

# MAGISTÈRE DE PHYSIQUE

## CHIMIE ORBITALAIRE



Vincent Robert : vrobert@unistra.fr

*Avertissement* : ce cours présente la chimie orbitale à partir de quelques éléments de mécanique quantique. La notion d'orbitales, la construction des orbitales moléculaires seront présentées pour mettre en évidence cet outil interprétatif.

Références bibliographiques utiles :

- Y. Jean et F. Volatron : *Les Orbitales Moléculaires en Chimie*.
- T. Albright, J. K. Burdett, M. Whangbo : *Orbital Interaction in Chemistry*.
- P. W. Atkins and R. S. Friedman : *Molecular Quantum Mechanics*.
- J. K. Burdett : *Chemical Bonding in Solids*.
- C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë : *Mécanique Quantique*.

*Introduction* : en 1916, Lewis développe une théorie visant à décrire l'existence des liens chimiques entre les atomes. Une liaison correspond à la mise en commun de deux électrons. Cette formidable description, s'affranchissant de tout élément de la mécanique quantique alors balbutiante, rend compte d'un grand nombre de structures mais se heurte cependant à quelques constats expérimentaux. Alors que les deux liaisons chimiques  $O - H$  dans la molécule d'eau apparaissent identiques, l'arrachement électronique s'effectue à des énergies différentes. On s'attend a priori à déceler un unique pic d'intensité 4, alors que celui-ci est scindé en deux pics résolus d'intensité 2. Une théorie permet-elle d'expliquer ce fait expérimental ?

## 1. Quelques éléments d'atomistique à partir de la mécanique quantique

### (a) Principes fondamentaux

En mécanique quantique, les objets sont appréhendés de manière radicalement différente par rapport aux pratiques de la mécanique classique. Par exemple, une particule de charge  $q$  et de masse  $m$  positionnée en un point  $\mathbf{r}$  de l'espace est à présent décrite par une fonction mathématique, appelée *fonction d'onde*  $\varphi(\mathbf{r})$ .

Les grandeurs observables sont traduites sous forme d'opérateurs et on parle de représentations. Très souvent, c'est en *représentation  $r$*  que l'on travaille. Pour un

problème à une dimension, les opérateurs position, impulsion et énergie cinétique s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} x &\rightarrow x \\ p_x &\rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \\ T = \frac{p_x^2}{2m} &\rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \end{aligned}$$

*Remarque* : on généralisera ces relations à un problème dans l'espace à trois dimensions.

L'opérateur associé à l'énergie est appelé *hamiltonien* et on le note traditionnellement  $\hat{\mathcal{H}}$ . Nous pouvons écrire l'hamiltonien d'un système formé d'un noyau fixe de charge  $Ze$  avec un électron de masse  $m_e$  et de charge  $-e$  :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 x}.$$

Le deuxième terme représente l'énergie potentielle d'interaction électrostatique. Rappelons ici que l'énergie d'interaction  $V(r)$  entre deux électrons de charge  $-e < 0$  séparés d'une distance  $r$  s'écrit :

$$V(r) = +\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Cette interaction est bien évidemment répulsive (signe +).

Ces éléments permettent de bâtir l'évolution d'un système en mécanique quantique. Celle-ci repose sur des principes que nous utiliserons, parfois implicitement. Nous voyons cependant apparaître une difficulté dans la description des atomes du tableau périodique. En effet, une fois écarté l'atome d'hydrogène, il nous faut résoudre des problèmes comportant plusieurs électrons en interaction. La fonction d'onde  $\Psi$  devient alors une fonction des positions  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$  des différentes particules interagissantes.

## (b) Unités atomiques

Dans la suite, nous adopterons le système d'unités atomiques, ce qui revient *très formellement* à imposer  $e = 1$ ,  $m_e = 1$ ,  $\hbar = 1$ ,  $4\pi\epsilon_0 = 1$ . Comprenons que l'étalon de mesure naturelle des charges est la charge de l'électron. On parle aussi de *jauge*. Ainsi, la répulsion électron-électron évoquée précédemment prend en unités atomiques la forme suivante :

$$V(r) = +\frac{1}{r}.$$

Dans ce système d'unités, la distance naturelle s'appelle le rayon de Bohr  $a_0$ , et  $a_0 = 52,9 \text{ pm}$ .

En cas de difficultés, revenez au système international.

(c) Définition d'orbitale

Nous reviendrons sur cet “outil” très utilisé par les chimistes quanticiens mais donnons-en dès à présent une définition. On appelle *orbitale* une fonction mathématique qui ne dépend des coordonnées que d'un seul électron et qui permet d'en décrire les mouvements. On s'intéressera dans un premier temps à l'atome d'hydrogène pour lequel, bien sûr, la fonction d'onde est nécessairement de nature orbitale (présence d'un unique électron !). Insistons sur le fait que la mécanique quantique abandonne la description en terme de position et de vitesse, au profit d'une approche probabiliste. Cette information est véhiculée par l'orbitale. Cependant, dans un système polyélectronique, les probabilités individuelles ne sont pas indépendantes puisque les électrons sont des particules interagissantes. On voit immédiatement que dans une telle situation (la plus courante !), l'orbitale ne saurait contenir alors toute l'information recherchée.

(d) Postulats de la mécanique quantique

- L'état de ce système est totalement décrit par une fonction orbitale  $\varphi(\mathbf{r}, t)$  qui contient toute *l'information* sur le système (*i.e.* ici, l'unique électron “gravitant” autour du proton).
- La fonction  $\varphi(\mathbf{r}, t)$  vérifie d'une part l'équation de Schrödinger et d'autre part une condition essentielle, dite de normalisation :

$$\int_{\text{espace}} |\varphi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = 1.$$

- Cas fréquent auquel nous nous limiterons : si les variables temporelle et d'espace sont séparables, nous pouvons écrire  $\varphi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})\theta(t)$ . L'équation de Schrödinger se sépare alors en deux équations différentielles :

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V(r) \right] \varphi = E\varphi,$$
$$i\hbar \frac{d\theta}{dt} = -E\theta.$$

Le première relation est *l'équation de Schrödinger indépendante du temps* sur laquelle nous travaillerons exclusivement.

*Remarque* : La deuxième équation admet comme solution  $\theta \sim e^{-iEt/\hbar}$ . Si l'énergie du système  $E$  est constante (indépendante du temps), alors la phase de la fonction d'onde est modulée avec une fréquence proportionnelle à  $E$ ,  $\omega = E/\hbar$ .

- La fonction  $\varphi(\mathbf{r})$  est également normée, *i.e.*  $\int |\varphi(\mathbf{r})|^2 dx dy dz = 1$ .  $dP = |\varphi(x, y, z)|^2 dx dy dz$  s'interprète donc comme une *probabilité de présence* (interprétation de Born).
- La valeur moyenne  $\langle \hat{\Omega} \rangle$  d'un opérateur  $\hat{\Omega}$  dans l'état  $\varphi$  normé s'écrit :

$$\langle \hat{\Omega} \rangle = \int \varphi^* \hat{\Omega} \varphi d\tau.$$

*Remarque* :  $\varphi^*$  désigne le complexe conjugué. Cependant, les fonctions que nous manipulerons seront souvent réelles, auquel cas  $\varphi^* = \varphi$ .

Notation de Dirac : il est commode de noter toute intégrale  $\int \varphi^* \hat{\Omega} \varphi d\tau$  sous la forme  $\langle \varphi | \hat{\Omega} | \varphi \rangle$ . On retrouve ici la notation du produit scalaire, et ainsi les “règles” de calcul de celui-ci. Par exemple, si  $a$  et  $b$  sont deux orbitales,  $\lambda$  et  $\mu$  deux nombres complexes quelconques, alors  $\langle \lambda a | \mu b \rangle = \lambda^* \mu \langle a | b \rangle$ .

Avec ce que nous venons d'évoquer, l'énergie  $\epsilon$  d'un électron placé dans une orbitale  $\varphi$  normée s'écrit :

$$\epsilon = \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = \int \varphi^* \hat{\mathcal{H}} \varphi d\tau = \langle \varphi | \hat{\mathcal{H}} | \varphi \rangle.$$

(e) Propriétés importantes des orbitales

- Le problème qui doit être résolu est l'équation de Schrödinger indépendante du temps  $\hat{\mathcal{H}}\varphi = \epsilon\varphi$ . En voyant dans  $\hat{\mathcal{H}}$  une forme matricielle, on reconnaît ici un problème aux valeurs propres. Autrement dit, les orbitales correspondent aux *vecteurs propres* de l'opérateur hamiltonien monoélectronique, alors que les énergies de ces orbitales sont les *valeurs propres* associées. Vérifions ce dernier point en multipliant à gauche et à droite l'équation de Schrödinger par  $\varphi^*$ , puis en intégrant. Il vient en notation de Dirac :

$$\int \varphi^* \hat{\mathcal{H}} \varphi d\tau = \langle \varphi | \hat{\mathcal{H}} | \varphi \rangle = \int \varphi^* \epsilon \varphi d\tau = \langle \varphi | \epsilon | \varphi \rangle = \epsilon,$$

puisque l'orbitale  $\varphi$  est normée (*i.e.*  $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$ ). Rappelons ici que  $\epsilon$  est une énergie qui s'exprime en Joules (J).

- Nous admettrons que les valeurs propres de  $\hat{\mathcal{H}}$  sont *quantifiées* (*i.e.* on peut les indexer par les entiers naturels). Il s'agit-là d'un résultat essentiel de la mécanique quantique. D'autre part, les vecteurs propres forment une base orthogonale. Autrement dit si  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  sont deux orbitales associées aux valeurs propres  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$ , alors  $\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = 0$ . Cette propriété sera fréquemment utilisée dans la suite.
- Rappelons que dans le cas de l'atome d'hydrogène, l'énergie  $\epsilon$  est indexée par un entier naturel appelé *premier nombre quantique*  $n$ , et en electron-volts (eV) :

$$\epsilon_n = -\frac{13,6}{n^2} \quad (\text{eV})$$

D'autre part, les fonctions propres s'écrivent comme le produit d'une fonction ne dépendant que de  $r$  (distance électron-noyau) et d'une fonction ne dépendant que des angles  $\theta$  et  $\phi$  des coordonnées sphériques. La première  $R$  s'appelle *partie radiale*, et la seconde  $Y$  *partie angulaire*. En atomistique, on montre que :

$$\varphi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

où  $l$  et  $m$  définissent respectivement les nombres quantiques *orbitale* et *magnétique*.

*Remarque* : les fonctions  $Y_{l,m}$  sont appelées *harmoniques sphériques* et sont normées,  $\langle Y_{l,m} | Y_{l,m} \rangle = 1$ .

## 2. Atomes polyélectroniques

Dans ce cas, la résolution analytique exacte devient impossible. Les fonctions propres polyélectroniques ne peuvent être déterminées analytiquement.

### (a) Approximation orbitale

Soit un atome de charge  $Ze$ . L'idée physique consiste à traduire le déplacement d'un électron singularisé dans le champ généré d'une part par le noyau, et d'autre part par les autres électrons. Cela revient formellement à "bloquer" les positions de  $Z - 1$  électrons. La fonction d'onde est alors approchée par un produit de fonctions à un électron :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) \approx \varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_c(\mathbf{r}_Z).$$

C'est *l'approximation orbitale*,  $\varphi_a, \dots, \varphi_c$  formant un jeu d'orbitales. Comprenons que les électrons sont ainsi contraints à occuper des domaines de l'espace bien définis, sans la flexibilité de visiter certaines régions. On comprend ce en quoi cette démarche constitue une approximation puisqu'elle est en rupture avec l'idée première de la fonction d'onde.

Les orbitales atomiques sont alors solutions d'une équation de type Schrödinger, mais leurs énergies  $\epsilon_{n,l}$  dépendent alors des deux nombres quantiques  $n$  et  $l$ .

### (b) Electrons de coeur-électrons de valence

Les configurations électroniques des atomes permettent de définir une hiérarchie entre les électrons (attention : ceux-ci restent indiscernables et il y a ici un abus de langage !). En effet, on se rappellera que l'énergie d'une orbitale est proportionnelle à  $-\frac{Z^{*2}}{n^2}$  où  $Z^*$  représente la charge effective du noyau *écranté* par les  $Z - 1$  autres électrons. Les orbitales les plus basses en énergie sont appelées *orbitales de coeur*. Les autres orbitales occupées et qui participent à la réactivité sont elles appelées *orbitales de valence*.

## 3. Des orbitales atomiques aux orbitales moléculaires

### (a) Position du problème

Considérons le système  $H_2$  caractérisé par la distance  $R$ . A grande distance, les deux atomes s'ignorent et l'énergie du système  $E$  est tout simplement deux fois celle d'un unique atome d'hydrogène, soit  $-27,2$  eV. A courte distance, la répulsion nucléaire conduit à une divergence de  $E$ . La courbe de dissociation de

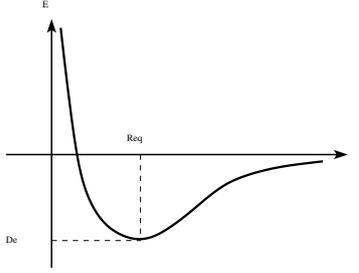


FIG. 1: Courbe de *dissociation* d'une molécule diatomique. L'énergie totale  $E$  est représentée en fonction de la distance internucléaire  $R$ .  $D_e$  désigne l'énergie de dissociation.

la Figure 1 résume le comportement de  $E$  en fonction de la distance  $R$ . Plutôt que de résoudre l'équation de Schrödinger en incorporant à la fois les degrés de liberté électroniques et nucléaires, ces derniers sont considérés comme des paramètres. C'est *l'approximation de Born-Oppenheimer*. L'idée est de séparer les variables  $\mathbf{R}$  des particules "lourdes" (les noyaux) de celles  $\mathbf{r}_i$  des particules "légères" (les électrons) dans l'expression de la fonction totale  $\Psi(R, r_1, r_2)$  :

$$\Psi(R, r_1, r_2) = \psi(R, r_1, r_2)\xi(R).$$

On montre alors, moyennant la suppression de certains termes, que  $\psi$  satisfait une équation de Schrödinger paramétrée par  $R$  :

$$-\frac{\nabla^2}{2}\psi + V(R, r_1, r_2)\psi = E(R)\psi.$$

L'énergie totale  $E_{tot}$ , somme des contributions nucléaire et électronique, s'écrit alors simplement  $E_{tot} = E(R) + 1/R$ . Nous supposons que cette approximation est valide dans la suite. Par conséquent, le terme de répulsion nucléaire  $1/R$  est une constante d'énergie qui peut être écartée par changement d'origine des énergies.

(b) Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

Désignons par 1 et 2 les deux protons séparés par la distance  $R$ . Qualitativement, *l'approximation de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques* (CLOA) peut être illustrée sur l'ion  $H_2^+$ . A proximité du noyau 1, l'hamiltonien peut être approché par l'expression suivante :

$$-\frac{\nabla^2}{2}\psi - \frac{1}{r_1}.$$

On retrouve l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène centré sur le noyau 1 dont les solutions sont les orbitales atomiques. Une solution du problème moléculaire incorpore nécessairement ce comportement limite. Par conséquent, des solutions "raisonnables" doivent prendre la forme  $\varphi_1 \pm \varphi_2$  où  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  sont les orbitales atomiques centrées sur les noyaux 1 et 2.

De manière générale, nous rechercherons les orbitales moléculaires sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques :

$$\psi_{OM} = \sum_i c_i \varphi_{OA,i}$$

Le problème revient donc à présent à déterminer les meilleurs coefficients  $c_i$  (variables complexes, mais dans la pratique, souvent réelles), sur la base d'un principe variationnel. L'énergie doit être minimisée par rapport à ces degrés de liberté que sont les coefficients  $c_i$ .

(c) Notion de champ moyen

Enfin, il reste à déterminer le champ moyen dans lequel se déplacent les électrons singularisés tour à tour. Nous n'entrerons pas dans la détermination de celui-ci qui relève de méthodes élaborées de chimie quantique. Pour la suite, nous supposons que le champ qui agit sur l'un quelconque des électrons est indépendant de l'électron considéré. L'hamiltonien que nous manipulerons est strictement monoélectronique et peut s'écrire par conséquent :  $\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \hat{\mathcal{H}}_i$ .

*Bilan : l'approximation orbitale nous permet de "factoriser" et d'approcher la fonction d'onde N-électronique par un produit d'orbitales. En travaillant avec un hamiltonien monoélectronique, cette factorisation est bien sûr immédiate et ne constitue plus une approximation. On se souviendra cependant que la fonction d'onde possède une propriété importante d'antisymétrie. Le cas échéant, celle-ci devra être rétablie.*

#### 4. Etudes de fragments, briques élémentaires

Nous allons aborder dans un premier temps le cas de la molécule de dihydrogène  $H_2$  pour mettre en oeuvre une méthode qui se généralisera à toute architecture plus élaborée. Dans un second temps, nous examinerons l'ion isoélectronique  $HeH^+$  pour disposer des deux *briques* fondamentales que nous utiliserons abondamment.

(a) Etude détaillée de  $H_2$

Imaginons la formation de  $H_2$  à partir de deux atomes d'hydrogène notés 1 et 2, placés initialement à grande distance l'un de l'autre. Cette situation est très fréquemment rencontrée en chimie quantique et de nombreux problèmes peuvent se ramener à une telle description. L'hamiltonien  $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$  du système possède deux uniques solutions vérifiant :

$$\hat{\mathcal{H}}^{(0)}|i\rangle = \epsilon_i^{(0)}|i\rangle \text{ avec par symétrie } \epsilon_1^{(0)} = \epsilon_2^{(0)}$$

Lors de l'approche, l'hamiltonien exact du système est modifié par l'allumage des interactions entre les deux atomes d'hydrogène et  $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^{(0)} + \hat{\mathcal{H}}^{(1)}$ .

Une orbitale moléculaire  $\psi$  du système réglé par l'hamiltonien  $\hat{\mathcal{H}}$  peut s'écrire comme une combinaison linéaire de  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  :

$$|\psi\rangle = a_1|1\rangle + a_2|2\rangle,$$

où  $a_1$  et  $a_2$  sont des coefficients (*a priori* complexes, mais dans la pratique très souvent réels) qu'il nous faut déterminer.

En écrivant que  $\psi$  est solution de l'équation de Schrödinger, il vient :

$$a_1 (\hat{\mathcal{H}} - E) |1\rangle + a_2 (\hat{\mathcal{H}} - E) |2\rangle = 0.$$

Cette relation peut être projetée successivement sur  $\langle 1|$  puis  $\langle 2|$  ce qui conduit aux deux équations suivantes :

$$a_1 (H_{11} - E) + a_2 (H_{12} - ES_{12}) = 0 \quad \text{et} \quad (a_1 H_{21} - ES_{21}) + a_2 (H_{22} - E) = 0$$

où l'on a introduit les notations  $H_{ij} = \langle i|\hat{\mathcal{H}}|j\rangle$  et  $S_{ij} = \langle i|j\rangle$ . Dans cette recherche,

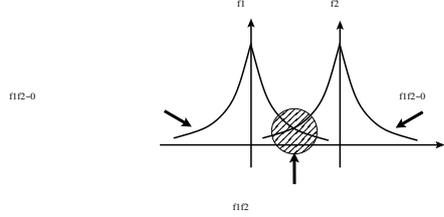


FIG. 2: Notion de *recouvrement* : seule la partie grisée correspond à un domaine où le produit  $\varphi_1(r) \cdot \varphi_2(r)$  prend des valeurs appréciables. Les orbitales atomiques s'y “recouvrent”.

les *intégrales de recouvrement*  $S_{ij}$  jouent un rôle central. Elles traduisent la non-orthogonalité des orbitales atomiques centrées sur différents noyaux. La liaison chimique trouve, en partie, son sens dans cette quantité. Cette terminologie s'explique simplement à partir d'une représentation de orbitales atomiques centrées sur 1 et 2 (voir Figure 2).

*Remarque* : les orbitales atomiques étant normées,  $S_{11} = S_{22} = 1$  et nous noterons  $S = S_{12} = S_{21}$  par simplification. Le recouvrement est une grandeur sans dimension.

La solution  $\psi = 0$  n'est pas compatible avec la condition  $\int |\psi|^2 d\tau = 1$ . Par conséquent, pour éviter la solution triviale  $a_1 = a_2 = 0$ , le déterminant associé à ce problème doit être nul. On parle du *déterminant séculaire* :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0.$$

En écrivant  $\det |H_{ij} - ES_{ij}| = 0$ , l'équation du second degré se résoud sans difficulté.

L'expression est à ce niveau assez générale. Par symétrie, nous pouvons écrire  $H_{11} = H_{22}$  et comme  $\hat{\mathcal{H}}$  est hermitique (voire symétrique),  $H_{12} = H_{21}^* = \beta$ . Ensuite, si la modification des éléments diagonaux est nulle (*i.e.*  $H_{ii}^{(1)} = 0$ ),  $H_{11} = H_{22} = \epsilon_1^{(0)} = \epsilon_2^{(0)}$  et nous noterons cette valeur commune  $\alpha$ . Avec ces notations, il vient immédiatement :

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

Le schéma de la Figure 3 représente le diagramme d'orbitales moléculaires issu de cette construction.

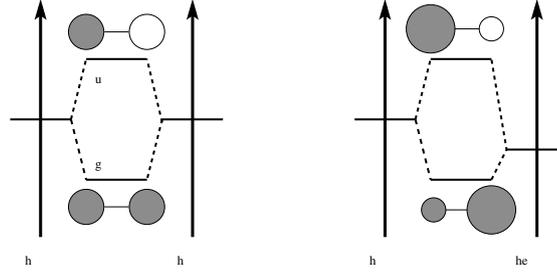


FIG. 3: Diagrammes d'orbitales moléculaires : cas dégénéré  $H_2$  (gauche), puis non dégénéré  $HHe$  (droite).

Quelques commentaires sont nécessaires :

- Les niveaux se repoussent, d'autant plus que le recouvrement  $S$  est important.
- Comme  $1 + S > 1 - S$ , l'énergie de déstabilisation  $\Delta E^* = E_- - \alpha$  est plus importante que l'énergie de stabilisation  $\Delta E = \alpha - E_+$ .
- La structure des fonctions d'onde peut être déterminée à partir du déterminant séculaire et la connaissance des valeurs propres. Par symétrie, celles-ci sont déterminées sans difficulté :

$$\psi_{\pm} = \frac{\varphi_1 \pm \varphi_2}{\sqrt{2(1 \pm S)}}$$

- L'orbitale moléculaire  $\psi_+$  est dite *liante*, alors que  $\psi_-$  est *antiliante*.
- La molécule  $H_2$  présente un centre d'inversion. On désigne alors les OM par les étiquettes de symétrie des représentations irréductibles (voir le cours de Théorie des groupes). Ainsi l'OM liante est souvent notée  $\sigma_g$ , voire tout simplement  $g$ , alors que l'OM antiliante est notée  $\sigma_u$  ou  $u$ .

*Remarque très importante* : dans la pratique, l'annulation du déterminant séculaire rend les coefficients  $c_1$  et  $c_2$  non indépendants. Mathématiquement, nous disposons donc *a priori* d'une seule équation pour déterminer deux inconnues ! Cependant, le problème est évidemment soluble puisque la condition de normalisation  $\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle = 1$  offre une deuxième équation. La stratégie ici présentée sera reprise dans le cas d'une interaction de  $N$  orbitales atomiques générant  $N$  orbitales moléculaires.

L'intégrale  $\beta$ , dite *intégrale de résonance*, est liée au recouvrement  $S$ . Dans certaines méthodes, ce terme est écrit sous la forme d'une moyenne des termes diagonaux multipliée par  $S$ . Notons par conséquent  $\beta = KS$  ( $K$  en eV). Dans la pratique, le recouvrement est en général assez modeste. Un développement limité des énergies conduit alors à :

$$E_{\pm} \approx \alpha \pm S(K - \alpha)$$

*Finalemment, les énergies de stabilisation  $\Delta E$  et de destabilisation  $\Delta E^*$  sont proportionnelles au recouvrement  $S$  entre les orbitales atomiques dégénérées.*

Dans l'approximation monoélectronique, l'énergie de formation de la liaison  $E_l = 2\Delta E$  est elle-aussi directement conditionnée par l'intégrale de recouvrement.

(b) Etude de l'ion  $HeH^+$

Le problème est à présent modifié puisque les termes diagonaux  $H_{11} = \alpha_{He}$  et  $H_{22} = \alpha_H$  sont différents. On dit que les orbitales sont *non-dégénérées*. Comme l'hélium est plus électronégatif que l'hydrogène, nous pouvons écrire  $\alpha_{He} < \alpha_H$  (voir Figure 3). Avec des notations évidentes, le déterminant séculaire prend alors la forme suivante :

$$\begin{vmatrix} \alpha_H - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_{He} - E \end{vmatrix} = 0.$$

La résolution de l'équation du second degré ne pose pas de difficulté majeure et conduit aux énergies  $E_{\pm}$ . Posons  $\Delta\alpha = \alpha_H - \alpha_{He}$ , la différence d'énergie entre les potentiels d'ionisation, pour effectuer un développement limité en supposant  $\Delta\alpha \gg |\beta|$ . Pour simplifier l'aspect analytique et sans nuire à la compréhension, supposons que  $S \sim 0$ . Dans ces conditions, les solutions s'écrivent :

$$E_+ \approx \alpha_{He} - \frac{\beta^2}{\Delta\alpha} \quad \text{et} \quad E_- \approx \alpha_H + \frac{\beta^2}{\Delta\alpha}.$$

*Finalemment, les énergies de stabilisation  $\Delta E$  et de destabilisation  $\Delta E^*$  sont proportionnelles au carré du recouvrement  $S$  et inversement proportionnelles à la différence d'énergie entre les orbitales non dégénérées  $\Delta\alpha$ .*

A nouveau, commentons ce résultat essentiel pour la suite :

- Le niveau inférieur est repoussé vers les plus basses énergies, alors que la situation inverse se produit pour le niveau supérieur. Nous retrouvons ici le phénomène dit de *croisement évité*.
- Le *croisement évité* s'accroît lorsque la différence d'énergie  $\Delta\alpha$  tend vers 0.
- Nous comprenons avec ce traitement la séparation coeur/valence. Les niveaux de coeur et de valence sont énergétiquement éloignés. Du coup, l'influence mutuelle est indécélable.

- La structure des fonctions d'onde peut être déterminée à partir du déterminant séculaire et la connaissance des valeurs propres. On peut montrer que les fonctions propres de  $\hat{\mathcal{H}}$  prennent les formes approchées suivantes :

$$\begin{aligned}\psi_+ &\approx \varphi_1 - \frac{|\beta|}{\Delta\alpha}\varphi_2 \\ \psi_- &\approx \varphi_2 + \frac{|\beta|}{\Delta\alpha}\varphi_1.\end{aligned}$$

On dit usuellement qu'il existe une *contamination* d'un état par un autre. Nous utiliserons abondamment ce résultat dans la suite.

*Bilan : ces deux études de cas  $H_2$  et  $HeH^+$  sont à l'origine d'un grand nombre d'interprétations en chimie quantique.*

## 5. Etudes de fragments complexes

### (a) Fragment $H_3$ isocèle : notion de zone nodale

Considérons à présent un système tel que  $H_3$  dans une géométrie isocèle (voir Figure 4). Le cadre naturel de la recherche des orbitales moléculaires de  $H_3$  serait celui de la *théorie des groupes*. Nous allons cependant procéder différemment, utilisant la brique  $H_2$  pour bâtir le triangle  $H_3$ . On notera  $R_i$  la distance entre les atomes  $j$  et  $k$  (exemple :  $R_1 = d(2,3)$ ). Examinons plus précisément la

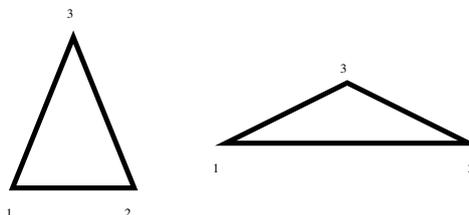


FIG. 4:  $H_3$  triangulaire : singularisant la liaison 1 – 2, deux géométries sont envisagées.

structure isocèle pour laquelle  $R_3 > R_1 = R_2$ . Le cas  $R_3 < R_1 = R_2$  est laissé au soin du lecteur. Comme la distance entre 1 et 2 a été “étirée”, on prévoit que le recouvrement est diminué. Par conséquent, les OM  $g$  et  $u$  bâties sur le fragment  $H_2$  sont quasi dégénérées (accidentellement !). Pour simplifier la construction, nous négligerons la levée de dégénérescence (voir Figure 5).

Les orbitales moléculaires de  $H_3$  sont contruites à partir de ces orbitales moléculaires  $g$  et  $u$ . Il est important de souligner que les coefficients sur les orbitales atomiques  $\varphi_1$  et  $\varphi_3$  sont désormais figés.

Il nous faut à présent définir des règles de construction que la théorie des groupes permettrait de justifier mathématiquement. Nous les admettrons à ce niveau :

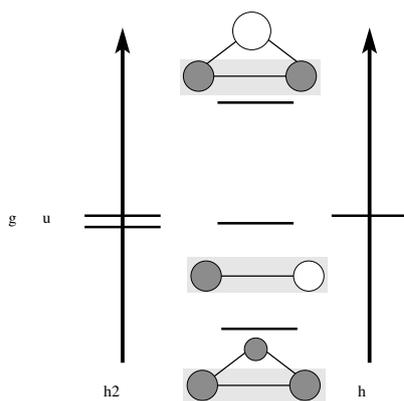


FIG. 5: Diagramme d'OM de  $H_3$ . Les orbitales  $g$  et  $u$  de la brique intermédiaire  $H_2$  sont surlignées.

- En fonction de leurs propriétés de symétrie vis-à-vis des réflexions (symétrie par rapport à un plan), les orbitales de fragments sont étiquetées  $S$  (*symétrique*) ou  $A$  (*antisymétrique*).
- Seules les orbitales possédant les mêmes propriétés de symétrie sont susceptibles d'interagir.
- Les orbitales interagissent prioritairement par proximité énergétique.

Ainsi vis-à-vis du plan médiateur de la liaison 1 – 2, l'OM  $g$  du fragment  $H_2$  est  $S$ , alors que  $u$  est  $A$ . L'orbitale atomique  $\varphi_3$  localisée sur l'atome 3 est de type  $1s$ , donc  $S$ . Le diagramme d'orbitale moléculaire de  $H_3$  s'établit sans peine (voir Figure 5). Nous les noterons  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  et  $\psi_3$  par énergie croissante  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  et  $\epsilon_3$ . Insistons sur le fait que la brique  $H_2$  étant constituée, les amplitudes sur les orbitales atomiques  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  sont figées. Ainsi dans le digramme d'OM de  $H_3$ , nous avons systématiquement  $|c_1| = |c_2|$ . Cette particularité est le résultat d'une propriété de symétrie.

Enfin,  $g$  étant légèrement stabilisée par rapport aux trois OA dégénérées  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  et  $\varphi_3$ , on s'attend à une légère "polarisation" des orbitales moléculaires. Ainsi,  $\psi_1 = cg + c'\varphi_3$ , avec  $c > c' > 0$ . Cependant, les recouvrements entre les trois OA sont tous positifs pour cette OM. On parle d'orbitale *totalelement liante*. En passant à  $\psi_2$  puis  $\psi_3$ , on observe au contraire des changements de signe de l'orbitale. On parle de *zones nodales*, domaines de l'espace où la fonction d'onde s'annule.

*Remarque* : si le triangle est rendu équilatéral, alors on comprend que  $c = c'$  d'une part. D'autre part,  $\psi_2$  et  $\psi_3$  deviennent dégénérées. Le dénombrement des interactions *liantes* et *antiliantes* dans ces deux OM permet de comprendre cette dégénérescence. Cependant, seule la théorie des groupes nous permettrait de démontrer ce résultat lié à la présence d'un *axe de symétrie d'ordre 3*.

Dans une approche monoélectronique simplifiée, l'énergie du système  $H_3$  est

simplement  $E_{H_3} = 2\epsilon_1 + \epsilon_2$ . Par conséquent l'énergie électronique du système  $\Delta E$  est évaluée en comparant cette quantité à trois fois l'énergie d'un atome d'hydrogène  $e_H = -13,6$  eV, soit  $\Delta E = 2\epsilon_1 + \epsilon_2 - 3e_H$ .

(b) Fragment  $H_4$  carré : notion de dégénérescence essentielle

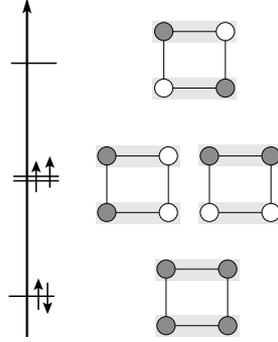


FIG. 6:  $H_4$  carré : notion de dégénérescence au niveau moléculaire. Les orbitales des deux briques  $H_2$  sont surlignées. Le dénombrement des interactions liantes et antiliantes permet de justifier la dégénérescence des deux OM. Le remplissage correspond à celui respectant la règle de Hund au niveau moléculaire.

L'édifice  $H_4$  peut être appréhendé de façon identique en découpant sous la forme de deux fragments  $H_2$  entre lesquels il suffit d'allumer les interactions dans un second temps (voir Figure 6). Les OM sont étiquetées simplement  $S$  et  $A$  par rapport au plan médiateur implicitement défini. Finalement, les 2 OM de fragment de type  $g$  dégénérées interagissent d'une part. Les 2 OM de fragment de type  $u$  dégénérées donnent naissance aux deux autres OM du système  $H_4$ .

En désignant  $\psi_1^g$ ,  $\psi_2^g$ ,  $\psi_1^u$  et  $\psi_2^u$  les quatre orbitales moléculaires générées, nous constatons la dégénérescence de  $\psi_2^g$  et  $\psi_1^u$ . La représentation de ces OM permet de comprendre immédiatement cette dégénérescence. En effet, ces deux OM se déduisent l'une de l'autre par une simple rotation d'un angle de  $\pi/2$  autour d'un axe perpendiculaire au plan du carré et passant par le milieu de celui-ci. Énergétiquement, cette dégénérescence pose la question du remplissage électronique. En effet, le système est formé de quatre électrons dont il faut définir la distribution. En suivant les résultats que l'on connaît au niveau atomique, la configuration  $(\psi_2^g)^1(\psi_1^u)^1$  correspondant à la simple occupation de  $\psi_2^g$  et  $\psi_1^u$  est vraisemblablement la plus stable. On parle alors d'état triplet avec un spin total  $S$  est égal à 1.

*Généralisation* : même si la méthode des fragments présente de grands avantages au niveau de l'approche qualitative de la structure orbitale, la détermination des OM ne peut être limitée à une succession d'interaction à deux niveaux. Dans de nombreuses situations, et parfois pour être simplement quantitatif, il est nécessaire de généraliser ce que nous venons d'exposer. Le principe reste le

même : les énergies et les orbitales moléculaires sont issues de l'annulation d'un déterminant séculaire  $N \times N$ . Partant de  $N$  orbitales atomiques, on génère  $N$  orbitales moléculaires. C'est la méthode *CLOA* que nous avons détaillée dans différents cas simples où une résolution analytique est possible.

## 6. Introduction d'hétéroatomes

Voyons à présent des situations plus complexes, incorporant des hétéroatomes tels que l'oxygène. Afin d'illustrer cette situation, examinons la structure électronique de la molécule d'eau.

### (a) $AX_2$ : cas de l'eau

La brique élémentaire  $H_2$  est naturelle ici, et la molécule  $OH_2$  est fragmentée en  $H_2$  et un atome d'oxygène  $O$ . Examinons qualitativement la situation. D'abord, la distance entre les deux atomes d'hydrogène est de l'ordre 1,5 Å, alors qu'elle est de 0,7 Å dans la molécule de dihydrogène. Par conséquent les orbitales  $g$  et  $u$  sont quasi-dégénérées autour de  $-13,6$  eV. Ensuite, les niveaux atomiques  $2s$  et  $2p$  de l'oxygène sont plus profonds (voir Tableau I). Finalement, la molécule  $OH_2$  placée dans le plan  $xz$  possède deux plans de symétrie par rapport auxquels nous pouvons classer les orbitales évoquées (voir Tableau I).

TABLE I: Energies des orbitales des fragments  $H_2$  et  $O$  et étiquetage par rapport aux plans  $xz$  et  $yz$ .

	$g$	$u$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
$\epsilon$ (eV)	$\sim -13,6$	$\sim -13,6$	$-32$	$-14,8$	$-14,8$	$-14,8$
symétrie $xz, yz$	$SS$	$SA$	$SS$	$SA$	$AS$	$SS$

Il vient immédiatement un découpage en trois groupes d'orbitales. Signalons dès à présent que l'orbitale atomique  $2p_y$  de type  $AS$  est dite *non-liante*, sans interaction avec ni l'une ni l'autre des deux orbitales  $g$  et  $u$ . Ensuite, l'interaction entre l'orbitale  $u$  et l'orbitale  $2p_x$  est celle de deux niveaux non dégénérés (*cf.* le système  $HeH^+$ ). Le résultat est par conséquent parfaitement connu. Une difficulté supplémentaire apparaît cependant pour les orbitales étiquetées  $SS$ . Une manière de résoudre le problème est de procéder en deux temps, en tirant parti de la proximité énergétique.

*Remarque* : si un tel découpage n'est pas possible en l'absence d'une hiérarchie énergétique marquée, le problème doit être résolu en une seule étape par diagonalisation d'une matrice  $3 \times 3$ .

Ainsi, nous réaliserons d'abord le mélange entre  $g$  et  $2s$  pour générer deux orbitales moléculaires. A ce stade, les orbitales produites ne sont pas les OM recherchées. Il faut tenir compte de leur mélange avec l'orbitale atomique  $2p_z$ . Inmanquablement, la formation des trois orbitales  $SS$  s'accompagne

d'un mélange des orbitales atomiques  $2s$  et  $2p_z$ . On parle alors *d'hybridation* pour l'atome d'oxygène (voir Figure 7). L'orbitale  $SS$  la plus profonde est le

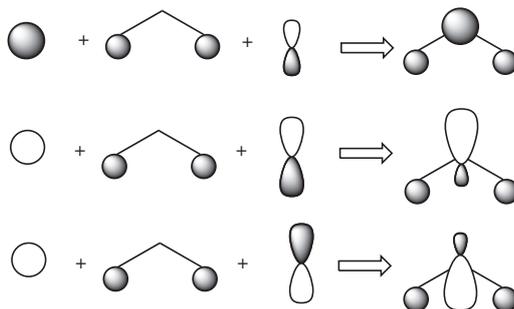


FIG. 7: Orbitales moléculaires résultant de l'interaction entre les trois orbitales  $SS$ . L'hybridation apparaît dans le mélange des orbitales atomiques localisées sur l'atome d'oxygène

résultat d'un mélange, modeste certes, exaltant l'interaction entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène. L'orbitale la plus haute est fortement antiliante. Intermédiairement apparaît une orbitale que l'on qualifie usuellement de *non liante*. En effet, elle résulte d'une interaction stabilisante et d'une interaction antiliante. Son positionnement précis exige bien évidemment une résolution numérique.

(b) Retour sur la vision de Lewis

Alors qu'un schéma de Lewis laisse penser que les deux liaisons  $O - H$  sont identiques, on voit ici apparaître une différence profonde, conforme cependant à l'expérience. Retrouvons dans le diagramme d'OM la présence de ces liens chimiques anticipés par Lewis. Les deux OM  $\psi_1^{SS}$  et  $\psi_1^{SA}$  doublement occupées et liantes rendent compte des deux doublets de Lewis. Ensuite, les orbitales  $\psi^{AS}$  et  $\psi_2^{SS}$  sont à mettre en correspondance avec les deux doublets non liants prévus par Lewis. En effet, ces deux OM sont essentiellement localisées sur l'atome d'oxygène en vertu des éléments apportés précédemment.

Même si les OM restent des supports mathématiques pour décrire la fonction d'onde  $N$ -électronique du système, nous retrouvons dans leur structure spatiale des informations chimiques.

Conclusion : la méthode CLOA a connu un grand succès, en particulier dans sa formulation Hückel, offrant aux chimistes un outil interprétatif précieux (R. Hoffmann). Le problème principal échappant à une telle description est celui des interactions électron-électron. En effet, le champ moyen ne saurait rendre compte d'un certain nombre de faits expérimentaux. En particulier, la configuration électronique  $1s^2$  de l'hélium laisse penser qu'une assemblée d'atomes d'hélium possède un comportement gaz parfait. En effet, il n'existe dans ce mode de description aucune interaction attractive entre deux atomes d'hélium. Or nous savons qu'un tel système est susceptible d'être liquéfié.

Il existe par conséquent des interactions (*interactions de Van der Waals*) dont nous devons impérativement rendre compte. Dans la théorie ici présentée, ces contributions ont été totalement ignorées. Tout comme le chimiste organicien introduit des *formes limites de résonance* pour construire un *hybride de résonance*, une théorie plus élaborée et très générale montre que la fonction d'onde est en fait une superposition de configurations électroniques.