

LICENCE DE CHIMIE, L3

LIAISON CHIMIQUE

Université

de Strasbourg

Vincent Robert : vrobert@unistra.fr

Avertissement : ce cours présente la liaison chimique à travers une construction naturelle, partant des principes de la mécanique quantique pour comprendre la formation des liaisons entre les atomes. Nous aborderons les notions d'orbitales, leur construction.

"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*.
- C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë : *Mécanique Quantique*.
- J. K. Burdett : *Chemical Bonds : a Dialog*.
- J. K. Burdett : *Chemical Bonding in Solids*.
- T. Albright, J. K. Burdett, M. Whangbo : *Orbital Interaction in Chemistry*.

1. Introduction : point de vue physique

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.*, H₂) 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. 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 $R = \infty$ 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 allons à présent essayer de répondre à cette question en utilisant l'important théorème du Viriel.

(a) Quelques théorèmes

Rappelons ici quelques théorèmes courants de la mécanique quantique, particulièrement utiles et suffisamment généraux pour qu'ils méritent d'être ici rappelés.

Considérons une fonction homogène de degré p , vérifiant par conséquent la relation $f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \lambda^p f(x_1, x_2, \dots, x_n)$. Alors le théorème d'Euler indique que :

$$\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = p f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Exemple : l'énergie potentielle V est une fonction homogène de degré -1 par rapport à l'ensemble des coordonnées nucléaires et électroniques. Par conséquent, nous pouvons écrire :

$$\sum_{i=1}^N r_i \cdot \nabla_{r_i} V + \sum_{A=1}^M Q_A \cdot \nabla_{Q_A} V = -V$$

Si $H(\lambda)$ est l'hamiltonien du système dépendant d'un paramètre réel λ , et $|\Psi(\lambda)\rangle$ un vecteur propre normé associé à la valeur propre $E(\lambda)$ alors le théorème de Hellman-Feynman stipule que :

$$\frac{d}{d\lambda} E(\lambda) = \langle \Psi(\lambda) | \frac{d}{d\lambda} H(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle$$

Enfin, si $|\Psi\rangle$ est un vecteur propre de H associé à la valeur propre E , alors quelque soit l'opérateur A :

$$\langle \Psi | [H, A] | \Psi \rangle = 0$$

où $[H, A]$ désigne le commutateur $HA - AH$.

Ces différents théorèmes se démontrent sans difficulté et sont utiles dans la mise en place d'un théorème pivot, le Viriel.

(b) Force motrice dans la formation de la liaison - Viriel

Définissons la quantité suivante :

$$A = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{p}_i$$

où les \mathbf{p}_i sont les quantités de mouvement associées aux électrons. En évaluant le commutateur de A et H et après quelques calculs il vient :

$$2\langle T_e \rangle + \langle V \rangle + \sum_{A=1}^M Q_A \cdot \langle \nabla_{Q_A} V \rangle = 0.$$

T_e désigne l'énergie cinétique des électrons et V l'énergie potentielle totale, somme des énergies de répulsion électrons-électrons V_{e-e} , noyaux-noyaux V_{n-n} et d'attraction électrons-noyaux V_{e-n} . Dans l'approximation de Born-Oppenheimer (*i.e.*, noyaux fixes), les positions nucléaires $\{Q_A\}$ jouent le rôle de paramètres dans la construction du hamiltonien H et n'apparaissent que par l'intermédiaire de V . Par conséquent, nous pouvons écrire :

$$2\langle T_e \rangle + \langle V \rangle = - \sum_{A=1}^M Q_A \cdot \langle \nabla_{Q_A} H \rangle = - \sum_{A=1}^M Q_A \cdot \nabla_{Q_A} E(\{Q_A\})$$

la dernière égalité résultant du théorème d'Hellmann-Feynman appliqué aux paramètres $\{Q_A\}$.

Remarque : Rappelons à ce niveau que les valeurs moyennes sont effectuées sur les positions électroniques, l'énergie totale E restant une fonction explicite des positions nucléaires.

Finalement, comme $\langle T_e \rangle + \langle V \rangle = E(\{Q_A\})$, nous pouvons exprimer les valeurs moyennes des énergies

$$\langle T_e \rangle = -E - \sum_{A=1}^M Q_A \cdot \nabla_{Q_A} E(\{Q_A\}),$$

et

$$\langle V \rangle = 2E + \sum_{A=1}^M Q_A \cdot \nabla_{Q_A} E(\{Q_A\}).$$

Ces égalités constituent le *théorème du Viriel*, théorème qui trouve une formulations aussi bien en mécanique classique qu'en mécanique quantique.

Appliquons enfin ces résultats à un système diatomique $M = 2$ pour lequel un unique degré de liberté nucléaire doit être défini, la distance R entre les deux atomes que nous cherchons à lier. Tout d'abord en utilisant la composition des dérivées :

$$\sum_{A=1}^2 Q_A \cdot \nabla_{Q_A} E(\{Q_A\}) = \sum_{A=1}^2 Q_A \frac{dE}{dR} \frac{\partial R}{\partial Q_A}$$

Ensuite, comme R est une fonction homogène de degré un par rapport aux positions des noyaux :

$$R = \sum_{A=1}^2 Q_A \frac{\partial R}{\partial Q_A}.$$

Il vient finalement pour un système diatomique :

$$\langle T_e \rangle = -E - R \frac{dE}{dR} \quad \text{et} \quad \langle V \rangle = 2E + R \frac{dE}{dR}$$

Remarque : Un cas particulier de cette relation est fréquemment rencontré, lors de l'établissement de l'équilibre d'un système pour lequel $\frac{dE}{dR} = 0$. On a alors $2\langle T_e \rangle = -\langle V \rangle$. L'énergie cinétique étant une fonction homogène de degré 2 par rapport aux vitesses, et l'énergie potentielle, dans ce cas, étant une fonction homogène de degré -1, la relation est très facile à mémoriser. Dans le cas d'un oscillateur harmonique, nous pourrions écrire $2\langle T_e \rangle = 2\langle V \rangle$.

Imaginons alors le processus de formation de la liaison chimique partant de $R = \infty$ jusqu'à $R = R_{\text{eq}}$. A la position d'équilibre l'énergie est stationnaire, alors que lorsque les noyaux sont infiniment éloignés l'énergie ne dépend plus de la distance internucléaire R ,

$$\left. \frac{dE}{dR} \right|_{R=\infty} = \left. \frac{dE}{dR} \right|_{R=R_{\text{eq}}} = 0$$

Par conséquent, nous pouvons écrire d'une part

$$\langle T_e \rangle_{\infty} = -E_{\infty} \quad \text{et} \quad \langle V \rangle_{\infty} = 2E_{\infty}$$

et d'autre part,

$$\langle T_e \rangle_{\text{eq}} = -E_{\text{eq}} \quad \text{et} \quad \langle V \rangle_{\text{eq}} = 2E_{\text{eq}}$$

La formation d'une liaison s'accompagne nécessairement d'un abaissement de l'énergie du système. Par conséquent $E_{\text{eq}} - E_{\infty} < 0$. Par différence membre à membre, nous pouvons donc conclure que

$$\langle T_e \rangle_{\text{eq}} - \langle T_e \rangle_{\infty} = -(E_{\text{eq}} - E_{\infty}) > 0 \quad \text{et} \quad \langle V \rangle_{\text{eq}} - \langle V \rangle_{\infty} = 2(E_{\text{eq}} - E_{\infty}) < 0$$

Ces deux dernières inégalités issues du théorème du Viriel permettent de comprendre le mécanisme de formation de la liaison chimique. Alors que l'énergie cinétique électronique augmente $\Delta\langle T_e \rangle > 0$, l'énergie potentielle totale diminue $\Delta\langle V \rangle < 0$ au cours du processus. Remarquons que la partie nucléaire de l'énergie potentielle augmente ($\propto 1/R$). L'énergie potentielle électronique $\langle V_{\text{elec}} \rangle = \langle V_{\text{e-e}} + V_{\text{e-n}} \rangle$ doit donc nécessairement décroître. Finalement, la force motrice de la formation d'une liaison chimique est l'abaissement de l'énergie potentielle des électrons $V_{\text{e-e}} + V_{\text{e-n}}$, qui contrebalance l'augmentation d'énergie cinétique électronique.

Physiquement, le système gagnera à resserrer la densité électronique autour des noyaux (diminution de $V_{\text{e-n}}$) tout en assurant une respiration des domaines accessibles aux électrons (minimisation de la répulsion inter-électronique $V_{\text{e-e}}$).

(c) Point de vue des boîtes quantiques : "légo moléculaire"

Utilisons à présent ces idées, en acceptant momentanément la notion d'*orbitale*, fonction mathématique dépendant des coordonnées d'un unique électron. Considérons le système H_2^+ formé 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 dans une boîte que nous considérerons cubique de paramètre a . Nous savons que les niveaux d'un tel système 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.

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 $2a$ et l'énergie est réduite à $2,25E_0$. L'énergie cinétique étant directement liée à la pente de la fonction d'onde, on comprend aisément la diminution de l'énergie totale par assemblage des deux boîtes de dimension a (Figure 1).

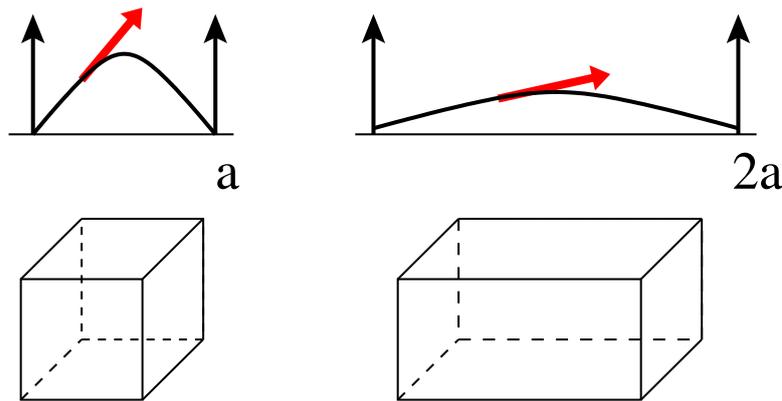


FIG. 1: Modulation de la fonction d'onde de l'état fondamental d'une particule dans une boîte de taille a , puis $2a$. La dérivée diminuant, l'énergie cinétique moyenne est réduite par doublement de la taille de la boîte.

Comment réconcilier ces deux idées que nous venons de développer ? D'une part, la formation de la liaison chimique s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique électronique (théorème du Viriel). D'autre part, la diminution de l'énergie cinétique dans le modèle de l'électron dans une boîte semble également 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 comme nous l'avons vu. Mais pouvons-nous suivre cette évolution, en disposer d'une mesure sur chacun des atomes impliqués dans la liaison ?

Avant de répondre à ces différentes questions, revenons sur la structure des atomes, leur description dans le cadre de la mécanique quantique.

2. Quantification de l'atome d'hydrogène - Contraction orbitaire

(a) Position du problème

A travers l'étude de ce problème élémentaire, nous allons mettre en place 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 μ (*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 μ 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, θ, ϕ définissent les coordonnées de l'électron par rapport à l'origine confondue avec le proton.

En unités atomiques, l'équation de Schrödinger prend donc la forme suivante :

$$-\frac{\nabla^2}{2}\psi - \frac{1}{r}\psi = E\psi.$$

(b) Résolution de l'équation de Schrödinger : harmoniques sphériques

La difficulté est d'abord mathématique puisqu'il faut écrire l'opérateur ∇ dans les coordonnées sphériques. Vu la symétrie du problème, on est 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. Intéressons-nous d'abord à l'équation à laquelle satisfait la *partie angulaire* Y :

$$\left[\frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right] Y = -E_l Y.$$

Les fonctions Y sont appelées harmoniques sphériques et traditionnellement notées Y_{l,m_l} avec $m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$. De plus, les valeurs propres E_l vérifient $E_l = l(l+1)$.

- 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 l'énergie E_l ne dépend pas de m_l , chaque niveau est $(2l + 1)$ -fois dégénérés.
- 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 ω 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 $[l(l + 1)]^{1/2}$.
- 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 , $L_z Y_{l,m_l} = m_l Y_{l,m_l}$.
- 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 : dans toutes ces manipulations, nous avons travaillé avec les unités atomiques. Souvenez-vous que $[x, p_x]$, L ont la dimension de \hbar .

Intéressons-nous à présent à la partie radiale R de la fonction d'onde. En écrivant $R(r) = \frac{u(r)}{r}$, la fonction u vérifie une équation de type Schrödinger à une dimension :

$$-\frac{d^2u}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r)u = Eu,$$

où $V_{\text{eff}}(r) = -\frac{1}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2}$ représente un potentiel *effectif*. Le second terme porte le nom de *potentiel centrifuge* (il est lié à la rotation de la particule sur la sphère !). 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 :

$$R_{n,l}(r) = P(r).e^{-r/r_n} \text{ avec } r_n = na_0.$$

P est polyôme 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 ($a_0 = 0,519 \text{ \AA}$).

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 :

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

(c) Analyse probabiliste de la distribution radiale

Comme nous l'avons vu, les orbitales de l'atome d'hydrogène prennent la forme $\psi_{n,l,m} = R_{n,l} \cdot Y_{l,m}$. Suivant l'analyse de Bohr, la probabilité de trouver l'électron dans un élément de volume $d\tau$ est donnée par $|\psi_{n,l,m}|^2 d\tau$, avec $d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ en coordonnées sphériques. La probabilité de trouver l'électron à une distance r donnée est donc donnée par l'intégration sur les variables θ et ϕ :

$$P(r)dr = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi R_{n,l}^2(r) |Y_{l,m}|^2 \sin\theta dr.$$

Les harmoniques sphériques étant normées,

$$\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi |Y_{l,m}|^2 \sin\theta = 1.$$

Par conséquent, il reste $P(r)dr = R_{n,l}^2(r)r^2 dr$ et $P(r) = R_{n,l}^2(r)r^2$ est appelée *fonction de distribution radiale*.

Remarque : Les extrema de cette fonction offrent une interprétation classique. On montre sans difficulté que r_{max} croît comme n^2 . Ainsi, l'énergie d'interaction électrostatique classique étant proportionnelle à $1/r_{max}$, on retrouve la dépendance en $1/n^2$ des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

(d) Retour sur la formation de la liaison dans H_2^+

Revenons à présent sur la description simplifiée de la formation de la liaison dans H_2^+ partant de la quantification des niveaux d'un électron dans une boîte. A présent, la boîte que nous allons considérer est un peu plus réaliste et prendra bien évidemment la forme d'une orbitale atomique $\varphi(r) = A \cdot e^{-\xi r}$, où A est un facteur de normalisation et ξ une grandeur inversement proportionnelle à une longueur.

Remarque : $1/\xi$ peut être assimilé à la "taille" de l'atome. C'est donc a dans le modèle de l'électron dans une boîte rappelé précédemment. A nouveau, nous travaillerons au maximum avec les unités atomiques.

Evaluons alors les énergies cinétique $\langle T \rangle_i$ et potentielle $\langle V \rangle_i$ initiales de l'électron dans cet état φ :

$$\langle T \rangle_i = \langle \varphi | -\frac{\nabla^2}{2} | \varphi \rangle \quad \text{et} \quad \langle V \rangle_i = \langle \varphi | -\frac{1}{r} | \varphi \rangle.$$

On montre sans difficulté que $\pi A^2 = \xi^3$ et finalement

$$\langle T \rangle_i = 1/2\xi^2 \quad \text{et} \quad \langle V \rangle_i = -\xi.$$

Remarque : Nous retrouvons bien évidemment un terme cinétique inversement proportionnel au carré de la dimension caractéristique du système quantique.

L'énergie totale $E_i = \langle T \rangle_i + \langle V \rangle_i$ présente un minimum pour $\frac{dE}{d\xi} = 0$, soit pour $\xi = 1$. Par conséquent, $\langle T \rangle_i = 0,5$, $\langle V \rangle_i = -1,0$ et nous retrouvons bien $E_i = -0,5$ ua, soit $E_i = -13,6$ eV.

Rappel : L'unité atomique de l'énergie est $2 E_I$, où E_I est le potentiel d'ionisation de l'atome d'hydrogène, 13,6 eV.

Reprenant le modèle de boîte, l'énergie cinétique doit diminuer par approche du proton H^+ conduisant à la formation de l'espèce H_2^+ caractérisée par une distance notée R . En supposant que les caractéristiques de l'atome restent inchangées, soit $\xi = 1$, notons l'énergie cinétique finale

$$\langle T \rangle_f = \alpha \langle T \rangle_i,$$

avec $\alpha < 1$. L'énergie potentielle totale peut être raisonnablement approchée en partant de la valeur $\langle V \rangle_i$ (interaction électron-noyau au sein de l'atome d'hydrogène H) à laquelle s'ajoutent l'attraction de l'électron par le proton H^+ localisé à une distance R et la répulsion entre les deux noyaux, soit

$$\langle V \rangle_f \approx \langle V \rangle_i - \frac{1}{R} + \frac{1}{R} = -\xi.$$

Dans ce schéma de "légo" où les dimensions des briques sont figées (*i.e.*, $\xi = 1 = cte$), l'énergie cinétique décroît dans un rapport mesuré par le paramètre α . Qu'en est-il dans la réalité ? En particulier pouvons-nous anticiper une évolution du paramètre ξ ? Comme précédemment, minimisons $E_f = \langle T \rangle_f + \langle V \rangle_f$ par rapport à ξ . Il vient immédiatement $\xi = 1/\alpha > 1$. En d'autres termes, la taille caractéristique de l'atome d'hydrogène en présence du proton se trouve modifiée. L'atome d'hydrogène H se contracte ($1/\xi < 1$) pour finalement conduire à l'espèce chimique H_2^+ par association avec le proton H^+ .

Au bilan, nous trouvons que

$$\langle T \rangle_f = (1/2\xi^2) = \frac{1}{2\alpha} \quad \text{et} \quad \langle V \rangle_f = -\frac{1}{\alpha}.$$

Remarquons tout d'abord que le théorème du Viriel est bien satisfait ($2\langle T \rangle_f = -\langle V \rangle_f$). Ensuite, l'énergie cinétique électronique augmente au cours du processus, mais la diminution de l'énergie potentielle l'emporte. Nous retrouvons les

résultats évoqués plus haut, et disposons à présent d'un mécanisme de la formation de la liaison. Celle-ci est gouvernée par une *contraction orbitale*, les atomes ne pouvant être considérés comme des entités "statiques" (Figure 2).



FIG. 2: Contraction orbitale lors du processus de formation d'une liaison chimique.

3. 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 un terme supplémentaire de répulsion électron-électron V_{ee} . En effet, l'hamiltonien prend la forme suivante en unités atomiques :

$$H = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

avec de notations explicites sur la Figure 3.

Le problème réside dans l'apparition d'une contribution $V_{ee}(r_{12}) = 1/r_{12}$ qui interdit toute résolution analytique de l'équation de Schrödinger.

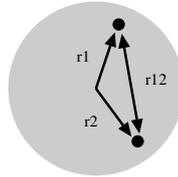


FIG. 3: Distances caractéristiques définissant l'énergie de l'atome d'hélium.

(b) Approximation orbitale

Une approche très simplifiée consiste à considérer la répulsion V_{ee} comme une perturbation. Dans ce cas, $H^{(0)} = H_1 + H_2$ où H_1 et H_2 sont des hamiltoniens *hydrogénoïdes* dont nous connaissons déjà les solutions. En effet, leur résolution est en tout point identique à celle de l'atome d'hydrogène, en fixant la charge du noyau non pas à $Z = 1$ mais $Z = 2$. D'autre part, on peut montrer que les solutions de $H^{(0)}$ 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 ψ est une fonction approchée du problème exact réglé par l'hamiltonien $H^{(0)} + V_{ee}$. 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. Dans ce cadre, 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 δE à l'énergie est apportée par la valeur moyenne de V_{ee} dans l'état ψ (*cf* théorie des perturbations), soit :

$$\begin{aligned} \delta E &= \langle \psi_{n_1, l_1, m_1} \cdot \psi_{n_2, l_2, m_2} | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{n_1, l_1, m_1} \cdot \psi_{n_2, l_2, m_2} \rangle \\ &= \int |\psi_{n_1, l_1, m_1}|^2 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) |\psi_{n_2, l_2, m_2}|^2 d\tau_1 d\tau_2 = J. \end{aligned}$$

On note de façon compacte $J = (\psi_{n_1, l_1, m_1} \psi_{n_1, l_1, m_1}, \psi_{n_2, l_2, m_2} \psi_{n_2, l_2, m_2})$ cette intégrale dite *intégrale Coulombienne*. Numériquement, J est de l'ordre de quelques dizaines d'eV et la quantité $E = 2E_{1,0,0} + J$ donne une grossière estimation de l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hélium.

La situation est plus complexe lorsque l'on envisage les états excités. Considérons l'état excité ψ^* issu de la configuration $1s^1 2s^1$ pour laquelle deux fonctions peuvent être envisagées par échange des coordonnées \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 . Notons pour simplifier ces deux fonctions $\psi_1(1, 2) = a(1)b(2)$ et $\psi_2(1, 2) = a(2)b(1)$. Nous pouvons construire le déterminant séculaire issu du développement de ψ^* sur ces fonctions ψ_1 et ψ_2 . Evaluons les différents éléments de matrice :

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle a(1)b(2) | H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} | a(1)b(2) \rangle = E_a + E_b + J = H_{22} \\ H_{12} &= \langle a(1)b(2) | H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} | a(2)b(1) \rangle \\ &= \langle a(1) | H_1 | b(1) \rangle \cdot \langle b(2) | a(2) \rangle + \langle b(2) | H_2 | a(2) \rangle \cdot \langle a(1) | b(1) \rangle + K \\ H_{12} &= H_{21}, \end{aligned}$$

où $K = \langle a(1)b(2) | \frac{1}{r_{12}} | a(2)b(1) \rangle$ est appelée *intégrale d'échange*. Avec la notation compacte introduite pour l'intégrale coulombienne, $K = (ab, ba)$: la terminologie "échange" se comprend ainsi. Nous verrons que K joue un rôle essentiel et permet de justifier la *règle de Hund*.

Les orbitales a et b sont des fonctions propres : elles sont donc orthogonales. Le terme extradiagonal se réduit donc à $H_{12} = K = H_{21}$ et le déterminant séculaire prend la forme suivante :

$$\begin{vmatrix} E_a + E_b + J - E & K \\ K & E_a + E_b + J - E \end{vmatrix} = 0,$$

et les solutions du polynôme de degré 2 s'écrivent :

$$E_{\pm} = E_a + E_b + J \pm K.$$

Les fonctions d'onde associées se développent sur $a(1)b(2)$ et $a(2)b(1)$

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (a(1)b(2) \pm a(2)b(1)).$$

- Comme attendu, la dégénérescence des deux fonctions ψ_1 et ψ_2 est levée par la répulsion électron-électron et la différence d'énergie est égale à $2K$.
- Un examen de la fonction ψ_- révèle que $\psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \sim 0$ pour $\mathbf{r}_1 \sim \mathbf{r}_2$. On parle du *trou de Fermi*, la présence d'un électron en une position donnée interdisant la présence d'un second électron en cette même position. La répulsion électron-électron se trouve donc réduite dans l'état ψ_- . La situation est toute autre pour ψ_+ puisque $\psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) \neq 0$. La répulsion électron-électron est donc plus marquée dans ψ_+ que dans ψ_- et on comprend donc que $E_+ \geq E_-$.
- Nous pouvons vérifier que $\psi_-(1, 2) = -\psi_-(2, 1)$ alors que $\psi_+(1, 2) = \psi_+(2, 1)$. ψ_- et ψ_+ sont dites *antisymétrique* et *symétrique*, respectivement.

(c) Spin électronique

Le comportement de la fonction d'onde par échange des particules est essentiel en mécanique quantique. Evidemment, nous avons omis à ce niveau le spin électronique et l'on voit apparaître dans ce système à deux électrons les états singulet et triplet.

Rappelons à cet effet que le couplage de deux moments cinétiques J_1 et J_2 conduit à un moment cinétique total $J = J_1 + J_2$ vérifiant :

$$\begin{aligned} |J_1 - J_2| &\leq J \leq J_1 + J_2 \\ \text{soit } J &= |J_1 - J_2|, |J_1 - J_2| + 1, \dots, J_1 + J_2 - 1, J_1 + J_2 \\ \text{et } M_J &= M_{J_1} + M_{J_2}. \end{aligned}$$

Exemple : l'électron possède un moment cinétique de spin $s = 1/2$. Si l'électron occupe une orbitale d ($l = 2$) alors le moment cinétique total $j = l + s$ prend les valeurs comprises entre $|l - s|$ et $l + s$, soit $j = 3/2, 5/2$. Dans un système à deux électrons, le spin total S prend les valeurs $S = 0$ (état singulet) et $S = 1$ (état triplet). Traditionnellement, on note α la fonction de spin $|s = 1/2, m_s = 1/2\rangle$ et β celle $|s = 1/2, m_s = -1/2\rangle$ et les fonctions propres du spin total S s'écrivent :

$$\begin{aligned} |S = 0, M_S = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \\ \text{et} \\ |S = 1, M_S = -1\rangle &= \beta(1)\beta(2) \\ |S = 1, M_S = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)) \\ |S = 1, M_S = +1\rangle &= \alpha(1)\alpha(2). \end{aligned}$$

On vérifie sans peine que les trois états correspondants à $S = 1$ sont symétriques par échange $1 \leftrightarrow 2$. Au contraire, la fonction de spin du singulet est antisymétrique.

Remarque : Rappelons que les valeurs propres de l'opérateur de spin S^2 , tout comme celles de tout opérateur moment cinétique (*cf.* rotateur) sont $S(S + 1)$, soit 0 et 2.

(d) Structure déterminantale de la fonction d'onde

Principe de Pauli : la fonction d'onde totale d'un système d'électrons doit être antisymétrique par échange des coordonnées de n'importe quelle paire d'électrons. Ainsi, l'état singulet $S = 0$ du système est nécessairement associé à la fonction d'espace symétrique ψ_+ . Nous pouvons finalement conclure que la configuration électronique $1s^1 2s^1$ de l'atome d'hélium donne naissance à un état électronique fondamental triplet et un état singulet distant de $2K$ (voir Figure 4).

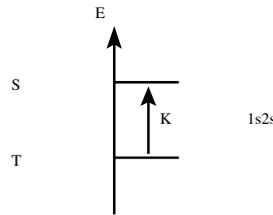


FIG. 4: Eclatement singulet-triplet de la configuration $1s^1 2s^1$: traduction de la règle de Hund.

La règle de Hund trouve donc son origine dans une contribution non classique, correction à la répulsion Coulombienne.

Généralisation : le degré de liberté de spin permet de construire les *spin-orbitales*. Ainsi partant d'une orbitale (fonction monoélectronique) $\psi_{n,l,m}$ fonction des coordonnées d'espace \mathbf{r} , on construit deux *spin-orbitales* :

$$\psi_{n,l,m}^{\alpha}(\mathbf{1}) = \psi_{n,l,m}(\mathbf{r}_1)\alpha(1) \quad \text{et} \quad \psi_{n,l,m}^{\beta}(\mathbf{1}) = \psi_{n,l,m}(\mathbf{r}_1)\beta(1)$$

Remarque : On note souvent $\psi_{n,l,m}^{\beta} = \overline{\psi_{n,l,m}^{\alpha}}$ et plus simplement $\psi_{n,l,m}$ la spin-orbitale α .

A partir des spin-orbitales, le caractère antisymétrique est automatiquement respecté si la fonction d'onde prend une forme déterminantale. On parle de *déterminant de Slater* :

$$\psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} a(\mathbf{1}) & b(\mathbf{1}) \\ a(\mathbf{2}) & b(\mathbf{2}) \end{vmatrix} = |ab|.$$

Cette structure respecte les postulats de la mécanique quantique mais reste cependant une approximation de l'état électronique. En effet, on voit immédiatement que si l'électron 1 occupe l'orbitale a alors l'électron 2 occupe nécessairement l'orbitale b . Alors que rien n'interdit (au moins pour l'état singulet) la double occupation de l'orbitale a (configuration $|a\bar{a}|$), ni celle de

l'orbitale b (configuration $|b\bar{b}|$) ! Différentes configurations électroniques sont susceptibles de se combiner pour rendre compte de manière rigoureuse d'un état électronique. Progressivement se dégage l'idée de *formes limites de résonance* conduisant à l'*hybride de résonance*.

(e) Notion d'écrantage

Si l'on souhaite garder la notion d'orbitale dans les atomes polyélectroniques et l'écriture sous forme d'un déterminant de Slater, il est malgré tout nécessaire de tenir compte des interactions électron-électron. Singularisons l'électron **1**. Une

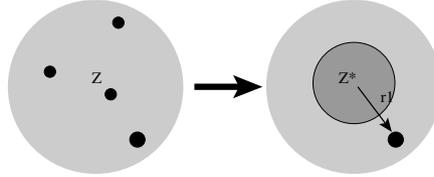


FIG. 5: Un électron est soumis à un *potentiel central* réglé par la charge effective $Z^* = Z - \sigma$.

manière élégante est d'appréhender le terme problématique de répulsion électron-électron par un potentiel central répulsif :

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

σ 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 résoudre l'équation de Schrödinger d'un électron dans le champ d'un noyau de *charge effective* $Z^* = Z - \sigma$ (voir Figure 5). Cette dernière peut être recherchée variationnellement ou évaluée empiriquement avec les constantes d'écrantage de Slater.

4. 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 brièvement rappeler 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. Rappelons cependant que la *contraction orbitale* conduit les atomes à pratiquer un "partage raisonné" des électrons qu'ils impliquent dans la formation des liaisons chimiques.

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 structures de Lewis :

- évaluation du nombre total d'électrons N .
Remarque : Ne retenez aucune formule, mais raisonnez ! Exemple : CO_3^{2-} . Partez de CO_3 , soit $\tilde{N} = 4 + 3 \times 6 = 22$, pour ensuite établir que le décompte électronique de CO_3^{2-} consiste à ajouter 2 électrons à 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.

5. Liaison chimique : partitionnement du chimiste quanticien

(a) Approche Heitler-London

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 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 Ψ 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 traditionnellement notées α et β .

Signalons dès à présent que nous avons déjà rencontré cette approche dans la construction de quelques états 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, l'état fondamental singulet (antisymétrique pour sa partie de spin) s'écrit donc :

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{HL}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) &= [a(\mathbf{r}_1)b(\mathbf{r}_2) + a(\mathbf{r}_2)b(\mathbf{r}_1)] \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{|a\bar{b}| + |b\bar{a}|}{\sqrt{2}}\end{aligned}$$

On dit qu'une telle fonction d'onde bi-électronique est *fortement corrélée*. En effet, 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 . 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.

Essayons cependant d'appréhender cette question en utilisant la théorie des perturbations en mécanique quantique pour une perturbation \hat{P} .

Remarque : La perturbation \hat{P} rend compte de l'allumage des contributions liées aux doubles occupations (*i.e.*, formes *ioniques*) d'une même orbitale localisée. Nous n'entrerons pas plus dans le détail.

Pour cela, fixons arbitrairement à zéro l'énergie des formes $a(\mathbf{r}_1)b(\mathbf{r}_2)$ et $a(\mathbf{r}_2)b(\mathbf{r}_1)$, celles des formes dites *ioniques* $a\bar{a}$ et $b\bar{b}$ à $U > 0$ (essentiellement énergie de répulsion électron-électron liée à la présence des deux électrons sur le même site). La théorie des perturbations nous indique que l'énergie de Ψ_{HL} est stabilisée d'une quantité :

$$\Delta E = \frac{|\langle a\bar{a} | \hat{P} | \Psi_{\text{HL}} \rangle|^2}{-U} + \frac{|\langle b\bar{b} | \hat{P} | \Psi_{\text{HL}} \rangle|^2}{-U}$$

Il est aisé de remarquer que l'on passe de Ψ_{HL} à $a\bar{a}$ (ou $b\bar{b}$) en effectuant le transfert d'un électron de l'orbitale a vers l'orbitale b . En notant $t = \langle a\bar{a} | \hat{P} | a\bar{b} \rangle$, alors $\langle a\bar{a} | \hat{P} | \Psi_{\text{HL}} \rangle = \sqrt{2}t$ et par conséquent :

$$\Delta E = -\frac{4t^2}{U}$$

Nous voyons ici apparaitre 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). Rappelons bien sûr qu'il existe un phénomène de *contraction orbitale* dont nous n'avons pas tenu compte ici mais qui reste présent !

Remarque : Voyez dans cette construction une grande analogie avec la formation d'un hybride de résonance en chimie organique (voir Figure 6), partant des formes limites de résonance.

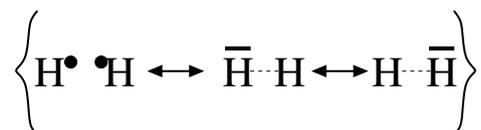


FIG. 6: Partant d'une description Heitler-London d'orbitales localisées, formation progressive d'un hybride de résonance en autorisant une circulation électronique et l'apparition de *formes ioniques* $\text{H}^+ - \text{H}^-$ et $\text{H}^- - \text{H}^+$.

(b) Approche Mulliken-Hund

Cette approche est celle des orbitales moléculaires développées en chimie orbitale. 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 orbitale. La construction de la fonction d'onde passe par la définition *d'orbitales moléculaires délocalisées*.

Examinons à nouveau la molécule de dihydrogène H_2 en considérant que le recouvrement $S = \langle a|b \rangle$ entre les orbitales localisées est négligeable. On montre en théorie des groupes que les orbitales moléculaires sont des fonctions de base des représentations irréductibles. Dans ce cas, les orbitales moléculaires sont simplement $g = (a + b)/\sqrt{2}$ et $u = (a - b)/\sqrt{2}$. L'orbitale moléculaire g est liante alors que u est antiliante, et l'état fondamental dans l'approche Mulliken-Hund s'écrit par conséquent :

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

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

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{MH}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) &= \Psi_{\text{HL}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + [a(\mathbf{r}_1)a(\mathbf{r}_2) + b(\mathbf{r}_1)b(\mathbf{r}_2)] \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}} \\ &= \Psi_{\text{HL}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \frac{|a\bar{a}| + |b\bar{b}|}{\sqrt{2}} = \Psi_{\text{HL}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \Psi_{\text{ionique}}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \end{aligned}$$

Sous cette forme, on voit très bien comment la structure Heitler-London se trouve augmentée des formes dites *ioniques*.

Remarque : Cette description nous permet également de distinguer les contributions ioniques des contributions dites neutres et d'attribuer ainsi un caractère ionique ou covalent aux liaisons chimiques.

Alors que ces dernières apparaissent naturellement dans la structure de la fonction d'onde Ψ_{MH} , nous avons dû les introduire par la théorie des perturbations. Cependant, nous voyons que l'amplitude de ces formes est rigoureusement identique à celle de la fonction Ψ_{HL} .

Une question importante apparaît alors immédiatement : cette description reste-t-elle acceptable lors de la dissociation de la molécule ? La rupture homolitique de H_2 doit conduire à deux radicaux 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

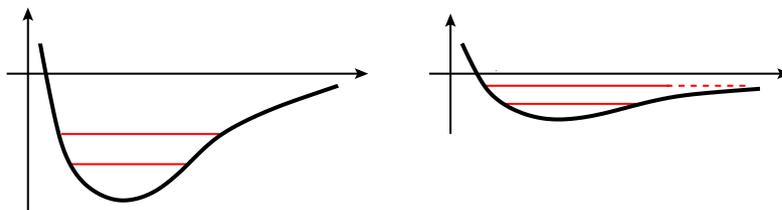


FIG. 7: Existence d'une liaison à gauche, absence de liaison à droite par examen des états vibrationnels du système.

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 ϕ 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 surcroit les deux noyaux sont identiques (*e.g.* 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 σ_u^+ (attention à la convention de signe choisie pour les orbitales $2p_z$).

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

6. 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

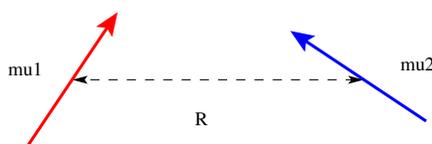


FIG. 8: Interactions du type van der Waals dipôle-dipôle.

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. 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. L'une quelconque des formes limites de Kékulé du benzène ne saurait rendre compte de l'équivalence des six liaisons carbone-carbone de la molécule. Cette idée est fréquemment avancée lorsque des mécanismes réactionnels sont proposés en chimie organique. Pour quelle raison la molécule de dibrome 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.

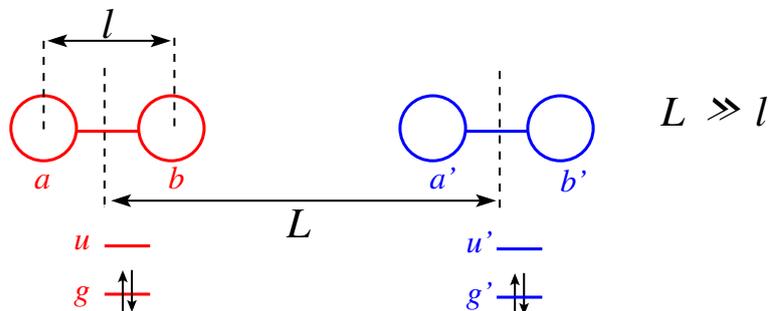


FIG. 9: Interactions de London entre deux molécules de dihydrogène de distance caractéristique $l \sim 0.7 \text{ \AA}$ et séparées d'une distance $L \gg l$.

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 H_2 et donnent naissance à la configuration $\Psi_{\text{MH}} = g^2 g'^2$. Rappelons que dans cette approche les formes ioniques sont toujours présentes quelque soit la distance, d'un poids identique aux formes neutres. Autrement dit, les probabilités des formes $\text{H}^- \text{---} \text{H}^+$ et $\text{H}^+ \text{---} \text{H}^-$ sont identiques, contrairement aux attentes de l'électrostatique. L'approche Mulliken-Hund ne saurait être satisfaisante, l'amplitude de la forme

$H^+ - H^- \dots H^+ - H^-$ devant nécessairement être plus importante que celle de $H^+ - H^- \dots H^- - H^+$.

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 $H^- - H^+$ et $H^+ - H^-$ 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 générant la configuration $g^1 u^1 g'^1 u'^1$ notée plus simplement Ψ^* . A nouveau, la prise en compte de Ψ^* dans la description de l'état fondamental consiste à introduire les fluctuations de la densité de charge sur Ψ_{MH} , en d'autres termes une perturbation. 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

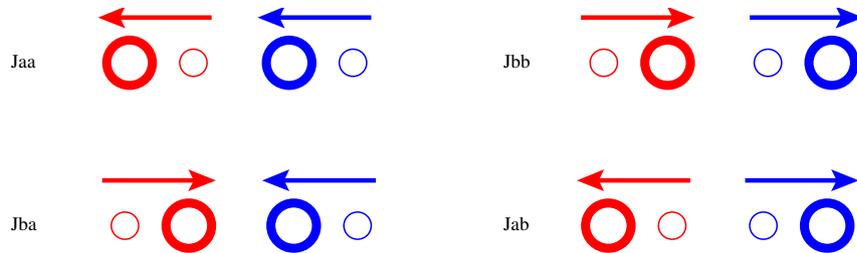


FIG. 10: Manifestation des fluctuations de densités au sein des unités H_2 d'un dimère de dihydrogène. La localisation de la densité électronique est signalée par un disque de rayon croissant, alors que le moment dipolaire résultant est indiqué suivant la convention des chimistes ("plus vers moins").

effectuant un développement limité au *second ordre* en $l/L \ll 1$, la perturbation a un comportement $\sim 1/L^3$. Rappelons enfin que la stabilisation apportée par le mélange entre deux états non dégénérés est quadratique en la perturbation. 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 :

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

Signalons à nouveau que l'origine de ces interactions est quantique. 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.