

# LICENCE DE CHIMIE, L2

LIAISON CHIMIQUE

Université  
de Strasbourg

Vincent Robert : vrobert@unistra.fr

*Avertissement : ce cours présente la liaison chimique à travers une construction naturelle, partant des idées de Lewis (1916) de mise en commun réciproque d'électrons. Nous aborderons les notions d'orbitales, leur construction, ainsi que les paramètres physiques gouvernant la mise en place des liens chimiques.*

*"A ceux qui pensent que les amours de hérissons sont trop tumultueuses et quasi impossibles : les électrons se repoussent et finissent par assurer des liaisons !"*

Références bibliographiques utiles :

- P. W. Atkins and R. S. Friedman : *Molecular Quantum Mechanics*.
- P. W. Atkins : *Physical Chemistry*.
- C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë : *Mécanique Quantique*.
- J. K. Burdett : *Chemical Bonding in Solids*.
- T. Albright, J. K. Burdett, M. Whangbo : *Orbital Interaction in Chemistry*.

## 1. Objectifs et généralités

Les liens existant entre les unités élémentaires (les atomes !) constituant les molécules reposent sur un jeu de forces électrostatiques, certaines répulsives et d'autres attractives. C'est en 1931 que le chimiste Pauling publia ce qui est aujourd'hui considéré comme un document fondateur de la chimie "moderne" ("On the Nature of the Chemical Bond"). Avant lui en 1916, et sans aucun élément de mécanique quantique, Lewis développa un merveilleux concept, celui de paire électronique. Ces particules se trouvent subitement fonctionner sociologiquement sous forme de paire malgré leur répulsion mutuelle liée à la force de Coulomb. Ce n'est qu'en 1927 que Heitler et London proposèrent avec l'avènement de la mécanique quantique une description mathématique de la liaison chimique.

Essayons d'analyser cette formation sur un système diatomique (*e.g.*, H<sub>2</sub>) en examinant les forces en présence impliquant noyaux et électrons. Nous noterons les positions des  $N$  électrons  $\{r_i\}$ , et celles des  $M$  noyaux  $\{Q_A\}$ .

Remarque : Nous travaillerons au maximum avec les unités atomiques. Formellement,  $e = 1$  (charge électronique),  $m_e = 1$  (masse de l'électron),  $1/4\pi\epsilon_0 = 1$  dans ce système

d'unités.

Nous savons, fruit de l'observation expérimentale, qu'il existe une distance caractéristique  $R_{eq}$  entre les deux noyaux fixant la longueur de la liaison chimique (voir Figure 1).  $D_e$  représente l'énergie de dissociation que nous assimilerons à l'énergie de la liaison chimique.

Remarque : En toute rigueur, ces deux quantités diffèrent d'une grandeur appelée *énergie de point zéro*. Cette dernière correspond à un reliquat d'énergie présent lorsque les deux atomes sont "soudés", en apparence immobiles l'un par rapport à l'autre. Son origine est quantique (principe d'incertitude d'Heisenberg).

Important : Retenons dès à présent un ordre de grandeur de l'énergie d'une liaison

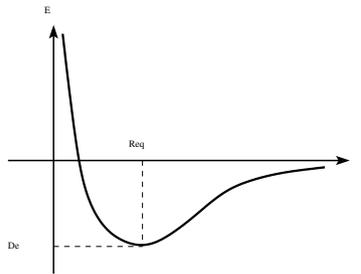


FIG. 1: Courbe de *dissociation* d'une molécule diatomique. L'énergie totale  $E$  est représentée en fonction de la distance internucléaire  $R$ .  $D_e$  désigne l'énergie de dissociation.

chimique,  $D_e \sim 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Le spectre est relativement étendu ( $50\text{-}1000 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), mais cette valeur permet de fixer le domaine dans lequel nous travaillerons. A titre indicatif, la température ambiante,  $300 \text{ K}$ , correspond à une énergie de  $\sim 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Nous examinerons cette traduction d'une donnée de température en énergie.

Si  $R$  désigne la distance entre les deux noyaux, un terme répulsif  $1/R$  s'oppose constamment à la formation de la liaison. Par conséquent, partant de  $R \rightarrow \infty$  l'énergie électronique doit diminuer plus rapidement que  $1/R$ . Cette stabilisation de l'énergie électronique peut avoir différentes origines : une diminution de l'énergie cinétique électronique et/ou un abaissement de l'énergie potentielle électronique (interactions électron-électron et électron-noyaux). Nous reviendrons sur cette compétition en introduisant quelques paramètres physiques. Une compréhension détaillée, offrant en particulier une analyse quantitative du phénomène, relève d'un traitement quantique que nous n'aborderons pas.

## 2. Introduction : point de vue physique

Envisageons la construction d'une liaison chimique comme un "*légo moléculaire*", en acceptant momentanément une description quantique de l'électron. Pour ce faire, considérons le système  $\text{H}_2^+$  constitué d'un unique électron dans une construction du type *légo*, les atomes étant décrits de manière simplifiée. Le modèle quantifié le plus simple susceptible de décrire l'atome d'hydrogène (un électron et un proton) est celui

de l'électron de masse  $m$  dans une boîte que nous considérerons cubique de paramètre  $a$ . Nous admettrons que les niveaux d'énergie de ce modèle "d'électron dans une boîte" sont quantifiés suivant :

$$E(n_1, n_2, n_3) = \frac{h^2}{8ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

où  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  sont des entiers naturels non nuls ( $n_i = 1, 2, \dots$ ). La notion de quantification est liée au caractère entier de ces grandeurs  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$ .

*Important* : Rappelons que l'énergie totale du système dans ce modèle est exclusivement d'origine cinétique.

En notant  $E_0 = \frac{h^2}{8ma^2}$ , l'énergie de l'état fondamental d'un tel système est donc  $3E_0$ . En formant le système  $H_2^+$ , l'une des directions de la boîte devient  $2a$  (Figure 2) et l'énergie est réduite à  $2,25E_0$ . Par conséquent, l'énergie cinétique diminue. Pourtant, et de manière naïve, nous pourrions penser que l'électron doit circuler plus rapidement d'un site vers l'autre pour assurer la cohésion de l'édifice.

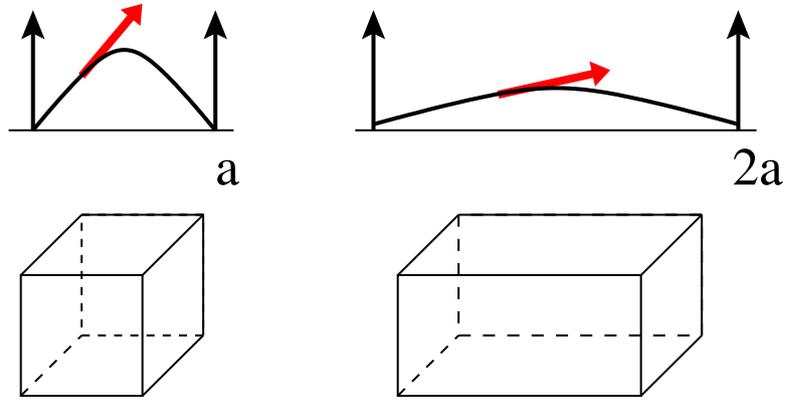


FIG. 2: Modulation de la forme d'une corde de longueur donnée liée par ses extrémités dans une boîte de dimension  $a$ , puis  $2a$ .

Comment réconcilier ces deux idées que nous venons de développer ? D'une part, la formation de la liaison chimique devrait s'accompagner d'une augmentation de l'énergie cinétique électronique.

*Remarque* : Cette proposition peut se démontrer rigoureusement à l'aide d'un théorème important, appelé théorème du Viriel.

D'autre part, la diminution de l'énergie cinétique dans le modèle de l'électron dans une boîte semble gouverner la stabilisation du système. Apparemment, nous devons imaginer que les structures intimes des atomes changent lors du processus de formation d'une liaison chimique. L'énergie potentielle, ignorée dans la dernière approche, évolue nécessairement. Mais pouvons-nous suivre cette évolution, en disposer d'une mesure sur chacun des atomes impliqués dans la liaison ? Voilà quelques questions importantes auxquelles la mécanique quantique a cherché à répondre. Nous ne détaillerons cependant pas davantage le formalisme sous-jacent.

### 3. Structure de l'atome - Atome d'hydrogène

#### (a) Position du problème

A travers l'étude de ce problème élémentaire, nous allons rappeler un certain nombre de concepts très utiles en chimie quantique. Le système considéré est formé de deux particules, un noyau et un électron. Nous savons qu'en mécanique un tel problème peut se ramener à l'étude du mouvement du centre de masse d'une part, et du mouvement d'une particule "fictive" de masse  $\mu$  (*masse réduite*) et positionnée par les coordonnées relatives. Oublions le mouvement d'ensemble, c'est-à-dire celui du centre de masse, pour nous concentrer sur cette particule "fictive" :

- Comme  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{M_N}$  et  $M_N \sim 2000 \times m_e$ , nous assimilerons  $\mu$  à la masse de l'électron  $m_e$ .
- Par conséquent, le centre de masse se confond quasiment avec le proton et l'on est ramené à un problème à symétrie sphérique.  $r, \theta, \phi$  définissent les coordonnées de l'électron par rapport à l'origine confondue avec le proton.

Finalement, nous retrouvons un système planétaire dont la description détaillée relève cependant de la mécanique quantique. L'électron est alors décrit par une fonction mathématique  $\psi(r, \theta, \phi)$ , appelée fonction d'onde.

#### (b) Résolution du problème : harmoniques sphériques

La difficulté est d'abord mathématique puisqu'il faut travailler dans les coordonnées sphériques. Vu la symétrie du problème, on est cependant tenté de séparer les variables radiale et angulaires en écrivant  $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$ . La fonction  $R$  est appelée *partie radiale* de la fonction d'onde. Les fonctions  $Y$  sont appelées *harmoniques sphériques* et traditionnellement notées  $Y_{l,m_l}$  avec  $m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$ . Le carré du moment cinétique  $\hat{L}^2$  est quantifié et les valeurs propres  $\Omega_l$  vérifient  $\Omega_l = l(l + 1)\hbar^2$ .

- Ces fonctions *harmoniques sphériques* correspondent à la résolution du problème d'une particule sur une sphère.
- Pour une valeur donnée du nombre quantique *orbital*  $l$ , le nombre quantique *magnétique*  $m_l$  prend exactement  $2l + 1$  valeurs.
- Comme  $\Omega_l$  ne dépend pas de  $m_l$ , chaque niveau est  $(2l + 1)$ -fois dégénéré. Les  $2l + 1$  niveaux sont associés à la même valeur de  $\Omega_l$ .
- Les harmoniques sphériques sont des fonctions mathématiques complexes. Cependant, pour une valeur de  $l$  donnée, nous pouvons en effectuer des combinaisons linéaires sans changer la valeur propre associée (dégénérescence signalée précédemment). Ainsi, on donne naissance aux fonctions orbitales atomiques bien connues.

*Exemples* : pour  $l = 0$ , seul  $m_l = 0$  est possible. Il s'agit de l'orbitale  $s$ . Pour  $l = 1$ , il existe 3 valeurs possibles pour  $m_l$ . Les 3 orbitales notées  $p_x, p_y,$

$p_z$  sont en fait des combinaisons linéaires des harmoniques sphériques  $Y_{1,-1}$ ,  $Y_{1,0}$  et  $Y_{1,1}$ .

- Rappelons que l'énergie d'un rotateur de pulsation  $\omega$  et de moment d'inertie  $I$  prend la forme  $\frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{L^2}{2I}$ . L'amplitude du moment angulaire  $L$  est donc proportionnelle à  $[l(l+1)]^{1/2}\hbar$ .
- Notons  $L_z$  la projection du moment angulaire  $L$  sur un axe de quantification. Les harmoniques sphériques sont aussi fonctions propres de  $L_z$ , associées aux valeurs propres  $m_l$ ,  $L_z Y_{l,m_l} = m_l \hbar Y_{l,m_l}$ .
- Enfin, signalons que ce problème est très fréquent en mécanique quantique. En particulier, la recherche des états rotationnels du rotateur rigide est en tout point analogue.

*Attention* : Vous trouverez parfois d'autres écritures utilisant les unités atomiques pour lesquelles  $\hbar$  est l'unité naturelle de moment cinétique. Du coup, formellement, il suffit de penser " $\hbar = 1$ ".

Intéressons-nous à présent à la partie radiale  $R$  de la fonction d'onde. Le problème bien que délicat est soluble analytiquement et conduit à l'introduction du nombre quantique  $n$ . On montre que :

$$R(r) = R_{n,l}(r) \text{ et } n = 1, 2, \dots \quad l = 0, 1, \dots, n-1$$

Définition : Les solutions du problème monoélectronique sont appelées *orbitales*. La partie radiale des orbitales atomiques est caractérisée par une fonction exponentielle décroissante :

$$R_{n,l}(r) = P(r).e^{-r/r_n} \text{ avec } r_n = n^2 a_0.$$

$P$  est un polynôme de degré  $n-1$  (polynôme de Laguerre) et  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$  est le rayon de Bohr ( $a_0 = 0,529 \text{ \AA} = 52,9 \text{ pm}$ ).

Remarque : Il est important de noter qu'une orbitale  $s$  ( $l = 0$ ) est non nulle pour  $r = 0$ , alors que les fonctions  $p, d, \dots$  ( $l \geq 1$ ) s'annulent. Autrement dit, la probabilité de trouver l'électron localisé sur le noyau dans une orbitale  $s$  est non nulle. Ce résultat signale une différence profonde avec la description classique puisque le potentiel coulombien est divergent en  $r \rightarrow 0$ .

Rappelons enfin que l'énergie, quant à elle, ne dépend que du nombre quantique principal  $n$  :

$$E_n = - \left( \frac{m e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right) \frac{1}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ (eV)}.$$

Remarque : un *electron-Volt* (eV) est l'énergie  $E$  acquise par un électron de charge  $e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  soumis à une différence de potentiel  $\Delta V$  de 1V. En se rappelant que  $E = |e| \times \Delta V$  exprimée en Joules (J),  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ .

(c) Spin de l'électron

Suite à une célèbre expérience menée par Stern et Gerlach (1927) sur des atomes d'argent, il est apparu nécessaire d'introduire un quatrième nombre quantique pour décrire l'électron en mécanique quantique. Les atomes d'argent semblent se répartir en deux sous-familles. L'expérience de Stern et Gerlach permet de confirmer l'existence d'un moment cinétique intrinsèque de l'électron appelé *spin* et spéculé peu de temps avant par Uhlenbeck et Goudsmit (1925). Le spin est associé à un nombre quantique demi-entier  $s = \frac{1}{2}$ , de projections  $m_s = -1/2$  et  $m_s = +1/2$ . Les vecteurs propres sont traditionnellement notés  $\alpha$  et  $\beta$ . Autrement dit, ces fonctions vérifient les égalités suivantes :

$$s_z \alpha = +\frac{1}{2} \hbar \alpha \quad s_z \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta \quad s^2 \alpha = \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha \quad s^2 \beta = \frac{3}{4} \hbar^2 \beta$$

Remarque : Traditionnellement, nous parlerons d'électron  $\alpha$  (resp.  $\beta$ ) ou d'électron *up* (resp. *down*), en utilisant la notation commode  $\uparrow$  (resp.  $\downarrow$ ).

#### 4. Atomes polyélectroniques : cas de l'hélium

(a) Position du problème

Dans un système polyélectronique tel que l'atome d'hélium (charge nucléaire  $Z = +2$ ), la situation est profondément bouleversée par la répulsion entre les deux électrons. Le problème réside en effet dans l'apparition d'une contribution  $V_{ee}(r_{12}) = 1/r_{12}$  (voir les notations sur la Figure 3) qui interdit toute résolution analytique du problème. Par conséquent, des approximations s'imposent et

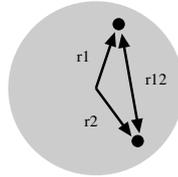


FIG. 3: Distances caractéristiques définissant l'énergie de l'atome d'hélium.

constituent le vaste champ d'étude du chimie quanticien.

(b) Approximation orbitale

Une approche très simplifiée consiste à considérer la répulsion  $V_{ee}$  comme une perturbation. Dans ce cas, il nous faut d'abord résoudre un problème de type *atome hydrogénoïde*. Mais nous en connaissons déjà les solutions. En effet, sa résolution est en tout point identique à celle de l'atome d'hydrogène, à condition de fixer la charge du noyau non pas à  $Z = 1$  mais  $Z = 2$ . On peut alors montrer que les solutions prennent la forme suivante :

$$\psi(r_1, r_2) = \psi_{n_1, l_1, m_1}(r_1) \cdot \psi_{n_2, l_2, m_2}(r_2).$$

Signalons que  $\psi$  est une fonction approchée du problème exact. L'approximation ainsi réalisée est appelée *approximation orbitale*. En simplifiant, les électrons sont placés dans des "boîtes", appelées *orbitales* (fonctions monoélectroniques) solutions de problèmes monoélectroniques. L'énergie du système est simplement celle de deux électrons dans le champ d'un noyau de charge  $Z = 2$  :

$$E = E_{n_1} + E_{n_2} \sim \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right).$$

La correction à l'énergie mesure la répulsion entre les deux électrons et cette quantité est appelée *intégrale Coulombienne*, notée  $U$ . Numériquement,  $U$  est de l'ordre de quelques dizaines d'eV et la quantité  $E = 2E_{1,0,0} + U$  donne alors une grossière estimation de l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hélium.

(c) Notion d'écrantage

Même si l'on souhaite garder la notion d'orbitale dans les atomes polyélectroniques, il est malgré tout nécessaire de tenir compte des interactions électron-électron. Celles-ci jouent ne peuvent être totalement négligées. Singularisons l'électron **1** sur la Figure 4 et évaluons l'énergie d'interaction  $V_{\rightarrow 1}$  avec tous les autres électrons du système. Une manière élégante est d'appréhender le terme problématique de répulsion électron-électron par un potentiel central répulsif :

$$V_{\rightarrow 1} = \sum_{i \neq 1} \frac{1}{r_{1i}} \approx \frac{\sigma}{r_1}.$$

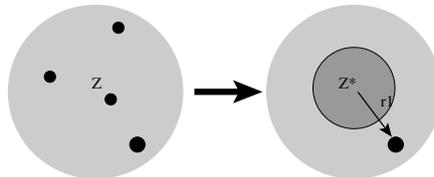


FIG. 4: Un électron est soumis à un *potentiel central* réglé par la charge effective  $Z^* = Z - \sigma$ .

$\sigma$  est une charge effective positionnée au noyau et vise à reproduire l'influence des autres électrons sur l'électron **1**. Le problème se trouve ainsi grandement simplifié puisqu'il suffit alors de décrire la dynamique d'un électron dans le champ d'un noyau de *charge effective*  $Z^* = Z - \sigma$  (voir Figure 4). Cette dernière peut être évaluée empiriquement avec les constantes d'écrantage de Slater.

## 5. Liaisons au sens de Lewis

(a) Des atomes aux molécules

Tout comme nous l'avons fait précédemment, reprenons la structure atomique

pour établir des règles de construction des molécules. Etant donné un jeu de noyaux et un nombre d'électrons conditionné par la charge de l'espèce considérée, comment positionner les noyaux et distribuer les électrons pour rendre au compte au mieux de quelques observations expérimentales ? Nous allons présenter le principe de construction des molécules à partir des atomes. Sans disposer d'études expérimentales élaborées, Lewis a su offrir une représentation des architectures moléculaires et, en partie au moins, de la densité électronique sous-jacente. Plus tard, il a été mis en évidence que la densité électronique dans les molécules ne diffère que modestement de la simple superposition des densités des atomes pris isolément. Des enregistrements de diffraction des rayons X permettent de rendre compte de ce comportement un peu innattendu.

Remarque : On gardera bien évidemment à l'esprit que les électrons sont indiscernables et que les propos précédents ne sauraient répondre à une réalité, ni satisfaire l'exigence de principes fondamentaux.

(b) Notions de doublets - Charges formelles

L'idée très originale de Lewis est que les électrons forment des paires appelées *doublets* afin d'établir les liens entre les atomes au sein de la molécule. Cet appariement s'effectue en respectant cependant certaines règles, à l'époque empirique, et qui trouvèrent avec l'avènement de la mécanique quantique une justification mathématique. Retenons dans un premier temps que cette approche est dite *localisée*, les paires électroniques s'installant entre les noyaux pour construire l'édifice moléculaire.

Définition : La liaison chimique entre deux atomes résulte de la mise en commun réciproque d'électrons conduisant à la formation de doublets liants.

Deux règles importantes prévalent dans cette construction :

- *règle de l'octet* : chaque atome tend à acquérir la configuration du gaz rare le plus proche dans le tableau périodique. Le décompte électronique autour d'un atome donné consiste à sommer la **totalité** des électrons gravitant autour de cet atome.
- *règle de la charge formelle* : la charge d'un atome est déterminée en comptabilisant tout d'abord le nombre d'électrons appartenant en propre à chaque atome. Ainsi des deux électrons engagés dans une liaison, un seul revient **formellement** à l'atome considéré. Dans un second temps, ce nombre est comparé à la valence de l'atome isolé. Si ce nombre est supérieur à la valence, l'atome porte une charge négative ("excès" d'électron), dans le cas contraire celle-ci est positive.

En pratique, la démarche suivante permet de déterminer une structure de Lewis :

- évaluation du nombre total d'électrons  $N$ .  
Remarque : Ne retenez aucune formule, mais raisonnez ! Exemple de  $\text{CO}_3^{2-}$ . Partez de  $\text{CO}_3$ , soit  $\tilde{N} = 4 + 3 \times 6 = 22$ , pour ensuite établir que le décompte électronique de  $\text{CO}_3^{2-}$  consiste à ajouter 2 électrons à  $\text{CO}_3$ , soit  $N = \tilde{N} + 2 = 24$ .
- détermination du nombre de doublets  $N/2$  (dans l'exemple précédent, 12).  
Remarque : Si  $N$  est impair, alors un électron est dit *célibataire* dans la "sociologie" des électrons.
- proposition d'une structure respectant la règle de l'octet, tout en minimisant les séparations de charges.

La pratique sur quelques exemples doit vous assurer de la robustesse de cette pratique de construction. Dans une vision de partage électronique, l'approche de Lewis envisage la construction d'une molécule comme un processus en étapes successives au cours desquelles les atomes intègrent la structure naissante. Chaque nouvelle liaison reste *localisée* entre les deux noyaux impliqués et l'ordre dans lequel la formation a lieu n'a finalement aucune importance.

(c) Insuffisances de cette approche

Malgré son élégance, sa relative simplicité et sa force prédictive, la méthode proposée par Lewis a montré ses limites. En acceptant quelques fondements de la mécanique quantique, la structure localisée des liaisons semble incompatible avec une description probabiliste des positions des électrons.

Comment peut-on expliquer l'origine du paramagnétisme du dioxygène sur la base d'un schéma de Lewis qui ne laisse aucun électron célibataire ? D'autre part, comment rendre compte des déviations expérimentales par rapport au modèle du gaz parfait ? En particulier, le refroidissement d'un gaz conduit à un changement de phase que la loi  $PV = nRT$  ne saurait reproduire.

Ce désaccord apparent entre un modèle largement satisfaisant et quelques singularités a conduit les chimistes théoriciens à envisager un autre mode de description. A la lumière de la mécanique quantique, l'idée est d'autoriser la délocalisation électronique sur l'ensemble du réseau formé des noyaux et d'abandonner l'idée de *doublets localisés* suivant la logique de Lewis.

## 6. Liaison chimique : partitionnement du chimiste quanticien

(a) Approche Heitler-London : forme neutre/forme ionique

Dans leur article original (1927), les auteurs ont proposé d'appréhender la liaison chimique en injectant quelques éléments de la mécanique quantique juste naissante. Examinons ce modèle sur un cas simple, la molécule de dihydrogène  $\text{H}_2$ . Partant des deux *orbitales localisées*  $a$  et  $b$  sur chacun des atomes d'hydrogène,

la description consiste à placer un électron par orbitale atomique pour construire une fonction  $\Psi$  dépendant des coordonnées de deux électrons, soit de manière explicite  $\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ .

Rappel : Les coordonnées  $\mathbf{1}$  et  $\mathbf{2}$  des électrons regroupent les coordonnées d'espace  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$ , et de spin que nous désignerons  $w_1$  et  $w_2$ .

Signalons dès à présent que nous avons déjà rencontré cette approche dans la construction de l'atome d'hélium. Dans le principe (et le principe seulement !), la démarche est strictement identique. Bien évidemment, les électrons sont ici soumis à l'attraction simultanée de deux noyaux, différence essentielle avec la situation rencontrée dans l'atome d'hélium. Dans l'approche Heitler-London, nous accepterons que l'état fondamental s'écrit de la manière suivante :

$$\Psi_{\text{HL}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = [a(\mathbf{r}_1)b(\mathbf{r}_2) + a(\mathbf{r}_2)b(\mathbf{r}_1)] \frac{\alpha(w_1)\beta(w_2) - \beta(w_1)\alpha(w_2)}{\sqrt{2}}$$

Remarque : le facteur  $1/\sqrt{2}$  est sans réelle importance à ce niveau de la présentation. Cependant, nous verrons apparaître plus loin ce facteur, appelé *facteur de normalisation*. Tout comme les probabilités, les fonctions d'onde de la mécanique quantique doivent satisfaire des propriétés mathématiques particulières.

Nous pouvons vérifier sans peine que cette fonction est antisymétrique par échange des coordonnées  $\mathbf{1}$  et  $\mathbf{2}$  :

$$\Psi_{\text{HL}}(\mathbf{2}, \mathbf{1}) = -\Psi_{\text{HL}}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$$

Remarque : Il s'agit là d'un *postulat* de la mécanique quantique dans la construction de toute fonction d'onde électronique.

Examinons la structure de cette fonction. La présence de l'électron 1 de coordonnées  $\mathbf{r}_1$  dans l'orbitale  $a$  impose la localisation de l'électron 2 de coordonnées  $\mathbf{r}_2$  dans l'orbitale  $b$ . Cette fonction est par conséquent appelée *forme neutre*. Les régions de l'espace occupées par les deux électrons diffèrent par conséquent. En particulier, la double occupation de l'une ou l'autre des orbitales  $a$  ou  $b$  n'est pas du tout envisagée dans une telle forme de la fonction d'onde. Cette structure ne semble pas compatible avec les idées évoquées précédemment : les électrons se déplacent d'un site vers l'autre et sont susceptibles d'être simultanément présents sur un même atome ! Essayons d'appréhender cette question en introduisant l'idée d'une *circulation électronique* entre les deux atomes. Même si les électrons sont en première approximation *attachés* aux atomes, il existe une probabilité non-nulle pour que ceux-ci *sautent* d'un site à l'autre (voir Figure 5). Notons pour cela  $t$  l'énergie associée à la probabilité de transférer un électron d'un atome d'hydrogène vers l'autre. Ce transfert d'électron conduit à l'appariement des deux électrons sur un même site. Une *pénalité* énergétique  $U$  accompagne ce processus qui permet cependant de souder l'édifice. Remarquons que le transfert donne naissance à un proton  $\text{H}^+$  et un anion  $\text{H}^-$  liés alors par une interaction électrostatique (pointillé sur la Figure 5) : on parle usuellement de *formes ioniques*.

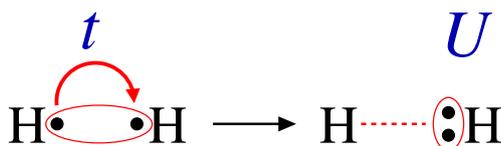


FIG. 5: Paramètres énergétiques contrôlant la formation d’une liaison chimique décrite en termes de *forme neutre* à gauche, et de *forme ionique* à droite.  $t$  mesure la probabilité de transférer un électron, et  $U$  quantifie la répulsion électron-électron.  $U$  mesure la différence d’énergie entre la forme ionique et la forme neutre.

Nous voyons ici apparaître un résultat physique très important dans la formation de la liaison chimique. Celle-ci résulte d’une compétition entre la circulation électronique ( $t$ ) et de la répulsion électron-électron ( $U$ ). Cependant, la description repose sur les orbitales atomiques, une version possiblement excessivement localisée alors que nous souhaiterions ”voir” les électrons se délocaliser sur l’édifice moléculaire. Pouvons-nous reformuler le problème de la description de la liaison chimique en construisant des descripteurs moléculaires ?

(b) Approche Mulliken-Hund : combinaisons linéaires d’orbitales atomiques

Cette approche est celle des orbitales moléculaires développées par les chimistes quanticiens. Le point de départ est très différent puisque l’on cherche à factoriser la fonction d’onde en un produit de fonctions monoélectroniques appelées orbitales. C’est l’approximation orbitalaire. La construction de la fonction d’onde passe par la définition d’*orbitales moléculaires délocalisées*. L’idée consiste à réaliser des *combinaisons linéaires d’orbitales atomiques* suivant ainsi un ”légo” sur des fonctions mathématiques. Ainsi, nous recherchons les *orbitales moléculaires* sous la forme :

$$\psi = c_a a + c_b b$$

Nous parlerons de la méthode des *Combinaisons Linéaires d’Orbitales Atomiques en Orbitales Moléculaires* (CLOA-OM).

Important : Rappelons ici que  $a$  et  $b$  sont des fonctions mathématiques (typiquement des fonctions exponentielles décroissantes centrées sur chacun des deux noyaux de la molécule de  $H_2$ ), alors que  $c_a$  et  $c_b$  sont de nombres réels appelés *amplitudes*.

$c_a$  et  $c_b$  peuvent être déterminés rigoureusement en imposant un principe central de la mécanique quantique. Essayons d’appréhender la détermination de ces coefficients à l’aide de considérations de symétrie de la molécule de dihydrogène. Les deux atomes d’hydrogène sont indiscernables : il existe une symétrie dans la molécule. Du coup, nous pouvons comprendre que  $c_a$  et  $c_b$  doivent réaliser l’une ou l’autre des conditions  $c_a = c_b$  ou  $c_a = -c_b$ . Dans ce cas, les deux orbitales

moléculaires sont simplement

$$g = (a + b)/\sqrt{2} \quad \text{et} \quad u = (a - b)/\sqrt{2}$$

Vocabulaire : la notation  $g$  (resp.  $u$ ) signale que la fonction est symétrique (resp. antisymétrique) par échange des positions des deux noyaux, *gerade* (resp. *ungerade*).

Observons que l'orbitale moléculaire  $g$  ne change pas de signe lorsque l'on se déplace d'un noyau vers l'autre. Au contraire, l'orbitale moléculaire  $u$  présente un changement de signe, et s'annule donc au milieu de la liaison chimique. (voir Figure 6 Si l'on reprend la comparaison avec la corde vibrante (voir Figure 2),  $g$

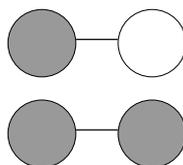


FIG. 6: Représentation des orbitales moléculaires  $g$  et  $u$  de la molécule de  $\text{H}_2$ .

présente moins de noeuds (annulation de la fonction) que  $u$ . Rappelez-vous que pour générer un grand nombre de noeuds le long de la corde, il est nécessaire d'augmenter la fréquence des oscillations.  $g$  est dite *orbitale moléculaire liante* alors que  $u$  est l'*orbitale moléculaire antiliante*.

Munis d'orbitales moléculaires (par opposition à orbitales atomiques), nous pouvons construire l'état fondamental dans l'approche Mulliken-Hund :

$$\Psi_{\text{MH}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = [g(\mathbf{r}_1)g(\mathbf{r}_2) + g(\mathbf{r}_2)g(\mathbf{r}_1)] \frac{\alpha(w_1)\beta(w_2) - \beta(w_1)\alpha(w_2)}{\sqrt{2}}$$

En revenant aux orbitales atomiques localisées  $a = (g + u)/\sqrt{2}$  et  $b = (g - u)/\sqrt{2}$ , la fonction d'onde  $\Psi_{\text{MH}}$  prend la forme suivante :

$$\Psi_{\text{MH}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \Psi_{\text{HL}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + [a(\mathbf{r}_1)a(\mathbf{r}_2) + b(\mathbf{r}_1)b(\mathbf{r}_2)] \frac{\alpha(w_1)\beta(w_2) - \beta(w_1)\alpha(w_2)}{\sqrt{2}}$$

Sous cette forme, on voit très bien comment une structure orbitale relaxée permet d'augmenter de contributions *ioniques* la fonction Heitler-London. Nous serions tentés de conclure à la supériorité de l'approche Mulliken-Hund sur l'approche Heitler-London développée précédemment. Une question importante apparaît cependant : cette description reste-t-elle acceptable lors de la dissociation de la molécule ? La rupture homolitique de  $\text{H}_2$  doit conduire à deux radicaux  $\text{H}^\bullet$  suivant  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^\bullet$ . Par conséquent, l'amplitude des formes ioniques doit nécessairement tendre vers zéro. L'approche Mulliken-Hund est donc insatisfaisante dans ce régime dissociatif. Au contraire, l'approche

Heitler-London est parfaitement adaptée.

En conclusion, la description quantique de la liaison chimique ne peut être unifiée par l'une ou l'autre des approches ici présentées. Insistons sur le fait que le point de départ des approches est fondamentalement différent (orbitales localisées *vs.* orbitales délocalisées) et que celles-ci permettront par conséquent de couvrir plus ou moins bien certains régimes (*e.g.*, formation ou dissociation des liaisons). Les méthodes de chimie quantique élaborées visent à traiter harmonieusement les différentes situations. Elles reposent en général sur un traitement numérique exigeant et nous ne les aborderons pas dans cette présentation.

(c) Classification des liaisons chimiques. Notations

D'un point de vue énergétique, les liaisons chimiques sont de l'ordre de quelques centaines de kJ/mol. Un critère recevable de l'existence d'une liaison (dont la nature est parfois difficile à préciser, voir le paragraphe suivant) est la possibilité de construire quelques états vibrationnels dans le minimum de l'énergie potentielle (voir Figure 7). Comprenons que si la mise en vibration "raisonnée" du

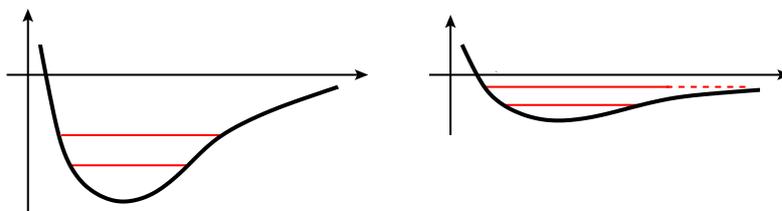


FIG. 7: Existence d'une liaison à gauche, absence de liaison à droite par examen des états vibratoires du système.

système conduit à la dissociation systématique, il est difficile de parler de liaison chimique *stricto sensu*.

Nomenclature des orbitales : Localement, le potentiel créé par deux noyaux d'une molécule possède une symétrie de révolution autour la liaison chimique considérée. Par conséquent, le potentiel agissant sur les électrons est indépendant de la variable angulaire  $\phi$  et nous pouvons donc étiqueter les orbitales par les valeurs de  $m$ , nombre quantique associé à l'opérateur  $L_z$ . De surcroit, le potentiel est également invariant par une réflexion quelconque à travers un plan contenant la liaison chimique. Comme une telle réflexion transforme un état propre de  $L_z$  associé à la valeur  $m$  en un état propre associé à  $-m$ , l'énergie d'un état ne dépend donc que de  $|m|$ . Il est d'usage par conséquent de noter les orbitales moléculaires par les lettres grecques rappelant la valeur de  $|m|$ ,  $|m| = 0 \leftrightarrow \sigma$ ,  $|m| = 1 \leftrightarrow \pi$ ,  $|m| = 2 \leftrightarrow \delta$  par analogie avec la nomenclature utilisée pour les orbitales atomiques  $s$ ,  $p$ ,  $d$ .

Si de surcroît les deux noyaux sont identiques (*e.g.*  $\text{H}_2$ ), il existe un centre d'inversion et un indice  $g$  ou  $u$  est ajouté. En se limitant à une réflexion par rapport au plan médiateur de la liaison, les états sont alors étiquetés par un exposant  $+$  ou  $-$  en fonction de leur parité.

Exemple : l'orbitale liante portée par l'axe  $z$  issue du recouvrement de deux orbitales  $2p_z$  est étiquetée  $\sigma_u^+$  (attention à la convention de signe choisie pour les orbitales  $2p_z$ ).

Nous parlerons de *notation spectroscopique* pour les orbitales moléculaires.

## 7. Interactions de van der Waals

### (a) Présentation du problème

Les liaisons faibles sont traditionnellement regroupées dans une terminologie commune de liaisons de van der Waals. Ces dernières sont souvent masquées par les liaisons plus conventionnelles que sont les liaisons covalentes présentées précédemment. Énergétiquement, nous retiendrons dès à présent que

$$E_{\text{vdW}} \sim \frac{E_{\text{covalente}}}{100}.$$

Elles restent cependant essentielles dans des phénomènes aussi importants que les transitions de phase, les mécanismes de reconnaissance moléculaire, l'adsorption de molécules sur les surfaces. Ces forces sont de courte portée, par opposition aux interactions entre des charges ponctuelles. Physiquement, ces interactions

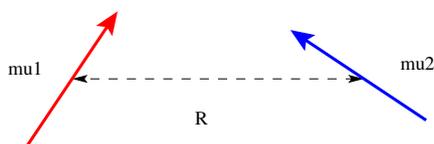


FIG. 8: Interactions du type van der Waals dipôle-dipôle.

résultent d'interactions dipolaires et il est d'usage de les classer en fonction de la nature des dipôles impliqués, permanent ou induit. Cette classification donne naissance aux interactions de Keesom, Debye et London. Quelque soit la forme, on peut montrer que l'énergie varie comme  $1/L^6$  où  $L$  est la distance séparant les dipôles (voir Figure 8).

### (b) Comportement des interactions van der Waals - Fluctuations

Nous nous intéresserons ici aux forces de London dont l'origine est quantique et qui soulignent l'importance des phénomènes de *fluctuations*. La vision adoptée jusqu'à présent est celle d'une unique configuration électronique (voir par exemple la construction du Tableau périodique des éléments chimiques) susceptible de représenter l'état d'un système. Cette description est-elle satisfaisante dans le

cas présent ?

Avec la mécanique quantique, nous savons que tout système résulte d'une superposition de différentes formes, telles des calques donnant naissance à une réalité complexe. Cette idée est fréquemment avancée lorsque des mécanismes réactionnels sont proposés en chimie organique. Pour quelle raison la molécule de dibrome  $\text{Br}_2$  présenterait-elle "subitement" un moment dipolaire non nul ? Nous allons à présent justifier (i) l'existence de moments dipolaires dits *instantanés* dans les molécules, (ii) le comportement en  $1/L^6$  de l'énergie d'interaction dipôle-dipôle. Le système considéré est un dimère de dihydrogène représenté sur la voir Figure 9.

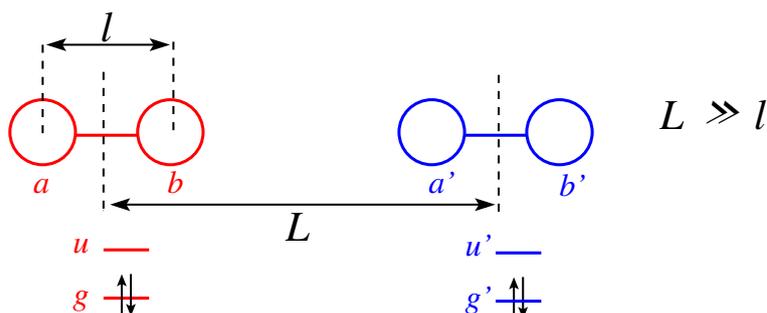


FIG. 9: Interactions de London entre deux molécules de dihydrogène de distance caractéristique  $l \sim 0.7 \text{ \AA}$  et séparées d'une distance  $L \gg l$ .

Sitôt que  $L \gg l$ , l'approche Mulliken-Hund nous donne immédiatement la solution au problème. Les quatre électrons se distribuent dans les orbitales liantes  $g$  et  $g'$  localisées sur les deux fragments  $\text{H}_2$  et donnent naissance à la configuration  $\Psi_{\text{MH}} = g^2 g'^2$ . Insistons que dans cette configuration les moments dipolaires sur les deux sous-unités sont strictement nuls. Dans cette approche les formes ioniques sont toujours présentes quelque soit la distance  $L$ , d'un poids identique aux formes neutres. Autrement dit, les probabilités de rencontrer les formes  $\text{H}^+ - \boxed{\text{H}^- \dots \text{H}^+} - \text{H}^-$  et  $\text{H}^+ - \boxed{\text{H}^- \dots \text{H}^-} - \text{H}^+$  sont égales, contrairement aux attentes de l'électrostatique. L'approche Mulliken-Hund ne saurait être satisfaisante, l'amplitude de la forme  $\text{H}^+ - \text{H}^- \dots \text{H}^+ - \text{H}^-$  devant nécessairement être plus importante que celle de la forme  $\text{H}^+ - \text{H}^- \dots \text{H}^- - \text{H}^+$ .

En partant de la configuration  $g^2$ , analysons simplement la structure de la configuration électronique  $g^1 u^1$ . En développant le produit  $gu$  il vient :

$$gu = \frac{1}{2} (a^2 - b^2).$$

Microscopiquement, les structures  $\text{H}^- - \text{H}^+$  et  $\text{H}^+ - \text{H}^-$  représentent les configurations  $a^2$  et  $b^2$ , respectivement. Par conséquent, la configuration  $gu$  donne naissance à un dipôle le long de la liaison et sa contribution, dans le cadre de la mécanique quantique, ne peut être écartée *a priori*. Partant d'un moment dipolaire nul réalisé par la configuration  $g^2$ , une *fluctuation* de celui-ci apparaît et

permet de comprendre la mise en place d'interactions d'origine purement quantique.

Munis de cette analyse, évaluons alors la correction à l'énergie lorsque les configurations  $gu$  et  $g'u'$  sont simultanément envisagées. Physiquement, cette perturbation résulte de l'interaction entre les densités de charge dipolaires sur chaque molécule  $H_2$ ,  $gu = 1/2(a^2 - b^2)$  et  $g'u' = 1/2(a'^2 - b'^2)$ , conduisant à quatre contributions coulombiennes  $J_{aa'}$ ,  $J_{bb'}$ ,  $J_{ba'}$  et  $J_{ab'}$  (voir Figure 10).  $J_{aa'}$  et  $J_{bb'}$  correspondent à la répulsion entre les densités de charge  $a^2$  et  $a'^2$ ,  $b^2$  et  $b'^2$  distantes qualitativement de  $L$ . Par conséquent,  $J_{aa'} = J_{bb'} \sim 1/L$ . Un raisonnement identique nous permet d'écrire que  $J_{ba'} \sim -1/(L - l)$  et  $J_{ab'} \sim -1/(L + l)$ . En

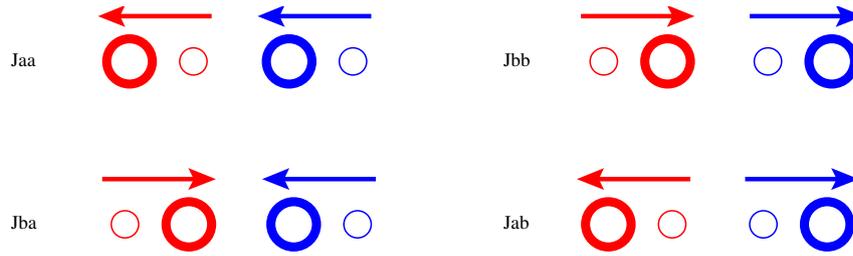


FIG. 10: Manifestation des fluctuations de densités au sein des unités  $H_2$  d'un dimère de dihydrogène. La localisation de la densité électronique est signalée par un disque de rayon croissant, alors que le moment dipolaire résultant est indiqué suivant la convention des chimistes ("plus vers moins").

effectuant un développement limité au *second ordre* en  $l/L \ll 1$ , la perturbation a un comportement  $\sim 1/L^3$ . A ce niveau, il nous faut admettre un théorème important (*théorème de fluctuation-dissipation*) stipulant qu'il existe une proportionnalité entre la réponse d'un système et le carré de l'amplitude des fluctuations. Essayons de nous rappeler que les fluctuations jouent un rôle majeur dans les phénomènes physiques observés (exemple : bourrasques par opposition à un vent constant, même soutenu). Par conséquent, cette contribution énergétique issue des fluctuations de la densité de charge est à l'origine des interactions de van der Waals et suit une loi :

$$E_{\text{vdW}} \sim 1/L^6.$$

L'origine de ces interactions est purement quantique et souligne que même si le dipôle électrostatique moyen est nul, ce dernier subit des fluctuations dont l'amplitude conditionne les interactions faibles. Elles sont souvent appelées interactions *dipôle instantané-dipôle instantané*. Même si leur portée est relativement courte, ces interactions ne peuvent jamais être totalement écartées d'autant qu'elles gouvernent certains phénomènes physico-chimiques.

Remarque : Une amélioration possible du modèle du gaz parfait (sphère dures sans interaction) est celui du gaz de van der Waals. Les physiciens introduisent

traditionnellement un potentiel d'interaction inter-atomique (ou inter-moléculaire si le gaz est constitué de molécules) de la forme :

$$V(R) = -\frac{\sigma_6}{R^6} + \frac{\sigma_{12}}{R^{12}}.$$

Le premier terme, attractif, tient compte des interactions dont l'origine vient d'être mise en évidence alors que le deuxième est phénoménologique et permet de rendre compte de la répulsion inter-nucléaire.

L'origine et la manifestation des interactions entre les atomes et les molécules demeurent des préoccupations très actuelles. En effet, il est essentiel de pouvoir quantifier les différentes interactions, d'en souligner les portées relatives, pour finalement façonner les objets.