

MODELISATION EN CHIMIE

Visualisation et exploitation d'orbitales atomiques et moléculaires avec OrbiMol

Contexte

Nous allons utiliser une base de données d'orbitales atomiques et moléculaires pour pouvoir visualiser la structure électronique et interpréter la réactivité de certaines molécules.

Quelques rappels/compléments de cours de licence liés à la réactivité qui pourront être utiles se trouvent sur la page : <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/chaquin/8.ApplicationReactivite.pdf>

OrbiMol

La base de données Orbimol a été développée par les professeurs Patrick Chaquin et Franck Fuster, du Laboratoire de Chimie Théorique de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris. Elle donne accès aux orbitales moléculaires (OM) d'une multitude de molécules (la base de données est constamment enrichie et il est possible de faire, par mail, des demandes de calculs sur une molécule). On y accède par le lien suivant : <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>

Prise en main

On accède à la base de données à partir de l'onglet "Base de données" sur la page d'accueil. Les molécules sont regroupées dans le menu bleu à gauche de la page. Elles sont classées par fonction, par type de géométrie, etc... Une même molécule peut apparaître dans plusieurs catégories. Il existe également un menu de recherche de molécule, dans l'onglet « Chercher » (en haut à côté de l'onglet « base de données »).

Lorsque l'on sélectionne une molécule, la base de données charge toutes les OM associées, ainsi que les données (énergies, coefficients...) associées à ces OM. L'OM qui apparaît à l'écran est, habituellement, l'OM la plus haute occupée (HOMO).

La rubrique « Atomes et liaisons » permet essentiellement de faire tourner la molécule, d'afficher les axes du repère cartésien, de positionner la molécule suivant un axe donné... Vous constatez également que, par un simple mouvement « cliqué-glissé » de souris sur l'OM représentée, vous pouvez faire tourner l'OM.

La rubrique « Orbitales moléculaires » permet de choisir l'OM à visualiser. Il est possible de faire défiler les OM à partir de la plus basse en énergie (« n°1 ») puis en cliquant sur le bouton « OM+1 » pour faire défiler les OM par énergie croissante (ou « OM-1 » par énergie décroissante). On peut également choisir de se concentrer sur les orbitales frontières (OF), à l'aide des boutons « HO » (HOMO) et « BV » (OM la plus basse vacante ou LUMO).

Le diagramme d'OM de la molécule considérée est accessible à l'aide du bouton « énergies orbitales » : une boîte de dialogue s'ouvre, et on peut afficher les OM qui nous intéressent en cliquant directement dessus. On peut enfin choisir la texture de la représentation : mode plein, mode grille (parfois plus lisible)... Le cutoff permet d'avoir une idée de la répartition de l'OM sur un atome. Le cutoff fixe la surface d'isodensité, un cutoff à 0,05 signifie que l'on représente le volume qui contient 95 % de la densité électronique.

Il est possible d'accéder aux **charges portées par les atomes** en cliquant sur charges de Mulliken (pour avoir les valeurs) ou sur surface (pour avoir une représentation de la densité de charge).

Il est possible d'accéder aux **résultats des calculs** en ouvrant le *Fichier Gaussian* (onglet en haut à droite). On y trouve les coordonnées des atomes en Angströms dans la section « Input orientation », les énergies des OM en Hartree (1 Hartree= 27.2113 eV) et les coefficients des OA dans la combinaison des OM dans la section « Population analysis » et les charges dans la section « Mulliken atomic charges ».

Applications

I – Structure électronique d'atomes et molécules

1. Orbitales atomiques

Sélectionner l'atome de chrome Cr dans le menu « fragments ».

Visualiser successivement les OA occupées de Cr. Comparer la configuration électronique de l'atome aux résultats d'Orbimol.

Manipulez les OA affichées à l'écran afin de constater l'influence des différentes commandes (textures, cutoff ...) et recenser leurs énergies, changements de signe, centres et/ou axes de symétrie.

2. Diagramme du dihydrogène

Reprendre le diagramme des OM pour la molécule de H₂. Comparer les représentations aux OM calculées par Orbimol. Recenser les énergies des OF de H₂.

3. Diagramme du dioxygène

Reprendre le diagramme des OM pour la molécule de O₂. Comparer les représentations aux OM calculées par Orbimol. Recenser les énergies des OF de O₂.

Si le temps le permet, vous pourrez comparer à d'autres molécules diatomiques A₂.

4. Diagramme de HF

Reprendre le diagramme des OM pour la molécule de HF. Comparer vos représentations aux OM calculées par Orbimol et étudier l'influence de la différence d'électronégativité des deux atomes.

5. Diagramme de Walsh

Règle de Walsh : lorsque les OM subissent des variations énergétiques en sens opposés, c'est l'OM occupée de plus haute énergie (ou plus Haute Occupée, HO) qui régit le comportement du système entier.

Ce rôle particulier joué par cette OM est à replacer dans la théorie plus générale de l'approximation frontalière qui sera développée par la suite. On peut cependant dire que les électrons de cette orbitale jouent pour une molécule le rôle des électrons de valence pour un atome.

Visualiser les OM de la molécule d'eau linéaire et coudée, ainsi que le diagramme de corrélation (diagramme de Walsh) qui relie ces deux situations. En déduire une justification quant à la géométrie d'équilibre de la molécule d'eau.

Faire de même pour la molécule de méthane.