

Emmanuel FROMAGER

Objectif du cours : discuter les méthodes dites variationnelles pour le calcul approché de l'état fondamental et des états excités d'un hamiltonien quelconque, présenter une application simple pour le calcul de la structure électronique de molécules (méthode de Hückel)

I - Calcul de l'état fondamental

* On appelle $|\psi_0\rangle$ l'état fondamental d'un hamiltonien \hat{H} . Par définition, $|\psi_0\rangle$ est l'état propre de \hat{H} de plus basse énergie. Soit $\{|\psi_i\rangle\}_{i>0}$ les autres états propres de \hat{H} :

$$\hat{H}|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle$$

$$\hat{H}|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle \quad i > 0$$

$\triangleright E_0$ (on suppose ici que l'état fondamental n'est pas dégénéré)

base orthonormée i

* $\forall |\psi\rangle, |\psi\rangle = \sum_i C_i |\psi_i\rangle$ avec $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$

La valeur moyenne de l'énergie associée à $|\psi\rangle$ est une fonction des coefficients $\{C_i\}_i$

$$E(C_0, C_1, \dots, C_i, \dots) \equiv E(\underline{C}) = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

$$\text{soit } E(\underline{C}) = \frac{\sum_i \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle C_i}{\sum_j C_j \langle \psi | \psi_j \rangle}$$

Supposons que l'on travaille en algèbre réelle (c'est à dire $C_i \in \mathbb{R}$), ce qui sera toujours le cas en chimie quantique non relativiste, alors

$$E(\underline{C}) = \frac{\sum_i E_i \langle \psi | \psi_i \rangle C_i}{\sum_j C_j^2} = \frac{\sum_i C_i^2 E_i}{\sum_i C_i^2} = \frac{C_0^2 E_0 + \sum_{i>0} C_i^2 E_i}{\sum_i C_i^2}$$

Comme $\sum_{i>0} C_i^2 E_i \triangleright \sum_{i>0} C_i^2 E_0$
 égalité lorsque $C_i = 0 \quad \forall i > 0$

$$\text{d'où } E(\underline{c}) \geq \frac{c_0^2 E_0 + \sum_{i>0} c_i^2 E_i}{\sum_i c_i^2} = \frac{E_0 \sum_i c_i^2}{\sum_i c_i^2} = E_0$$

Ainsi $E_0 = \min_{\underline{c}} E(\underline{c})$

qu'on note également

$$E_0 = \min_{\psi} \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

← Principe variationnel

Le minimum est atteint lorsque $|\psi\rangle = |\psi_0\rangle$ ← état fondamental.

II - Condition de stationnarité pour l'état fondamental et les états excités.

$$\text{Soit } N(\underline{c}) = \sum_i c_i^2 \Rightarrow E(\underline{c}) N(\underline{c}) = \sum_i c_i^2 E_i$$

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \Rightarrow N(\underline{c}) \frac{\partial E(\underline{c})}{\partial c_i} + E(\underline{c}) \frac{\partial N(\underline{c})}{\partial c_i} = 2 c_i E_i$$

$$\text{d'où } \frac{\partial E(\underline{c})}{\partial c_i} = \frac{2 c_i (E_i - E(\underline{c}))}{\sum_i c_i^2}$$

Si $\underline{c} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}$ ← j^{ème} ligne ce qui revient à considérer le cas particulier $|\psi\rangle = |\psi_j\rangle$

$$\text{alors } \frac{\partial E(\underline{c})}{\partial c_i} = 0 \text{ si } i \neq j \quad 2 \text{ PV}$$

$$\text{et } \frac{\partial E(\underline{c})}{\partial c_j} = \frac{2(E_j - E(0,0,\dots,1,0,\dots,0))}{1} = 0$$

j^{ème} position

$$\text{soit } \frac{\partial E(\underline{c})}{\partial c_i} = 0 \quad \forall i$$

← Condition de stationnarité vérifiée

par l'état fondamental et les états excités.

Reciproquement:

$$\text{si } \forall i \frac{\partial E(\underline{c})}{\partial c_i} = 0 \text{ alors } c_i E_i = c_i E(\underline{c}) \quad \forall i$$

donc

$$c_i E_i |\psi_i\rangle = E(\underline{c}) c_i |\psi_i\rangle \quad \forall i$$

$$\text{d'où } \sum_i c_i E_i |\psi_i\rangle = E(\underline{c}) \sum_i c_i |\psi_i\rangle$$

$$\underbrace{\hat{H} |\psi\rangle}_{\hat{H} |\psi\rangle} = E(\underline{c}) |\psi\rangle$$

soit $\hat{H} |\psi\rangle = E(\underline{c}) |\psi\rangle \Rightarrow |\psi\rangle$ est vecteur propre de \hat{H} .

III - Méthode approchée variationnelle: formulation générale

- Soit \mathcal{E} l'espace des états quantiques d'un système quelconque d'hamiltonien \hat{H} . L'ensemble des états propres exactes de \hat{H} , noté $\{| \Phi_i \rangle\}_i$, forme une base orthonormée de \mathcal{E} . On considère un ensemble fini de N états quantiques $\{| \Phi_i \rangle\}_{i=1, N}$ n'étant pas nécessairement orthonormés. Cet ensemble forme une base d'un sous-espace de \mathcal{E} , que l'on notera $\tilde{\mathcal{E}}$.
- On cherche à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps de manière approchée en travaillant dans le sous-espace $\tilde{\mathcal{E}}$.

$$\forall |\tilde{\Psi}\rangle \in \tilde{\mathcal{E}} \quad |\tilde{\Psi}\rangle = \sum_{i=1}^N \tilde{C}_i |\Phi_i\rangle$$

Exemple: La fonction d'onde dite "1s" associée à l'état fondamental exact de l'atome d'hydrogène est égale à $\frac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{\pi} a_0^{3/2}}$.

Les codes de chimie quantique utilisent des fonctions gaussiennes, par exemple $\Phi_1(\vec{r}) = e^{-r^2/a_0^2}$ et $\Phi_2(\vec{r}) = e^{-r^2/2a_0^2}$.

La combinaison linéaire $\tilde{\Psi}(\vec{r}) = \tilde{C}_1 \Phi_1(\vec{r}) + \tilde{C}_2 \Phi_2(\vec{r})$ peut être utilisée pour décrire de manière approchée l'orbitale 1s.

Pour que l'approximation soit relativement précise, il faudrait un plus grand nombre de fonctions gaussiennes.

- Afin d'approcher au mieux un état propre exact $|\Psi_i\rangle$ de \hat{H} , on écrit la condition de stationnarité

$$\forall j \quad \frac{\partial E(\tilde{\underline{C}})}{\partial \tilde{C}_j} = 0 \quad \text{Eq. 1}$$

$$\text{où } \tilde{\underline{C}} = \begin{bmatrix} \tilde{C}_1 \\ \tilde{C}_2 \\ \vdots \\ \tilde{C}_N \end{bmatrix} \quad \text{et } E(\tilde{\underline{C}}) = \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle}$$

$$\text{En posant } N(\tilde{\underline{C}}) = \langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = \sum_{i,j=1}^N \tilde{C}_i \tilde{C}_j \underbrace{\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle}_S$$

élément de métrique S_{ij}

$$\text{il vient } E(\tilde{\underline{C}}) N(\tilde{\underline{C}}) = \sum_{i,j=1}^N \tilde{C}_i \tilde{C}_j \underbrace{\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle}_{H_{ij}}$$

$$\begin{aligned} \text{d'où } \frac{\partial E(\tilde{\underline{C}}) N(\tilde{\underline{C}})}{\partial \tilde{C}_j} &= \frac{\partial}{\partial \tilde{C}_j} \left[\sum_{i=1}^N \tilde{C}_i \left(\sum_{k=1}^N \tilde{C}_k H_{ik} \right) \right] \\ &= \sum_{i=1}^N \left[\delta_{ij} \left(\sum_{k=1}^N \tilde{C}_k H_{ik} \right) + \tilde{C}_i H_{ij} \right] \\ &= \sum_{k=1}^N \tilde{C}_k H_{jk} + \sum_{i=1}^N \tilde{C}_i H_{ij} \\ &= \sum_{i=1}^N \tilde{C}_i (H_{ji} + H_{ij}) \end{aligned}$$

or $H_{ji} = \langle \Phi_j | \hat{H} | \Phi_i \rangle = \langle \Phi_j | \hat{H} | \Phi_i \rangle^* = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle = H_{ij}$
 algèbre réel

donc $N(\underline{\tilde{c}}) \frac{\partial E(\underline{\tilde{c}})}{\partial \tilde{c}_j} + E(\underline{\tilde{c}}) \frac{\partial N(\underline{\tilde{c}})}{\partial \tilde{c}_j} = 2 \sum_{i=1}^N H_{ji} \tilde{c}_i = 2 (H \underline{\tilde{c}})_j$
 o d'après l'Eq. 1

de plus $\frac{\partial N(\underline{\tilde{c}})}{\partial \tilde{c}_j} = 2 \sum_{i=1}^N S_{ji} \tilde{c}_i = 2 (S \underline{\tilde{c}})_j$

matrice hamiltonienne

$$H = \begin{bmatrix} H_{11} & \dots & H_{1N} \\ H_{21} & \dots & \dots \\ \vdots & \dots & \dots \\ H_{N1} & \dots & H_{NN} \end{bmatrix}$$

matrice représentant la métrique
 (matrice dite de recouvrement)

$$S = \begin{bmatrix} S_{11} & \dots & S_{1N} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ S_{N1} & \dots & S_{NN} \end{bmatrix}$$

déterminant dit scalaire

d'où $\forall_j E(\underline{\tilde{c}}) (S \underline{\tilde{c}})_j = (H \underline{\tilde{c}})_j$

soit $(H - E(\underline{\tilde{c}})S) \underline{\tilde{c}} = 0$

Eq. 2

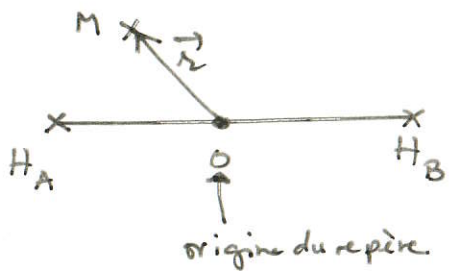
Comme $\underline{\tilde{c}} \neq 0$, $H - E(\underline{\tilde{c}})S$ n'est pas inversible, donc $\det(H - E(\underline{\tilde{c}})S) = 0$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E(\underline{\tilde{c}})S_{11} & \dots & H_{1N} - E(\underline{\tilde{c}})S_{1N} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ H_{N1} - E(\underline{\tilde{c}})S_{N1} & \dots & H_{NN} - E(\underline{\tilde{c}})S_{NN} \end{vmatrix} = 0$$

Si la base $\{|\Phi_i\rangle\}_{i=1,N}$ est orthonormée alors $S = \mathbb{1}$ ← matrice identité

et l'Eq. 2 devient $H \underline{\tilde{c}} = E(\underline{\tilde{c}}) \underline{\tilde{c}}$ ← équation aux valeurs propres dans le sous-espace $\tilde{\Sigma}$.

IV - Application à la molécule H_2^+



• On note $R = H_A H_B$ la distance entre les deux atomes d'hydrogène. Il nous faut choisir judicieusement le sous-espace \tilde{E} (dans lequel nous appliquerons la condition de stationnarité) c'est à dire les fonctions d'onde $\Phi_i(\vec{r})$.

• Lorsque $R \rightarrow \infty$ l'électron se localise sur H_A ou H_B . On peut donc, en première approximation, choisir les orbitales 1s localisées sur H_A et H_B comme base de \tilde{E} .

$$\Phi_1(\vec{r}) = \psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_A) \quad \text{ou } \vec{R}_A = \vec{O}H_A,$$

$$\Phi_2(\vec{r}) = \psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_B) \quad \text{ou } \vec{R}_B = \vec{O}H_B,$$

$\psi_{1s}(\vec{r})$ est la fonction d'onde (exacte ou approchée) décrivant l'état fondamental de l'atome d'hydrogène lorsqu'il est au centre du repère. ψ_{1s} étant normalisé, Φ_1 et Φ_2 le sont également.

• Construction de la matrice hamiltonienne:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}_B|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

← énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.

Pour $\psi_{1s}(\vec{r}) = \frac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{\pi} (a_0)^{3/2}}$ (solution exacte)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi_{1s}(\vec{r}) = -E_I \psi_{1s}(\vec{r}) \quad \forall \vec{r} \in \mathbb{R}^3$$

$$\Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}_A|} \right] \Phi_1 = -E_I \Phi_1$$

$$\text{et } \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}_B|} \right] \Phi_2 = -E_I \Phi_2$$

D'où

$$H_{11} = \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle = -E_I - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\Phi_1^2(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} d\tau + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

$$H_{22} = \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = -E_I - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\Phi_2^2(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} d\tau + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

$$H_{12} = \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = -E_I \underbrace{\langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle}_{S_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \underbrace{\langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle}_{S_{12}}$$

$$- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\Phi_1(\vec{r}) \Phi_2(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} d\tau$$

$$H_{21} = H_{12}$$

← algèbre réel

$$\text{Somme} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} \frac{\Phi_1^2(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}_B|} = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} \frac{\psi_{15}^2(\vec{r} - \vec{r}_A)}{|\vec{r} - \vec{r}_B|} \stackrel{\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_A}{=} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}' \frac{\psi_{15}^2(\vec{r}')}{|\vec{r}' + \vec{r}_A - \vec{r}_B|} = C$$

$$\text{et} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} \frac{\Phi_2^2(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}_A|} = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} \frac{\psi_{15}^2(\vec{r} - \vec{r}_B)}{|\vec{r} - \vec{r}_A|} \stackrel{\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_B}{=} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}' \frac{\psi_{15}^2(\vec{r}')}{|\vec{r}' + \vec{r}_B - \vec{r}_A|} = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}' \frac{\psi_{15}^2(-\vec{r}')}{|-\vec{r}' - \vec{r}_B + \vec{r}_A|} \stackrel{\vec{r}'' = -\vec{r}'}{=} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}'' \frac{\psi_{15}^2(\vec{r}'')}{|\vec{r}'' - \vec{r}_B + \vec{r}_A|} = C$$

il vient

$$H_{11} = H_{22} = \alpha \leftarrow \text{symétrie du problème.}$$

on pose $\beta = H_{12}$

• Construction de la métrique:

$$S_{11} = \langle \Phi_1 | \Phi_1 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} \Phi_1^2(\vec{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} \psi_{15}^2(\vec{r}) = 1 = S_{22}$$

$$S_{12} = \langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle = S_{21} = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r} \psi_{15}(\vec{r} - \vec{r}_A) \psi_{15}(\vec{r} - \vec{r}_B) = S \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{algèbre réel} \\ \text{notation} \end{array} \right.$$

• Déterminant séculaire: on note simplement $E = E(\vec{c}_\pm)$,

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

soit $\alpha - E = \beta - ES$ ou $\alpha - E = -\beta + ES$

ce qui donne deux solutions

$$\boxed{E_+ = \frac{\alpha + \beta}{(1+S)} \quad \text{et} \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{(1-S)}}$$

• Vecteurs propres associés:

$$(H - E_+ S) \vec{c}_+ = 0 \Rightarrow \vec{c}_+ = \tilde{c}_+ \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

coefficient de normalisation à déterminer.

L'état associé étant $|\psi_+\rangle = \tilde{c}_+ (|\Phi_1\rangle + |\Phi_2\rangle)$

$$\langle \psi_+ | \psi_+ \rangle = 1 = (\tilde{c}_+)^2 [2 + 2S] \Rightarrow \tilde{c}_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

$$\boxed{\psi_+(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\Phi_1(\vec{r}) + \Phi_2(\vec{r}))}$$

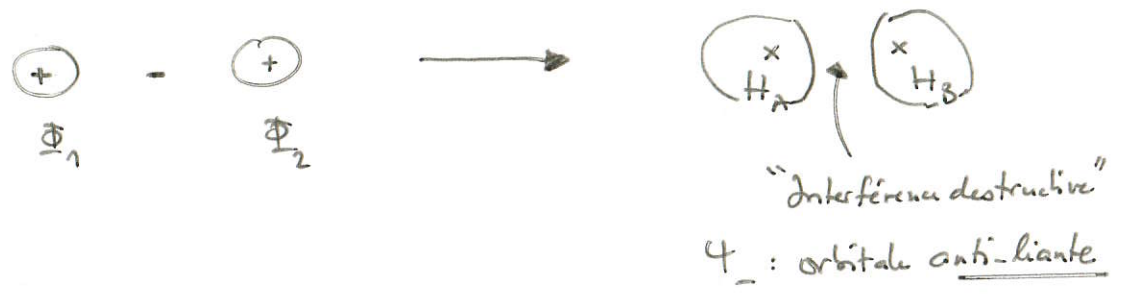
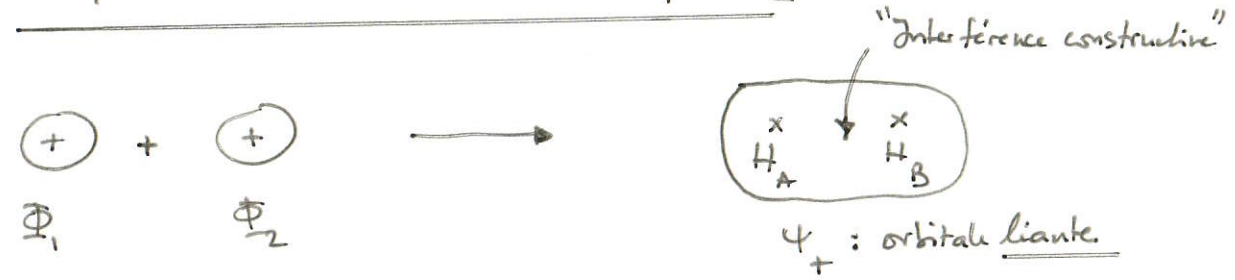
de même $(H - E_- S) \vec{c}_- = 0 \Rightarrow \vec{c}_- = \tilde{c}_- \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$

$$\langle \psi_- | \psi_- \rangle = 1 = (\tilde{c}_-)^2 [2 - 2S] \Rightarrow \tilde{c}_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

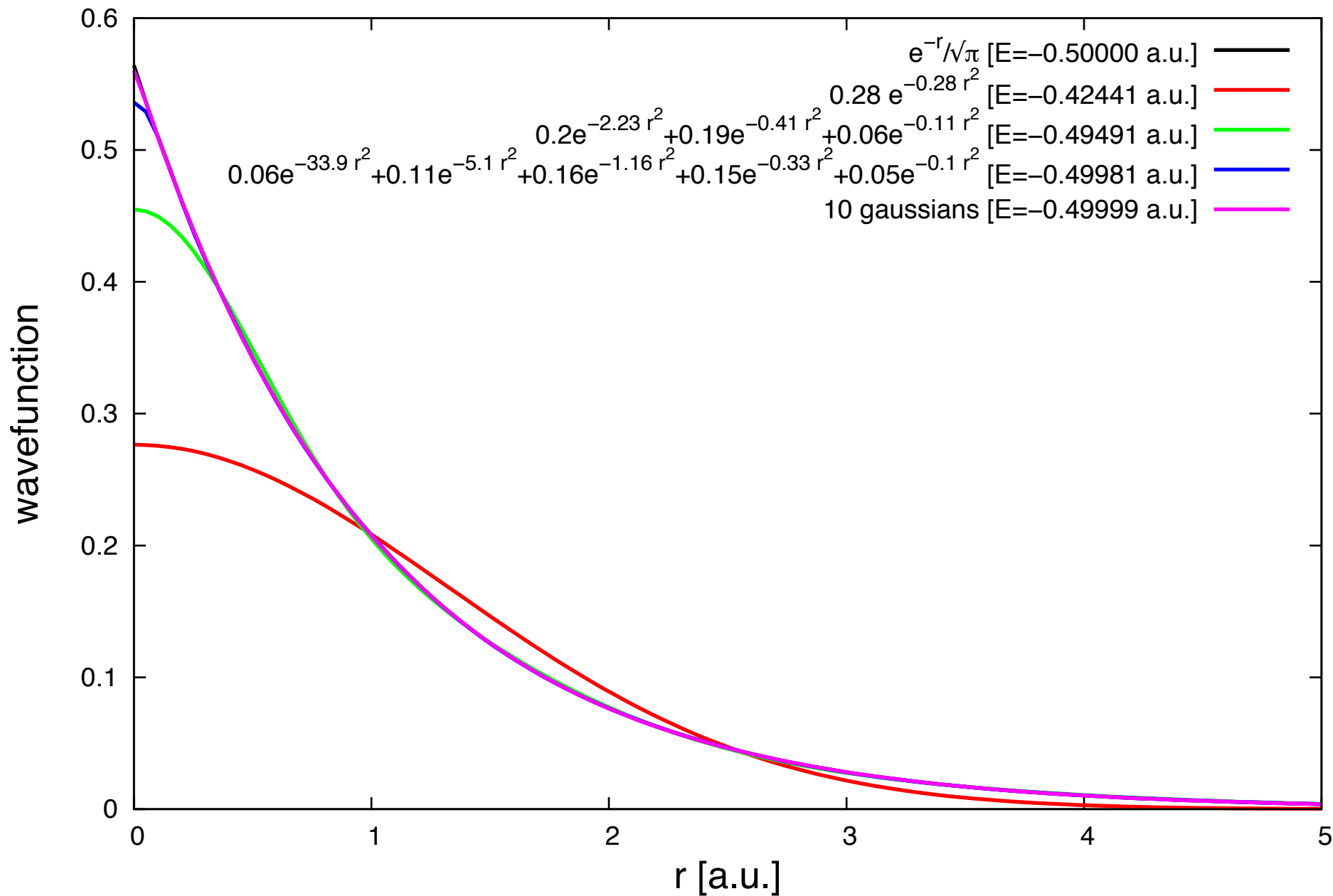
avec $|\psi_-\rangle = \tilde{c}_- (|\Phi_1\rangle - |\Phi_2\rangle)$

$$\boxed{\psi_-(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\Phi_1(\vec{r}) - \Phi_2(\vec{r}))}$$

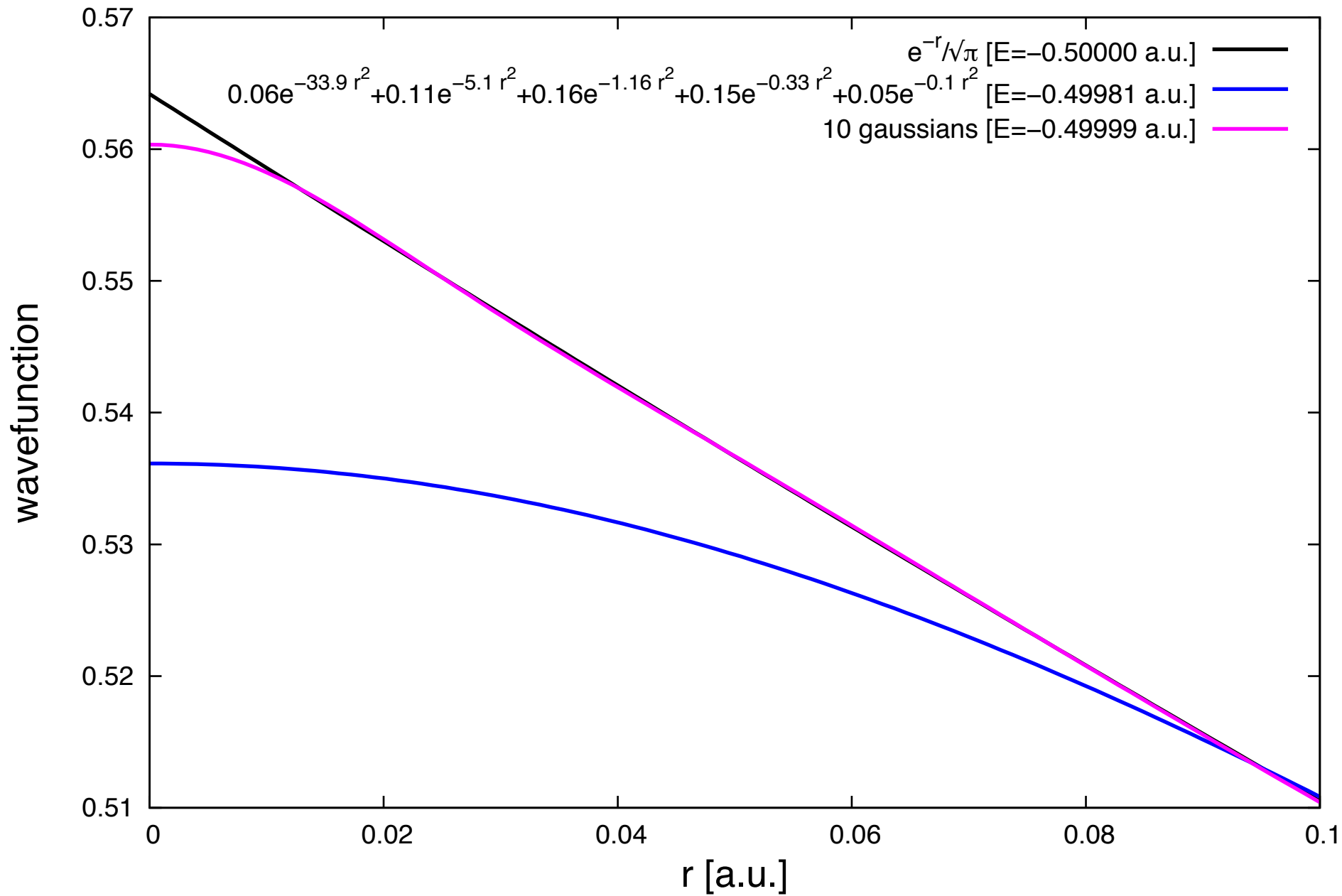
• Interprétation des orbitales moléculaires ψ_+ et ψ_- :



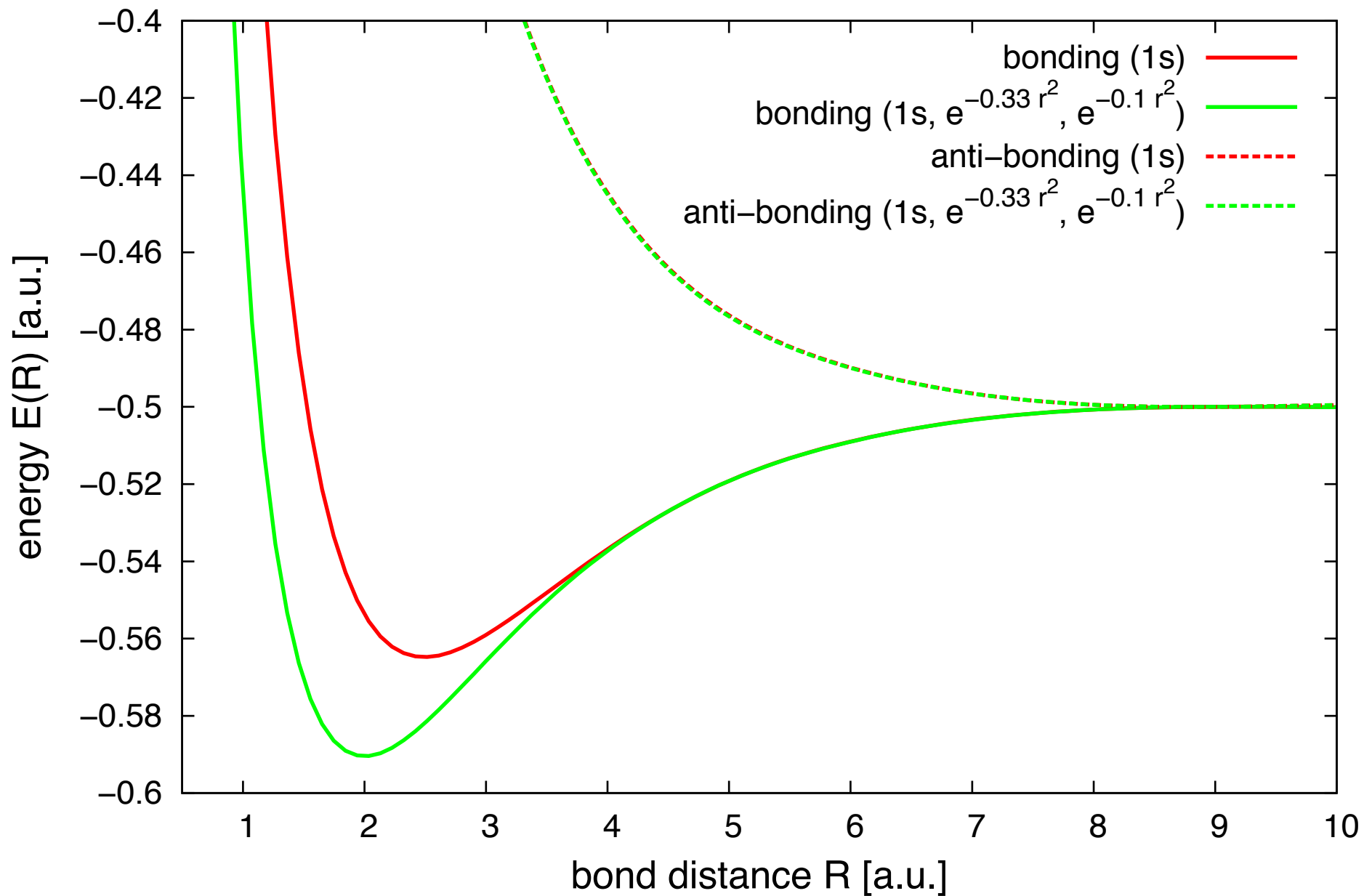
1s orbital of the hydrogen atom



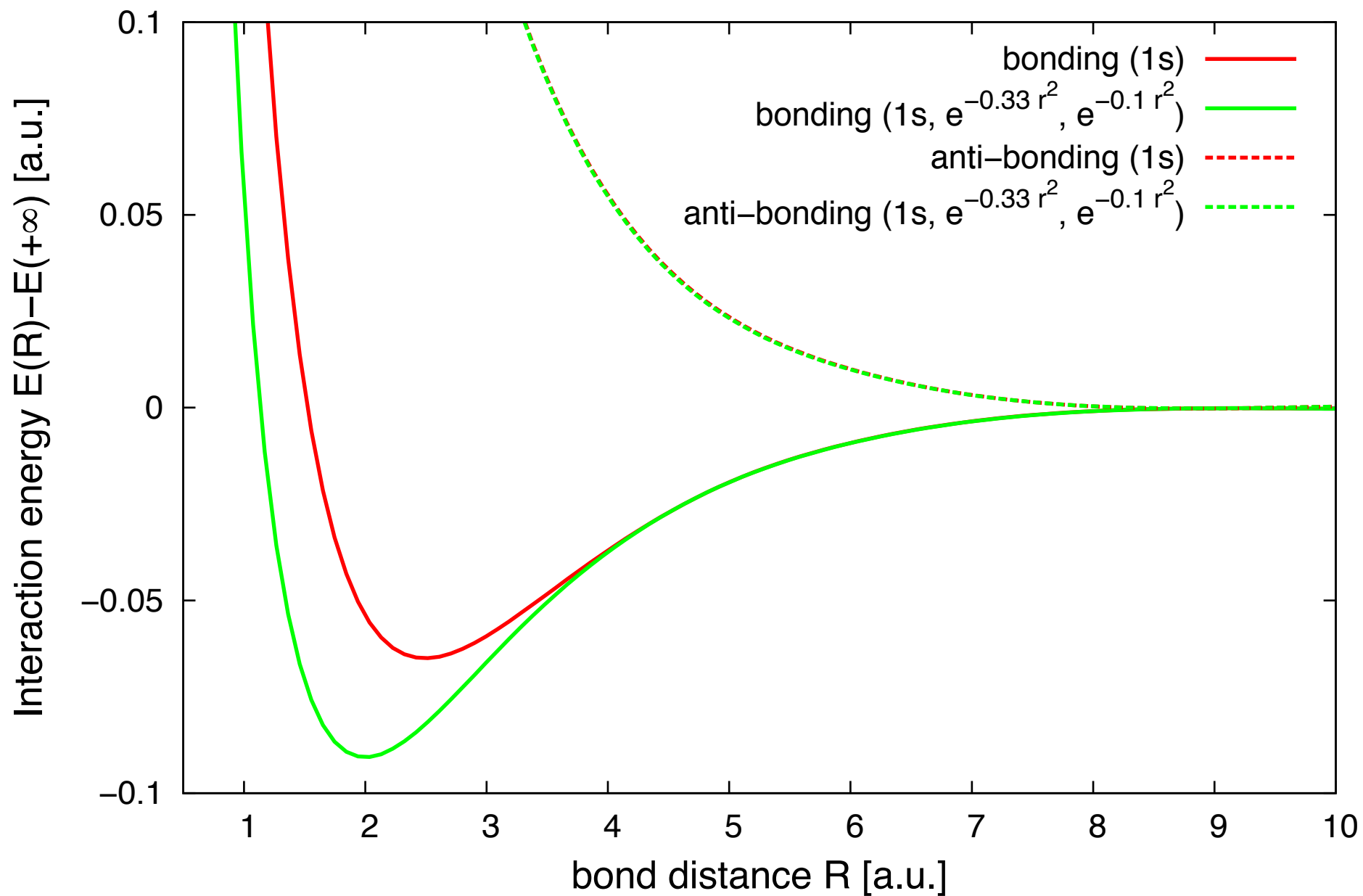
1s orbital of the hydrogen atom close to the nucleus



H_2^+ [basis functions are given in parentheses]



H_2^+ [$R_e=2.0$ a.u., $D_e=0.097$ a.u.]



V - Introduction au problème multi-électronique : cas de la molécule H₂

Le traitement exact de H₂ (pour une géométrie donnée) nécessite de considérer comme système quantique les deux électrons (nous en reparlerons en détails par la suite)

Approche mono-électronique: on suppose qu'il est possible de considérer les électrons individuellement. Autrement dit on détermine un ensemble d'orbitales moléculaires (en suivant la même logique que pour H₂⁺) puis on distribue les électrons dans ces orbitales. Une telle approche semble n'être qu'une approximation. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) de Kohn-Sham permet d'en donner une formulation exacte.

Pour distinguer la théorie à deux électrons de l'approche mono-électronique, on note \hat{h} l'opérateur hamiltonien dit "mono-électronique". Une question délicate se pose: comment définir \hat{h} ? En pratique on considère la matrice h définie dans le sous-espace \tilde{E} des orbitales atomiques comme suit:

$$h = \begin{bmatrix} \langle \Phi_1 | \hat{h} | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_1 | \hat{h} | \Phi_2 \rangle \\ \langle \Phi_2 | \hat{h} | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_2 | \hat{h} | \Phi_2 \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{bmatrix}$$

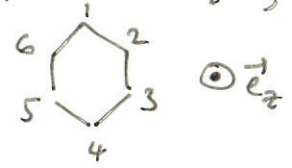
Dans le cas de H₂, $h_{11} = h_{22} = \alpha$ (par symétrie)
 $h_{12} = h_{21} = \beta$

α et β doivent en principe rendre compte de la répulsion entre les deux électrons. Aucune valeur numérique n'est cependant

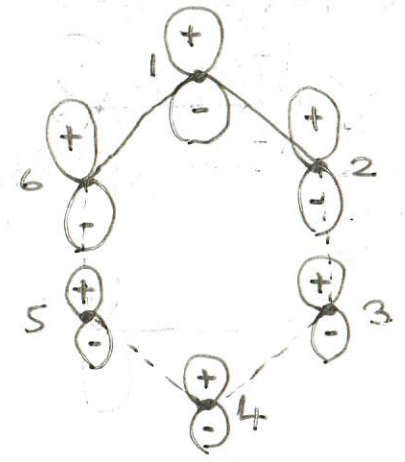
nécessaire pour décrire qualitativement la liaison entre les deux atomes d'hydrogène. On considèrera juste que $\beta < 0$.

Dans la méthode dite de Hückel,

① $\langle \Phi_i | \hat{h} | \Phi_j \rangle = 0$ si Φ_i et Φ_j sont des orbitales atomiques localisées sur deux atomes non voisins. Dans le benzène, par exemple,



Φ_i est l'orbitale p_z centrée en l'atome de carbone i, l'axe des z étant perpendiculaire au plan de la molécule.



$\langle \Phi_i | \hat{h} | \Phi_i \rangle = \alpha$
 $\langle \Phi_i | \hat{h} | \Phi_j \rangle = \beta$
 si i et j désignent deux carbones voisins.

Ainsi, dans ce cas,

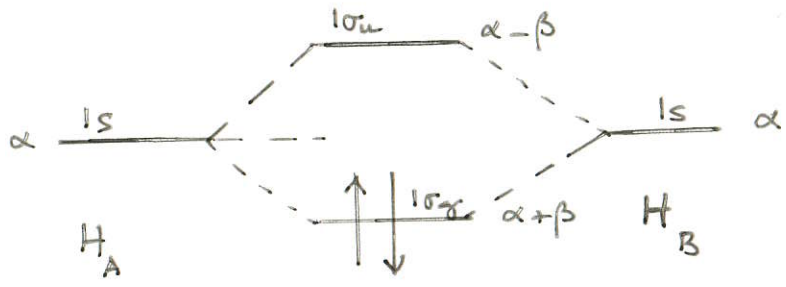
$$h = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix}$$

(2) le recouvrement entre orbitales atomiques est négligé
 soit $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij} \Rightarrow S$ est la matrice identité.

Dans le cas de H_2 , le problème a déjà été résolu (voir calcul pour H_2^+ en prenant $S=0$). On obtient deux orbitales moléculaires

$\Psi_+(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1(\vec{r}) + \Phi_2(\vec{r}))$ associée à $E_+ = \alpha + \beta \rightarrow$ solution liante dite " $1\sigma_g$ "

$\Psi_-(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1(\vec{r}) - \Phi_2(\vec{r}))$ associée à $E_- = \alpha - \beta \rightarrow$ solution anti-liante dite " $1\sigma_u$ "



- La configuration électronique de H_2 dans l'état fondamental est donc $(1\sigma_g)^2$.
- L'ordre de la liaison est défini comme la différence entre le nombre d'électrons occupant les orbitales moléculaires liantes et le nombre d'électrons occupant les orbitales moléculaires anti-liantes, le tout divisé par deux. Ici on obtient $\frac{2-0}{2} = 1 \leftarrow$ liaison simple!