

## Chapitre IV

### Fonctions d'ondes moléculaires

### Méthode de Hückel généralisée

### Molécules diatomiques ; liaison chimique

#### 1. Hamiltonien moléculaire et approximations classiques

##### 1.1. Hamiltonien moléculaire

L'hamiltonien moléculaire  $\hat{H}$  se compose de la somme des opérateurs associés aux différentes formes d'énergie des particules dont les positions relatives sont repérées à l'aide des paramètres de la Fig. 1. Les noyaux de masse  $M_K$  et de numéro atomique  $Z_K$  sont indicés 1, 2, ... $K$ , ...  $L$ , ....et les électrons sont 1,2, ... $i$ ,... $j$ ,....

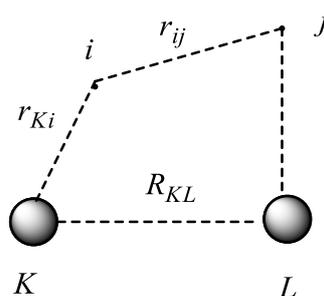


Figure 1. Paramètres repérant les distances des particules constituant une molécule.

On distingue les opérateurs suivants, associés aux diverses composantes de l'énergie :

- énergie cinétique  $T_e$  des électrons ; chaque laplacien agit sur les coordonnées d'un électron  $i$  :

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta(i)$$

- énergie cinétique  $T_N$  des noyaux

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2M_K} \sum_K \Delta(K)$$

- énergie potentielle  $V_{Ne}$  d'interaction noyaux-électrons :

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_{K,i} -\frac{Z_K}{r_{Ki}}$$

- énergie potentielle  $V_{ee}$  d'interaction électrons-électrons ; la condition  $j > i$  dans la sommation évite de compter deux fois la même interaction avec  $r_{ij}$  et avec  $r_{ji}$ .

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{j>i} -\frac{1}{r_{ij}}$$

- énergie potentielle d'interaction noyau-noyau :

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{L>K} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}}$$

Les approximations suivantes seront faites pour la recherche de solutions *approchées* de l'équation de Schrödinger, le calcul de solutions exactes étant impossible.

## 1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Comme les noyaux sont de l'ordre d'au moins 2000 fois plus lourds que les électrons, ils sont beaucoup plus lents : on pourra donc calculer la fonction électronique en les supposant immobiles. Il en résulte que  $\hat{T}_{NN} = 0$  et que  $\hat{V}_{NN}$  est constant, pour une géométrie moléculaire donnée. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer.

### 1.3 Approximation orbitale

Comme on l'a détaillé au chapitre III, on prendra *a priori* la fonction d'onde multiélectronique sous la forme de produits (antisymétrisés sous la forme d'un déterminant de Slater) de fonctions monoélectroniques ou orbitales. C'est l'obtention de ces *orbitales moléculaires* (OM) qui fera l'objet de ce chapitre et des chapitres V et VI.

### 1.4. Méthode C.L.O.A.

Ces orbitales moléculaires seront prises *a priori* sous la forme de *combinaisons linéaires d'orbitales atomiques* (C.L.O.A. ou en anglais L.C.A.O.). Ici encore, comme on ne sait pas calculer de manière exacte les orbitales moléculaires, on part des seules orbitales connues, celles de l'atome d'hydrogène, adaptées par approximation à tous les autres atomes (qui peuvent en fait être assez différentes de celles de H). On considère qu'au voisinage d'un noyau, la fonction d'onde ressemble à celle de l'atome isolé correspondant ; une fonction moléculaire globale  $\Psi$  doit donc ressembler à un « mélange » de toutes les orbitales atomiques  $\phi_i$  et s'écrit donc<sup>1</sup> :

$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i$$

Les  $\Psi$  peuvent être considérés comme des éléments d'un espace vectoriel dont l'ensemble des  $n$  orbitales atomiques utilisées constitue la *base*. Cette base est choisie en fonction de la qualité du calcul souhaitée. Si l'on recherche un haut degré d'approximation, cette base sera constituée de l'ensemble des OA, incluant donc tous les électrons, et on pourra même utiliser plusieurs fonctions pour chaque OA.

Cependant, comme les orbitales atomiques « profondes » sont relativement peu modifiées dans la molécule, on se limitera ici aux orbitales des couches de valence, au nombre de 4 par atome du groupe principal (C, N, O, S, P etc.) et 1 par hydrogène. Ainsi, la base d'OA est de dimension 6 pour H<sub>2</sub>O, de dimension 12 pour l'éthylène. Cette approximation est utilisée dans la *méthode de Hückel généralisée*, qui sera examinée au § suivant.

---

<sup>1</sup> L'indice  $i$  est maintenant utilisé pour désigner les diverses OA (non les divers électrons).

Lors de l'étude des molécules conjuguées, cette base pourra même être réduite à la seule OA de chaque atome participant au système  $\pi$ . Cette approximation est utilisée dans la *méthode de Hückel* simple, qui sera présentée dans le chapitre VII.

Les coefficients  $c_i$  sont calculés par la *méthode des variations* (Chapitre III § 1.3).

## 2. Méthode de Hückel généralisée

### 2.1. Calcul des orbitales moléculaires

D'après III.1.2, si on connaît des solutions  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$ , de valeurs propres respectives  $E_1$  et  $E_2$ , d'hamiltoniens  $\hat{H}(1)$  et  $\hat{H}(2)$  faisant intervenir chacun les coordonnées d'un seul électron (approximation des électrons sans interaction), alors le produit  $\Psi_1(1).\Psi_2(2)$  est une solution de l'opérateur somme  $\hat{H}(1,2) = \hat{H}(1) + \hat{H}(2)$  avec la valeur propre est  $E_1 + E_2$ .

Ce résultat se généralise à  $n$  électrons 1, 2, ... $a$ ... $n$  indépendants<sup>2</sup>. L'hamiltonien est de la forme :

$$\hat{H}(1,2,..a..n) = \sum_a \hat{H}(a)$$

Si on connaît des fonctions  $\Psi_k(a)$ , solutions (exactes ou approchées) de l'hamiltonien monoélectronique  $\hat{H}(a)$  avec les valeurs propres  $E_k$ ,

$$\hat{H}(a)\Psi_k(a) = E_k \Psi_k(a)$$

l'énergie totale du système est la somme simple de énergies des orbitales occupées. Les solutions de cette équation ne dépendent évidemment pas du nom  $a$  qu'on a donné à la variable et il sera omis dans la suite.

Ainsi, dans la méthode de Hückel, on pose *a priori* l'hamiltonien des  $n$  électrons sous la forme précédente d'une somme d'hamiltoniens monoélectroniques identiques qui d'ailleurs, comme on le verra, ne seront pas explicités. Il va de soi qu'avec l'approximation des électrons sans interaction on ne peut espérer obtenir des résultats quantitatifs, mais seulement des descriptions qualitatives ou semi-quantitatives, des tendances régissant les phénomènes. La méthode de Hückel s'est cependant montrée extrêmement fructueuse dans la compréhension

---

<sup>2</sup> Il n'est pas modifié par le fait que la fonction d'onde doit être prise sous la forme d'un déterminant de Slater incluant le spin (voir Appendice à la fin de ce chapitre)

de ces phénomènes. Il reste à trouver les fonctions propres de ce hamiltonien monoélectronique  $\hat{H}$ . Le principe du calcul est montré sur un système modèle de deux atomes et deux orbitales.

On considère des orbitales atomiques  $\phi_1$  et  $\phi_2$ , supposées réelles (c'est généralement le cas en pratique), appartenant respectivement à deux atomes 1 et 2. Les orbitales moléculaires (OM) sont de la forme :

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

Elles constituent des fonctions propres approchées de  $\hat{H}$  qui seront optimisées par la méthode des variations. L'énergie moyenne  $E$  d'un électron décrit par cette fonction est donnée par le postulat de la mécanique quantique

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

Soit

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle = 0$$

Selon la méthode des variations,  $\Psi$  est optimale quand  $E$  est minimal d'où les conditions nécessaires

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0 \quad (1)$$

La première dérivée donne une première équation :

$$\frac{\partial}{\partial c_1} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \frac{\partial E}{\partial c_1} \langle \Psi | \Psi \rangle - E \frac{\partial}{\partial c_1} \langle \Psi | \Psi \rangle = 0$$

soit, avec (1) :

$$\frac{\partial}{\partial c_1} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E \frac{\partial}{\partial c_1} \langle \Psi | \Psi \rangle = 0 \quad (2)$$

En remplaçant  $\Psi$  par son expression, les deux brackets s'écrivent :

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \langle c_1\phi_1 + c_2\phi_2 | \hat{H} | c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \rangle = c_1^2 \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle + c_1c_2 \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle + c_1c_2 \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_1 \rangle + c_2^2 \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_2 \rangle \\ \langle \Psi | \Psi \rangle &= \langle c_1\phi_1 + c_2\phi_2 | c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \rangle = c_1^2 \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle + 2c_1c_2 \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle + c_2^2 \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle \end{aligned}$$

Tous les brackets figurant dans cette expression sont des intégrales définies, donc des *nombre*s. On notera  $H_{ij}$  les intégrales du type  $\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$  et  $S_{12}$  l'intégrale  $\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle$ . En raison de l'hermiticité de  $\hat{H}$ ,  $H_{12} = H_{21}$  ; avec des fonctions atomiques réelles,  $S_{12} = S_{21}$ . En outre,  $S_{11} = S_{22} = 1$  si les fonctions atomiques sont normées, ce que l'on supposera ; on conservera

cependant ces grandeurs sous leur forme littérale dans le calcul qui suit pour l'homogénéité de l'écriture. La signification physique et l'évaluation de ces intégrales seront abordées plus loin. La dérivation selon l'équation (2) donne alors :

$$2c_1H_{11} + 2c_2H_{12} - E(2S_{11} - 2S_{12}) = 0$$

Soit

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0$$

La dérivation par rapport à  $c_2$  donne une deuxième équation, soit finalement le système permettant le calcul de  $c_1$  et  $c_2$  :

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) &= 0 \\ c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Ce système homogène admet la solution évidente, et dépourvue d'intérêt,  $c_1 = c_2 = 0$ . Pour qu'il en existe d'autres, il faut que le déterminant du système soit nul :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

Cette condition se traduit par une équation du second degré en  $E$  dont les solutions sont  $E_1$  et  $E_2$ . En reportant  $E_1$  dans le système (3) on obtient une première solution<sup>3</sup>  $c_{11}$  et  $c_{21}$ , donc une fonction d'onde  $\Psi_1$  d'énergie  $E_1$ . On reporte ensuite  $E_2$  dans le système (3), ce qui fournit une deuxième solution  $c_{12}$  et  $c_{22}$  et une fonction  $\Psi_2$  d'énergie  $E_2$ .

On admettra que ces résultats se généralisent à un système comportant un nombre quelconque  $n$  d'orbitales atomiques. Les  $n$  coefficients  $c_i$  satisfont au système de  $n$  équations dont la  $j^{\text{ème}}$  a pour expression :

$$\sum_i c_i (H_{ij} - ES_{ij}) = 0$$

La condition d'existence de solutions non nulles est que le déterminant associé soit nul :

$$\left| H_{ij} - ES_{ij} \right| = 0$$

Cette équation fournit les valeurs  $E_k$  de l'énergie : à chacune de ces valeurs correspond un ensemble  $c_{ik}$  et donc une fonction d'onde  $\Psi_k$ . On remarquera qu'avec une base de  $p$  OA, on obtient  $p$  OM et  $p$  niveaux d'énergie.

---

<sup>3</sup> Les solutions du système (3) ne sont définies qu'à une constante multiplicative près qui est déterminée par la condition de normalisation de  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$ .

## 2.2. Approximations des intégrales dans la méthode de Hückel généralisée

Trois types de paramètres interviennent dans le système (3). Ces intégrales peuvent être calculées, mais certaines d'entre elles peuvent aussi être évaluées de façon approchée. Nous donnons ces approximations dans la *méthode de Hückel généralisée (Extended Hückel Molecular Orbitals, EHMO)*.

### 2.2.1 Intégrales de Coulomb

Les intégrales  $H_{ii}$  sont appelées *intégrales de Coulomb*. Comme l'OA  $\phi_i$  est normée on peut écrire

$$H_{ii} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle = \frac{\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle}{\langle \phi_i | \phi_i \rangle}$$

puisque le dénominateur vaut 1. D'après le postulat des valeurs moyennes, cette quantité représente l'énergie d'un électron ayant  $\phi_i$  pour fonction d'onde, dans l'environnement correspondant à  $\hat{H}$ , c'est à dire *en présence de toutes les particules de la molécule*. Mais comme  $\phi_i$ , orbitale atomique, est principalement localisée au voisinage d'un atome particulier, on fait cependant l'approximation que cette énergie diffère peu de celle de l'électron dans l'atome isolé. En prenant comme origine de l'énergie celle de l'électron à l'infini, une bonne approximation de  $H_{ii}$  est l'opposé de l'énergie d'ionisation de l'électron de  $\phi_i$ . Donc  $H_{ii}$  ne dépend que du type de l'atome et de la nature de l'orbitale de cet atome. Quelques valeurs sont présentées dans la Table 1.

H							
1s	-13,6						
	Li	Be	B	C	N	O	F
2s	-5,4	-10,0	-15,2	-21,4	-26,0	-32,3	-40,0
2p	-3,5	-6,0	-8,5	-11,4	-13,4	-14,8	-18,1
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
3s	-5,1	-9,0	-12,3	-17,3	-18,6	-20,0	-30,0
3p	-3,1	-4,5	-6,5	-9,2	-14,0	-13,3	-15,0

Table I. Valeurs de  $H_{ii}$  (eV) des orbitales de valence de quelques atomes

Pour la même sous-couche,  $H_{ii}$  diminue quand l'électronégativité de l'atome augmente. Cette grandeur est *négative* : l'énergie de l'électron dans l'atome est inférieure à son énergie à l'infini. S'il n'en était pas ainsi, l'atome perdrait spontanément son électron.

### 2.2.2. Intégrales d'échange

$H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$ , appelée *intégrale d'échange*, ne peut, comme l'intégrale de Coulomb, recevoir une interprétation physique simple. C'est une énergie qui traduit l'interaction des orbitales atomiques  $\phi_i$  et  $\phi_j$  et qui joue un rôle primordial dans la formation de la liaison chimique. Une valeur approchée est donnée par la formule empirique suivante :

$$H_{ij} = 1,75 \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} S_{ij} \quad (5)$$

Comme les intégrales de Coulomb sont négatives, l'intégrale d'échange est négative si  $S_{ij}$  est positif.

### 2.2.3. Intégrales de recouvrement

Les intégrales  $S_{ij}$  sont appelées *intégrales de recouvrement*. La formule précédente montre qu'elle a une influence directe sur la valeur de  $H_{ij}$  et qu'elle joue par ce biais un rôle primordial dans la liaison chimique. C'est un nombre sans dimension dont l'expression en notations classiques

$$S_{ij} = \iiint_{\infty} \phi_i \phi_j dv$$

indique qu'elle ne peut prendre une valeur importante que s'il existe des régions de l'espace où le produit  $\phi_i \phi_j$  est important, donc des régions où les probabilités de présence d'un électron de  $\phi_i$  et d'un électron de  $\phi_j$  soient grandes : il y a *recouvrement* des domaines de localisation de ces deux électrons d'où le nom de cette grandeur. Si  $\phi_i$  et  $\phi_j$  appartiennent à des atomes éloignés, leur recouvrement est pratiquement nul (Fig. 2). Il peut être nul pour d'autres raisons (cf. plus loin § 5.1). Si  $\phi_i$  et  $\phi_j$  sont deux orbitales de même type (ex 1s de H) et que la distance des deux noyaux tend vers zéro (cas limite non réalisable pratiquement),  $S_{ij}$  tend vers  $S_{ii} = \pm 1$  selon la phase relative des OA (Fig. 2).

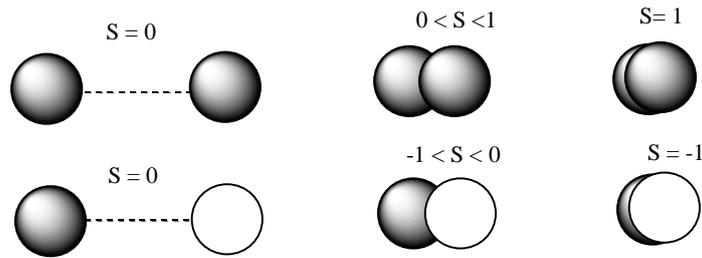


Fig. 2 Valeurs limites du recouvrement de 2 OA ns de deux atomes d'un même élément (ex. OA 1s de deux atomes H) en fonction de la distance des noyaux

### 3. Etude de la molécule H<sub>2</sub>

#### 3.1. Calcul des énergies et des fonctions d'onde moléculaires

La base d'OA est constituée par les orbitales de valence 1s de chaque atome 1 et 2 qui seront notées  $\phi_1$  et  $\phi_2$ . Ces orbitales sont prises avec la même phase (Fig. 2).

Le déterminant (4) s'écrit, en tenant compte que  $S_{11} = S_{22} = 1$  et en posant  $S_{12} = S$  :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES \\ H_{12} - ES & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$H_{12} - E = \pm(H_{12} - ES)$$

Ce qui donne deux valeurs de l'énergie,  $E$  et  $E^*$  :

$$E = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S} \quad (6)$$

$$E^* = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S}$$

$S$  étant par hypothèse positif,  $H_{12}$  est négatif, et les dénominateurs étant positifs :

$$E < H_{11}.$$

On admettra (on pourrait le vérifier à l'aide de la formule approchée (5)) que :

$$E^* > H_{11}.$$

On obtient donc une OM d'énergie plus basse que celle ( $H_{11}$ ) de l'OA 1s qui est dite *liante* et sera notée  $\sigma$ , et une d'énergie plus élevée que celle de l'OA 1s qui est dite *antiliante* et sera notée  $\sigma^*$  (fig. 3).

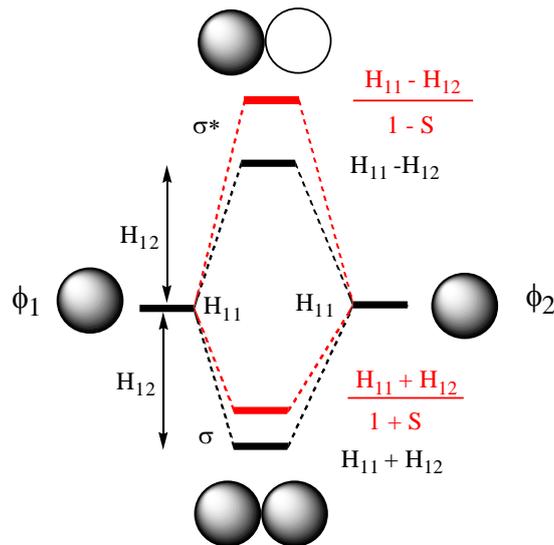


Fig. 3 Diagramme orbitalaire de  $H_2$ . En noir, si on néglige  $S$  devant 1. En rouge, si on ne néglige pas  $S$  devant 1.

Pour une étude qualitative simplifiée, on peut négliger  $S$  devant 1. Les énergies des niveaux  $\sigma$  et  $\sigma^*$  sont alors symétriques par rapport à  $H_{11}$ .

Le calcul des coefficients des OM  $\sigma$  et  $\sigma^*$  peut être effectué par la méthode générale du § 2, mais il peut être simplifié ici en utilisant la symétrie de la molécule. En effet, la densité électronique correspondant à une OM d'expression  $c_1\phi_1 + c_2\phi_2$  doit être inchangée en tout point de l'espace si on permute les deux atomes 1 et 2, donc  $\phi_1$  et  $\phi_2$ .

$$(c_1\phi_1 + c_2\phi_2)^2 \equiv (c_1\phi_2 + c_2\phi_1)^2$$

$$(c_1\phi_1 + c_2\phi_2) \equiv \pm(c_1\phi_2 + c_2\phi_1)$$

D'où deux possibilités ; avec le signe + :

$$(c_1 - c_2)\phi_1 + (c_2 - c_1)\phi_2 \equiv 0$$

ne peut être vérifié que si  $c_1 = c_2$ . Il s'agit de l'OM liante<sup>4</sup>  $\sigma$ .

$$\sigma = c_1(\phi_1 + \phi_2)$$

Avec le signe moins, on aboutit à  $c_1 = -c_2$  (OM  $\sigma^*$ ). Ces coefficients ne sont définis qu'à un facteur près obtenu par la condition de normalisation. Pour l'OM  $\sigma$  :

$$1 = \langle \sigma | \sigma \rangle = \langle c_1(\phi_1 + \phi_2) | c_1(\phi_1 + \phi_2) \rangle = c_1^2 \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle + c_1^2 \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle + 2c_1^2 \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle$$

$$1 = c_1^2 + c_1^2 + 2c_1^2 \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = c_1^2 (2 + 2S)$$

$$c_1 = \sqrt{\frac{1}{2(1+S)}}$$

Un calcul analogue pour l'orbitale  $\sigma^*$  donne finalement :

<sup>4</sup> On pourrait le vérifier en calculant  $\langle \sigma | \hat{H} | \sigma \rangle$  après détermination de  $c_1$ .

$$\begin{aligned}\sigma &= \sqrt{\frac{1}{2(1+S)}}(\phi_1 + \phi_2) \\ \sigma^* &= \sqrt{\frac{1}{2(1-S)}}(\phi_1 - \phi_2)\end{aligned}\tag{7}$$

Sous la forme simplifiée où l'on néglige  $S$  devant 1 :

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{\sqrt{2}}{2}(\phi_1 + \phi_2) \\ \sigma^* &= \frac{\sqrt{2}}{2}(\phi_1 - \phi_2)\end{aligned}$$

Le *diagramme orbitalaire* de la Figure 2 fait apparaître les niveaux atomiques de 1 et 2 et les niveaux moléculaires  $\sigma$  et  $\sigma^*$ . Dans le cas où  $S$  est négligé devant 1, le niveau  $\sigma$  liant est stabilisé de  $H_{12}$  par rapport au niveau atomique  $H_{11}$  ; le niveau antiliant  $\sigma^*$  est déstabilisé de  $-H_{12}$ . Si on ne néglige plus  $S$  devant 1, le niveau  $\sigma$  est *moins stabilisant* ; on admettra, bien que cela ne soit pas évident, que le niveau  $\sigma^*$  est *plus déstabilisant*. Autrement dit, l'OM antiliante est plus antiliante que l'OM liante n'est liante. Les OM sont représentées de façon symbolique par les OA ( $1s$ ) qui les ont formées avec la phase (signe) correspondante.

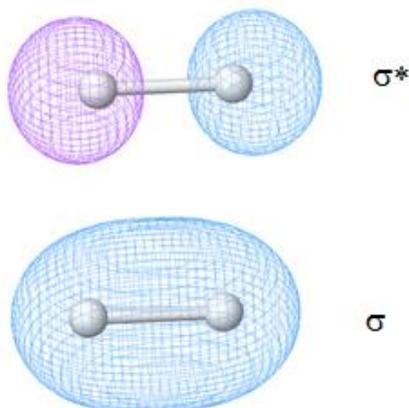


Figure 4. OM calculées (isodensité) de la molécule  $H_2$ .

Dans la Fig. 4 on a représenté une surface d'isovaleur ( $\Psi = \text{constante}$ ) calculée des orbitales  $\sigma$  et  $\sigma^*$  de  $H_2$ .<sup>5</sup> Avec ce mode de représentation, on utilise généralement un code (ici des couleurs) pour indiquer les phases relatives de la fonction d'onde. On constate que les deux

<sup>5</sup> Des isovaleurs calculées de nombreuses molécules sont disponibles en 3-D sur le site OrbiMol <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>

OM présentent une symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire, que  $\sigma$  et  $\sigma^*$  sont respectivement symétrique et antisymétrique (elle change de signe) par rapport au plan médiateur de HH qui est pour cette dernière un plan nodal.

### *Remarque*

Nous avons choisi (Fig. 3) la même phase pour les OA de la base. Ce choix a été dicté par la recherche de la simplicité, mais reste arbitraire. Supposons que, sous l'empire d'une pulsion masochiste,  $\phi_1$  et  $\phi_2$  aient été prises avec des phases différentes. Les énergies et la nature des OM seraient évidemment les mêmes, mais leur expression aurait été modifiée. On aurait alors  $S < 0$ , donc  $H_{12} > 0$ . L'orbitale liante serait

$$\sigma = 2^{-1/2} (\phi_1 - \phi_2)$$

et son énergie

$$E = H_{11} - H_{12}.$$

## 3.2. Configurations électroniques de la molécule H<sub>2</sub>

Les OM, comme les OA peuvent contenir chacune deux électrons de spins différents (cf. II.2.2). Dans l'approximation de Hückel, l'énergie totale est la somme des énergies de chaque électron (cf. 2.1).

L'état fondamental de H<sub>2</sub> est donc un état singulet ayant pour configuration  $\sigma^2$ .

Les états excités de plus basse énergie sont un état triplet et un état singulet de configuration  $\sigma^1\sigma^{*1}$ , de même énergie à ce niveau d'approximation (nous avons vu que le triplet est en fait d'énergie inférieure). D'après la figure 2 (dans le cas  $S \neq 0$ ) la somme des énergies des deux électrons est supérieure à celle des atomes isolés. A l'état excité, la molécule tend à se dissocier.

## 3.3. Pourquoi $\sigma$ est-elle liante et $\sigma^*$ antiliante ?

La molécule H<sub>2</sub> présente une *liaison chimique*, avec une distance moyenne entre les noyaux, appelée *longueur de liaison* de 0,74 Å. Cela signifie que l'état fondamental de l'ensemble de deux électrons (configuration  $\sigma^2$  dans l'approximation orbitale) et deux protons distants de

0,74 Å est plus stable que deux atomes d'hydrogène à l'état fondamental (configuration  $1s^1$ ). Pour dissocier la molécule  $H_2$ , il faut lui fournir une *énergie de dissociation*  $D_0 = 432 \text{ kJ/mol}$ .<sup>6</sup> Pour préciser les phénomènes présidant à la formation de la liaison chimique, examinons tout d'abord la densité électronique en un point  $M$  dans les deux situations suivantes.

(i) Chaque électron occupe l'OA  $1s$  de chaque atome, supposée identique à celle des atomes isolés mais placés à 0,74 Å. Ce système fictif est appelé *promolécule*. La densité totale  $\rho_0(M)$  est la somme des densités de chaque électron en  $M$  :

$$\rho_0(M) = \phi_1^2(M) + \phi_2^2(M)$$

(ii) Les deux électrons sont dans l'OM  $\sigma$ . La densité est  $2\sigma^2(M)$ , soit, en tenant compte du facteur de normalisation :

$$\begin{aligned} \rho(M) &= 2 \left[ \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\phi_1(M) + \phi_2(M)) \right]^2 = \frac{1}{1+S} [\phi_1^2(M) + \phi_2^2(M)] + \frac{1}{1+S} 2\phi_1(M)\phi_2(M) \\ &= \frac{1}{1+S} \rho_0 + \frac{1}{1+S} 2\phi_1(M)\phi_2(M) \end{aligned}$$

Si on compare le cas (ii) au cas (i), comme  $1/(1+S) < 1$ , on voit que la densité s'est réorganisée avec une diminution du terme en  $\rho_0$ , densité à symétrie sphérique autour de chaque noyau, et apparition du produit  $\phi_1(M)\phi_2(M)$ . Ce produit n'est notable qu'en des points  $M$  où  $\phi_1$  et  $\phi_2$  ont *tous les deux* des valeurs importantes, donc des points proches à la fois du noyau 1 et du noyau 2, donc dans la région internucléaire ; à l'extérieur du segment 1-2, l'une au moins des deux fonctions prend une valeur négligeable. La formation de l'orbitale moléculaire  $\sigma$  provoque un accroissement de charge négative entre les noyaux. Cet accroissement total de charge internucléaire peut être caractérisé par

$$\iiint_{\infty} \phi_1(M)\phi_2(M)dv = S$$

ce qui met à nouveau en évidence le rôle du recouvrement dans la formation des orbitales moléculaires.

---

<sup>6</sup>  $D_0$ , énergie de dissociation à zéro K est aussi appelée *énergie de liaison*

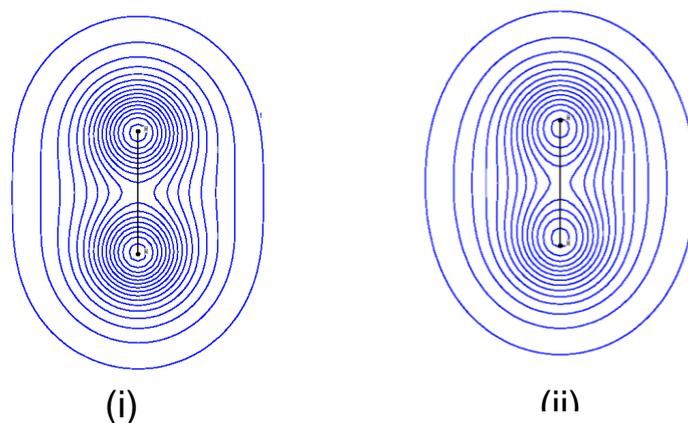


Fig. 5. Courbes d'isodensités calculées de deux électrons dans les cas suivants (i) chaque électron occupe l'OA 1s de chaque atome (promolécule) ; (ii) les deux électrons occupent l'OM 1s. La distance des noyaux est 0,74 Å dans les deux cas

La figure 5 montre les courbes calculées d'isodensité dans les cas (i) et (ii).

La formation de l'orbitale  $\sigma^*$  s'accompagne cette fois de l'apparition d'un terme négatif  $-\phi_1(M)\phi_2(M)$ , traduisant au contraire un appauvrissement en électrons dans la région internucléaire. En particulier, la densité est nulle dans le plan médiateur du segment H-H (plan nodal). La localisation électronique se trouve « refoulée » hors de la zone internucléaire. Or, la figure 6 montre qu'une charge négative située entre les noyaux 1 et 2 tend à les attirer l'un vers l'autre et a donc un effet « liant », alors que cette charge à l'extérieur du segment 1-2 attire un noyau plus fortement que l'autre et tend à les dissocier, manifestant ainsi un caractère « antiliant ».

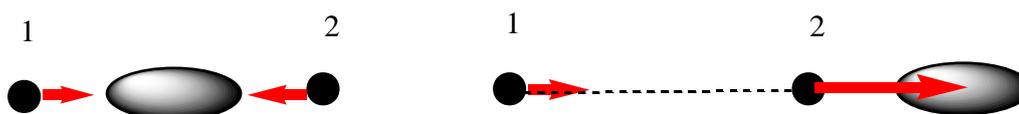


Fig. 6. Effet de charges négatives sur la cohésion de la molécule. A gauche, la présence de charge entre 1 et 2 attire les noyaux l'un vers l'autre. A droite, la présence de charge à l'extérieur du segment 1-2 tend éloigner les noyaux l'un de l'autre.

On peut préciser et quantifier les effets décrits dans la figure 6 à l'aide du *diagramme de Berlin* (Fig. 7). Les noyaux d'une molécule  $A_2$  sont placés aux points d'abscisse -0,5 et +0,5 et d'ordonnée 0 d'une unité arbitraire. On a porté des courbes correspondant aux isovaleurs relatives de la force exercée sur les noyaux par un électron présent en un point de l'espace. La courbe 0 (vert) sépare l'espace en deux régions : une région (valeurs positives, décroissant de rouge foncé à jaune-vert) où la présence d'électron exerce sur les noyaux une force attractive

et une région (valeurs négatives, décroissant de bleu-vert à bleu foncé) où cette force est répulsive.

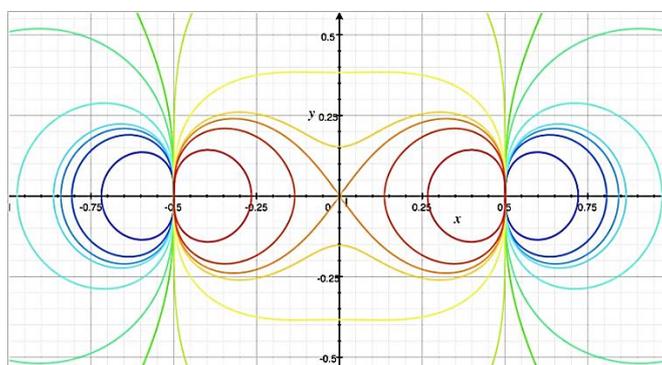


Fig. 7. Diagramme de Berlin pour une molécule diatomique symétrique  $A_2$

On voit que la région attractive est globalement située entre les noyaux, mais que le centre de la molécule n'est pas la région la plus attractive. La différence de localisation électronique dans  $\sigma$  et  $\sigma^*$  telle qu'elle apparaît dans leurs isodensités (Fig. 4 et 5), permet alors d'interpréter qualitativement les différents caractères liant/antiliant des orbitales  $\sigma$  et  $\sigma^*$  (Fig. 7bis)..

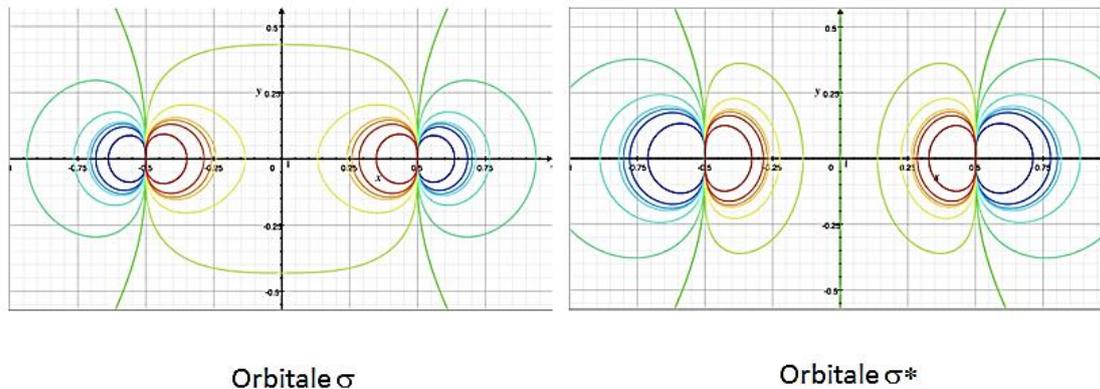


Figure 7bis. Courbes de forces égales attractrices (rouge) ou répulsives (bleu) exercées par les orbitales  $\sigma$  et  $\sigma^*$  de la molécule  $H_2$ .

On peut aussi remarquer qu'une densité électronique sphérique autour d'un noyau est attractrice. Cela apparaît intuitivement d'après la fig. 7, et se démontre aisément : en effet, la densité entourant un noyau exerce sur celui-ci une force nulle par symétrie et une force d'attraction sur l'autre noyau. La densité de la promolécule a donc en elle-même un caractère liant, faible dans le cas de  $H_2$ , plus important dans d'autres cas, mais insuffisant pour compenser la répulsion nucléaire. Le réarrangement des orbitales atomiques en orbitales

moléculaires renforce ce caractère attracteur de la densité pour créer la liaison chimique.<sup>7</sup> De même, avec les éléments plus lourds, il existe des électrons internes dont l'orbitale dans la molécule est pratiquement identique à celle de l'atome (ex. 1s), donc de distribution sphérique. De tels électrons participent pourtant « silencieusement » à la liaison, cet effet étant le plus souvent interprété comme un « écran » diminuant la répulsion nucléaire. Dans le même ordre d'idées, on peut rappeler que  $H_{11}$  est l'énergie d'un électron dans une orbitale atomique, mais en présence de l'autre atome (cf. 2.2.1) et donc n'est pas rigoureusement égale à cette l'énergie dans l'atome isolé.

### 3.4. Variation de l'énergie en fonction de la distance internucléaire

La figure 8 montre comment varient les énergies des orbitales  $\sigma$  et  $\sigma^*$  en fonction de la distance  $R$  des noyaux 1 et 2. On voit, selon les expressions (6), qu'à  $R$  infini,  $S = 0$  et donc  $H_{12} = 0$  :  $E_\sigma$  et  $E_{\sigma^*}$  tendent vers  $H_{11}$ . Lorsque  $R$  diminue,  $S$  et  $H_{12}$  augmentent en valeur absolue :  $E_\sigma$  diminue et tend vers une limite finie quand  $S = 1$  pour  $R = 0$  ;  $E_{\sigma^*}$  augmente et tend vers l'infini quand  $R$  tend vers zéro. Cependant, les approximations impliquées dans ces calculs sont insuffisantes pour obtenir les variations correctes de l'énergie totale dans l'état fondamental  $\sigma^2$  même en ajoutant le terme de répulsion des noyaux qui n'y est pas inclus.

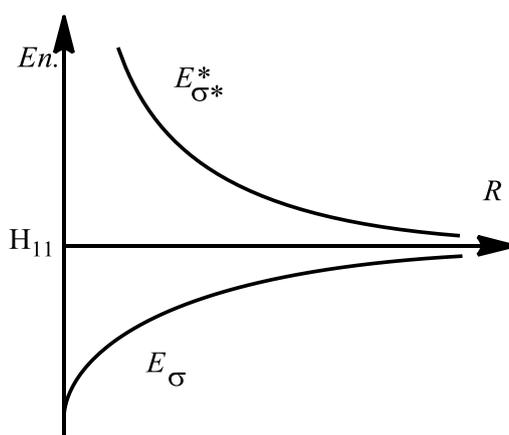


Figure 8. Variation de l'énergie des orbitales  $\sigma$  et  $\sigma^*$  en fonction de la distance internucléaire  $R$ .

La courbe de l'énergie totale  $E$  en fonction de  $R$  est assez bien représentée par une « courbe de Morse » (Fig. 9)<sup>8</sup>. Cette énergie inclut l'énergie cinétique  $T$  des deux électrons, l'énergie

<sup>7</sup> Voir pour plus de détails *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1813 et références citées

<sup>8</sup> Cf. Rioux, *Chem. Educator*, **2003**, *8*, 10.

d'attraction noyau-électron  $V_{Ne}$ , l'énergie de répulsion électron-électron  $V_{ee}$  et l'énergie de répulsion des noyaux  $V_{NN}$ . Les noyaux sont supposés immobiles (approximation de Born-Oppenheimer) et on néglige donc leurs énergies cinétiques de translation, de rotation (cf. chapitre IX) et de vibration (cf. chapitre X). C'est pourquoi  $E$  est souvent appelée *énergie potentielle* (bien que l'énergie cinétique des électrons y soit incluse).

Cette courbe passe par un minimum pour  $R = R_e = 1,4$  bohr ( $0,74 \text{ \AA}$ ). L'origine des énergies est celle des atomes à l'infini. On voit que en partant de  $R$  infini, l'énergie électrostatique  $V = V_{ee} + V_{Ne} + V_{NN}$  décroît jusqu'à  $R \approx 0,9$  bohr, puis croît rapidement sous l'effet de la répulsion  $V_{NN}$  des noyaux. En effet, on constate (fig. 10) que l'autre terme,  $V_{ee} + V_{Ne}$ , décroît constamment dans la région considérée. La distance d'équilibre  $R_e = 1.4$  bohr, supérieure à  $0,9$  s'explique par l'augmentation de l'énergie cinétique  $T$ . Ainsi, et contrairement à ce qu'il est souvent affirmé, c'est essentiellement la « répulsion cinétique » qui impose à la molécule  $H_2$  sa longueur de liaison. La variation de l'énergie cinétique peut s'interpréter de façon imagée très approximative comme suit. La vitesse de l'électron l'empêche de « tomber sur un noyau », et doit augmenter quand l'attraction des noyaux augmente. Lorsque les noyaux sont proches l'un de l'autre, les électrons sont soumis à une forte attraction et doivent en conséquence augmenter leur énergie cinétique. A la limite, lorsque  $R$  tend vers zéro, la molécule  $H_2$  tend vers l'atome He et l'énergie cinétique tend vers une limite finie. En revanche, la répulsion nucléaire  $V_{NN}$  tend vers l'infini.

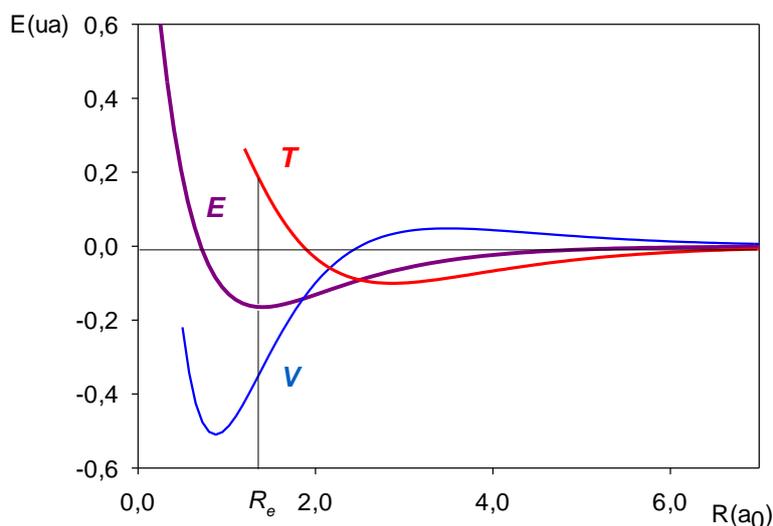


Fig. 9. Variation de l'énergie de  $H_2$  en fonction de la distance  $R$  des noyaux :  $E$  énergie totale,  $V$  énergie électrostatique,  $T$  énergie cinétique électronique. Les unités sont les unités atomiques (cf. I.6)

On peut aussi observer qu'à  $R = R_e$ , on a  $V = -2T$ . Ce résultat (théorème du viriel) est général pour les atomes et les molécules dont les noyaux sont à la position d'équilibre. Il montre aussi que la liaison chimique une fois formée est d'origine essentiellement électrostatique, bien que la stabilisation initiale du système à grande distance lors de l'approche des atomes soit due à une diminution de l'énergie cinétique.

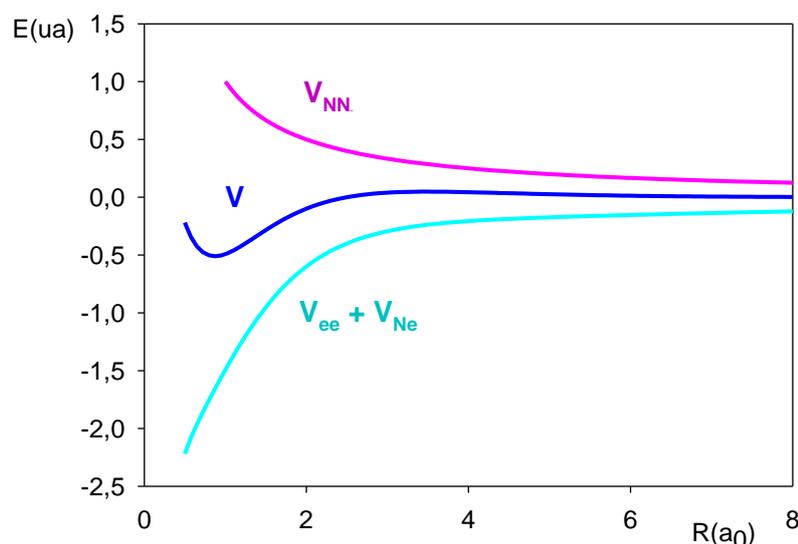


Fig. 10. Décomposition de l'énergie électrostatique  $V = V_{NN} + V_{ee} + V_{Ne}$  de  $H_2$  en fonction de la distance internucléaire  $R$  (unités atomiques).

## 4. Interaction de deux orbitales atomiques différentes ; approximation de la perturbation

Le cas de  $H_2$  était grandement simplifié par la symétrie de la molécule qui impliquait  $H_{11} = H_{22}$ , soit des OA en interaction de même énergie (cas dégénéré). Nous allons examiner un système à deux centres et deux OA différentes  $\phi_1$  et  $\phi_2$  (cas non dégénéré) qui pourrait être représenté par la molécule LiH. L'atome 1 est l'hydrogène avec une OA de valence  $1s$  notée  $\phi_1$  et l'atome 2 est le lithium avec un OA de valence  $2s$  notée  $\phi_2$ . L'hydrogène est plus électro-négatif que le lithium, ce qui entraîne  $H_{11} < H_{22}$  (cf. Tableau 1).

### 4.1. Description et représentation graphique des OM

Les énergies des OM liante  $\sigma$  et antiliante  $\sigma^*$  sont obtenues en résolvant l'équation du 2<sup>ème</sup> degré :

*P. Chaquin LCT-UPMC*

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

Nous nous contenterons pour le moment de signaler les différences avec le cas symétrique de  $H_2$ .

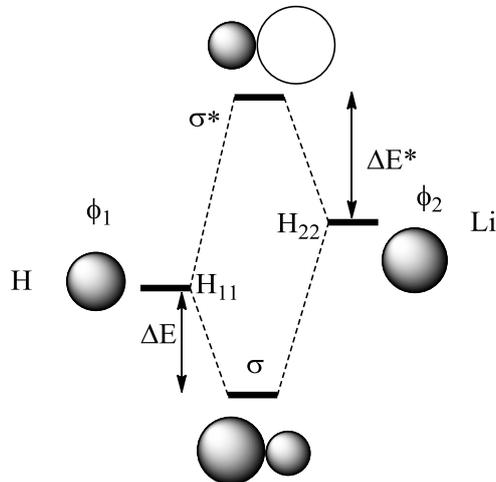


Fig. 11. Diagramme orbitalaire d'un système à deux centre et deux OA (ex LiH)

L'orbitale  $\sigma$  est d'énergie inférieure de  $\Delta E$  au plus bas des niveaux atomiques  $H_{11}$ . L'orbitale antiliante  $\sigma^*$  est d'énergie supérieure de  $\Delta E^*$  au plus haut niveau atomique  $H_{22}$ . On retrouve le fait que le caractère antiliant de  $\sigma^*$  est plus marqué que le caractère liant de  $\sigma$ , soit, en valeur absolue  $\Delta E^* > \Delta E$ .

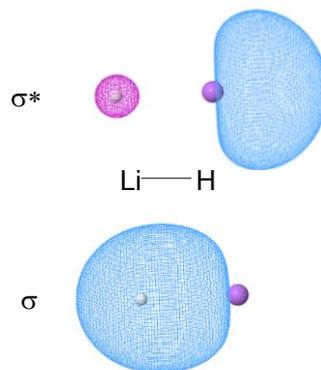


Fig. 12. Isovaleurs calculées des orbitales  $\sigma$  (à gauche) et  $\sigma^*$  (à droite) de LiH (Li en noir, H en rouge)

Dans l'OM liante

$$\sigma = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$$

on a  $c_1 > c_2 > 0$  ; dans l'OM antiliante

$$\sigma^* = c_1^* \phi_1 - c_2^* \phi_2$$

P. Chaquin LCT-UPMC

on a  $c_2^* > c_1^* > 0$ . On peut dire que chaque OM a le caractère dominant de l'OA qui est la plus proche en énergie. Ces caractères dominants sont symbolisés dans la représentation graphique des OM de la Fig. 11 par des lobes de taille croissant comme la valeur absolue du coefficient correspondant. Cette représentation est en accord qualitatif avec les isovaleurs calculées de la Fig. 8.

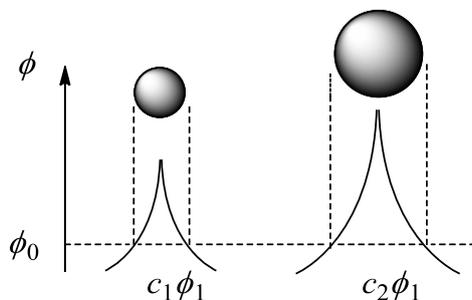


Fig. 13. Isovaleur  $\phi_0$  d'une même OA  $\phi_1$  (1s) affectée de coefficients  $c_1$  et  $c_2$  avec  $c_2 > c_1 > 0$ .

En effet, si on trace la valeur  $\phi$  d'une OA (ici de type 1s) affectée des coefficients respectifs  $c_1$  et  $c_2$  avec  $c_2 > c_1 > 0$ , on voit sur la Fig. 13 qu'une isovaleur  $\phi_0$  correspond à un volume plus grand pour l'OA affectée du plus grand coefficient  $c_2$ .

## 4.2. Polarisation de la liaison, caractère ionique partiel et charges atomiques

Dans l'état fondamental, les deux électrons de valence de LiH occupent l'OM de plus basse énergie, soit la configuration  $\sigma^2$ . Cette orbitale localise la densité électronique principalement au voisinage de H, atome le plus électronégatif. Le lithium a donc partiellement transféré son électron de valence à l'hydrogène : la liaison LiH est polarisée selon Li( $\delta^+$ )-H( $\delta^-$ ). La liaison a acquis un certain « caractère ionique partiel » du à l'inégalité des coefficients  $c_1$  et  $c_2$  de l'orbitale. La densité d'un électron occupant  $\sigma$  est, en tout point :

$$\rho = \sigma^2 = (c_1\phi_1 + c_2\phi_2)^2 = c_1^2\phi_1^2 + c_2^2\phi_2^2 + 2c_1c_2\phi_1\phi_2$$

Sa charge, obtenue en sommant dans tout l'espace, se répartit donc selon

$$1 = c_1^2 \int \phi_1^2 dv + c_2^2 \int \phi_2^2 dv + 2c_1c_2 \int \phi_1\phi_2 dv = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S$$

Il est naturel d'attribuer à l'atome 1 la charge  $c_1^2$  et à l'atome 2 la charge  $c_2^2$ . La charge  $2c_1c_2S$  n'appartient en propre à aucun des atomes : c'est la *population de recouvrement*. Dans

l'approximation de Mulliken, on convient de la partager équitablement entre les atomes dont les charges électroniques sont alors respectivement

$$q_1 = c_1^2 + c_1 c_2 S$$

$$q_2 = c_2^2 + c_1 c_2 S$$

Ces charges pour un électron devront évidemment être doublées si deux électrons occupent l'OM. La *charge nette*  $Q$  de chaque atome est l'excès (ou le défaut) d'électrons par rapport à la neutralité où il posséderait un électron dans cette OM, d'où pour la configuration  $\sigma^2$  :

$$Q_1 = 1 - 2q_1$$

$$Q_2 = 1 - 2q_2$$

On pourra vérifier que pour une molécule symétrique telle que  $H_2$ , la valeur de  $c_1 = c_2$  figurant dans (7) conduit à  $Q_1 = Q_2 = 1$ .

### *Remarques*

On utilise par habitude et commodité le terme de « charge atomique », bien que cette notion ne puisse être définie de manière univoque. En effet, une molécule ne comporte plus d'atomes, mais des noyaux et des électrons. L'évaluation d'une charge atomique présente donc toujours une part d'arbitraire dans l'attribution à tel ou tel « atome » d'électrons plus ou moins délocalisés. En particulier, le partage par Mulliken de la population de recouvrement en deux parts égales, même si les éléments sont d'électronégativités différentes peut donc être contesté. En tout état de cause, on ne peut conférer de caractère absolu aux « charges atomiques », au mieux un caractère comparatif.

### **4.3. Méthode de la perturbation**

Le calcul des énergies et des coefficients n'a pas été effectué dans les conditions du § 5.1., bien qu'il ne présente pas de difficulté particulière, parce que le résultat n'aurait guère été « parlant » et n'aurait pas permis de déduire des résultats généraux qualitatifs. Ceci ne peut être obtenu qu'au prix des approximations plus sévères de la *perturbation*, qui donne une expression simple des quantités  $\Delta E$  et  $\Delta E^*$ .

Le déterminant (4) conduit à l'équation

$$(H_{11} - E)(H_{22} - E) - (H_{12} - ES)^2 = 0$$

On suppose tout d'abord que  $ES$  est négligeable devant  $H_{12}$ . L'équation s'écrit alors

*P. Chaquin LCT-UPMC*

$$E^2 - E(H_{11} + H_{22}) + H_{11}H_{22} - H_{12}^2 = 0$$

Son discriminant est

$$\Delta = (H_{11} + H_{22})^2 - 4H_{11}H_{22} + 4H_{12}^2 = (H_{22} - H_{11})^2 + 4H_{12}^2$$

$$\Delta = (H_{22} - H_{11})^2 \left[ 1 + \frac{4H_{12}^2}{(H_{22} - H_{11})^2} \right]$$

On suppose alors que  $H_{22} - H_{11}$ , par hypothèse non nul, est grand devant  $H_{12}$  de sorte que la fraction précédente est un infiniment petit du premier ordre  $\varepsilon$ . On calcule alors  $\sqrt{\Delta}$  en utilisant l'approximation

$$\sqrt{1 + \varepsilon} \approx 1 + \frac{\varepsilon}{2}$$

D'où

$$\sqrt{\Delta} = (H_{22} - H_{11}) \left[ 1 + \frac{2H_{12}^2}{(H_{22} - H_{11})^2} \right]$$

ce qui conduit aux solutions en  $E$  :

$$E = \frac{1}{2} \left( (H_{22} + H_{11}) \pm \left[ (H_{22} - H_{11}) + \frac{2H_{12}^2}{(H_{22} - H_{11})} \right] \right)$$

$$E_1 = H_{11} - \frac{H_{12}^2}{(H_{22} - H_{11})}$$

$$E_2 = H_{22} + \frac{H_{12}^2}{(H_{22} - H_{11})}$$

Il apparaît un niveau liant  $E_1$ , stabilisé par rapport à  $H_{11}$ . Le niveau antiliant est déstabilisé de la même quantité par rapport à  $H_{22}$ . L'approximation donc conduit à une légère erreur, puisque, nous l'avons dit  $\Delta E^* > \Delta E$  (Fig. 7), mais permet en revanche une discussion qualitative aisée de l'interaction de deux orbitales.

On voit en particulier que :

- si  $H_{12} = 0$  (ce qui, d'après son expression approchée (5) équivaut à  $S = 0$ ), les niveaux moléculaires sont identiques aux niveaux atomiques : il n'y a aucune interaction, et les OM sont identiques aux OA.

- à recouvrement  $S$  identique, l'interaction est inversement proportionnelle à la différence  $H_{22} - H_{11}$  des niveaux en interaction.

#### 4.4. Interaction de deux orbitales : résumé et bilan énergétique

Nous avons examiné au § 4 l'interaction de deux OA de même énergie (dégénérées), avec l'exemple de  $H_2$ , puis de deux OA non dégénérées avec l'exemple de LiH et l'approximation perturbative. Ces études ne présument aucunement de la nature des orbitales en interaction : OA, ou OM, appartenant ou non à la même molécule. Les résultats importants que nous récapitulons ici sont donc très généraux.

Si deux orbitales présentent un *recouvrement S non nul*, il existe une intégrale d'échange  $H_{12}$  non nulle et les deux orbitales interagissent pour donner deux nouvelles orbitales :

- la première est *liante*, d'énergie *inférieure au niveau initial  $H_{ii}$  le plus bas*.
- la seconde est *antiliante*, d'énergie *supérieure au niveau initial le plus haut*.

Dans le cas *dégénéré*, la perturbation énergétique est *proportionnelle à S*.

Dans le cas *non dégénéré*, elle est, au premier ordre, *proportionnelle à  $S^2$  et inversement proportionnelle à la différence d'énergie des niveaux en interaction*.

Le bilan énergétique de l'interaction dépend du nombre total d'électrons de ce système. Les divers cas possibles sont présentés dans la Fig. 14.

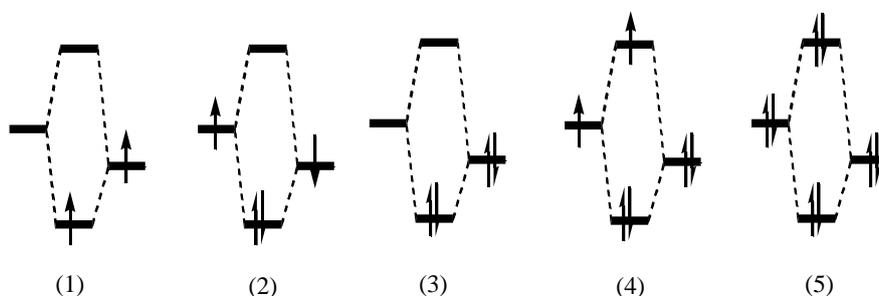


Fig. 14. Cas possibles dans l'interaction de deux orbitales.

- L'interaction à 1 électron (1) amène une stabilisation du système total, par abaissement de l'énergie de cet électron.

- L'interaction à 2 électrons (2) ou (3) est encore plus stabilisante puisque deux électrons sont stabilisés.

- L'interaction à 4 électrons (5) a un bilan nul au premier ordre. Mais elle est en fait déstabilisante si on se rappelle (Fig. 7) que la déstabilisation de l'orbitale liante est plus grande que la stabilisation de l'orbitale antiliante.

- L'interaction à 3 (4) électrons a donc un bilan indécidable qualitativement. Elle est néanmoins presque toujours stabilisante.

## 5. Recouvrement et liaison covalente

Nous avons déjà signalé à plusieurs reprises le rôle important joué par le recouvrement dans la formation des orbitales moléculaires. Celles-ci ne se forment que dans la mesure où il existe une intégrale d'échange non nulle, donc un recouvrement non nul, selon la relation (7). Or il existe un critère simple reposant sur des considérations symétrie pour prévoir des cas de nullité de  $S$ .

### 5.1. Recouvrements nuls par symétrie

Considérons par exemple le recouvrement de l'orbitale  $\phi_1$  de type  $s$  d'un atome 1 et de l'orbitale  $\phi_2$  de type  $p_y$  d'un atome 2 (Fig. 15). La première fonction est symétrique par rapport au plan  $xz$ , la seconde *antisymétrique* par rapport à ce plan. Le produit  $dS = \phi_1 \phi_2 dv$  change de signe dans un élément de volume  $dv'$  symétrique de  $dv$ , et les éléments différentiels  $dS$  s'annulent deux à deux.

Une condition suffisante de nullité de  $S$  est donc qu'il existe au moins un élément de symétrie commun aux deux orbitales, tel que l'une soit symétrique, l'autre antisymétrique par rapport à cet élément. *A contrario*, une condition nécessaire pour que  $S$  ne soit pas nul est que les deux orbitales aient la même caractéristique (symétrique ou antisymétrique) par rapport à *tous leurs éléments communs*. Cette règle s'exprime dans le langage de la théorie des groupes en disant que les deux orbitales doivent être des *bases de la même représentation irréductible* (cf. Chapitre V).

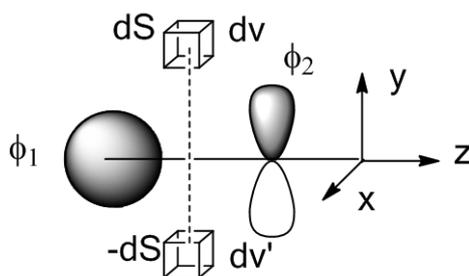


Fig. 15. Recouvrement selon  $z$  d'une orbitale  $s$  et d'une orbitale  $p_y$ .

Cependant un simple coup d'œil suffit à reconnaître la nullité des recouvrements des orbitales de la figure 16.

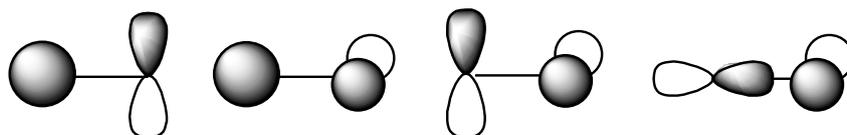


Fig. 16. Quelques couples d'orbitales  $s$  et  $p$  de recouvrement nul

## 5.2. Recouvrements et liaisons $\sigma$ et $\pi$

Les recouvrements non nuls présentés dans la Fig. 17 se classent en deux catégories.

A droite, les orbitales se recouvrent selon un axe de symétrie de révolution commun. Ce recouvrement donne lieu à un couple d'OM  $\sigma$  et  $\sigma^*$  qui présentent cet axe de symétrie.

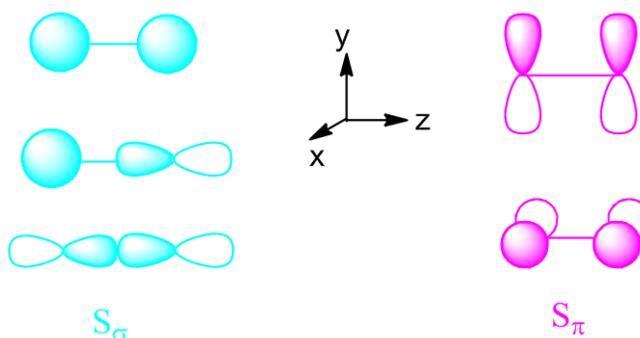


Fig. 17. Recouvrements  $\sigma$  et  $\pi$  de couples d'orbitales  $s$  et  $p$ .

A gauche, il y a un recouvrement latéral d'orbitales  $p$  possédant un plan nodal commun. Il en résulte un couple d'OM  $\pi$  et  $\pi^*$  qui conservent ce plan nodal passant par l'axe de la liaison. Le recouvrement  $\sigma$  étant plus grand que le recouvrement  $\pi$ , il donne lieu à une *liaison*  $\sigma$  plus forte que la *liaison*  $\pi$ , toutes choses égales par ailleurs. Le diagramme de Berlin (Fig. 6) montre aussi que la densité  $\pi$  se situe dans des régions moins attractrices que la densité  $\sigma$ .

## 6. Molécules de type AH ; hybridation d'orbitales atomiques

Considérons une molécule de type AH, A étant un atome dont la couche de valence est constituée de 4 OA  $ns$  et  $np$  (par exemple  $2s$  et  $2p$ ). La liaison est prise selon l'axe  $z$  (Fig. 14).

Les OM sont des combinaisons linéaires de cinq OA numérotées selon :

1s(H)	2s(A)	2p <sub>z</sub> (A)	2p <sub>x</sub> (A)	2p <sub>y</sub> (A)
1	2	3	4	5

On écrit le déterminant associé à ce système avec l'approximation  $ES_{ij} \ll H_{ij}$  ( $i \neq j$ ) et en remarquant que  $S_{i4} = S_{i5} = 0$ , d'où  $H_{i4} = H_{i5} = 0$  quel que soit  $i$ .

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & 0 & 0 \\ H_{12} & H_{22} - E & 0 & 0 & 0 \\ H_{13} & 0 & H_{33} - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44} - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{55} - E \end{vmatrix} = 0$$

On a également, comme il s'agit de l'intégrale de Coulomb des trois OA 2p du fluor :  $H_{33} = H_{44} = H_{55}$ . Ce déterminant a pour solutions évidentes  $H_{44} = E$  et  $H_{55} = E$ , traduisant le fait que les OA  $p_x$  et  $p_y$  n'ayant aucun recouvrement avec 1s(H) restent inchangées : elles donnent des OM *non liantes*,  $n_\pi$  (on pourra aussi appeler ces OM  $n_{px}$  et  $n_{py}$ ) dans la Fig. 19, identiques à ce qu'elles étaient dans l'atome A isolé.

Les autres solutions s'obtiennent en résolvant le déterminant 3×3 et conduisent à 3 OM de la forme

$$\Psi = c_1 \cdot 1s(H) + c_2 \cdot 2s(A) + c_3 \cdot 2p_z(A)$$

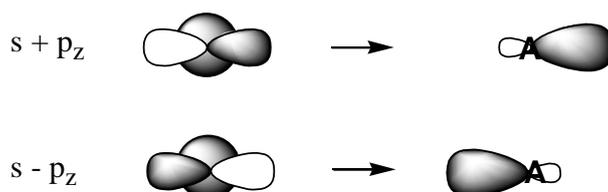


Fig. 18. Hybridation  $sp$

Il apparaît ainsi, dans la même OM, un « mélange » de deux OA du même atome, 2s et 2p<sub>z</sub>. Ce phénomène est appelé *hybridation d'orbitales atomiques*. Bien entendu, en général  $c_2$  est différent de  $c_3$  et chaque OM ne contient pas la même proportion de ces deux OA. On peut même considérer que le mélange s-p est négligeable quand leur différence d'énergie est importante. Cependant, pour construire de façon qualitative rapide le diagramme orbitalaire (Fig. 19), on peut effectuer une hybridation préalable  $sp$  en remplaçant 2s et 2p<sub>z</sub> par les deux combinaisons normalisées  $2s + p_z$  et  $2s - p_z$ , comme indiqué en Fig. 18.

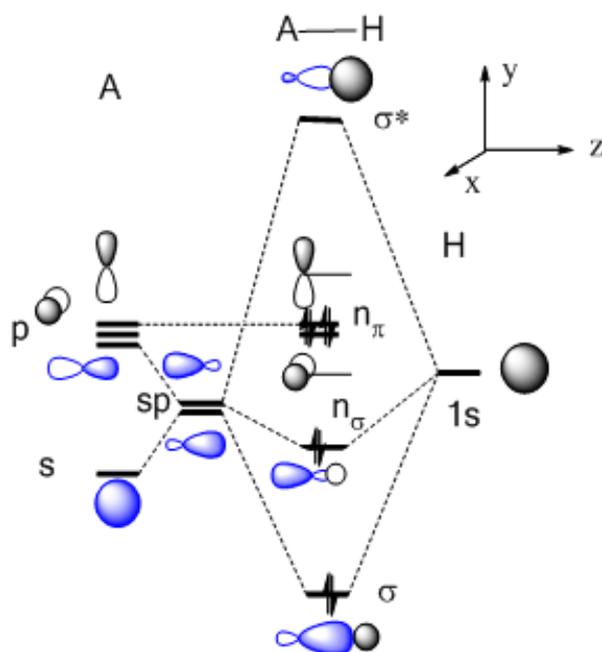


Figure 19. Diagramme orbitalaire simplifié d'une molécule AH

L'une de ces hydrides « pointe » en direction de H et se recouvre fortement avec son OA pour donner les OM  $\sigma$  et  $\sigma^*$ . L'autre ne se recouvre que faiblement et pourra être considérée souvent comme « quasi non-liante »,  $n_\sigma$  dans la Fig. 19.

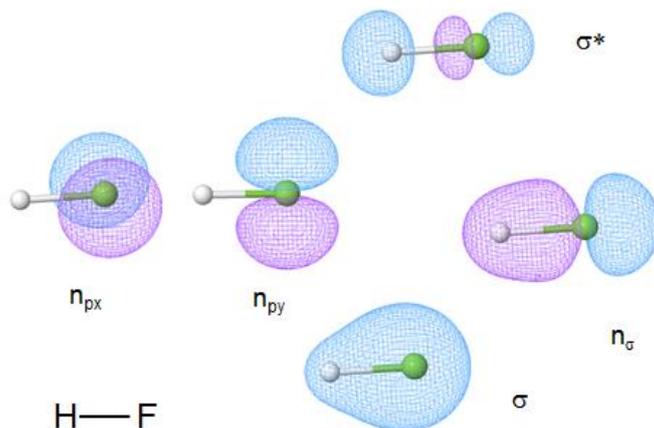


Fig. 20. Isodensités des orbitales de F-H.

On peut voir dans la Fig. 20 que les isodensités calculées, pour la molécule HF, présentent un accord qualitatif assez satisfaisant avec cette construction simplifiée. On notera que l'orbitale liante  $\sigma$  est principalement localisée sur le fluor, plus électronégatif, au contraire de l'orbitale antiliante  $\sigma^*$ . Dans ce cas précis, l'orbitale  $n_\sigma$  présente un caractère liant assez important.

## 7. Molécules diatomiques symétriques

### 7.1. H<sub>2</sub> et He<sub>2</sub>

La molécule H<sub>2</sub> a été étudiée en détail et nous avons vu qu'à l'état fondamental elle a pour configuration  $\sigma^2$ . Avec deux électrons liants dans une orbitale  $\sigma$ , nous dirons que la molécule possède une liaison  $\sigma$ .

La molécule He<sub>2</sub> présente les mêmes OA de valence que H<sub>2</sub>, donc le même diagramme orbitalaire. Sa configuration électronique serait  $\sigma^2\sigma^{*2}$ . La stabilisation des deux électrons liants est compensée, et même au-delà, par la déstabilisation des électrons antiliants : il s'agit d'une interaction à 4 électrons, répulsive, et la molécule n'existe pas<sup>9</sup>. L'ion He<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $\sigma^2\sigma^{*1}$ ) présente interaction stabilisante à trois électrons et une énergie de liaison de l'ordre de 300 kJ.mol<sup>-1</sup> avec une distance internucléaire d'équilibre de 1.04 Å. Le « bilan de liaison » est de 1 électron liant, soit une demi-liaison  $\sigma$ .

### 7.2. Diagramme orbitalaire des molécules de type A<sub>2</sub>

Le diagramme orbitalaire des molécules de type A<sub>2</sub> (couche de valence  $ns$  et  $np$ ) est de deux types.

Le premier correspond aux cas de F<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> et peut s'établir en considérant qu'il n'y a pas d'hybridation  $s-p$  (Fig.21) à cause de la grande différence d'énergie  $2s-2p$  (cf. Table 1).

Les orbitales  $2s$  se combinent entre elles pour former un premier ensemble  $\sigma_s$  et  $\sigma_s^*$ , les orbitales  $2p$  se combinent entre elles pour former un couple  $\sigma_z$  et  $\sigma_z^*$  et deux couples  $\pi_x\pi_y$  et  $\pi_x^*\pi_y^*$ . On remarquera que l'écart liant-antiliant est plus petit pour les  $\pi$  que pour les  $\sigma$  en raison du plus faible recouvrement entre OA.

Pour les molécules N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> et B<sub>2</sub>, il y a par rapport au cas précédent une inversion des niveaux  $\sigma_z$  et  $\pi_{x,y}$ . Ce phénomène provient du fait que les OA  $2s$  et  $2p$  se rapprochant le long de la séquence F<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>, les OM  $\sigma_s$  et  $\sigma_z$  se rapprochent également. Etant de même symétrie, il existe entre elles un recouvrement et donc une intégrale d'échange non nulles.

<sup>9</sup> Il y a des interactions faibles de Van der Waals entre les atomes à l'état fondamental. En outre, il existe des états métastables excités de He<sub>2</sub> qui font intervenir d'autres OA que celles de la couche de valence.

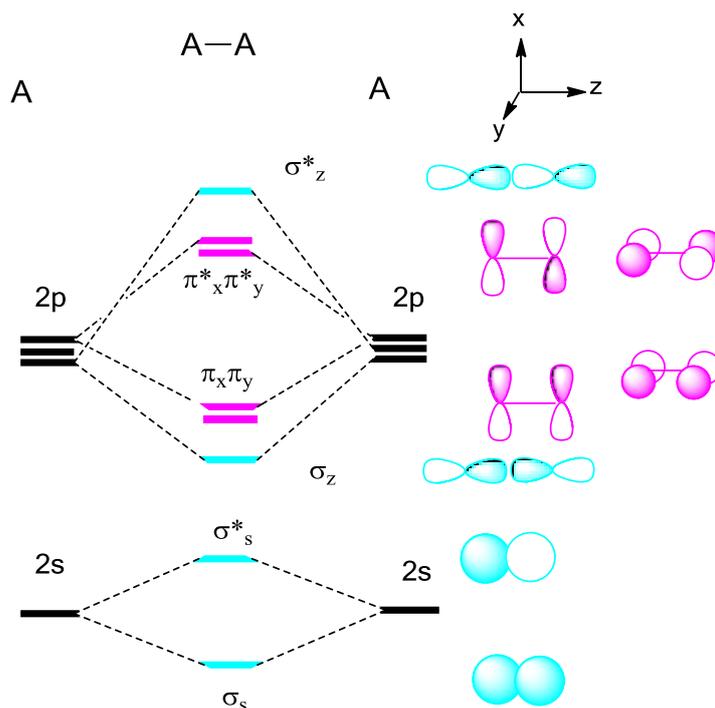


Fig. 21. Diagramme orbitalaire de  $F_2$  et  $O_2$  (interaction  $s-p$  négligeable).

Ces niveaux « se repoussent », et  $\sigma_z$  est déstabilisée par mélange avec  $\sigma_s$  de façon à devenir moins liante, c'est-à-dire de façon à diminuer la densité entre les noyaux et à l'augmenter à l'extérieur (ce phénomène est visible en Figure 22). Elle finit par passer au-dessus de  $\pi_{x,y}$  avec lesquelles elle n'a aucune interaction pour raison de symétrie. Le même phénomène se produit avec le couple  $\sigma_s^*-\sigma_z^*$ , mais n'a pas d'incidence sur l'ordre relatif des niveaux ; cependant,  $\sigma_s^*$  tend à devenir moins antiliante.

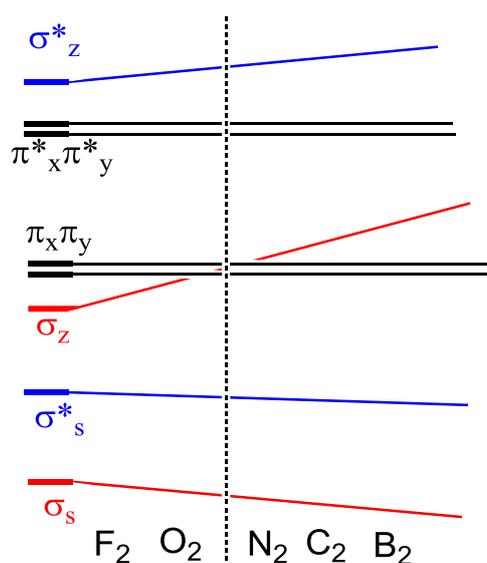


Fig. 22. Variations relatives des niveaux orbitaires dans les molécules  $A_2$ .

Pour les molécules  $N_2$ ,  $C_2$  et  $B_2$  on peut donc donner un diagramme orbitalaire plus fidèle que la Fig. 21 en opérant comme au § 6 une hybridation  $sp$  préalable aux interactions des OA. On obtient ainsi le schéma de la fig. 23, où on s'est limité aux seules orbitales concernées, de type  $\sigma$ .

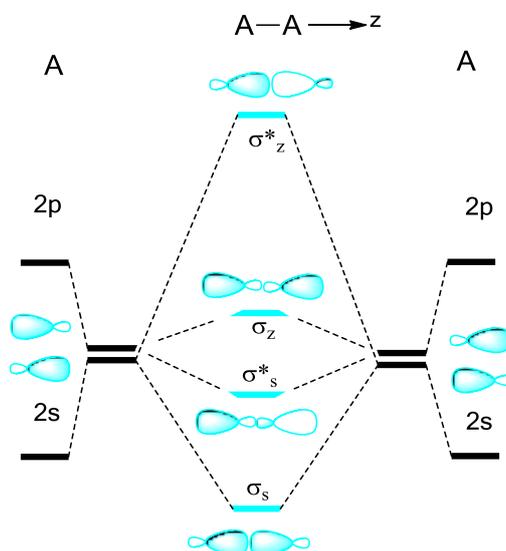


Fig. 23. Diagramme d'une molécule  $A_2$  avec interaction  $s-p$  importante

Comme on l'a signalé au § 6., ce schéma reste une approximation car on a considéré des hybrides  $sp$  avec égale participation de  $s$  et  $p$ . En réalité,  $\sigma_s^*$  et surtout  $\sigma_s$ , plus proches de  $2s$  en énergie, ont une participation de cette OA supérieure aux deux autres, et inversement pour  $\sigma_z$  et  $\sigma_z^*$  auxquelles  $p_z$  a une participation prépondérante.

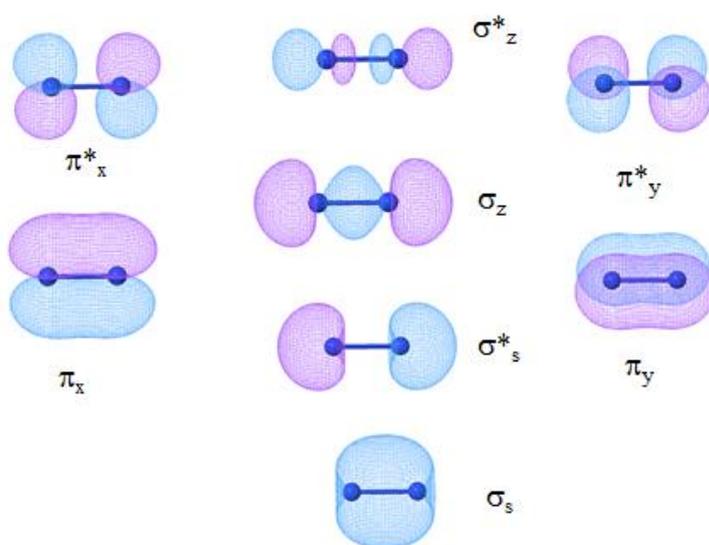


Fig. 24. Isovaleurs calculées des orbitales de  $N_2$ .

L'aspect des OM ainsi construite est cependant proche de celui obtenu par le calcul (Fig. 24). On remarquera que les OM  $\sigma_s^*$  et  $\sigma_z$  ont perdu une partie de leur propriété respectivement antiliante et liante pour se rapprocher d'OM non liantes.

### 7.3. Configuration électronique et étude de la liaison dans des molécules $A_2$

La configuration électronique à l'état fondamental établie grâce aux diagrammes précédents permet d'expliquer les différentes tendances concernant l'énergie de dissociation  $D_0$  et la distance internucléaire d'équilibre  $R_e$  ces molécules.

- $Li_2$  a pour configuration  $\sigma_s^2$ . La molécule comporte une liaison  $\sigma$ , avec  $D_0 = 105 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $R_e = 1.67 \text{ \AA}$ .

- $Be_2$  aurait pour configuration  $\sigma^2 \sigma^{*2}$  : le bilan de liaison est nul (deux électrons liants vs. deux électrons antiliants) ; c'est une situation semblable à celle de  $He_2$ .

- $B_2$  a pour configuration  $\sigma^2 \sigma^{*2} \pi_x^1 \pi_y^1$  ( $D_0 = 280 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $R_e = 1,59 \text{ \AA}$ ). Les deux électrons célibataires sont dans un arrangement triplet selon la règle de Hund : la molécule, présente un moment magnétique permanent : elle est *paramagnétique*. Le bilan de liaison, deux électrons  $\pi$  liants est donc de une liaison  $\pi$ , d'où une liaison faible avec une distance  $R_e$  relativement importante.

- $C_2$  a pour configuration, selon la fig. 22,  $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2$  qui est un état singulet ( $D_0 = 602 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $R_e = 1,31 \text{ \AA}$ ) avec un bilan de deux liaisons  $\pi$ . En fait, à cause de la proximité des niveaux  $\sigma_z$  et  $\pi$ , il existe un état triplet pratiquement de même énergie (...)  $\sigma_z^1 \pi_{xy}^3$ .

- $N_2$  a pour configuration (...)  $\pi_{xy}^4 \sigma_z^2$  ( $D_0 = 945 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $R_e = 1,09 \text{ \AA}$ ). Le bilan est une triple liaison, particulièrement forte et donc courte (orbitales calculées Fig. 24).

- $O_2$  a pour configuration (...)  $\pi_{xy}^4 \sigma_z^2 \pi_x^* \pi_y^*$  ( $D_0 = 497 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $R_e = 1,21 \text{ \AA}$ ). Avec quatre électrons  $\pi$  liant pour deux antiliants, il ne reste qu'une liaison  $\pi$  (ou si on préfère deux demi-liaisons  $\pi$ ) et une liaison  $\sigma$ . La molécule est triplet et donc paramagnétique dans son état fondamental. L'ion  $O_2^+$  ( $D_0 = 770 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $R_e = 1,12 \text{ \AA}$ ) n'a plus qu'un électron antiliant et un bilan de 2,5 liaisons, supérieur à celui de la molécule neutre. Au contraire, les anions  $O_2^-$  ( $R_e = 1,26 \text{ \AA}$ ) et  $O_2^{2-}$  ( $R_e = 1,49 \text{ \AA}$ ) sont moins liés que  $O_2$ .

- $F_2$ , de configuration (...)  $\pi_{xy}^4 \sigma_z^2 \pi_x^* \pi_y^*$  ( $D_0 = 157 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $R_e = 1,44 \text{ \AA}$ ) présente un bilan d'une liaison  $\sigma$ .

## 7.4. Molécules de type AB

Les molécules diatomiques hétéronucléaires, de type AB se distinguent des molécules  $A_2$  par le fait que leurs niveaux atomiques  $ns$  et  $n\bar{p}$  ne sont plus à la même énergie. Les OM ne sont plus symétriques et sont polarisées sur l'atome le plus électronégatif quand elles sont liantes et sur le moins électronégatif quand elles sont antiliantes.

On donne à titre d'exemple les OM calculées du monoxyde de carbone CO (Fig. 25).

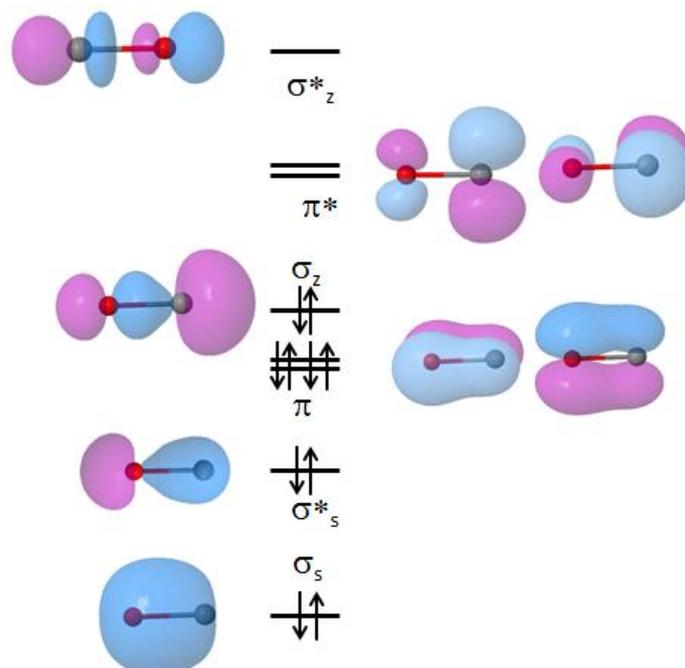


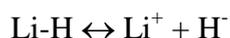
Fig. 25. Isovaleurs calculées de la molécule CO.

On note ici le caractère marqué de « paires non-liantes » des OM notées  $\sigma_s^*$  et  $\sigma_z$ , localisées respectivement sur l'oxygène et sur le carbone, de sorte qu'une notation alternative  $n_O$  et  $n_C$  est également pertinente. Ceci est confirmé par les propriétés chimiques de CO. De nombreux complexes métalliques de transition impliquent une liaison donneur-accepteur où CO engage cette paire électronique  $n_C$ . Le bilan de liaison de CO est de trois ( $D_0 = 1072$  kJ/mol,  $R_e = 1.13$  Å), comme  $N_2$  dont il est isoélectronique. La formule de Lewis la plus représentative est donc  $|\text{C}\equiv\text{O}|$ .

## 8. Liaison covalente et liaison ionique

La liaison décrite dans  $H_2$  est le prototype de la liaison covalente « pure », qui se retrouve aussi dans les molécules diatomiques homonucléaires. Ces systèmes présentent des orbitales moléculaires réparties symétriquement sur les deux atomes et qui diffèrent assez nettement des orbitales atomiques. Par rapport aux atomes isolés, les deux électrons occupant une orbitale liante sont également stabilisés.

Avec LiH, nous avons rencontré une liaison covalente « partiellement ionique ». L'orbitale  $\sigma$  liante est localisée principalement sur l'atome le plus électronégatif, l'hydrogène, qui se trouve affecté d'une charge partielle négative. Cette OM « ressemble » davantage à l'orbitale  $1s$  de l'hydrogène qu'à celle du lithium. En termes de mésomérie, la molécule peut être décrite par un « mélange » d'une forme « covalente pure » et d'une forme « ionique » où un électron aurait été entièrement transféré sur l'hydrogène :



Par rapport aux atomes à l'infini, un électron du lithium a été fortement stabilisé, celui de l'hydrogène plus faiblement.

Dans une liaison « purement ionique », les niveaux des deux OA de valence seraient suffisamment éloignés pour qu'on puisse considérer leur interaction comme nulle et les orbitales moléculaires comme pratiquement identiques aux OA (Fig. 26). Seul l'électron de l'atome le moins électronégatif est stabilisé, mais fortement.

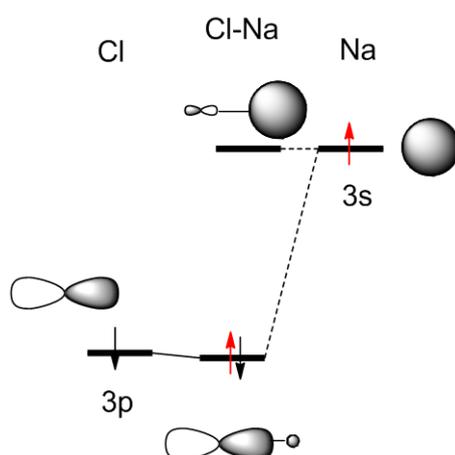
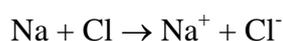


Fig. 26. NaCl, exemple de liaison quasi purement ionique.

S'il s'agit d'un cas limite non réalisé en pratique, certains systèmes s'en rapprochent beaucoup si les deux atomes ont une forte différence d'électronégativité. Ainsi la molécule<sup>10</sup> NaCl, par exemple (Fig. 26 et 27), que l'on peut considérer comme pratiquement formée des ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>. Cependant, NaCl ne se dissocie pas, en phase gazeuse en *ions* Na<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>, mais en *atomes* Na + Cl. En effet, l'affinité électronique de Cl étant de 349 kJ/mol, l'énergie d'ionisation du sodium de 495 kJ/mol, la transformation



est endothermique de 146 kJ/mol. En revanche, dans des solvants polaires, les ions sont stabilisés, et on sait que dans l'eau le chlorure de sodium en solution est sous forme d'ions solvatés.

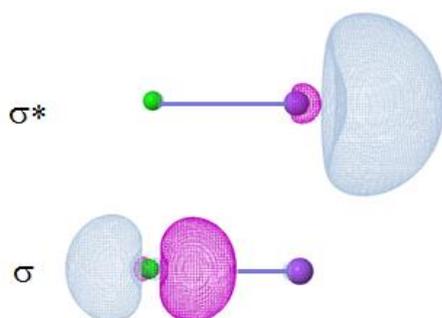


Figure 27. Orbitales  $\sigma$  et  $\sigma^*$  calculées de NaCl.

<sup>10</sup> Le chlorure de sodium est solide à la température ambiante, mais sa vapeur ( $t_{\text{eb}} = 1413 \text{ }^\circ\text{C}$ ) est constituée de molécules NaCl.

## Appendice : énergie associée à un déterminant de Slater pour un ensemble d'électrons sans interaction

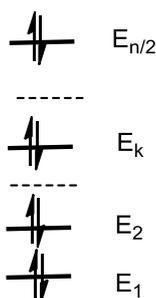
Si les électrons sont sans interaction, il n'existe pas de termes en  $1/r$  de répulsion électronique et l'hamiltonien se met sous la forme d'une somme d'opérateurs monoélectroniques :

$$\hat{H}(1,2, \dots a \dots) = \sum_a \hat{H}(a) \quad (1)$$

Tous les électrons sont soumis au même potentiel des noyaux : les hamiltoniens de tous les électrons ont une forme identique, ne différant que par le nom de la coordonnée de l'électron, et ont donc les mêmes solutions. On suppose connues des solutions (exactes ou approchées)  $\Psi_k$  de cet opérateur, soit, quel que soit  $a$  :

$$\hat{H}(a)\Psi_k(a) = E_k\Psi_k(a) \quad (2)$$

La fonction d'onde de l'ensemble des électrons est un déterminant de Slater contenant les spin-orbitales  $u_i$  des  $n$  électrons présents, produit de leur fonction d'espace  $\Psi_k$  par la fonction de spin  $\alpha$  ou  $\beta$ . Les électrons, si  $n$  est pair occupent donc  $n/2$  niveaux.



$$u_1 = \Psi_1.\alpha ; u_2 = \Psi_1.\beta ; \dots u_n = \Psi_{n/2}.\beta$$

La fonction des  $n$  électrons s'écrit (cf. II.2.2) :

$$\Phi(1, \dots n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{pmatrix} u_1(1) & \dots & u_1(n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ u_n(1) & \dots & u_n(n) \end{pmatrix}$$

Le développement du déterminant consiste en la somme du produit

$$P_I = u_1(1).u_2(2) \dots u_a(a) \dots u_n(n)$$

et de toutes les permutations  $P_i$  des coordonnées dans les spin-orbitales (affectées d'un signe – pour les permutations impaires). On substitue les  $u$  par leur expression en regroupant les parties de spin sous le symbole  $\sigma$  :

$$P_I = \sigma. [\Psi_1(1).\Psi_1(2) \dots \Psi_{n/2}(n-1) \Psi_{n/2}(n)]$$

Si on applique l'opérateur hamiltonien (1) à  $P_I$  :

$$\sum_a \hat{H}(a) = [\hat{H}(1) + \hat{H}(2) + \dots \hat{H}(n)]P_I = \hat{H}(1)P_I + \hat{H}(2)P_I + \dots \hat{H}(n)P_I$$

Comme chaque opérateur n'agit que sur une fonction de la même coordonnée, et n'agit pas sur la fonction de spin, on a par exemple :

$$\hat{H}(1)P_1 = \sigma. \hat{H}(1)\Psi_1(1)[\Psi_1(2) \dots \Psi_{n-1}(n-1)\Psi_n(n)] = E_1.P_1$$

Soit

$$\sum_a \hat{H}(a) = P_1 \sum_k E_k$$

Ce résultat est le même pour tout autre permutation  $P_i$  qui comporte les mêmes fonctions avec un changement du nom de leurs variables. Finalement :

$$\left[ \sum_a \hat{H}(a) \right] \Phi = \left[ \sum_k E_k \right] \Phi$$