

Complément : approche perturbative de la liaison chimique

Théorie des perturbations

Soit $\{\varphi_i\}_{i=1,2,\dots}$ l'ensemble des orbitales atomiques dont les énergies sont notées $\{\varepsilon_i\}$ dans la suite. Si des orbitales atomiques sont dégénérées (c'est-à-dire qu'elles ont la même énergie comme c'est le cas, par exemple, dans une molécule homonucléaire), il conviendra de "lever" cette dégénérescence en construisant des orbitales que l'on peut qualifier de "pré-moléculaires". Par exemple, dans le cas de la molécule BeH_2 , les orbitales $1s$ des hydrogènes sont dégénérées (de même pour les orbitales $3s$ des sodiums dans BeNa_2). En considérant le dimère $\text{H}_A \dots \text{H}_B$ (ou $\text{Na}_A \dots \text{Na}_B$) on construit une orbitale pré-moléculaire liante,

$$\varphi_1(\mathbf{r}) = \varphi_{s_A}(\mathbf{r}) + \varphi_{s_B}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

où $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$ fait référence au point de l'espace où l'orbitale est évaluée, et une orbitale pré-moléculaire anti-liante,

$$\varphi_2(\mathbf{r}) = \varphi_{s_A}(\mathbf{r}) - \varphi_{s_B}(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Dans la méthode de Hückel, les énergies des orbitales pré-moléculaires s'écrivent

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \alpha + \beta_{s_A s_B}, \\ \varepsilon_2 &= \alpha - \beta_{s_A s_B}, \end{aligned} \quad (3)$$

où $\alpha = \varepsilon_{s_A} = \varepsilon_{s_B}$ est l'énergie des orbitales atomiques s et le terme de couplage énergétique $\beta_{s_A s_B}$ est, pour simplifier, proportionnel (et de signe opposé) à l'intégrale de recouvrement des orbitales atomiques :

$$\beta_{s_A s_B} \sim - \int d\mathbf{r} \varphi_{s_A}(\mathbf{r}) \times \varphi_{s_B}(\mathbf{r}) < 0. \quad (4)$$

On suppose dans la suite que les orbitales (atomiques ou pré-moléculaires) $\{\varphi_i\}$, qui vont être combinées pour créer des orbitales moléculaires, ne sont pas dégénérées. Dans ce cas, la théorie des perturbations (qui repose sur la mécanique quantique) nous dit que l'on peut passer, en première approximation, du diagramme

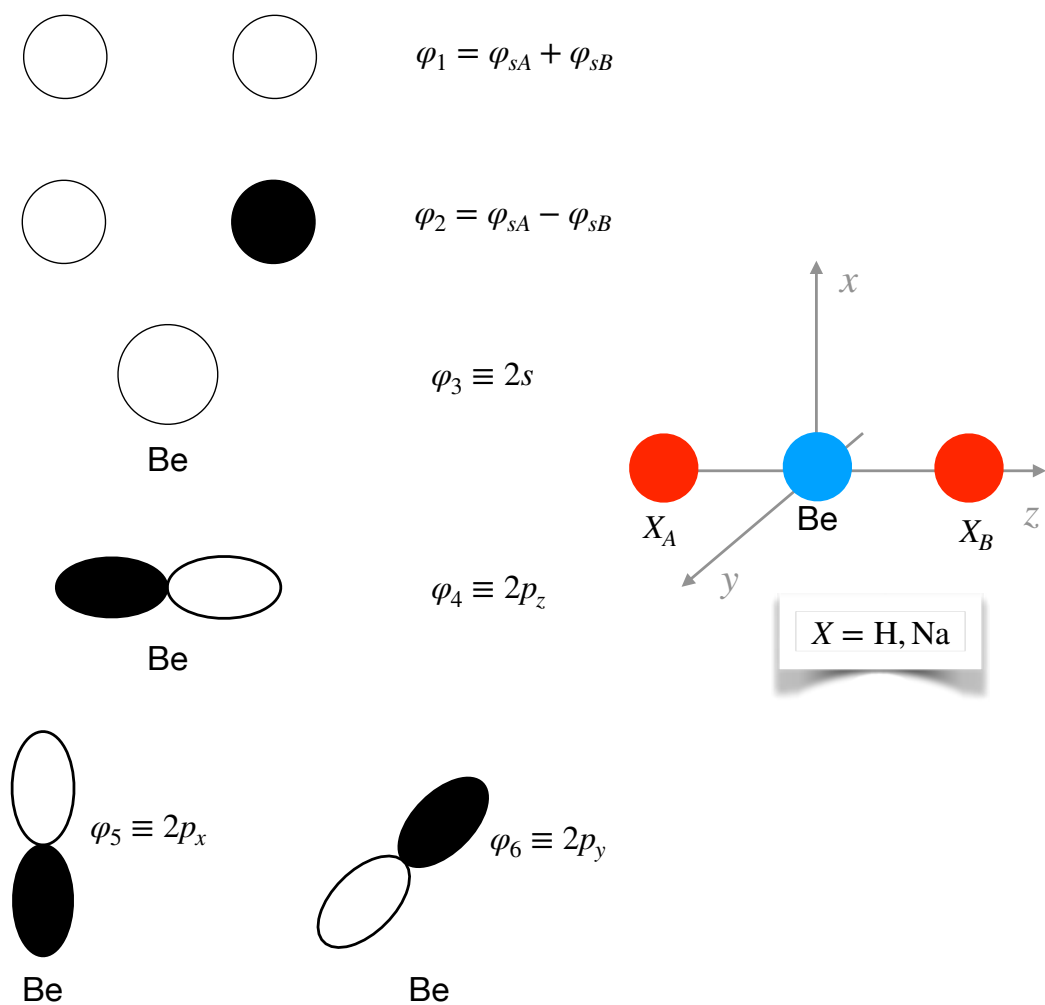


FIGURE 1 – Numérotation des orbitales atomiques ou pré-moléculaires de BeX_2 ($X=\text{H,Na}$).

d'orbitales atomiques (et/ou pré-moléculaires) au diagramme d'orbitales moléculaires comme suit,

$$\varphi_i(\mathbf{r}) \rightarrow \varphi_i^M(\mathbf{r}) \approx \varphi_i(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \frac{\beta_{ji}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \times \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (5)$$

$$\varepsilon_i \rightarrow \varepsilon_i^M \approx \varepsilon_i + \sum_{j \neq i} \frac{\beta_{ji}^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}, \quad (6)$$

où

$$\beta_{ji} = \beta_{ij} \sim - \int d\mathbf{r} \varphi_i(\mathbf{r}) \times \varphi_j(\mathbf{r}). \quad (7)$$

Application 1 : BeH_2 et BeNa_2

On adopte la numérotation (arbitraire) des orbitales montrée dans la Fig. 1. Afin de déterminer le

$$\int d\mathbf{r} \varphi_3(\mathbf{r}) \times \varphi_{s_A}(\mathbf{r}) \equiv \int d\mathbf{r} \begin{array}{c} \text{○} \\ X_A \end{array} \times \begin{array}{c} \text{○} \\ \text{Be} \end{array} = \int d\mathbf{r} \begin{array}{c} \text{○} \\ \text{Be} \end{array} \times \begin{array}{c} \text{○} \\ X_B \end{array} = \int d\mathbf{r} \varphi_3(\mathbf{r}) \times \varphi_{s_B}(\mathbf{r}) > 0$$

$$\int d\mathbf{r} \varphi_4(\mathbf{r}) \times \varphi_{s_A}(\mathbf{r}) \equiv \int d\mathbf{r} \begin{array}{c} \text{○} \\ X_A \end{array} \times \begin{array}{c} \text{●} \quad \text{○} \\ \text{Be} \end{array} = - \int d\mathbf{r} \begin{array}{c} \text{●} \quad \text{○} \\ \text{Be} \end{array} \times \begin{array}{c} \text{○} \\ X_B \end{array} \\ = - \int d\mathbf{r} \varphi_4(\mathbf{r}) \times \varphi_{s_B}(\mathbf{r}) < 0$$

FIGURE 2 – Évaluation des intégrales de recouvrement.

diagramme des orbitales moléculaires, il nous faut tout d'abord repérer l'ensemble des couplages β_{ij} non nuls, ce qui revient à déterminer les orbitales atomiques et/ou pré-moléculaires qui ont un recouvrement non nul. On remarque immédiatement que les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ n'ont pas de recouvrement avec les orbitales s_A et s_B de sorte que $\beta_{51} = \beta_{2p_x s_A} + \beta_{2p_x s_B} = 0$ et $\beta_{52} = \beta_{2p_x s_A} - \beta_{2p_x s_B} = 0$. De même $\beta_{61} = \beta_{62} = 0$, de sorte que $2p_x$ et $2p_y$ deviennent des orbitales non-liantes, puisqu'elles ne se mélangent pas avec les orbitales des autres atomes [voir Eq. (5)]. On remarque également que $\beta_{32} = \beta_{3 s_A} - \beta_{3 s_B}$ avec, pour des raisons de symétrie, $\beta_{3 s_A} \sim - \int d\mathbf{r} \varphi_3(\mathbf{r}) \times \varphi_{s_A}(\mathbf{r}) = - \int d\mathbf{r} \varphi_3(\mathbf{r}) \times \varphi_{s_B}(\mathbf{r}) \sim \beta_{3 s_B}$ [voir la représentation graphique de la Fig. 2], de sorte que $\beta_{32} = 0$. Avec des arguments similaires on peut également montrer [voir Fig. 2] que $\beta_{41} = \beta_{4 s_A} + \beta_{4 s_B} = 0$.

En résumé, les seuls termes de couplage non-nuls sont β_{31} et β_{42} , de sorte que [voir les Eqs. (5) et (6)]

$$\begin{aligned}
\varepsilon_1^M &\approx \varepsilon_1 + \frac{\beta_{31}^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}, \\
\varepsilon_2^M &\approx \varepsilon_2 + \frac{\beta_{42}^2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_4}, \\
\varepsilon_3^M &\approx \varepsilon_3 + \frac{\beta_{31}^2}{\varepsilon_3 - \varepsilon_1} \approx \varepsilon_3 - \left(\varepsilon_1^M - \varepsilon_1 \right), \\
\varepsilon_4^M &\approx \varepsilon_4 + \frac{\beta_{42}^2}{\varepsilon_4 - \varepsilon_2} \approx \varepsilon_4 - \left(\varepsilon_2^M - \varepsilon_2 \right), \\
\varepsilon_5^M &\approx \varepsilon_5, \\
\varepsilon_6^M &\approx \varepsilon_6,
\end{aligned} \tag{8}$$

et les orbitales moléculaires s'écrivent

$$\begin{aligned}
\varphi_1^M(\mathbf{r}) &\approx \varphi_1(\mathbf{r}) + \frac{\beta_{31}}{\varepsilon_1 - \varepsilon_3} \times \varphi_3(\mathbf{r}), \\
\varphi_2^M(\mathbf{r}) &\approx \varphi_2(\mathbf{r}) + \frac{\beta_{42}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_4} \times \varphi_4(\mathbf{r}), \\
\varphi_3^M(\mathbf{r}) &\approx \varphi_3(\mathbf{r}) + \frac{\beta_{31}}{\varepsilon_3 - \varepsilon_1} \times \varphi_1(\mathbf{r}), \\
\varphi_4^M(\mathbf{r}) &\approx \varphi_4(\mathbf{r}) + \frac{\beta_{42}}{\varepsilon_4 - \varepsilon_2} \times \varphi_2(\mathbf{r}), \\
\varphi_5^M(\mathbf{r}) &\approx \varphi_5(\mathbf{r}), \\
\varphi_6^M(\mathbf{r}) &\approx \varphi_6(\mathbf{r}).
\end{aligned} \tag{9}$$

On notera que, d'après l'Eq. (7) et la Fig. 2, $\beta_{31} \sim -2 \int d\mathbf{r} \varphi_3(\mathbf{r}) \times \varphi_{s_A}(\mathbf{r}) < 0$ et $\beta_{42} \sim -2 \int d\mathbf{r} \varphi_4(\mathbf{r}) \times \varphi_{s_A}(\mathbf{r}) > 0$. De plus, on peut s'attendre à ce que le recouvrement entre deux orbitales s soit plus important que le recouvrement entre une orbitale s et une orbitale p , soit $|\beta_{31}| > |\beta_{42}|$.

Il est important de noter que le placement des énergies orbitales moléculaires $\{\varepsilon_i^M\}$ dépendra du recouvrement *et* de l'écart énergétique entre orbitales atomiques (ou pré-moléculaires). En cas d'incertitude (due à l'absence de valeurs numériques), on pourra se baser sur le nombre de noeuds des orbitales moléculaires. Un diagramme énergétique précis ne peut être obtenu que *via* un calcul numérique (Hartree–Fock par exemple).

Les diagrammes d'orbitales de BeH_2 et BeNa_2 sont construits dans les Figs. 3 et 4, respectivement. Une différence notable entre les deux molécules est la nature des orbitales moléculaires occupées. Dans le cas de BeH_2 , elles sont essentiellement localisées sur les deux hydrogènes, ce qui est en accord avec la polarité attendue $\text{Be}^{\delta+} - \text{H}^{\delta-}$ des liaisons. Dans le cas de BeNa_2 , elles sont essentiellement localisées sur le béryllium (orbitales $2s$ et $2p_z$), ce qui est en accord avec la polarité attendue $\text{Be}^{\delta-} - \text{Na}^{\delta+}$ des liaisons.

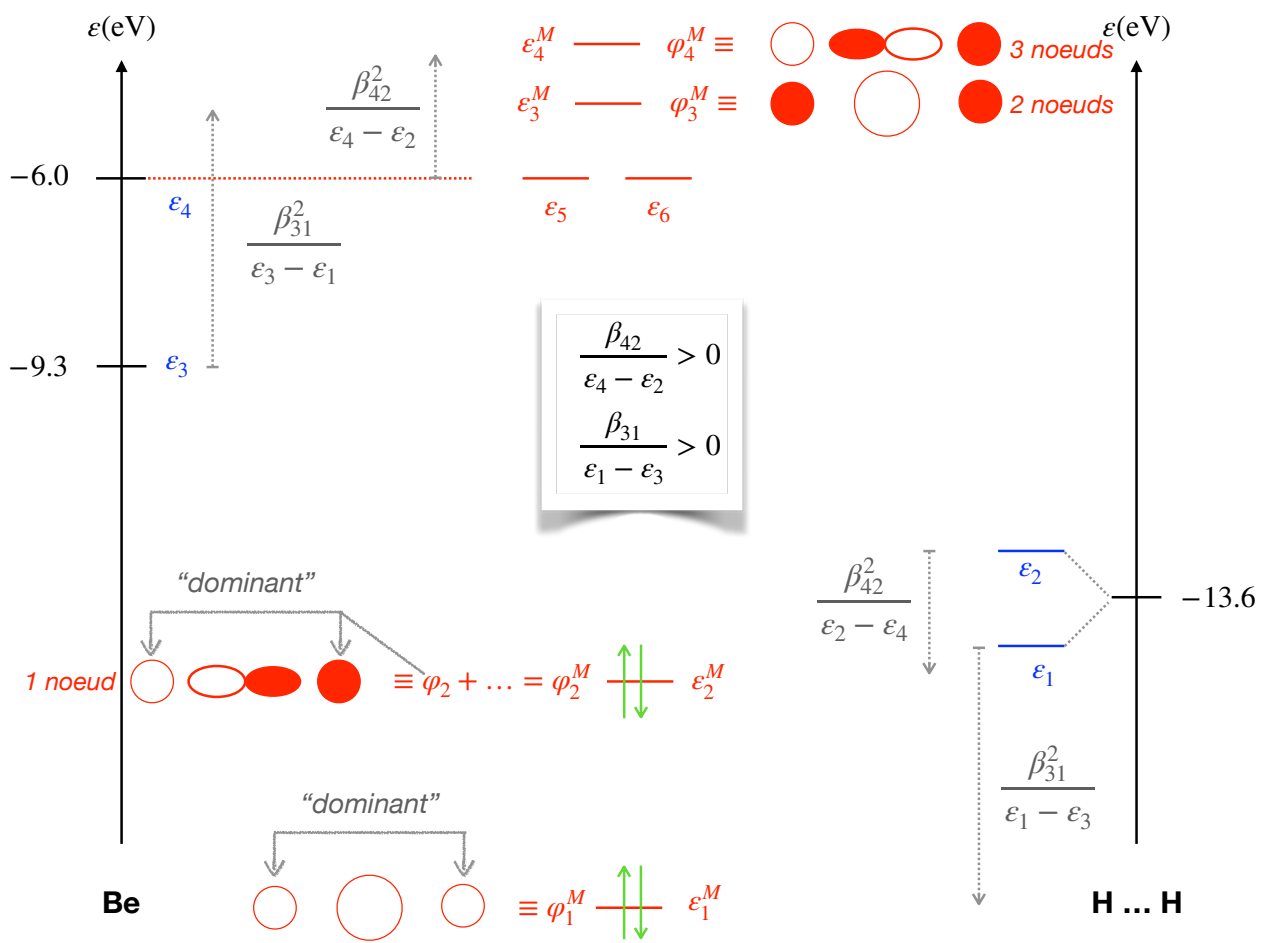


FIGURE 3 – Construction perturbative du diagramme d’orbitales de BeH₂. Le placement des deux derniers niveaux énergétiques est basé sur le décompte des plans nodaux.

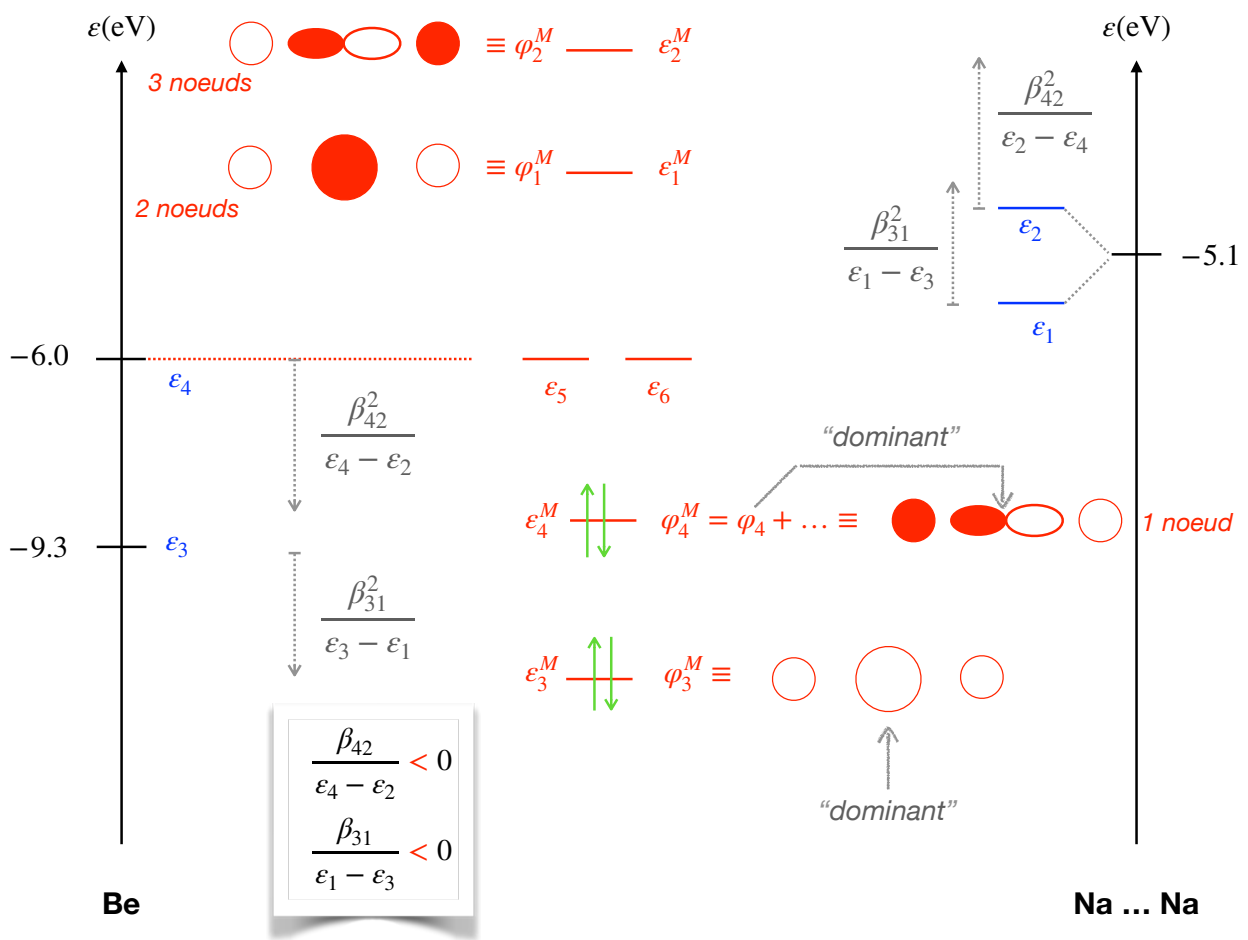


FIGURE 4 – Construction perturbative du diagramme d’orbitales de BeNa_2 . On remarque que $|\varepsilon_4 - \varepsilon_2| \ll |\varepsilon_3 - \varepsilon_1|$ alors que l’inverse est observé dans BeH_2 .

Application 2 : H_3

On adopte la numérotation des orbitales de la Fig. 5. On remarque que, pour des raisons de symétrie, $\beta_{23} = \beta_{s_A s_C} - \beta_{s_B s_C} = 0$. Le seul terme de couplage non nul est donc $\beta_{31} = \beta_{13} = \beta_{s_A s_C} + \beta_{s_B s_C} = 2\beta_{s_A s_C} \sim -2 \int d\mathbf{r} \varphi_{s_A}(\mathbf{r}) \times \varphi_{s_C}(\mathbf{r}) < 0$. D'après la théorie des perturbations, on aura donc

$$\begin{aligned}\varepsilon_1^M &\approx \varepsilon_1 + \frac{\beta_{31}^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}, \\ \varepsilon_2^M &\approx \varepsilon_2, \\ \varepsilon_3^M &\approx \varepsilon_3 + \frac{\beta_{31}^2}{\varepsilon_3 - \varepsilon_1},\end{aligned}\tag{10}$$

et

$$\begin{aligned}\varphi_1^M(\mathbf{r}) &\approx \varphi_1(\mathbf{r}) + \frac{\beta_{31}}{\varepsilon_1 - \varepsilon_3} \times \varphi_3(\mathbf{r}), \\ \varphi_2^M(\mathbf{r}) &\approx \varphi_2(\mathbf{r}), \\ \varphi_3^M(\mathbf{r}) &\approx \varphi_3(\mathbf{r}) + \frac{\beta_{31}}{\varepsilon_3 - \varepsilon_1} \times \varphi_1(\mathbf{r}),\end{aligned}\tag{11}$$

conduisant ainsi au diagramme de la Fig. 6. Dans la configuration équilatérale, on peut expliquer (en partant du principe que les trois hydrogènes sont équivalents) pourquoi les deux orbitales les plus hautes en énergie deviennent dégénérées [voir la Fig. 7], conduisant ainsi au diagramme de la Fig. 8.

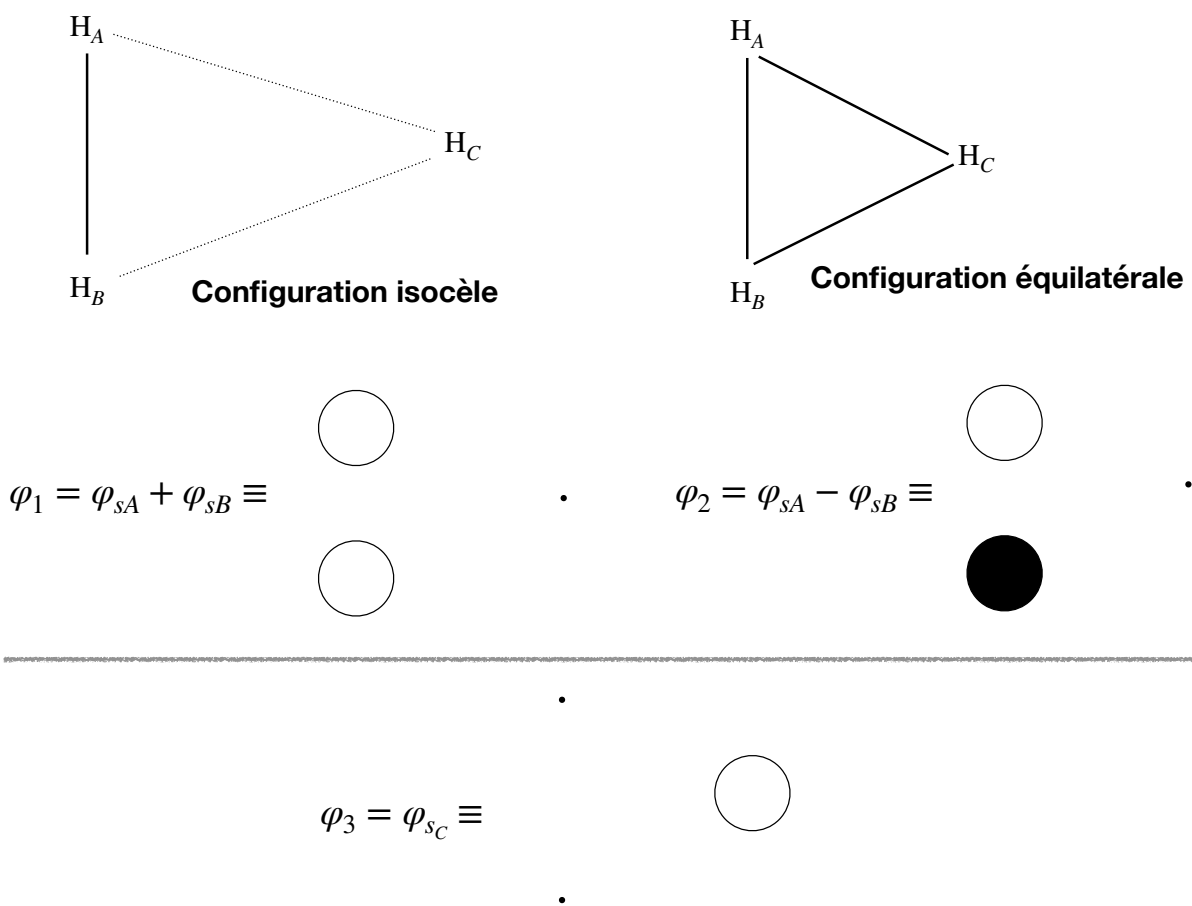


FIGURE 5 – Numérotation des orbitales dans H_3 .

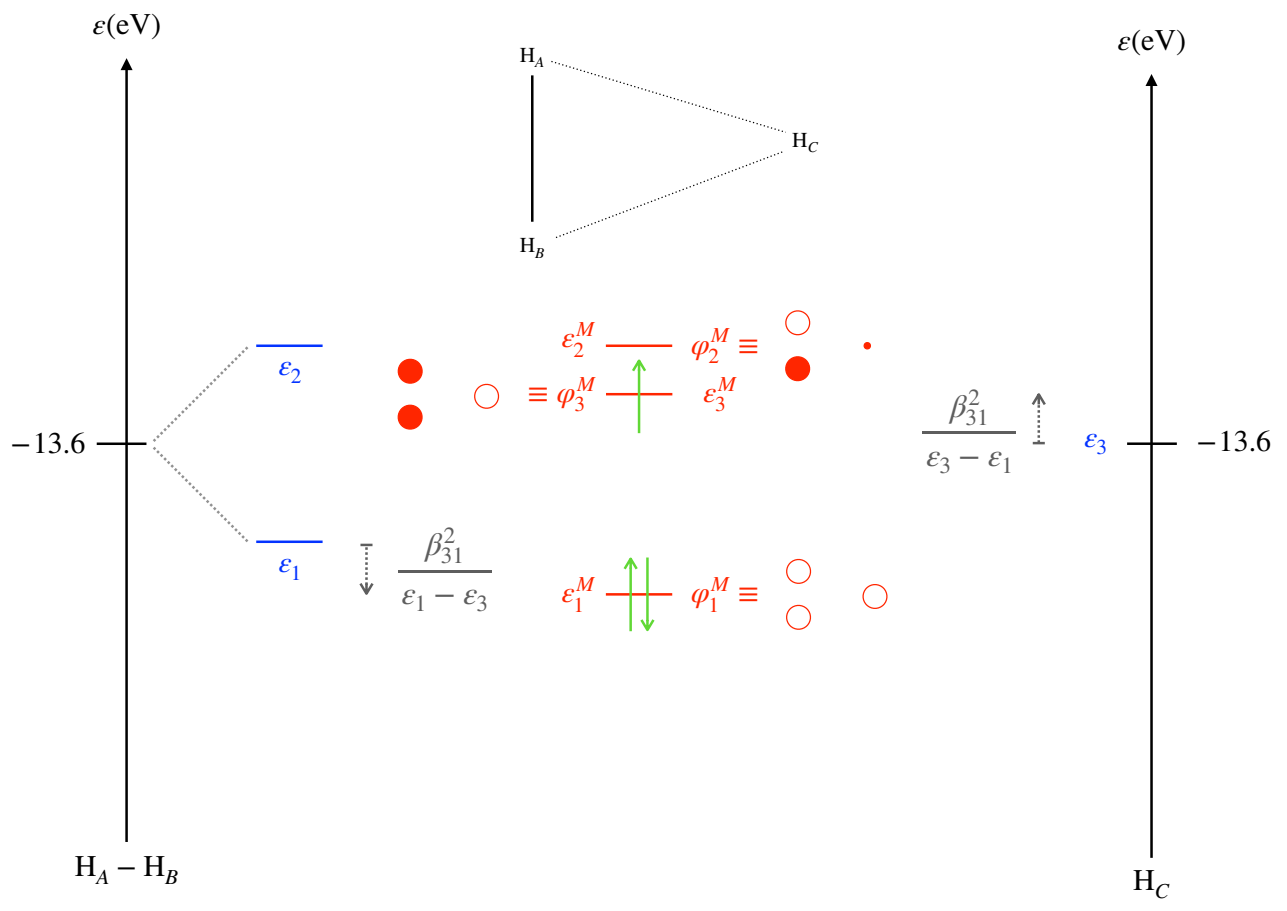
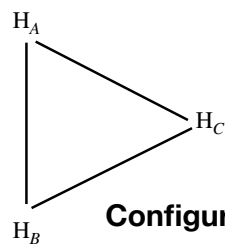


FIGURE 6 – Construction perturbative du diagramme d'orbitales de H₃ dans la configuration isocèle.



Orbitales "équivalentes" (et donc combinables) d'énergie ϵ_2^M

Orbitale de même énergie $\epsilon_3^M = \epsilon_2^M$

$$\begin{array}{c}
 \swarrow \quad \swarrow \quad \quad \quad \downarrow \\
 -\frac{1}{2} \quad \begin{array}{c} \circ \\ \bullet \end{array} \cdot \quad + \quad \begin{array}{c} \cdot \\ \bullet \end{array} \circ \quad \equiv \quad \begin{array}{c} \bullet \\ \bullet \end{array} \circ \equiv \varphi_3^M \\
 \varphi_{s_A}(\mathbf{r}) - \varphi_{s_B}(\mathbf{r}) \quad \quad \quad \varphi_{s_C}(\mathbf{r}) - \varphi_{s_B}(\mathbf{r}) \quad \quad \quad \varphi_{s_C}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} [\varphi_{s_A}(\mathbf{r}) + \varphi_{s_B}(\mathbf{r})]
 \end{array}$$

FIGURE 7 – Justification graphique de la dégénérescence dans H₃ équilatéral.

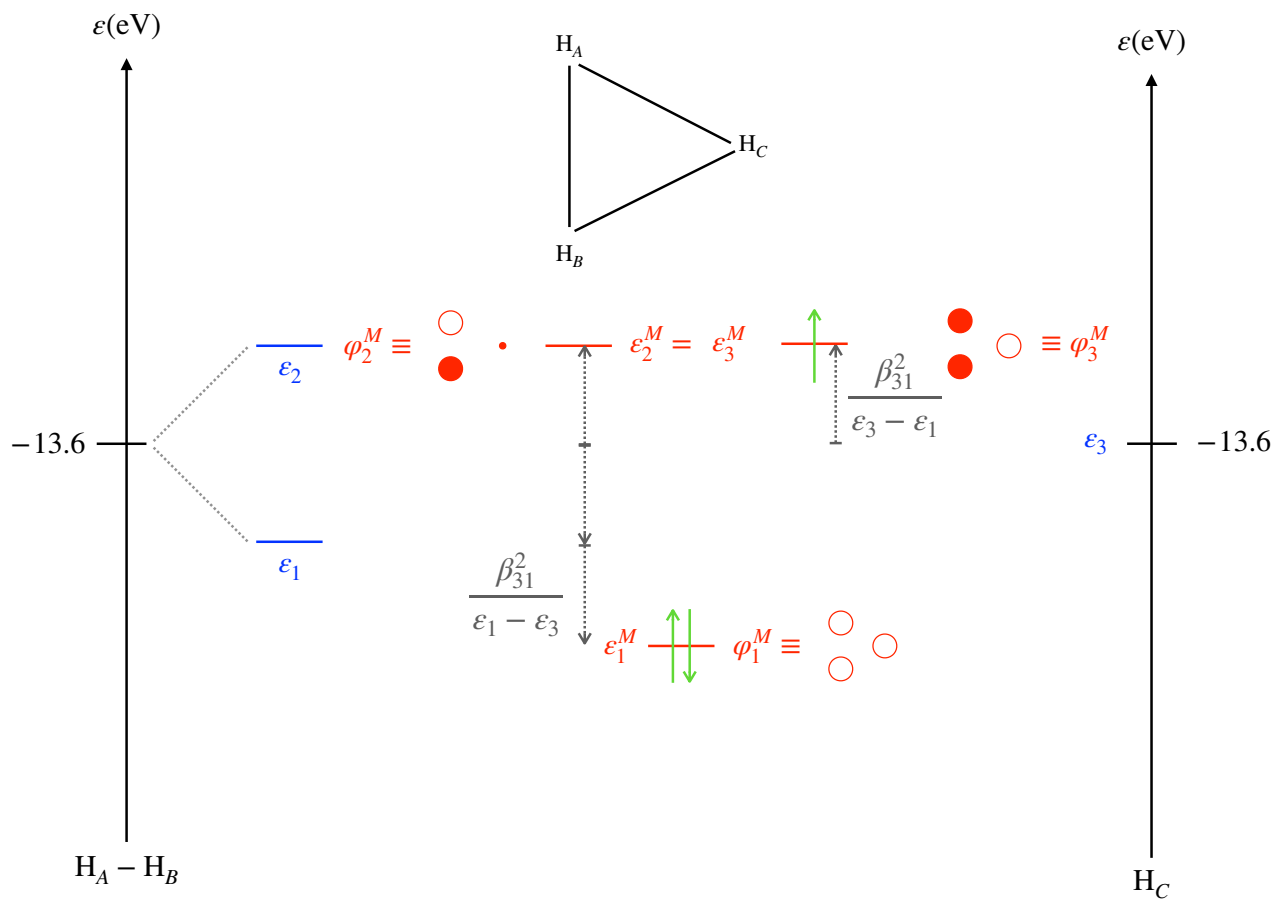


FIGURE 8 – Construction perturbative du diagramme d’orbitales de H_3 dans la configuration équilatérale.