



N° d'ordre : .....

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et**  
**de la Recherche Scientifique**

**Université de M'sila**  
**Faculté des Sciences**  
**Département de Physique**

**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER**

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Physique des Particules à haute Energie**

Par

***Belhadj Kawther***

**THEME**

---

**Calcul des orbitales moléculaire du dioxyde du carbone CO<sub>2</sub>**  
**- étude comparative avec la technique EMS -**

---

Soutenue le : 25/06/2013

Devant le jury composé de :

# Remerciements

En préambule à ce mémoire je remercie ALLAH *le Tout puissant de m'avoir aidé et donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude, et donné la volonté d'achever ce modeste travail.*

*Mes remerciements et ma reconnaissance vont particulièrement à ma directrice de mémoire Madame **NAHAOUA Samra M.A.A** à l'Université de M'sila, pour sa disponibilité, ses précieuses orientations, sa patience et surtout sa modestie, l'expression de ma profonde gratitude et mes respects.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur **B.DEGHFEL M.C.A** à l'Université de M'sila d'avoir accepté de présider ce jury.*

*Je suis à la fois honorée et heureuse que : O.Mebarki **M.A.A** à l'Université de M'sila d'avoir accepté de faire partie de ce jury en tant qu'examinatrice.*

*Je ne saurais oublier toutes les personnes qui m'ont encouragée et aidée de près et de loin, mes enseignants qui m'ont enseignée durant tout le cursus et mes collègues.*

**Belhadj Kawther**

## *Dédicaces*

*A mes très chère parents en gratitude spécialement de tout ce qu'ils ont fait pour moi ; par leur soutiens moral et économique. Que dieu vous protège et vous garde pour nous.*

*A mes chères sœurs, a mon frère et sa petite famille.*

*A toutes ma grande famille.*

*A toute mes amies*

*A toute mes collègues de la promotion 2013*

*A tous ceux qui me sont chères et proches.*

*Je dédie ce travail.*

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE .....	Page3
<b>CHAPITRE I : LES ORBITALES ATOMIQUES</b>	
I-1-Equation de Schrödinger stationnaire .....	Page5
I-1-1-L'équation de Schrödinger stationnaire .....	Page5
I-1-2-particule dans un potentiel coulombien -Atome d'hydrogène.....	Page6
I-1-3-Les orbitales atomique de l'atome d'hydrogène.....	Page8
I-1-4- Système hydrogénoïdes.....	Page9
I-2-Méthodes d'approximation.....	Page12
I-2-1- Méthode de perturbation indépendante du temps .....	Page12
I-2-2-2-Méthode variationnelle .....	Page13
<b>CHAPITRE II : CONSTRUCTION DES ORBITALES MOLECULAIRES : METHODE C.L.O.A.</b>	
II-1-les orbitale moléculaires.....	Page15
II-2- Orbitales hybrides .....	Page15
II-2-1- Hybridation $sp$ .....	Page15
II-2-1- Hybridation $sp^2$ .....	Page16
II-2-1- Hybridation $sp^3$ .....	Page17
II-3-Méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques C.L.O.A. ....	Page17
II-4-Méthode de Huckel.....	Page18
II-4-1-Application C.L.O.A à la molécule diatomique.....	Page18
II-4-2-Ecriture des expressions des orbitales moléculaire .....	Page19
II-4-3-Analyse des orbitales moléculaires.....	Page21

II-4-3-Analyse des énergies.....	Page21
II-5-Symétrie dans les molécules.....	Page22
II-5-1-Symétrie des orbitales atomiques .....	Page22
II-5-1-1-Orbitale atomique S.....	Page22
II-5-1-2-Orbitale atomique P.....	Page22
II-5-2- opérations et éléments de symétrie des molécules .....	Page23
II-5-3- Classification des molécules relative à leur symétrie .....	Page25
II-6-1-Le dioxyde de carbone CO <sub>2</sub> .....	Page25
II-6-2- Géométrie de la molécule CO <sub>2</sub> .....	Page26
II-6-3-Diagrammes d'énergie des orbitales atomique de CO <sub>2</sub> .....	Page27
<b>CHAPITRE III : VERIFICATION DES ORBITALES MOLECULAIRES DU CO<sub>2</sub></b>	
III-1-Développement de l'orbitale moléculaire sur une base slaterienne .....	Page29
III-2-Processus de collision des molécules .....	Page29
III-3-Le processus de simple ionisation (e, 2e) .....	Page30
III-4- Cinématiques de la réaction (e,2e) .....	Page31
III-4-1- Cinématique symétrique non coplanaire .....	Page31
III-5-Notion de section efficace.....	Page32
III-5-1- Section efficace triplement différentielle (SETD) .....	Page33
III-6- Résultats d'EMS (Electron Momentum Spectroscopy).....	Page33
III-7- Résultats et discussion .....	Page36
CONCLUSION.....	Page37

## INTRODUCTION GENERALE

La résolution analytique de l'équation de Schrödinger stationnaire pour des systèmes simples composés d'un électron et d'un noyau (atome d'hydrogène, systèmes hydrogénoïdes ...) permet de déterminer la fonction d'onde décrivant l'état du système, qui donne des résultats en bon accord avec l'expérience. Ces fonctions d'ondes appelées souvent orbitales atomiques constituent des fonctions de base pour la détermination des fonctions d'ondes des systèmes complexes (molécules ou ions) appelées également les orbitales moléculaires.

L'hamiltonien de ces systèmes complexes a en plus un potentiel de perturbation (ou les interactions électron-électron et proton-proton sont prises en considération), la résolution de l'équation de Schrödinger composé de plus de deux particules semble impossible c'est pour cette raison on a recourt à des méthodes d'approximation, parmi d'elles : la méthode des perturbations stationnaires et la méthode variationnelle : la méthode des perturbations stationnaires consiste à donner une solution approché à l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien exacte (avec un potentiel perturbatif), par contre la méthode variationnelle consiste à donner une solution exacte à l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien approché (sans un potentiel perturbatif).

On focalise dans notre étude sur la méthode variationnelle, et en utilisant la méthode CLOA pour décrire les orbitales moléculaires du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , dans cette méthode les orbitales moléculaires peut être développé sous forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques des atomes constituant la molécule (carbone, oxygène). La méthode variationnelle permet de déterminer un système de  $n$  équations ( $n$  nombre d'atomes), ensuite on utilise la méthode d'Huckel pour simplifier l'écriture et la résolution de ce système d'équations. Les solutions sont les coefficients de pondération des orbitales atomiques dans la combinaison linéaire, enfin on va utiliser les orbitales moléculaires du  $\text{CO}_2$  dans le calcul de sections efficace triplement différentiel d'ionisation simple du  $\text{CO}_2$  (avec un programme en fortran 90), ces valeurs calculées seront comparées avec celles expérimentales, cette étape permet de vérifier la qualité des orbitales moléculaires obtenues par la méthode CLOA

Ce manuscrit comporte trois chapitre : dans le premier chapitre, on présente l'équation de Schrödinger stationnaire pour l'atome d'hydrogène, ensuite on donne les solutions analytiques qui sont les orbitales atomiques, ensuite on déduit celles d'un système hydrogénoïde et on présente les deux méthodes d'approximation : la méthode des perturbations stationnaires, et la méthode vibrationnelle. Dans le second chapitre on présente la méthode CLOA et celle d'Huckel, ainsi la théorie des groupes des molécules, pour construire les orbitales moléculaires du  $\text{CO}_2$  en respectant

la symétrie de la molécule, dans le troisième chapitre on calcule la section efficace triplement différentiel d'ionisation simple du  $\text{CO}_2$  avec une cinématique symétrique non coplanaire, ces sections efficaces calculées seront comparées avec les valeurs expérimentales, ces dernière sont mesurées avec la technique EMS. La comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales permet d'évaluer simultanément les orbitales moléculaires du  $\text{CO}_2$  et la méthode utilisée dans le calcul de ces orbitales moléculaires : la méthode CLOA.

# CHAPITRE I : LES ORBITALES ATOMIQUES

## Chapitre I : les orbitales atomiques

### I-1-Equation de Schrödinger stationnaire :

#### I-1-1-L'équation de Schrödinger stationnaire :

La fonction d'onde  $\psi(\vec{r}, t)$  d'une particule de masse  $m$  sous l'action d'un potentiel scalaire  $V(\vec{r}, t)$ , obéit à l'équation de Schrödinger [1] :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.1})$$

Avec  $\hbar = h/2\pi$  est la constante de Planck réduite

Pour une particule libre dont l'énergie potentielle est nulle en tout point de l'espace  $V(\vec{r}, t) = 0$  (la particule n'est donc soumise à aucune force) l'équation de Schrödinger (I.1) devient :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.2})$$

Cette équation différentielle de second ordre admet des solutions de la forme :

$$\psi(\vec{r}, t) = A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

Avec :  $A$  est une constante de normalisation,  $\vec{K}$  vecteur d'onde,  $\omega$  la pulsation

Une particule mise dans un potentiel indépendant de temps  $V(r)$  et d'énergie  $E = \hbar\omega$  sa fonction d'onde  $\psi(\vec{r}, t)$  doit vérifier l'équation (I.1) et qui s'écrit sous la forme de produit des fonctions  $\varphi(r)$  et  $\chi(t)$  :

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(r) \chi(t) \quad (\text{I.3})$$

Avec  $\varphi(r)$  c'est une fonction dépend de  $\vec{r}$ , et  $\chi(t)$  une fonction dépend de  $t$

En reportant (I.3) dans (I.1) il vient :

$$i\hbar \varphi(r) \frac{d\chi(t)}{dt} = \chi(t) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(r) \right] + \chi(t) V(r) \varphi(r) \quad (\text{I.4})$$

Si nous divisons de part et d'autre par le produit  $\varphi(r)\chi(t)$ , nous obtenons :

$$\frac{i\hbar}{\chi(t)} \frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{1}{\varphi(r)} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\varphi(r) \right] + V(r) = \hbar\omega \quad (\text{I.5})$$

Nous obtenons pour  $\chi(t)$  une équation différentielle qui a la solution suivante :

$$\chi(t) = e^{-i\omega t}$$

Et pour  $\varphi(r)$ , nous obtenons, l'équation suivante:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\varphi(r) + V(r)\varphi(r) = \hbar\omega\varphi(r) \quad (\text{I.6})$$

Donc la solution stationnaire  $\psi(\vec{r}, t)$  de l'équation de Schrödinger est donné par :

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(r)e^{-i\omega t}$$

L'équation (I.6) présente l'équation de Schrödinger stationnaire, qui s'écrit sous la forme [1] :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \varphi(r) = E\varphi(r) \quad (\text{I.7})$$

### I-1-2-particule dans un potentiel coulombien -Atome d'hydrogène :

On essaye de résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire pour une particule mise dans un potentiel coulombien, l'atome d'hydrogène constitué d'un proton et d'un électron exerçant l'un sur l'autre une attraction électrostatique fournit l'exemple le plus simple de ce type.

Particule	Electron	Proton
Masse $m$ (kg)	$0,91 \times 10^{-30}$	$1,7 \times 10^{-37}$
Charge $q$ (Coulomb)	$-1,6 \times 10^{-19}$	$1,6 \times 10^{-19}$

Tableau(I.1) : Les propriétés d'un proton et d'électron

L'énergie électrostatique correspondante est :

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = -\frac{ke^2}{r} \quad (\text{I.8})$$

Où  $r$  désigne la distance entre l'électron et le proton,  $K$  est la constante de coulomb.

L'hamiltonien du système (électron + proton) est :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2(m_e + m_p)} \Delta - \frac{ke^2}{r} \quad (\text{I.9})$$

Avec :  $m_e$  et  $m_p$  sont respectivement les masses de l'électron et le proton respectivement.

L'équation (I.7) devient [1] :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2(m_e + m_p)} \Delta - \frac{ke^2}{r} \right] \varphi(r) = E\varphi(r) \quad (\text{I.10})$$

Selon la géométrie sphérique de l'atome l'utilisation des coordonnées sphériques simplifie l'écriture de l'équation de Schrödinger ainsi le remplacement de ce système à deux corps à un seul corps de masse  $\mu$  mis au centre de gravité du système, l'équation obtenue s'écrit sous la forme :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2\mu r^2} L^2 - \frac{e^2}{r} \right] \varphi(r, \theta, \varphi) = E\varphi(r, \theta, \varphi) \quad (\text{I.11})$$

Avec :  $L$  le moment cinétique angulaire, et  $\mu$  la masse réduite définie par l'expression suivante :

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = m_e \left(1 - \frac{m_e}{m_p}\right)$$

### I-1-3-Les orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène :

Pour résoudre l'équation (I.11), posons la solution  $\varphi(r)$  sous la forme de produit de deux fonctions qui dépendent respectivement de  $r$  et des angles  $\theta$  et  $\varphi$  [1] :

$$\varphi_{n,l,m}(r) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{I.12})$$

Avec  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  sont les harmoniques sphériques qui sont les fonctions propres des moments angulaires L [1].

Donc, le seul problème qui reste à résoudre est l'équation radiale  $R(r)$  dépendante de  $r$  :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{ke^2}{r} \right] R(r) = ER(r) \quad (\text{I.13})$$

L'étude du comportement asymptotique lorsque  $r$  tend vers l'infini conduit à une solution  $\varphi(r)$  qui peut être générée pour  $r$ , donc la solution radiale est donnée par :

$$R_{n,l}(r) = \frac{e^{-r/a_0}}{r} \left( \frac{r}{a_0} \right)^{l+1} \sum_{q=0}^{n-l-1} c_q \left( \frac{r}{a_0} \right)^q$$

Avec :  $n, l, m$  sont les nombres quantiques,  $n$  entier,  $0 \leq l \leq n-1$   $-l \leq m \leq +l$

$a_0$  est la constante de Bohr :  $a_0 = \frac{\hbar^2}{k\mu e^2}$

$E_I$  est l'énergie d'ionisation de l'hydrogène:  $E_I = \frac{k^2 \mu e^4}{2\hbar^2}$

$c_q = (-1)^q \left( \frac{2}{n} \right)^q \frac{(n-2l)!}{(q-n)!} \frac{(2l+1)!}{q!(q+2l+1)!} c_0$  ;  $c_0$  est constante de normalisation

les harmoniques sphériques [1] sont définies par :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} e^{im\varphi} (\sin \theta)^{-m} \frac{d^{l-m}}{d(\cos \theta)^{l-m}} (\sin \theta)^{2l}$$

La solution de l'équation (I.12) est :

$$\varphi_{n,l,m}(r) = \frac{e^{-r/a_0}}{r} \left( \frac{r}{a_0} \right)^{l+1} \sum_{q=0}^{n-l-1} c_q \left( \frac{r}{a_0} \right)^q \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} e^{im\varphi} (\sin \theta)^{-m} \frac{d^{l-m}}{d(\cos \theta)^{l-m}} (\sin \theta)^{2l} \quad (\text{I.14})$$

Les énergies correspondante à ces états sont données par :

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2}$$

Souvent les théoriciens chimistes appellent les fonctions d'onde  $\varphi(r)$  : les orbitales atomiques, au tableau (I.2) donne les orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène des premiers niveaux [1] :

Niveaux	Orbitales
1s	$\varphi_{n=1,l=0,m=0} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$
2s	$\varphi_{n=2,l=0,m=0} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
2p	$\varphi_{n=2,l=1,m=1} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{i\varphi}$ $\varphi_{n=2,l=1,m=0} = -\frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$ $\varphi_{n=2,l=1,m=-1} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{-i\varphi}$

Tableau (I.2) : Les formes des orbitales atomiques des premiers niveaux de l'atome d'hydrogène

### I-1-4- Système hydrogénéoïdes :

Un système hydrogénéoïde est un atome ou un ion ,d'un noyau comporte Z proton, et d'un seul électron comme l'atome d'hydrogène, le potentiel d'attraction électrostatique entre le noyau de charge  $zq$  et l'électron de charge  $-q$  est [1]:

$$V(r) = -\frac{kzq^2}{r} = -\frac{kze^2}{r} \tag{I.15}$$

On suit le même raisonnement utilisé pour résoudre l'équation de l'atome d'hydrogène, la fonction  $\varphi(r)$  est obtenue en posant :

$$E_n(z) = E_n z^2 = -\frac{E_1}{n^2} z^2 \quad \text{et} \quad a_0(z) = \frac{a_0}{Z}$$

On obtient :

$$R_{n,l}(r) = \frac{e^{-\lambda'_{k,l} r/a_0(z)}}{r} \left( \frac{r}{a_0(z)} \right)^{l+1} \sum_{q=0}^{k-1} c_q \left( \frac{r}{a_0(z)} \right)^q$$

Donc la solution  $\varphi(r)$  est :

$$\varphi_{n,l,m}(r) = \frac{e^{-\lambda'_{k,l} r/a_0(z)}}{r} \left( \frac{r}{a_0(z)} \right)^{l+1} \sum_{q=0}^{k-1} c_q \left( \frac{r}{a_0(z)} \right)^q \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1(l+m)!}{4\pi(l-m)!}} e^{im\varphi} (\sin\theta)^{-m} \frac{d^{l-m}}{d(\cos\theta)^{l-m}} (\sin\theta)^{2l} \quad (\text{I.16})$$

Les systèmes hydrogénoïdes sont plus petit que l'atome d'hydrogène car le noyau et l'électron sont plus fortement liés, donc ils ont les mêmes fonctions d'onde que l'atome d'hydrogène mais les dimensions sont réduite d'un facteur  $z$  et les énergies sont multipliés par un facteur  $z^2$ .

Les chimistes utilisent des orbitales atomiques réelles des atomes hydrogénoïdes formée par les combinaisons linéaires des fonctions complexe ; **sachant que chaque combinaison linéaire de fonctions propres de même énergie sont fonction propre de l'hamiltonien avec la même valeur propre.**

L'énergie de l'atome d'hydrogène ne dépend pas que  $m$ , les états  $2p_1$  et  $2p_{-1}$  appartiennent au même niveau d'énergie dégénéré ; chaque combinaison linéaire de ces deux orbitales atomiques est une fonction propre de l'hamiltonien avec la même énergie, on choisit la combinaison qui donne une orbitales atomique réelle, le tableau (I.3) donne les orbitales atomiques et leurs combinaisons réelles [6], par exemple l'orbitale  $\varphi_{2p_x}$

$$\varphi_{2p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2p_{-1}} + \varphi_{2p_1}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin\theta \cos\phi \quad (\text{I.17})$$

Donc :

$$\varphi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} x e^{-Zr/2a} \quad (\text{I.18})$$

De même pour obtenir  $\varphi_{2p_y}$  on utilise la combinaison suivante :

$$\varphi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} y e^{-Zr/2a} \quad (\text{I.19})$$

La fonction  $\varphi_{2p_z}$  est réelle et donnée par :

$$\varphi_{2p_z} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{2a} \right)^{5/2} z e^{-Zr/2a} \quad (I.20)$$

Niveaux	Orbitales
1s	$1s = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a}$
2s	$2s = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{Zr}{a} \right) e^{-Zr/2a}$
2p	$2p_z = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \cos \theta$ $2p_x = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin \theta \cos \phi$ $2p_y = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin \theta \sin \phi$
3s	$3s = \frac{1}{81(3\pi)^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left( 27 - 18 \frac{Zr}{a} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a^2} \right) e^{-Zr/3a}$
3p	$3p_z = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} \left( 6 - \frac{Zr}{a} \right) r e^{-Zr/3a} \cos \theta$ $3p_x = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} \left( 6 - \frac{Zr}{a} \right) r e^{-Zr/3a} \sin \theta \cos \phi$ $3p_y = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{5/2} \left( 6 - \frac{Zr}{a} \right) r e^{-Zr/3a} \sin \theta \sin \phi$

3d	$3d_{z^2} = \frac{1}{81(6\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} (3 \cos^2 \theta - 1)$ $3d_{xz} = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$ $3d_{yz} = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$ $3d_{x^2-y^2} = \frac{1}{81(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \sin^2 \theta \cos 2\phi$ $3d_{xy} = \frac{1}{81(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \sin^2 \theta \sin 2\phi$
----	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Tableau(I.3) : les orbitales atomiques d'un système hydrogénoïde

## I-2-Méthode d'approximation :

### I-2-1- Méthode de perturbation indépendante du temps :

La méthode de perturbation indépendant du temps consiste à utiliser comme point de départ un hamiltonien  $H_0$ , et que l'on perturbe en lui ajoutant un terme  $W$  afin d'obtenir l'hamiltonien «Exact»  $H = H_0 + W$  on écrira [2]:

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda W \quad (\text{I.21})$$

Nous supposons donc connu le spectre de  $H_0$ . Soit  $E_0^{(n)}$  ses valeurs propres et  $|n, r\rangle$  ses vecteurs propres,  $r$  étant un indice de dégénérescence

$$H_0 |n, r\rangle = E_0^{(n)} |n, r\rangle$$

Nous cherchons les valeurs propres et vecteurs propres de  $H(\lambda)$  sous la forme d'un développement en puissance de  $\lambda \leq 1$ , appelé développement perturbatif.

Si :  $H(\lambda)|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle$ , nous écrivons les développements du vecteur propre  $|\varphi\rangle$  et de l'énergie  $E$  :

$$|\varphi\rangle = |\varphi_0\rangle + \lambda |\varphi_1\rangle + \lambda^2 |\varphi_2\rangle + \dots \quad (\text{I.22})$$

$$E = E_0^{(n)} + \lambda E_1^{(n)} + \lambda^2 E_2^{(n)} + \dots \quad (\text{I.23})$$

On distingue deux cas.

1. La valeur propre  $E_0^{(n)}$  de  $H_0$  est non dégénérée :

La correction au premier ordre à l'énergie est donnée par [2]:

$$\Delta E_1 = \lambda \langle \varphi_0 | W | \varphi_0 \rangle \quad (\text{I.24})$$

$$\Delta E_2^{(n)} = \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k | W | n \rangle|^2}{E_0^{(n)} - E_0^{(k)}} \quad (\text{I.25})$$

2. La valeur propre  $E_0^{(n)}$  de  $H_0$  est dégénérée avec une dégénérescence  $N$ .

On diagonalise la matrice  $W$  représentant la perturbation, ses valeurs propres sont les corrections au premier ordre aux énergies.

### I-2-2-Méthode variationnelle :

Ecrivons la valeur moyenne de  $H$  dans l'état  $|\varphi\rangle$  en décomposant  $|\varphi\rangle$  sur la base des états propres  $|n\rangle$  de  $H$ ,  $H|n\rangle = E_n|n\rangle$ , [2]:

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = \sum_{n,m} c_m^* c_n \langle m | H | n \rangle = \sum_n E_n |c_n|^2 \quad (\text{I.26})$$

On en déduit :

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle - \langle 0 | H | 0 \rangle = \sum_n (E_n - E_0) |c_n|^2 \geq 0 \quad (\text{I.27})$$

Sachant que :  $\sum_n |c_n|^2 = 1$  et  $E_n \geq E_0$ .

La méthode variationnelle consiste à donner un vecteur d'essai  $|\varphi(\alpha)\rangle$  dépendant d'un paramètre  $\alpha$ , ou de plusieurs paramètre  $\alpha_i$ , que l'on essaie de choisir aussi proche que possible de la forme supposée de  $|0\rangle$ .

$$\langle H \rangle(\alpha) = \langle \varphi(\alpha) | H | \varphi(\alpha) \rangle \geq E_0$$

Dans le cadre de la paramétrisation choisie, le meilleur résultat pour  $E_0$  sera obtenu en cherchant le minimum de  $\langle H \rangle(\alpha)$

$$\frac{d}{d\alpha} \langle H \rangle(\alpha) \Big|_{\alpha=\alpha_0} = 0$$

Et on borne supérieure sur  $E_0$  est :  $E_0 \leq \langle \varphi(\alpha_0) | H | \varphi(\alpha_0) \rangle$

Pour comparer deux choix différents  $|\varphi(\alpha)\rangle$  et  $|\varphi(\beta)\rangle$ , on compare les deux minima et le meilleur choix est celui qui donne la valeur minimale de  $\langle H \rangle$ . Il est immédiat de généraliser à un vecteur dépendant de plusieurs paramètres  $\alpha_1, \dots, \alpha_p$  : on cherche le minimum de  $\langle H \rangle$  par

$$\frac{d}{d\alpha_i} \langle H \rangle(\alpha_1, \dots, \alpha_p) \Big|_{\alpha_j=\alpha_{j0}} = 0$$



**CHAPITRE II : CONSTRUCTION DES ORBITALES  
MOLECULAIRES : METHODE C.L.O.A.**



## Chapitre II : Construction des orbitales moléculaires

### II-1-les orbitales moléculaires :

Dans une molécule, la mise en commun des doublets électroniques appartenant à chacun des deux atomes qui se lient donc les orbitales atomiques fusionnent pour donner des orbitales moléculaire (OM) englobant les deux noyaux et comme toutes les orbitales atomiques, elles peuvent être occupées par deux électrons au maximum

En mécanique quantique les OM sont définies par une fonction d'onde  $\psi$  décrivant l'état des doublets partagés, dont le carré représente en chaque point de l'espace la densité de probabilité de présence des électrons qui l'occupent. Ces OM sont solution de l'équation de Schrödinger, ce calcul doit prendre en compte toutes les interactions qui déterminent l'énergie des électrons de liaison, placés dans le champ d'influence de l'ensemble des noyaux de la molécule. Si le système complexe comporte plus de trois particules, la résolution analytique exacte de l'équation de Schrödinger devient impossible donc on recourt à des méthodes d'approximation.

### II-2-Orbitales hybrides :

Selon l'énergie et la symétrie, les orbitales atomiques se fusionnent entre elles pour construire les orbitales hybrides et moléculaires qui peuvent former lors de la formation des liaisons moléculaires dans une molécule, on présente au-dessous les types d'hybridation :  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ .

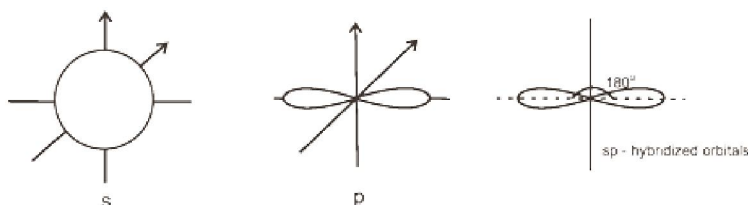
#### II-2-1- Hybridation $sp$ :

Dans la molécule linéaire Hydrure de béryllium,  $BeH_2$ , les deux liaisons Be-H sont équivalentes et l'angle de liaison est de  $180^\circ$ . La configuration électronique de l'état fondamental de l'atome de béryllium est  $1s^2 2s^2$ , lors de la construction des orbitales moléculaires, les combinaisons linéaires sont constituées d'orbitales atomiques d'énergie voisines. C'est le cas des énergies des orbitales 2s et 2p d'un atome donné : en conséquence nous devrions envisager la possibilité que dans un atome donnée, plus d'une orbitale atomique puisse contribuer à une orbitale moléculaire. Dans le cas précis de  $BeH_2$ , les orbitales résultantes sur l'atome de béryllium doivent pointer vers les directions opposées pour expliquer la structure linéaire de la molécule. Bien que l'orbitale atomique 2s soit de sphérique, la géométrie désirée a une orientation dans l'espace analogue à celle des orbitales atomiques 2p qui sont dirigées suivant l'axe internucléaire. Ainsi, il est raisonnable d'utiliser la combinaison linéaire suivant pour d'écrire les orbitales moléculaires formées entre les atomes de Béryllium et d'hydrogène :

$$\psi_{Be-H} = c_1\psi_{Be}(2s) + c_2\psi_{Be}(2p) + c_3\psi_H(1s)$$

Une combinaison linéaire de deux orbitales atomiques conduit à deux orbitales hybrides ; ces dernières, étant construites à partir d'une orbitale 2s et d'une orbitale 2p, sont appelées orbitales hybrides sp, l'expression de ces orbitales hybrides normalisées est [5]:

$$\psi_{sp} = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s \pm 2p) \quad (\text{II.1})$$



Figure(II.1) : l'orbitale hybride sp

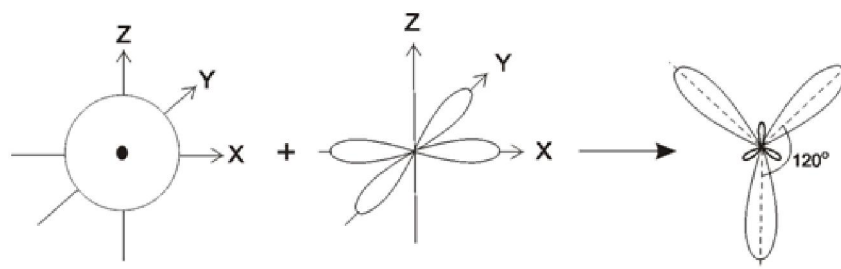
### II-2-2-Orbitale hybride $sp^2$ :

Dans la molécule  $BH_3$ , les trois liaisons B-H sont équivalentes, elles sont situées dans un plan et font entre elles un angle de  $120^\circ$ . La configuration électronique de l'état fondamental de l'atome de Bore est :  $1s^2 2s^2 2p^1$ , on a besoin de trois orbitales hybrides équivalentes, nous considérons des orbitales hybrides qui sont des combinaisons linéaires des trois orbitales atomiques de Bore, la configuration électronique de bore suggère de construire les orbitales hybrides appropriées à partir de l'orbitale 2s et de deux orbitales 2p, de telles orbitales sont appelées orbitales hybrides  $sp^2$ , les expressions des orbitales hybrides  $sp^2$  normalisées sont les combinaisons linéaires suivantes [5]:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}2s + \sqrt{\frac{2}{3}}2p_z \quad (\text{II.2.a})$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}2s - \frac{1}{\sqrt{6}}2p_z + \frac{1}{\sqrt{2}}2p_x \quad (\text{II.2.b})$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}2s - \frac{1}{\sqrt{6}}2p_z - \frac{1}{\sqrt{2}}2p_x \quad (\text{II.2.c})$$



Figure(II.2) : l'orbitale hybride  $sp^2$

### II-2-3-Orbitale hybride $sp^3$ :

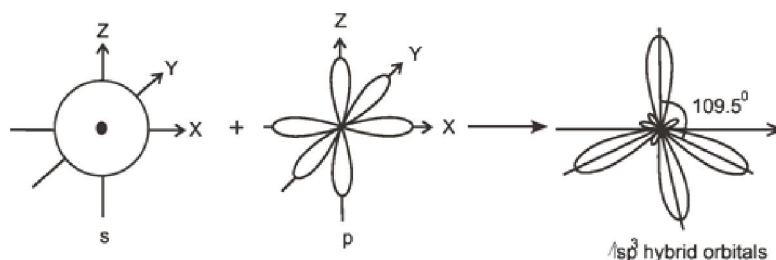
La molécule tétraédrique de méthane  $CH_4$ , on fait les combinaisons linéaires de quatre orbitales atomiques. Ainsi, pour le Carbone, l'orbitale  $2s$  et les trois orbitales  $2p$  généreront les orbitales hybrides  $sp^3$  dont les expressions normalisées sont [5]:

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z) \quad (\text{II.3.a})$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z) \quad (\text{II.3.b})$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z) \quad (\text{II.3.c})$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z) \quad (\text{II.3.d})$$



Figure(II.3) : orbitale hybride  $sp^3$

### II-3-Méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques CLOA :

La Méthode CLOA (Combinaison linéaire des orbitales atomiques) a été proposée par Mulliken 1932. Leur critère de validité est de conduire au meilleur accord possible entre la valeur calculée et la valeur expérimentale pour diverse grandeurs observable, comme par exemple l'énergie et les longueurs des liaisons. Les théoriciens perfectionnent cette méthode par le traitement numérique avec l'utilisation d'ordinateur.

Cette méthode consiste que la fonction d'onde  $\psi(r)$  de l'orbitale moléculaire est décrite comme une combinaison linéaire de toutes les orbitales atomiques  $\varphi_i$  mises en commun par les atomes de la molécule, et s'écrit donc [3]:

$$\psi = \sum_{i=1}^n C_i \varphi_i \quad (\text{II.4})$$

Les fonctions  $\varphi_i$  définit les orbitales atomiques .

Les coefficients  $C_i$  sont calculés par la *méthode des variations*.

Pour la molécule H<sub>2</sub>O, d'après la méthode C.L.O.A on peut écrire la fonction d'onde suivante :

$$\psi_{H-O-H} = c_1\psi_O(2p) + c_2\psi_H(1s) + c_3\psi_H(1s)$$

## II-4-Méthode de Huckel :

### II-4-1-Application C.L.O.A aux molécules diatomiques :

On suppose que les deux noyaux de deux atomes de même type sont maintenus à une distance fixe. Considérons donc deux OA de même type provenant de chacun des deux atomes et formant une liaison. Les orbitales moléculaires s'écrivent :

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \quad (\text{II.5})$$

On définit :

$$\alpha_i = \langle \varphi_i | H | \varphi_i \rangle \quad (\text{II.6.a})$$

$$\beta_{ij} = \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle \quad (\text{II.6.b})$$

$$S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \quad (\text{II.6.c})$$

Avec

- $\alpha_i$  les **intégrales coulombiennes**, elles représentent l'énergie d'un électron occupant l'orbitale  $\varphi_i$  dans l'atome  $i$ .  $\alpha_i$  est négative et sa valeur absolue doit croître avec l'électronégativité.
- $\beta_{ij}$  les **intégrales de résonance**, Sa valeur absolue donne une mesure de la force de la liaison entre les deux atomes. C'est une fonction croissante de l'intégrale de recouvrement  $S_{12}$ .
- $S_{ij}$  les **intégrales de recouvrement**.

Intégrons l'expression de l'orbitale moléculaire dans l'équation de Schrödinger :

$$\langle c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 | H | c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \rangle = E \langle c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 | c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \rangle \quad (\text{II.7})$$

Lorsque  $i=j$ , on obtient :  $S_{ii} = 1$  ; car les orbitales atomiques sont normées, soit  $S_{11} = S_{22} = 1$ . De plus, comme ici les deux atomes, et les deux orbitales, 1 et 2 sont de même type, on a :  $\alpha_1 = \alpha_2$  que l'on notera  $\alpha$ , et  $\beta_{12} = \beta_{21}$  que l'on notera  $\beta$ .

On obtient :

$$\langle c_1\varphi_1 | H | c_1\varphi_1 \rangle + \langle c_2\varphi_2 | H | c_2\varphi_2 \rangle + 2\langle c_1\varphi_1 | H | c_2\varphi_2 \rangle = E (\langle c_1\varphi_1 | c_1\varphi_1 \rangle + \langle c_2\varphi_2 | c_2\varphi_2 \rangle + 2\langle c_1\varphi_1 | c_2\varphi_2 \rangle) \quad (\text{II.8})$$

Finalement, on obtient la condition suivante sur les énergies et les coefficients  $c_1$  et  $c_2$  :

$$c_1^2\alpha + c_2^2\alpha + 2c_1c_2\beta = E(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S) \quad (\text{II.9})$$

Cette équation est généralisée et donc valable pour toutes les orbitales moléculaires, c'est-à-dire pour tout les couples  $\{E, (c_1, c_2)\}$ . Les inconnus de cette équation sont  $c_1$ ,  $c_2$  et  $E$ , pour cela on s'appuiera sur la méthode variationnelle. Pour minimiser  $E$ , on différencie et on annule les dérivées partielles [7] :

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0 \quad (\text{II.10})$$

On obtient le système d'équations suivant :

$$c_1(\alpha - E) + c_2(\beta - ES) = 0 \quad (\text{II.11.a})$$

$$c_1(\beta - ES) + c_2(\alpha - E) = 0 \quad (\text{II.11.b})$$

Qui n'accepte de solutions non triviales que si son déterminant associé est nul :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{II.12})$$

Les solutions sont:

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad (\text{II.13.a})$$

$$E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (\text{II.13.b})$$

$\alpha$  et  $\beta$  ont des valeurs négatives et  $S$  étant par nature inférieur à 1 (valeur qui correspondrait à un recouvrement parfait de l'orbitale 2 sur l'orbitale 1), ces deux énergies sont négatives.  $E_1$  est plus basse qu' $E_2$ .

#### II-4-2-Ecriture des expressions des orbitales moléculaires :

En injectant  $E_1$  dans le système d'équation, nous obtenons :

$$c_1(\alpha - E_1) + c_2(\beta - E_1 S) = 0$$

$$c_1(\beta - E_1 S) + c_2(\alpha - E_1) = 0$$

Ou encore :

$$c_1(\alpha S - \beta) + c_2(\beta - \alpha S) = 0 \quad (\text{II.14.a})$$

$$c_1(\beta - \alpha S) + c_2(\alpha S - \beta) = 0 \quad (\text{II.14.b})$$

Soit  $c_1 = c_2$ .

En réinjectant cette dernière condition dans l'équation de la condition de normalisation, on obtient la valeur des deux coefficients des orbitales atomiques,  $c_1$  et  $c_2$ , permettant de définir l'orbitale moléculaire, que l'on notera  $\psi_1$ , qui est associée au niveau de plus basse énergie,  $E_1$ :

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{2\sqrt{1+S}} \quad (\text{II.15.a})$$

Le même traitement appliqué avec l'énergie  $E_2$  nous donne les résultats suivants :

$$c_1 = -c_2 = \frac{1}{2\sqrt{1-S}} \quad (\text{II.15.b})$$

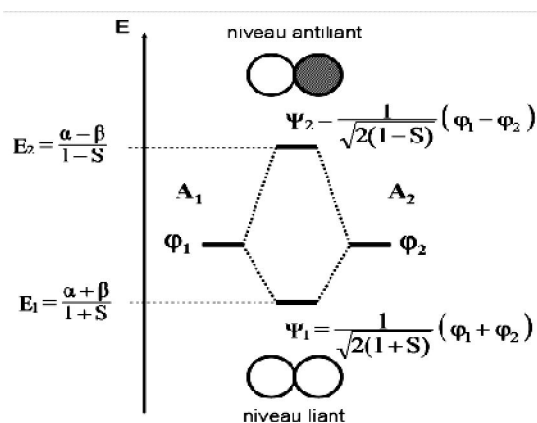
Donc les deux orbitales moléculaires s'écrivent :

$$\psi_1 = \frac{1}{2\sqrt{1-S}}(\varphi_1 + \varphi_2) \quad (\text{II.16.a})$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2\sqrt{1-S}}(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (\text{II.16.b})$$

En système globale :  $\psi = \prod_{i=1}^n \varphi_i$

On peut alors regrouper les résultats sur un diagramme d'énergie des Orbitales Moléculaires Figure(II.4) :

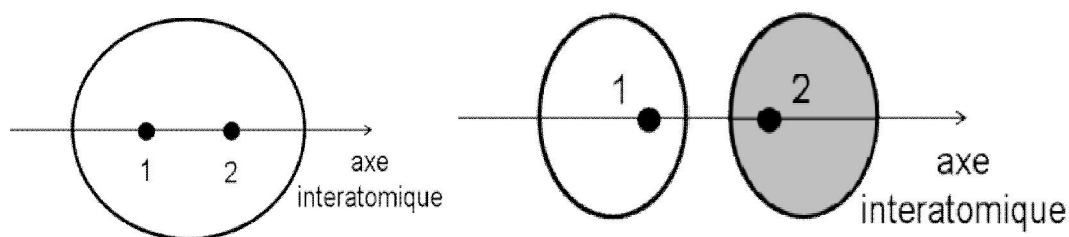


Figure(II.4) : diagramme d'énergie des Orbitales Moléculaires

### II-4-3-Analyse des orbitales moléculaires :

Les deux orbitales  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  sont identiques, elles pèsent le même poids dans les orbitales moléculaires. Ces dernières seront donc symétriques. Si l'on considère les combinaisons des orbitales atomiques dans les expressions des orbitales moléculaires, il apparaît que les fonctions des deux orbitales atomiques se recouvrent dans l'espace interatomique. La nature de ce recouvrement déterminera la nature de l'orbitale moléculaire considérée.

a) **L'orbitale  $\psi_1$**  : dans l'espace interatomique, les fonctions s'ajoutent. La probabilité de trouver les électrons dans cette zone de l'espace augmente également (Figure(II.5)). il s'agit d'un partage de deux électrons dans l'espace interatomique : C'est la définition d'une liaison.  $\psi_1$  est une **orbitales moléculaire liante**.



Figure(II.5) : forme des orbitales liante et antiliante

b) **L'orbitale  $\psi_2$**  : dans l'espace interatomique, les fonctions se retranchent. Donc on ajoute une fonction  $\varphi_1$  positive à une fonction  $(-\varphi_2)$  négative. Les fonctions mathématiques définissant  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  sont les mêmes, donc, exactement à équidistance des noyaux des atomes 1 et 2, cette somme est nulle. Cette surface associée à une fonction d'onde (orbitale moléculaire  $\psi_2$ ) nulle (Figure (II.5)), ne s'appelle une surface nodale. Sur cette surface, la probabilité de trouver les électrons dans cette partie de l'espace est nulle.  $\psi_2$  est une **orbitales moléculaire antiliante**.

**II-4-4-Analyse des énergies :**

Chaque orbitale atomique  $\phi_1$  et  $\phi_2$  est associée à un niveau énergétique de valeur  $\alpha$ . Les énergies des orbitales moléculaires  $E_1$  et  $E_2$  sont réparties de part et d'autre de cette valeur intermédiaire (Figure (II.6)). La différence entre  $\alpha$  et  $E_1$  est alors plus faible que celle entre  $\alpha$  et  $E_2$ . Cette différence explique la stabilité des molécules par rapport aux atomes séparés.

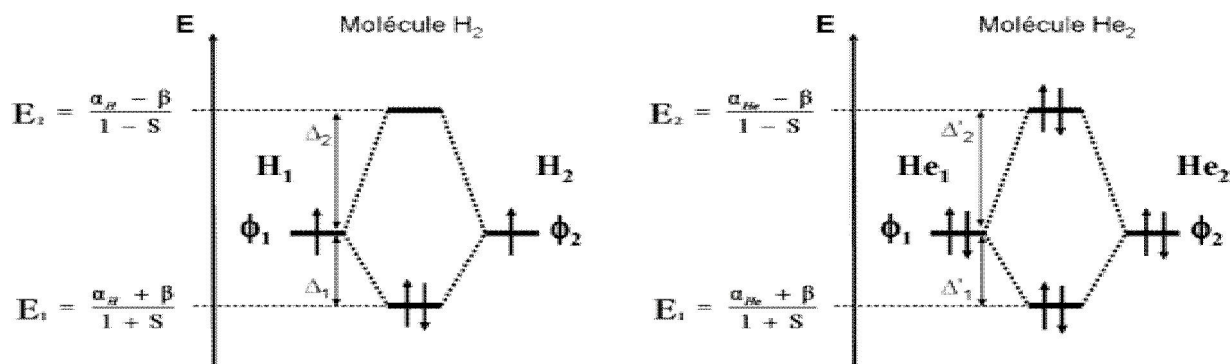


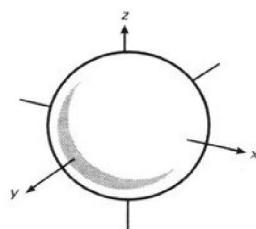
Figure (II.6) : diagramme d'énergie des Orbitales Moléculaires de H<sub>2</sub> et He<sub>2</sub>

**II-5-Symétrie dans les molécules:**

**II-5-1-Symétrie des orbitales atomiques**

**II-5-1-1-Orbitale atomique S :**

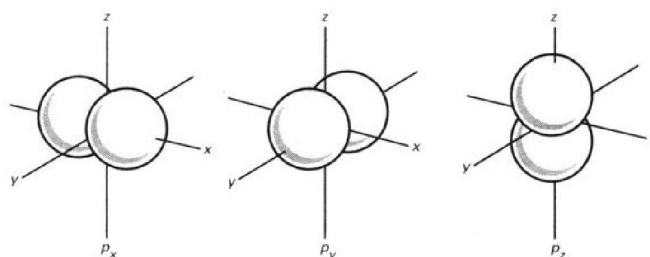
La valeur de  $\psi$  pour ces orbitales s est indépendante de  $\theta$  et de  $\phi$  et ne dépend que de  $r$ , sa valeur est la même dans toutes les directions, à une distance donnée  $r$  du noyau ou encore en tout point d'une sphère de rayon  $r$  centrée sur le noyau. Les orbitales s présentent une symétrie sphérique, mais la façon dont la fonction d'onde et la probabilité de présence de l'électron varient en fonction de  $r$  dépend de la valeur du nombre quantique principal  $n$  ; elle n'est pas la même pour les orbitales 1s, 2s, 3s, etc.



Figure(II.7) : forme des orbitales s

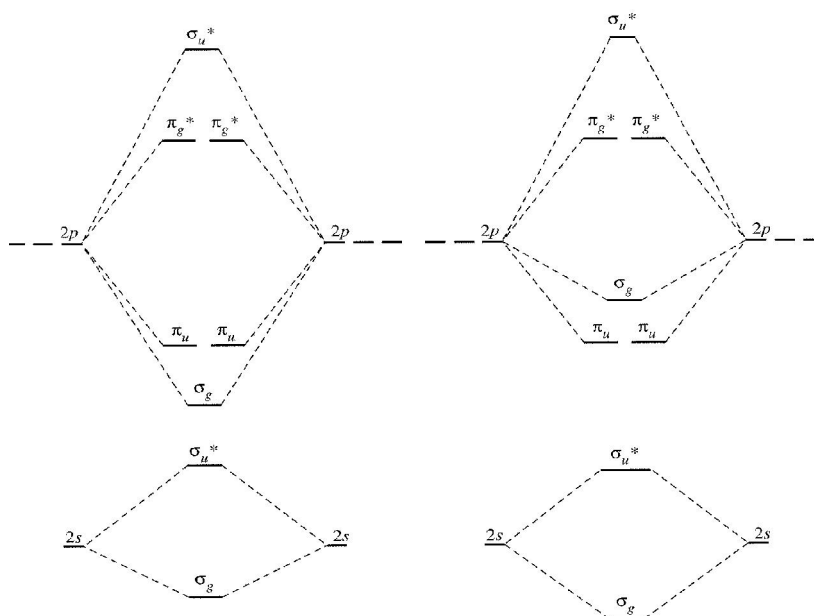
**II-5-1-2-Orbitale atomique P :**

L'orbitale atomique p comportant trois orbitales, désignées par les symboles  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$ , d'après les expressions de la fonction  $\psi$  on peut voir pour l'orbitale  $2p_z$  que sa composante angulaire dépend de  $\theta$  et non de  $\varphi$ , les fonctions d'onde des deux autres orbitales  $2p$  sont fonction à la fois de  $\theta$  et de  $\varphi$  et leur description est donc plus compliquée du fait que l'orbitale  $p_z$  dépend que  $\theta$ , la probabilité de présence d'un électron n'est pas la même dans toutes les directions autour du noyau [3]. Mais son indépendance par rapport à  $\varphi$  signifie qu'elle présente une symétrie de révolution autour de l'axe z, les orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  ont les mêmes caractères que l'orbitale  $2p_z$ , mais leur axe de symétrie de révolution, est l'axe x et l'axe y respectivement ; les trois orbitales d'une sous-couche p sont donc orientées respectivement selon les trois axes orthogonaux x, y, et z.



Figure(II.8) : forme des orbitales P

Selon la symétrie de l'orbitale atomique, l'interaction de orbitale atomique S et P conduit à l'apparition des orbitales moléculaires  $\sigma$  et  $\pi$ , Figure(II.9) :

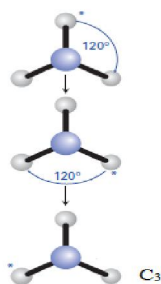


Figure(II.9) : construction des orbitales  $\sigma$  et  $\pi$

### II-5-2- opérations et éléments de symétrie des molécules :

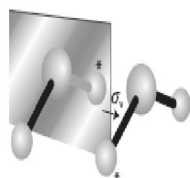
Une opération de symétrie est une action qui laisse un objet identique après son application, chaque opération de symétrie possède un **élément de symétrie**, qui sera un axe un plan ou un point l'identité. L'opération identité consiste à ne rien faire, l'élément associé est la molécule dans son entier. Toutes les molécules ont au moins cet élément. Suivant l'opération effectuée. L'élément de symétrie est constitué des points qui restent en place au cours de l'opération. Pour une rotation, par exemple, la ligne de points qui restent en place constitue l'axe de symétrie. Pour une réflexion ces points constituent un plan de symétrie [4].

- 1)  **$C_n$ , la rotation d'ordre  $n$** , c'est à dire d'un angle de  $2\pi/n$  laisse la molécule inchangée. Certaines molécules ont plusieurs axes de symétrie; dans ces cas l'axe qui a la plus grande valeur de  $n$  est appelé l'axe principal. Par convention, les rotations s'effectuent dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Par exemple la molécule  $NH_3$  a un axe de rotation  $C_3$  par un angle de  $120^\circ$ .



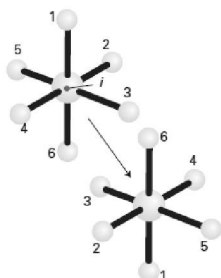
Figure(II.10) : symétrie  $C_3$  de la molécule  $NH_3$

- 2)  **$\sigma$ , le plan de symétrie**. la réflexion à travers de ce plan laisse la molécule inchangée. Dans une molécule qui contient également un axe de rotation, si le plan contient cet axe, il est noté  $\sigma_v$ . Si le plan est perpendiculaire à cet axe, il sera noté  $\sigma_h$ . Un plan bissecteur de deux axes de rotation  $C_2$  sera noté  $\sigma_d$ . Par exemple le molécule  $H_2O$  a une réflexion  $\sigma_v$



Figure(II.11) : symétrie  $\sigma_v$  de la molécule  $H_2O$

- 3)  **$i$ , centre d'inversion**. L'inversion au travers de ce centre de symétrie laisse la molécule inchangée. L'inversion consiste à projeter tout les points au travers de ce centre. La molécule  $SF_6$  a une opération d'inversion.



Figure(II.12) : symétrie  $i$  de molécule  $SF_6$

- 4)  $S_n$ , la rotation impropre d'ordre  $n$  (rotation/réflexion). Cette opération consiste en une rotation d'ordre  $n$  suivie par une réflexion dans un plan perpendiculaire à cet axe.  $S_1$  est équivalent à une réflexion,  $S_2$  a une inversion.

### II-5-3- Classification des molécules-groupes ponctuels :

Une molécule ne peut posséder tous les éléments de symétrie, aussi on groupe les molécules possédant les mêmes éléments de symétrie, et on les classe par rapport à ces éléments. Ces groupes de symétrie sont appelés **groupes ponctuels** (car il y a au moins un point dans la molécule qui est inchangé).

1.  $C_1$  contient seulement l'identité
2.  $C_i$  contient l'identité et un centre d'inversion
3.  $C_s$  contient l'identité et un plan de réflexion
4.  $C_n$  contient l'identité et un axe de rotation d'ordre  $n$
5.  $C_{nv}$  contient l'identité, un axe de rotation d'ordre  $n$  et  $n$  miroirs  $\sigma_v$
6.  $C_{nh}$  contient l'identité, un axe de rotation d'ordre  $n$  et 1 miroir  $\sigma_h$
7.  $D_n$  contient l'identité, un axe de rotation d'ordre  $n$  et  $n$  axes d'ordres 2
8.  $D_{nh}$  comme  $D_n$  avec en plus un miroir  $\sigma_h$
9.  $D_{nd}$  comme  $D_n$  avec en plus  $n$  miroirs  $\sigma_d$
10.  $S_n$  contient l'identité et un axe impropre d'ordre  $n$

### II-6-1-Le dioxyde de carbone :

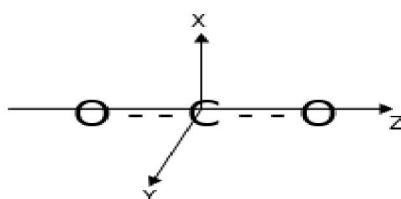
Le dioxyde de carbone ou gaz carbonique, est un gaz incolore, inodore, non combustible d'origine naturelle formé pendant la respiration, la combustion, la décomposition de substances organiques et la réaction des acides avec les carbonates, Le tableau résume les propriétés physico-chimiques, la formule moléculaire de dioxyde de carbone est ( $CO_2$ ), est composée d'un atome centrale c'est le carbone relié a deux atomes d'oxygène , chacune sont partagé par deux électrons pour formée quatre liaison covalente et former  $CO_2$ , par le partage de quatre électrons à les couche externe en contact , chaque atome peut compté 8 électron a la couche externe, donc ces couches externe sont maintenant stable et le molécule  $CO_2$  ne peut pas réagit avec des autres atomes . Chaque paire d'électron est nommé liaison, dans le  $CO_2$  entre chaque atomes C et O il y a deux liaison qui appelées doublet de liaison

Longueur de liaison C=O	116,3 Pm, Pm= $10^{-12}$ m
Energie de liaison C=O	724 Kg /mol
Masse molaire	44,01 g/mol
Point de fusion	-56,6°C à 526 KPa
Point de sublimation	- 78,5° C

Tableau(II.2) : propriétés physico-chimique de CO<sub>2</sub>

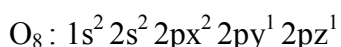
### II-6-2- Géométrie de la molécule CO<sub>2</sub> :

Par convention, lorsque l'on définit un repère cartésien dans une molécule, l'axe z est orienté comme l'axe de rotation principal, et l'axe x est contenu dans le plan de la molécule (ou dans le plan contenant le plus grand nombre d'atomes), La molécule CO<sub>2</sub> a une forme linéaire, les atomes secondaires formée un angle de 180° avec l'atome principal (Figure(II.12)).

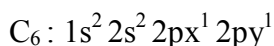
Figure(II.13) : Géométrie de la molécule CO<sub>2</sub>

La structure de ses constituants est :

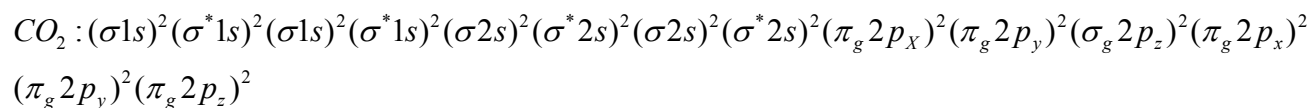
**L'oxygène** : un élément non métallique, composée de 8 électrons avec 6 électrons à la couche externe, sa configuration électronique :

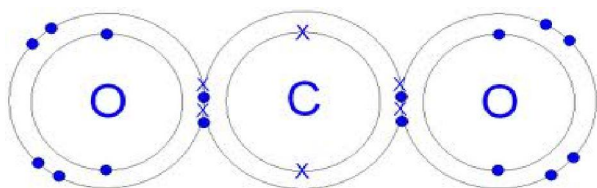


**Le carbone** ; un élément non métallique, composée de 6 électrons, avec 4 électrons à la couche externe,



Donc la structure électronique du CO<sub>2</sub> est, Figure(II.13) :

Figure(II.13) : la structure électronique du CO<sub>2</sub>



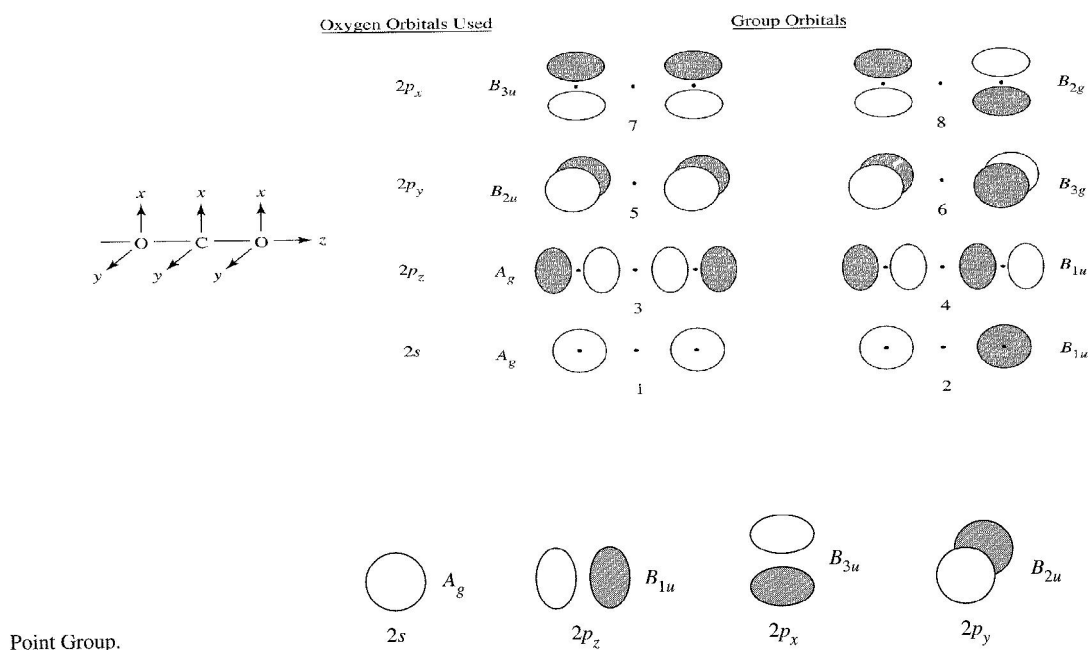
Orbital Moléculaire.	Energie de liaison (eV)
$3\sigma_{1g}$	42.04
$2\sigma_{2u}$	40.60
$4\sigma_{1g}$	21.62
$3\sigma_{2u}$	20.27
$1\pi_u$	19.70
$1\pi_g$	13.77

Figure(II.14) : structure électronique du  $CO_2$

Tableau(II.3) : Les énergies des OM du  $CO_2$

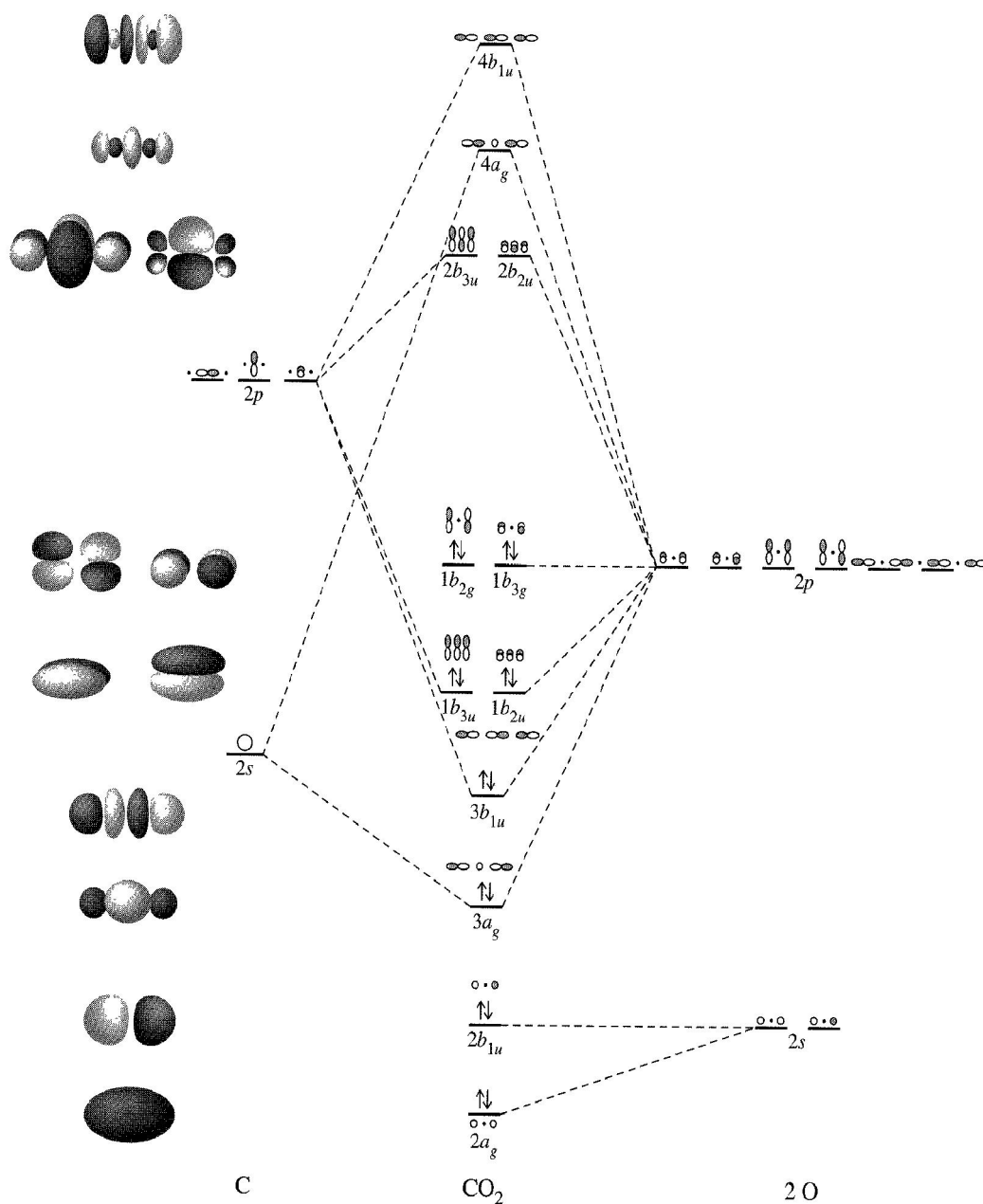
### II-6-3-Diagrammes d'énergie des orbitales atomique du $CO_2$ :

La symétrie et l'énergie des orbitales de l'oxygène et du carbone détermine la possibilité et la forme de l'interaction entre les orbitales atomique, les groupes de symétries des orbitales atomiques des atomes d'oxygène et du carbone sont représenté sur la figure(II.14)



Figure(II.15) : groupes de symétries des orbitales atomiques des atomes d'oxygène et du carbone

Les interactions entre les orbitales des deux atomes d'oxygène et du carbone permet la construction des orbitales moléculaires du CO<sub>2</sub>, ces OM sont ordonnées selon leurs énergies et représentées sur la figure(II.15).



Figure(II.16) : diagramme d'énergie des orbitales moléculaires du CO<sub>2</sub>



**CHAPITRE III : VERIFICATION DES ORBITALES  
MOLECULAIRES DU CO<sub>2</sub>**



### Chapitre III : vérification des orbitales moléculaires du CO<sub>2</sub>

Dans ce chapitre, on utilise les orbitales moléculaires du CO<sub>2</sub> dans le calcul des sections efficace d'ionisation du CO<sub>2</sub>, donc au premier lieu on présente des notions élémentaires de la théorie d'ionisation des molécules, Nous définissons les sections efficaces d'ionisation ainsi la cinématique approprié dans l'étude de la structure de la cible.

#### III-1-Développement de l'orbitale moléculaire sur une base slaterienne :

Les fonctions d'ondes sont transformées à des fonctions d'ondes de type Slater, la fonction d'onde moléculaire  $\Phi_i(\vec{r})$  contenant les électrons de valence, est exprimée par des combinaisons linéaires de fonctions de type de Slater s'écrit [8]:

$$\Phi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} \phi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\varepsilon_{ik}}(\vec{r}) \quad (\text{III.1})$$

où:  $N_i$  le nombre de fonctions de Slater utilisées dans la construction de l'orbitale moléculaire de type i et  $a_{ik}$  le poids de chaque orbitale atomique.

Dans l'équation (III.1),  $\phi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\varepsilon_{ik}}(\vec{r})$  est donné par :

$$\phi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\varepsilon_{ik}}(\vec{r}) = \left( R_{n_{ik}}^{\varepsilon_{ik}}(r) + i S_{n_{ik}}^{\varepsilon_{ik}}(r) \right) Y_{l_{ik}}^{m_{ik}}(\vec{r}) \quad (\text{III.2})$$

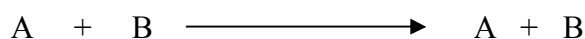
Où la partie radiale :

$$\left( R_{n_{ik}}^{\varepsilon_{ik}}(r) + i S_{n_{ik}}^{\varepsilon_{ik}}(r) \right) = b_{n_{ik}} r^{n_{ik}-1} \exp(-\varepsilon_{ik} r)$$

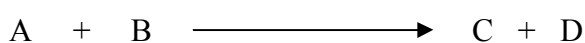
#### III-2-Processus de collision des molécules :

Dans une collision électronique, un faisceau d'électrons entre en collision avec une cible atomique ou moléculaire. Deux types de collision peuvent avoir lieu : élastique et inélastique.

- Dans **la collision élastique**, l'état final est composé de mêmes particules que l'état initial donc l'état interne des particules reste inchangé:



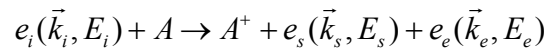
- Dans **la collision inélastique**, l'électron transfère une partie de son énergie cinétique à la cible qui conduit à son excitation ou ionisation :



Dans notre travail on s'intéresse à l'ionisation que l'on définit par l'arrachement d'un ou plusieurs électrons de la cible. Il existe différents types d'ionisation : directe et indirecte, simple et multiple [9].

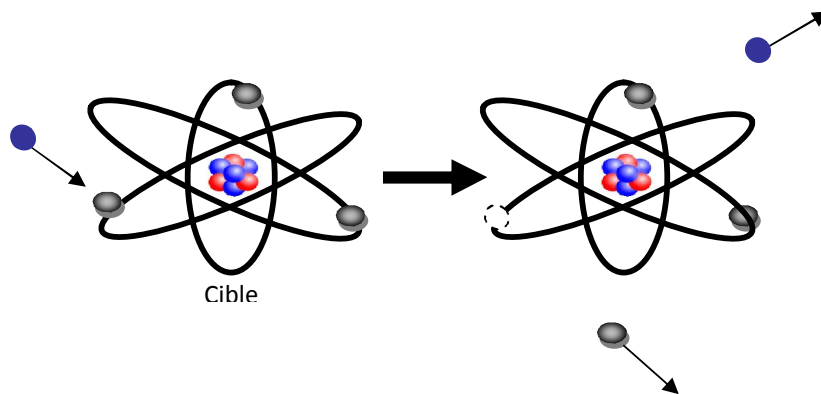
### III-3-Le processus de simple ionisation (e, 2e) :

La simple ionisation (e, 2e) est l'ionisation la plus probable, durant laquelle un électron est éjecté de la couche externe.



Où  $A$  désigne la cible atomique ou moléculaire,  $A^+$  l'ion résiduel,  $e_i, e_s$  et  $e_e$  sont respectivement les électrons incident, diffusé et éjecté, chaque électron a une quantité de mouvement  $\vec{k}_j$  et une énergie  $E_j$  ( $j = i, s, e$ ).

Considérons dans le référentiel du laboratoire, la cible au repos et orientée de façon quelconque, bombardée par un faisceau monocinétique d'électrons d'énergie supérieure au premier potentiel d'ionisation (figure 1).



Figure(III.1) : Le processus de simple ionisation avec l'éjection d'un *électron*

Les contraintes cinématiques de cette réaction sont alors la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, qui s'écrivent [9] :

$$E_i = E_s + E_e + E_I + E_{rec}^{A^+} \quad (\text{III.3})$$

$$\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_s = \vec{k}_e + \vec{q} \quad (\text{III.4})$$

$E_I$  Représente l'énergie d'ionisation correspondant à l'extraction d'un électron d'une orbitale donnée de la cible. L'énergie de recul de la cible  $E_{rec}^{A^+}$  est négligeable à cause de la différence de masse entre le projectile et la cible ( $m_e \ll M_{Cible}$ ). La cible est dans son état fondamental avant et après la collision. Le vecteur  $\vec{q}$  représente le moment de recul de l'ion résiduel et  $\vec{K}$  le moment de transfert du projectile à la cible.

### III-4- Cinématiques de la réaction (e,2e) :

La section efficace triplement différentielle dépend d'un grand nombre de paramètres cinématiques ( $k_i, k_s, k_e, \theta_s, \theta_e$ ) qui détermine le type d'étude mené : statique ou dynamique. Les cinématiques utilisées pour mesurer la section efficace triplement différentielle sont: symétrique coplanaire, symétrique non coplanaire, asymétrique coplanaire et asymétrique non coplanaire. La cinématique symétrique non coplanaire est caractérisée par un moment de transfert important qui sera utile pour la vérification des fonctions d'ondes décrivant la cible.

#### III-4-1- Cinématique symétrique non coplanaire:

Dans une géométrie symétrique, les deux électrons diffusés et éjectés ne se trouvent pas dans le même plan, ils sortent avec les angles et des énergies égaux  $\theta_s = \theta_e = \theta$  et  $E_s = E_e = \frac{E_i - I}{2}$ , cette cinématique permet de déduire des informations sur la structure de la cible lorsque l'énergie incidente est élevée ( $E_0 \sim 1 \text{ keV}$ ) [9].

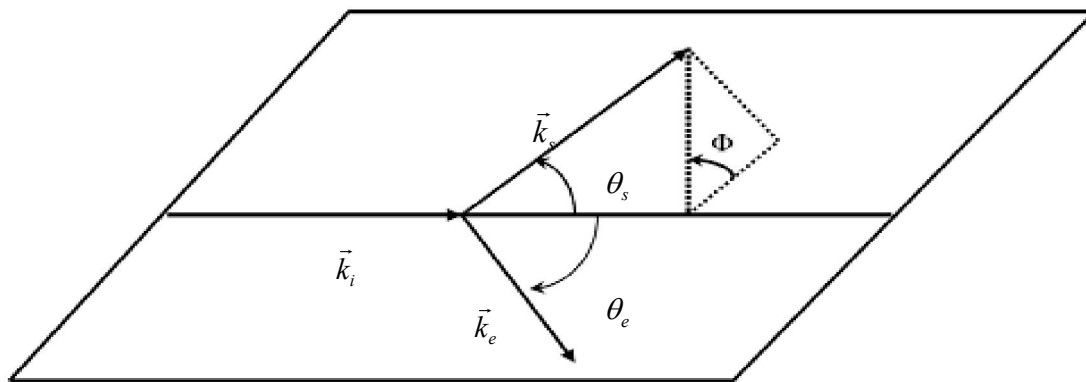


Figure (III. 2) : Géométrie symétrique non coplanaire

Pour une cinématique symétrique, l'impulsion  $q$  est donnée par :

$$q = [(2k_s \cos \theta - k_i)^2 + 4k_s \sin^2(\theta) \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right)]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.5})$$

Ou :  $\phi = \pi - |\phi_s - \phi_e|$ ,  $(\phi_s - \phi_e)$  étant l'angle azimutal relatif entre les deux électrons.

La section efficace triplement différentielle est mesurée dans ce cas en fonction de l'angle  $\Phi$  ou de  $q$  tandis que  $\Phi_s = 0$  et  $\theta$  sont constants. Généralement, la cinématique symétrique non coplanaire est utilisée dans les mesures de densité de quantité de mouvement (*EMS*) [Brion 1986].

Dans cette géométrie, les angles azimutaux ne sont pas nuls. Dans ce cas les composantes du moment de recul s'écrivent :

La géométrie est symétrique non coplanaire :  $\theta_a = \theta_b = \theta$  et  $k_b = k_a$

L'expression du moment de recul s'écrit alors :

$$q = \left[ (k_i - 2k_e \cos(\theta))^2 + 4k_e^2 \sin^2(\theta) \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

$\phi = \pi - |\varphi_e - \varphi_s|$ ,  $(\varphi_e - \varphi_s)$  étant l'angle azimutal relatif entre les deux électrons sortants.

### III-5-Notion de section efficace :

La section efficace est le taux de particules qui ont subi une réaction déterminée dans l'espace sur le nombre de particules incidentes. Dans le processus de simple ionisation par impact d'électrons, l'état final est composé de trois particules (l'électron éjecté, l'électron diffusé et l'ion résiduel). L'existence de ces trois particules permet de définir un types de sections efficaces est la section efficace triplement différentielle.

La section efficace triplement différentielle (*SETD*) fournit la description la plus détaillée du processus d'ionisation simple. Elle fait intervenir tous les paramètres cinématiques : les énergies  $E_i$ ,  $E_s$  et  $E_e$  et les angles solides  $\Omega_s$  et  $\Omega_e$ .

### III-5-1- Section efficace triplement différentielle (SETD):

La section efficace triplement différentielle (*SETD*) mesure la probabilité pour qu'un électron incident d'énergie  $E_i$  et d'impulsion  $\vec{k}_i$  produise après la collision avec la cible, deux électrons dans l'état final d'énergies  $E_s$  et  $E_e$  et de quantités de mouvement  $\vec{k}_s$  et  $\vec{k}_e$ . On la note :

$$\sigma^{(3)} = \frac{d^3\sigma}{d\Omega_s d\Omega_e dE_s} \quad (\text{III.6})$$

Elle décrit, pour une énergie donnée, la distribution angulaire et énergétique d'un électron  $e_s$  d'énergie  $E_s$  détecté dans la direction définie par l'angle solide  $\Omega_s$ , corrélé à la présence d'un second électron  $e_e$  d'énergie  $E_e$  dans la direction  $\Omega_e$ .

### III-6- Résultats d'EMS (Electron Momentum Spectroscopy):

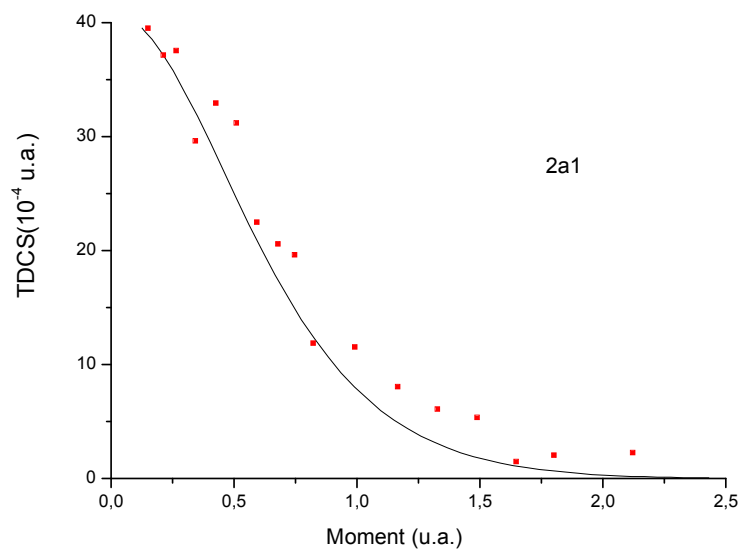
Dans les expériences (e,2e) de simple ionisation, la section efficace triplement différentielle doit être mesurée dans une expérience de coïncidence au cours de laquelle les énergies et les angles des deux électrons sortants sont mesurés lors d'un seul processus d'ionisation [10], à cause l'indiscernabilité de ces deux électrons émergents (diffusé et éjecté) on prend l'électron rapide comme l'électron diffusé  $e_s$  et l'électron lent l'électron éjecté  $e_e$ , cette technique permet de connaître tous les paramètres cinématiques du processus car elle donne la mesure des énergies et des angles des deux électrons qui résultent de la même collision.

La technique (*EMS*) est efficace pour les mesures d'énergies de liaison ou d'ionisation, c'est un outil puissant pour l'étude des orbitales atomiques et moléculaires du CO<sub>2</sub> proposées, puisque dans ces conditions, la section efficace triplement différentielle (*TDCS*) d'ionisation est directement reliée à la distribution moyenne sphérique du moment électronique ( $|\Psi(\vec{p})|^2$ ) qui peut être obtenue par la transformée de Fourier de la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r})$ .

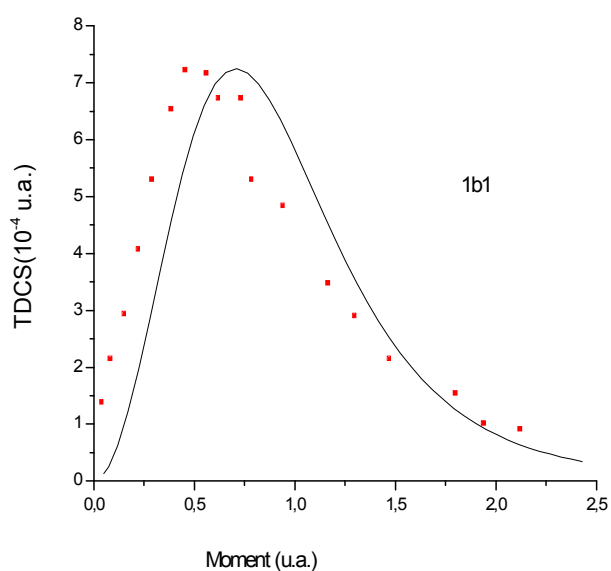
L'expérience d'ionisation simple du CO<sub>2</sub> a été réalisée avec une énergie d'impact  $E_i = 900\text{eV}$ , les électrons diffusé et éjecté émergent à énergies égales de façon symétrique par rapport à la direction initiale avec des angles polaires  $\theta_s = \theta_e = \theta = 45^\circ$ , cet angle correspond au maximum du moment de transfert, c'est l'angle azimutal relatif des deux électrons émergents  $\phi = \pi - |\varphi_s - \varphi_e|$  qui varie, le

moment de recul varie alors avec cet angle et il devient alors commode de tracer la *SETD* en fonction de moment de recul.

Les résultats de ces calcul sont représentés sur les figures (III.3),(III.4),(III.5) et (III.6), les *TDCS* sont données en fonction du moment de recul, ces résultats sont calculé avec les valeurs expérimentales[10].



Figure(III .3) : Variation de la TDCS de l'ionisation du  $\text{C}_2\text{O}$  pour l'orbitale  $2a_1$ (en fonction du moment de recul) Les résultats calculés (ligne continue) sont comparés avec les valeurs expérimentales (carrés pleins)



Figure(III.4) : Variation de la TDCS de l'ionisation du C<sub>2</sub>O pour l'orbitale 1b1 en fonction du moment de recul. Les résultats calculés (ligne continue) sont comparés avec les valeurs expérimentales (carrés pleins).

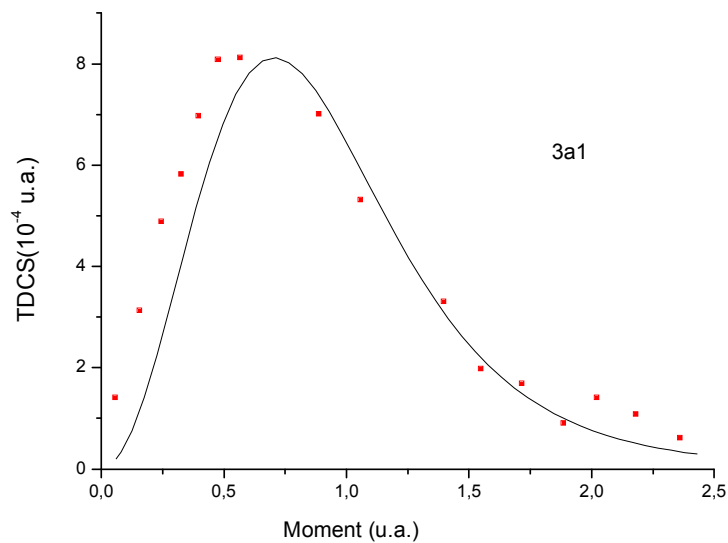


Figure (III.5) : Variation de la TDCS de l'ionisation du C<sub>2</sub>O pour l'orbitale 1b1 en fonction du moment de recul. Les résultats calculés (ligne continue) sont comparés avec les valeurs expérimentales (carrés pleins).

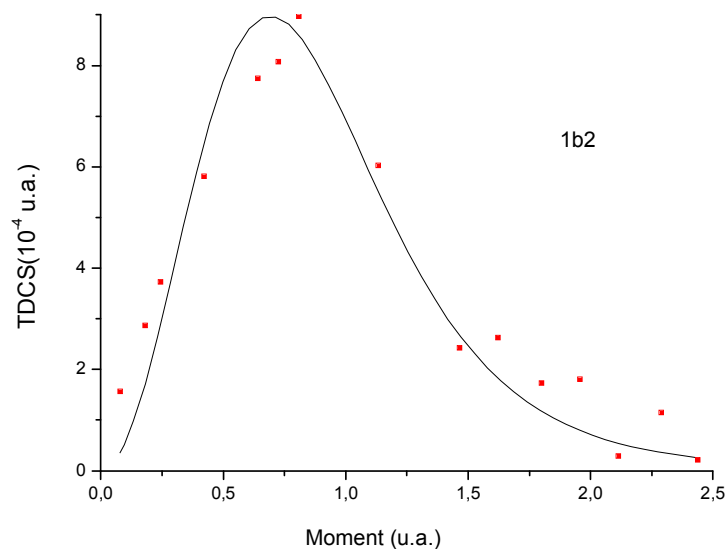


Figure (III.6): Variation de la TDCS de l'ionisation du C<sub>2</sub>O pour l'orbitale 1b1 en fonction du moment de recul. Les résultats calculés (ligne continue) sont comparés avec les valeurs expérimentales (carrés pleins).

### III-7- Résultats et discussion :

On a calculé la section efficace triplement différentielle du CO<sub>2</sub> dans les conditions cinématiques symétrique non coplanaire qui présente une configuration simple pour l'évaluation des orbitales moléculaires du CO<sub>2</sub> utilisées dans les calculs, on a utilisé les orbitales moléculaires : 2a<sub>1</sub>, 1b<sub>1</sub>, 3a<sub>1</sub> et 1b<sub>2</sub>.

On remarque que l'orbitale 2a<sub>1</sub> est l'orbitale moléculaire qui gouverne l'état de la molécule avec une section efficace triplement différentielle maximale de  $4 \cdot 10^{-3}$  u.a, une valeur plus grande que les valeurs obtenues par les autres orbitales 1b<sub>1</sub>, 3a<sub>1</sub> et 1b<sub>2</sub>. Puisque cette orbitale contient les électrons de valence.

Les orbitales 1b<sub>1</sub>, 3a<sub>1</sub> et ab<sub>2</sub> donnent des sections efficaces triplement différentielles comparables de  $10^{-3}$  u.a, s'explique par les énergies équivalentes de ces trois orbitales moléculaires.

On comparant les résultats théoriques et expérimentales, on trouve qu'ils sont en bon accord, on constate que la fonction d'onde du CO<sub>2</sub> constituée des quatre orbitales moléculaires 2a<sub>1</sub>, 1b<sub>1</sub>, 3a<sub>1</sub> et ab<sub>2</sub> moléculaires utilisé dans le calcul décrivent très bien l'état du CO<sub>2</sub>.

### CONCLUSION

Dans ce travail on essaye de présenter une méthode d'approximation CLOA pour décrire l'état des systèmes complexe (molécules ou ions avec plus de deux particules), en développant la fonction d'onde sur des orbitales atomiques des systèmes simples (atome d'hydrogène, atomes et molécules hydrogénites). On applique cette méthode pour le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  : où les orbitales moléculaires sont des combinaisons linaires des orbitales atomiques des atomes constituants (carbone, oxygène), la fonction d'ondes obtenue est injectée dans l'équation de Schrödinger stationnaire, ensuite en utilisant la méthode d'approximation dite des variations, et avec le déterminant de Huckel on peut déterminer les coefficients correspondants à chaque orbitales atomique utilisé dans la combinaison linaire de la fonction d'onde du  $\text{CO}_2$

La puissance de cette méthode est démontrée par une étude comparative entre les calcul théorique et expérimentale, où on calcul la section efficace triplement différentielle d'ionisation simple  $(e,2e)$  du  $\text{CO}_2$  basé sur les orbitales moléculaires calculées par la méthodes CLOA, ou on utilise quatre orbitales moléculaires dans le développement de la fonction d'onde du  $\text{CO}_2$

Les résultats de calcul coïncident avec les résultats expérimentaux, donc la fonction d'onde du  $\text{CO}_2$  décrit très bien la molécule ce qui nous a aidé à évaluer la fonction d'onde du  $\text{CO}_2$  ainsi la méthode CLOA.

## REFERENCES

- [1] Mécanique quantique I, Claude Cohen-Tannoudji, p,19-36,646-700,751-882 Juillet 2008 .
- [2] Physique quantique, Michel LE BELLAC, 2003, Les pages : 485, 486, 487, 498, 490.
- [3] Chimie physique, Paul Arnaud, Février 2004, Les pages : 179, 180,181.
- [4] Shriver & Atkins Inorganic chemistry, Fifth edition, Peter Atkins, 2010.Les pages: 69,72, 73, 75,129,130,135,136,137.
- [5] (Inorganic Chemistry)3éme edition,2004,pages:393.394,395.396.397.398.399.
- [6] molecular orbital theory,1965,pages : 60-95
- [7] <http://uel.unisciel.fr/chimie/modelisationII/modelisationII/co/modelisationII.html>
- [8] Moccia R 1964 J. Chem. Phys. **40** 2176.
- [9] Brion C E 1986 Int. J. Quantum Chem. **2** 1397.
- [10] Amaldi Jr U, Egidi A, Marconero R and Pizella G 1969 Rev. Sci. Instrum. 40 1001.

## RESUME

Dans ce travail on calcule les orbitales moléculaires du dioxyde de Carbone  $\text{CO}_2$ , nous avons utilisées la méthode C.L.O.A. où les OM se développent sous forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques, et on utilise la méthode des variations et la symétrie des orbitales atomiques pour déterminer les coefficients correspondant dans cette combinaison, ensuite on calcule la SETD d'ionisation simple du  $\text{CO}_2$  avec une cinématique symétrique noncoplanaire et on les compare aux résultats expérimentaux mesurés par la technique EMS afin d'évaluer les orbitales moléculaires du  $\text{CO}_2$  calculées par la méthode C.L.O.A.

## ABSTRACT

In this work we calculate molecular orbitals for Carbon dioxide  $\text{CO}_2$ , we have used L.C.A.O method where OM are developed as linear combination of atomic orbitals, and we use variation method and atomic orbitals symmetry for determination of dealing with coefficients in this combination, then we calculate simple ionization's TDCS of  $\text{CO}_2$  with symmetric coplanar cinematic and we compare it with experimental values obtained by EMS experiment to evaluate molecular orbitals for Carbon dioxide  $\text{CO}_2$  calculated with L.C.A.O method.

## ملخص

في هذه المذكرة قمنا بحساب المدارات الجزيئية لثاني أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$ . استعملنا طريقة تقريبية تسمى C.L.O.A. بحيث تكتب المدارات الجزيئية على شكل تركيبة خطية من المدارات الذرية, و استعملنا طريقة التغيرات و تناظر المدارات الذرية لتعيين المعاملات المرافقة لها في هذه التركيبة, ثم قمنا بحساب المقطع الفعال للتأين البسيط لجزيئ  $\text{CO}_2$  بوضعية حركية متناظرة و غير مستوية, و نقارنها بالنتائج المتحصل عليها بتجربة EMS لتقييم المدارات الجزيئية لثاني أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$ . المتحصل عليها بطريقة C.L.O.A.