle = s$$

On trouve immédiatement que :

$$\begin{pmatrix} \alpha - Es & \beta \\ \beta & \alpha - Es \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

La recherche des valeurs propres ϵ_1, ϵ_2 puis des vecteurs propres $|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle$ conduit au diagramme de H_2 . Le facteur de normalisation des orbitales moléculaires est assuré par les conditions de normalisations :

$$\langle \Psi_1|\Psi_1\rangle = \langle \Psi_2|\Psi_2\rangle = 1$$

Ces étapes de raisonnement sont à maîtriser que ça soit pour les écrits et les oraux. Les **systèmes quantiques à deux états** peuvent tous se traiter de cette manière et tombent au concours (spins, ...).

Calculs de chimie quantique

Nous n'allons faire que résumer les grandes méthodes de calcul à avoir en tête et de leurs hypothèses associées :

- **méthode de type Hückel simple**

- Approximation de Born-Oppenheimer
- Approximation orbitale
- Méthode de combinaison linéaire des orbitales
- Les orbitales π sont les seuls considérées dans cette méthode
- Paramètres de Hückel sont définies comme :
 - Intégrales de Coulomb et d'échange

$$H_{ij} = \langle i|\hat{H}|j\rangle = \begin{cases} H_{ij} = \alpha & i = j \\ H_{ij} = \beta & |i - j| = 1 \\ H_{ij} = 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

- Recouvrement des orbitales atomiques

$$s_{ij} = \langle i|j\rangle = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases}$$

Ceci permet d'obtenir un déterminant séculaire à résoudre de la forme (dans le cas d'un polyène linéaire) :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \dots & 0 \\ \beta & \alpha - E & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \alpha - E & \beta \\ 0 & \dots & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Il est important de savoir donner un sens physique à ces approximations et d'identifier immédiatement les limites : **deux polyènes identiques** mais diastéréoisomères Z/E auront la **même énergie**, les **paramètres géométriques** (longueur de liaison, etc) ne jouent aucun rôle, ...

- **méthode type Hartree**

On considère ici un système polyélectronique composé de N électrons dont la fonction d'onde s'écrit comme un produit de fonctions d'ondes :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \chi_i(\vec{r}_i)$$

comme pouvant être décrit par un hamiltonien de la forme :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i$$

Chaque électron est soumis à un potentiel d'interaction de la forme :

$$\hat{h}_i = \underbrace{\frac{\hat{p}_i^2}{2m_e}}_a - \underbrace{\sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{\hat{r}_{ik}}}_b + \underbrace{\sum_k \hat{V}_k(\{j\}_{j \neq k})}_c$$

avec **a** : l'énergie cinétique associée à l'électron i, **b** : l'énergie potentielle d'interaction avec les noyaux, **c** : le potentiel exercé par les électrons j sur l'électron k.

- **méthode type Hartree-Fock**

La méthode de Hartree-Fock ajoute une dimension en plus aux calculs précédents : **le spin**. L'électron est une particule de spin demi-entier, ce qui mathématiquement a pour conséquence que la fonction d'onde est antisymétrique par permutation :

$$\hat{P}_{i \rightarrow j} \Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_i, s_i, \dots, r_j, s_j, \dots, r_N, s_N) = -\Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_j, s_j, \dots, r_i, s_i, \dots, r_N, s_N)$$

Mathématiquement, un déterminant est **antisymétrique par permutation de deux colonnes ou lignes**, on peut donc construire une fonction d'onde antisymétrique grâce à cet outil.

L'Hamiltonien du système peut être approximé et s'écrire sous une forme similaire à celui de Hartree :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i$$

Chaque électron, dans un système à nombre pair d'électron, est décrit par un terme monoélectronique de la forme :

$$\hat{h}_i = \underbrace{\frac{\hat{p}_i^2}{2m_e}}_a - \underbrace{\sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{\hat{r}_{ik}}}_b + \underbrace{\sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij})}_c$$

où le terme c est le terme modifié par la nouvelle forme de la fonction d'onde. J_{ij} donnera l'intégrale de Coulomb définissant la répulsion électronique entre l'électron i et j ; K_{ij} donnera l'intégrale d'échange définissant l'effet de l'échange entre deux électrons.

Ce dernier terme est celui permettant de prendre qu'il **existe un coût énergétique à rapprocher deux électrons de même spin**. Lorsque deux électrons sont de même spins, ce terme est nul.

- **méthode type théorie de la fonctionnelle de densité**

Le principal apport de cette méthode est de changer la grandeur décrivant la structure électronique. Au lieu de considérer qu'un système à N électrons est décrit par une fonction d'onde (3N degrés de liberté), le système est décrit par la **densité électronique** (3 degrés de liberté) :

$$\rho(\vec{r}) = \int |\Psi(\vec{r}, s, \vec{r}_2, s_2, \dots, \vec{r}_N, s_N)|^2 ds ds_2 d\vec{r}_2 \dots ds_N d\vec{r}_N$$

où s_i est le degré de liberté de spin et \vec{r}_i la position de l'électron i.

L'idée élémentaire est d'exprimer l'énergie du système comme une **fonctionnelle** de la densité électronique et la minimiser

$$E[\rho(\vec{r})] + \text{minimisation} \implies \text{obtention de } \rho_0(\vec{r})$$

où ρ_0 est la densité électronique dans l'**état fondamental**. Ce théorème qui assure l'existence et l'unicité de la densité électronique est appelé le **théorème de Kohn & Sham**.

Réf : Essentials of computational chemistry, Theories and Model, C. J. Cramer

Bibliographie :

- **Données**

<https://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml> : Banque de données de calcul Hartree-Fock réalisés à l'aide de Gaussian avec une possible visualisation des orbitales moléculaires ;

<https://www.staff.ncl.ac.uk/bruce.tattershall/teaching/maingrps/como/co.php> : Diagramme orbitalaire de CO interactif ;

<https://www.chemtube3d.com/> : Visualisation 3D d'orbitales moléculaires et de processus réactifs ;

https://scilearn.sydney.edu.au/fychemistry/calculators/mo_diagrams.shtml : Ressources permettant la visualisation de nombre de diagramme d'orbitale de molécules diatomiques ;

https://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/atomic_orbitals/2p/index.html : Ressources permettant la visualisation 3D des orbitales moléculaires.

- **Ressources pour la leçon**

- **Ressources**

Tout-en-un PC/PC*, Dunod, B. Fosset & J.-B. Bernard, Chp.7 : Orbitales Moléculaires ;

Chimie : un accompagnement au quotidien, T. Ribeyre, Chp. 10 : Orbitales moléculaires et réactivité ;

Chimie Organique : une approche orbitale, P. Chaquin & F. Volatron, Chp. 1 ;

Structure électronique des molécules, De l'atome aux molécules simples, Tome 1, Yves Jean & F. Volatron, Chp. 3 & 5 ;

https://www.meta-synthesis.com/webbook/39_diatomics/diatomics.php: Site contenant nombre de diagrammes et quelques indications claires sur les diatomiques (existence dans la nature, condition de T-P, ...) ;

<https://www.chem1.com/acad/webtext/chembond/cb08.html> : Site contenant une carte heuristique avec les principales étapes de raisonnement. Ce genre de schéma doivent transparaître au niveau de la leçon ou de tout un module universitaire.

- **Ressources pour la séance de question**

Elements de chimie quantique – à l'usage des chimistes, J.-L. Rivail : Livre plus poussé mais permettant de se familiariser avec les outils de la chimie quantique utilisé par les chimistes ;

<https://www.chimie.ens.fr/wp-content/uploads/sites/4/2019/12/Agreg-Rappels-Chimie-Theorique.pdf> : Cours donné par Nicolas Chéron aux agrégatifs de chimie de l'ENS de Lyon ;

<https://toutestquantique.fr/effet-tunnel/> : Vidéo de vulgarisation de ce qu'est l'effet tunnel et comment cela fonctionne.