

Notions simples sur les orbitales moléculaires à l'aide de l'exemple du dioxygène

I Le principe de la méthode des OM

On cherche à décrire quantiquement un ensemble d'atomes liés. On suppose que les fonctions propres (Les OM) de l'opérateur Hamiltonien qui décrit le système global sont des combinaisons linéaires des fonctions propres des Hamiltoniens de chaque atome (les OA). C'est donc la méthode OM CLAO (combinaison linéaire des orbitales atomiques).

Le problème est de sélectionner les OA à utiliser. A priori il faudrait prendre toutes les OA (occupées ou vacantes) des atomes. En pratique, on se limite aux OA occupées. Ainsi pour la molécule de dioxygène, on considère les OA 1s, 2s et 2p. Ceci fait en tout 5 fois 2 = 10 OA.

Comme il s'agit d'un changement de base, le nombre de fonctions se conserve. Ainsi 10 OA doivent donner 10 OM. Il suffit de trouver une matrice 10 10 de passage.

II Les éléments de symétrie

Pour alléger un peu le calcul, on classe les OA en fonction des éléments de symétrie du problème. Seules les OA "de même symétrie" peuvent se combiner entre elles. Dans le cas des molécules diatomiques linéaires, il n'y a que deux éléments de symétrie :

l'invariance par rotation par rapport à l'axe de liaison : symétrie dite σ ;

l'invariance ou le changement de signe lors d'une symétrie par rapport à un plan passant par l'axe : symétrie dite π .

Soit z l'axe internucléaire. Les OA de type σ sont : 1s, 2s, 2pz (6 en tout). Les OA de type π sont les 2px et 2py. Comme les 2px et 2py sont orthogonales entre elles, il suffit de deux matrices 2 2 et non d'une vraie 4 4.

La symétrie fait donc réduire la matrice de transformation au lavage. D'une 10 10, nous passons à une 6 6 et à deux 2 2.

Les coefficients des différentes OA doivent respecter la symétrie des atomes, c'est à dire que le coefficient de la 2pz de O1 et de celle de O2 doivent être les mêmes au signe près.

Les 10 OA vont donc engendrer 10 OM. Il y aura 6 OM de type σ et 4 de type π .

III Niveau liant et niveau antiliant.

Lorsque l'énergie d'une OM est inférieure à celui des OA qui la compose, le niveau est dit liant, et réciproquement. Une OM antiliante est indiquée en *. Dans les molécules symétriques, il a autant d'OM liantes que d'antiantes. Il y aura donc pour le dioxygène trois σ , trois σ^* , deux π et deux π^* . Une OA possède deux places, il y en a donc deux dans une OM.

Les OM π engendrées par les OA px et py sont identiques à une rotation de 90° près. Il n'y aura donc que deux niveaux d'énergies π . Les niveau π seront donc dégénérés deux fois.

L'expression des OM π est "claire et brutale" :

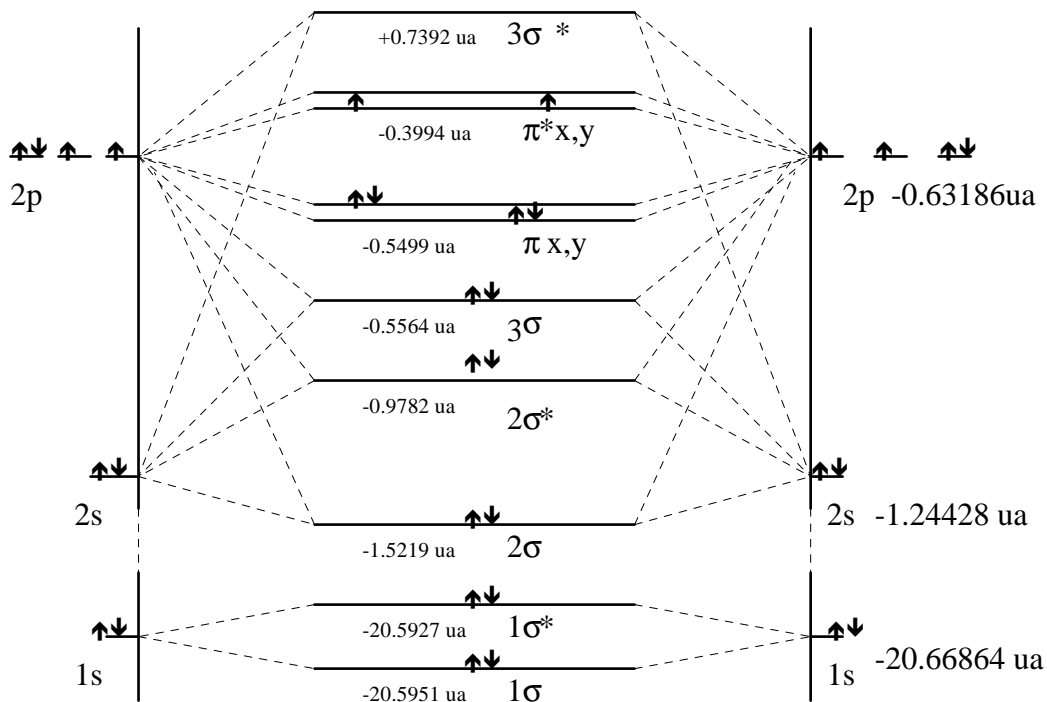
$$\pi_x = 1/\sqrt{2} (2p_x O1 + 2p_x O2) \quad \pi_x^* = 1/\sqrt{2} (2p_x O1 - 2p_x O2)$$

$$\pi_y = 1/\sqrt{2} (2p_y O1 + 2p_y O2) \quad \pi_y^* = 1/\sqrt{2} (2p_y O1 - 2p_y O2)$$

Le terme $\sqrt{2}$ est là pour normaliser l'OM.

Pour les OM σ , c'est à priori moins évident. On obtient les coefficients de la matrice 6 6 par itération, le critère d'arrêt étant l'obtention d'une énergie associée à l'OM (via Hamiltonien fois OM = E fois OM) minimale à ϵ près. On peut démontrer que l'énergie trouvée est toujours un majorant de celle de la fonction propre exacte (mais incalculable précisément).

Après un séjour de quelques milli-secondes dans un Cray à architecture parallèle et à processeur RISC, on obtient le diagramme d'énergie suivant. Les énergies sont en u.a. : 1 u.a. = 27.2 éV.



Les lignes de rappel montrent les OA qui contribuent majoritairement à une OM donnée. On constate que la σ_{1^*} et la σ_1 sont engendrées quasi exclusivement par les 1s. Ceci est généralisable. Lorsque l'écart entre 2 OA de même symétrie dépasse 0.5 u.a., elles ne contribuent pas simultanément aux mêmes OM.

On peut constater sur les OM π et 1σ que l'abaissement d'énergie entre l'OM liante et l'OA qui l'engendre est inférieur à celui qui sépare l'OM antiliante de même filiation et cette OA. On dit que : **la liante est moins liante que l'antiliante n'est antiliante.**

Exercice : A l'aide de ce principe, expliquez pourquoi la molécule de He₂ ou celle de Ne₂ n'est pas stable par rapport aux atomes.

Exercice : Tracez l'allure du diagramme de N₂ et de F₂.

On procède au remplissage des 16 électrons en partant du bas. On laisse le maximum d'électrons célibataires (comme dans l'atome) .

La configuration électronique de O₂ est donc : $1\sigma^2 1\sigma^{*2} 2\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$.

Notions simples sur les OM

Le spin total est de 1 (il y a deux électrons célibataires). Ce résultat est confirmé par des mesures spectroscopiques.

IV Indice de liaison

Il y a 6 électrons dans des OM antiliantes et 10 dans des OM liantes. On définit l'indice de liaison comme la différence entre ces deux nombres sur 2. L'indice de liaison de O_2 est donc de 2, **coucou Mr Lewis**.

Par contre on constate que le dioxygène est un diradical, ce que ne montre pas la théorie de Lewis.

V Transitions entre niveaux électroniques HO BV

Considérations délicates :

La généralisation des résultats précédents est délicate. La nomenclature σ , π ne s'applique en théorie des OM qu'aux molécules linéaires. La nomenclature des OM relève de la théorie des groupes de symétrie.

Si l'on se limite à une approche de type hybridation, c'est à dire en terme de liaison localisée entre deux atomes, il est possible de "définir" trois types de niveaux d'énergie : le σ , le π et le n.

Le niveau n est un niveau dit non liant qui est créé par la présence d'un doublet libre sur un atome participant à une liaison (doublets de O dans la liaison C=O par exemple).

L'absorption d'un photon peut transférer un électron d'un niveau occupé, en général le dernier occupé : **HO** (pour haute occupée), vers un niveau qui possède des places vacantes : **BV** (pour basse vacante). Dans le dioxygène la transition HO BV est de type $\pi \pi^*$.

Souvent une transition $\pi \pi^*$ est dans le proche UV, Elle peut passer dans le visible si les niveaux π sont plus serrés. C'est lié à la **conjugaison**.

Si il existe un niveau non liant (niveau n), induit par la présence d'un atome à doublet libre (O, N ..) la HO peut être de type n. Si la BV est de type π^* (cas du carbonyle : C=O), on parle de transition n π^* .

Si la HO est de type σ et la BV de type σ^* on parle de transition $\sigma \sigma^*$. C'est le cas des alcanes.

Retenez ceci :

Pour un alcane la transition $\sigma \sigma^*$ se produit vers 120 nm (transparence UV)

Pour un alcène la transition $\pi \pi^*$ se produit vers 180 nm

Pour un carbonyle, la transition n π^* se produit vers 270 nm.

La conjugaison "remonte" λ d'environ 15 à 20 nm par paire d'électrons π conjugués.

Ainsi une cétone est colorée si elle possède au moins 16 ou 18 π conjugués. C'est le cas de la 1,5-diphénylpenta-1,4-diène-3-one.