

Principe variationnel de Rayleigh–Ritz, condition de stationnarité et méthode de Hückel

Emmanuel Fromager



Institut de Chimie de Strasbourg - Laboratoire de Chimie Quantique -
Université de Strasbourg /CNRS

ECPM, Strasbourg, France

Principe variationnel de Rayleigh–Ritz

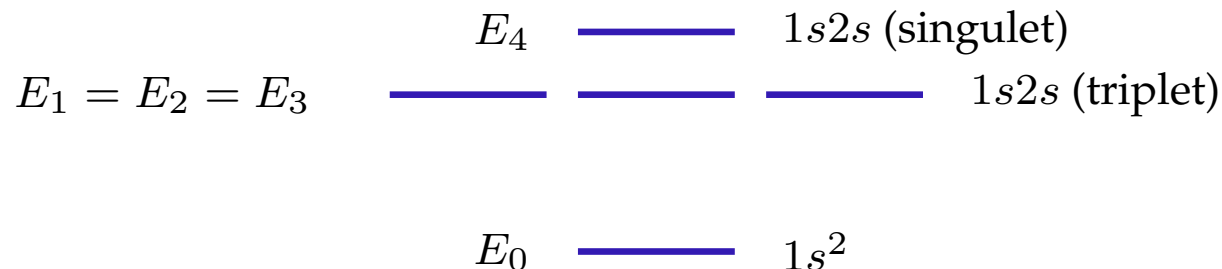
- Nous travaillerons dans la suite en **algèbre réelle** ($\langle \Psi | \Phi \rangle = \langle \Phi | \Psi \rangle^* = \langle \Phi | \Psi \rangle$).
- Soient $\{|\Psi_I\rangle\}_{I=0,1,2,\dots}$ les **états propres** orthonormés d'un hamiltonien quelconque \hat{H} :

$$\boxed{\hat{H}|\Psi_I\rangle = E_I|\Psi_I\rangle}, \quad \langle \Psi_I | \Psi_J \rangle = \delta_{IJ}.$$

- Ces états sont les solutions **exactes** de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.
- Dans la suite $|\Psi_0\rangle$ désigne l'**état fondamental** c'est-à-dire l'état propre de **plus basse énergie**. Pour simplifier, on supposera qu'il n'est pas dégénéré soit

$$E_I > E_0 \quad \text{si} \quad I > 0.$$

Exemple : les cinq premiers états de l'**atome d'hélium** peuvent être représentés qualitativement comme suit



Principe variationnel de Rayleigh–Ritz

- Énoncé : l'énergie **exacte** de l'**état fondamental** est le **minimum** de la valeur moyenne de l'énergie calculée pour un état quantique quelconque $|\Psi\rangle$. Ce minimum est atteint lorsque $|\Psi\rangle$ est égal à l'état fondamental $|\Psi_0\rangle$:

$$E_0 = \min_{\Psi} \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}$$

Preuve: $\forall \Psi, |\Psi\rangle = \sum_{I \geq 0} C_I |\Psi_I\rangle$ et $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E_0 \langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{I \geq 0} C_I^2 (E_I - E_0) \geq 0$.

- Il est usuel de **normer** l'état fondamental ($\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 1$) de sorte que le principe variationnel peut être reformulé comme suit,

$$E_0 = \min_{\Psi, \langle \Psi | \Psi \rangle = 1} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$$

- Remarque : $|\Psi_0\rangle$ n'étant **pas dégénéré**, un état normé $|\Psi\rangle$ qui n'est **pas égal** (ou pas colinéaire) à $|\Psi_0\rangle$ est tel que $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle > E_0$.

Principe variationnel de Rayleigh–Ritz

En effet, comme il est possible de trouver un indice $K > 0$ tel que $C_K \neq 0$, alors

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E_0 &= \sum_{I>0} C_I^2 (E_I - E_0) \\ &= \underbrace{C_K^2}_{>0} \underbrace{(E_K - E_0)}_{>0} + \sum_{I>0, I \neq K} \underbrace{C_I^2}_{\geq 0} \underbrace{(E_I - E_0)}_{>0} > 0\end{aligned}$$

- Dans la première description de l'état fondamental que nous avons donnée, dite non variationnelle, il fallait résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps (équation aux valeurs propres) puis sélectionner l'énergie propre la plus basse. Dans la nouvelle formulation, dite **variationnelle**, il suffit en fait de **minimiser la valeur moyenne de l'énergie** pour accéder à E_0 .
- La formulation variationnelle est pratique pour le **calcul approché** de l'état fondamental. Il suffit, par exemple, de décomposer l'état quantique dit "d'essai" $|\Psi\rangle$ dans une base de dimension finie plus petite que celle de l'espace des états quantiques complet (qui peut être de dimension infinie !).

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

- Revenons à la théorie **exacte**. Un état quantique d'essai quelconque $|\Psi\rangle$ peut se décomposer comme suit,

$$|\Psi\rangle = \sum_{I \geq 0} C_I |u_I\rangle. \quad \text{On note } \mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ \vdots \\ C_I \\ \vdots \end{bmatrix} \quad \text{l'ensemble des paramètres variationnels}$$

et $\{|u_I\rangle\}_{I=0,1,\dots}$ désigne une **base orthonormée quelconque**.

L'état $|\Psi\rangle \equiv |\Psi(\mathbf{C})\rangle$ devient ainsi une fonction de \mathbf{C} .

- L'**énergie d'essai** définie comme la valeur moyenne de l'énergie calculée pour $|\Psi(\mathbf{C})\rangle$ est donc une fonction de \mathbf{C} :

$$E(\mathbf{C}) = \frac{\langle \Psi(\mathbf{C}) | \hat{H} | \Psi(\mathbf{C}) \rangle}{\langle \Psi(\mathbf{C}) | \Psi(\mathbf{C}) \rangle} = \frac{\sum_{I \geq 0, J \geq 0} C_I C_J \langle u_I | \hat{H} | u_J \rangle}{\sum_{I \geq 0} C_I^2}.$$

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

- **Théorème** : $|\Psi(\mathbf{C})\rangle$ est **état propre** de \hat{H} si et seulement si la **condition de stationnarité** pour l'énergie est vérifiée, c'est-à-dire

$$\frac{\partial E(\mathbf{C})}{\partial C_J} = 0, \quad \forall J \geq 0.$$

Preuve :

$$\frac{\partial}{\partial C_J} \left(\langle \Psi(\mathbf{C}) | \Psi(\mathbf{C}) \rangle E(\mathbf{C}) \right) = \frac{\partial}{\partial C_J} \left(\langle \Psi(\mathbf{C}) | \hat{H} | \Psi(\mathbf{C}) \rangle \right)$$

$$\rightarrow 2E(\mathbf{C}) \left\langle \frac{\partial \Psi(\mathbf{C})}{\partial C_J} \middle| \Psi(\mathbf{C}) \right\rangle + \langle \Psi(\mathbf{C}) | \Psi(\mathbf{C}) \rangle \frac{\partial E(\mathbf{C})}{\partial C_J} = 2 \left\langle \frac{\partial \Psi(\mathbf{C})}{\partial C_J} \middle| \hat{H} | \Psi(\mathbf{C}) \right\rangle$$

où $\left| \frac{\partial \Psi(\mathbf{C})}{\partial C_J} \right\rangle = |u_J\rangle$. Ainsi, en utilisant la **résolution de l'identité**, il vient

$$\begin{aligned} \hat{H} | \Psi(\mathbf{C}) \rangle - E(\mathbf{C}) | \Psi(\mathbf{C}) \rangle &= \sum_J \left(\langle u_J | \hat{H} | \Psi(\mathbf{C}) \rangle - E(\mathbf{C}) \langle u_J | \Psi(\mathbf{C}) \rangle \right) | u_J \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle \Psi(\mathbf{C}) | \Psi(\mathbf{C}) \rangle \sum_J \frac{\partial E(\mathbf{C})}{\partial C_J} | u_J \rangle \quad \text{CQFD!} \end{aligned}$$

Principe variationnel pour les états excités ?

- À noter que la condition de stationnarité s'applique non seulement à l'état fondamental mais également aux **états excités**.
- En revanche, l'énergie d'un état excité **n'est pas un minimum local** de la valeur moyenne de l'énergie.
- Il suffit pour s'en convaincre de considérer l'état d'essai $|\Psi(\xi)\rangle = \xi|\Psi_0\rangle + |\Psi_1\rangle$,

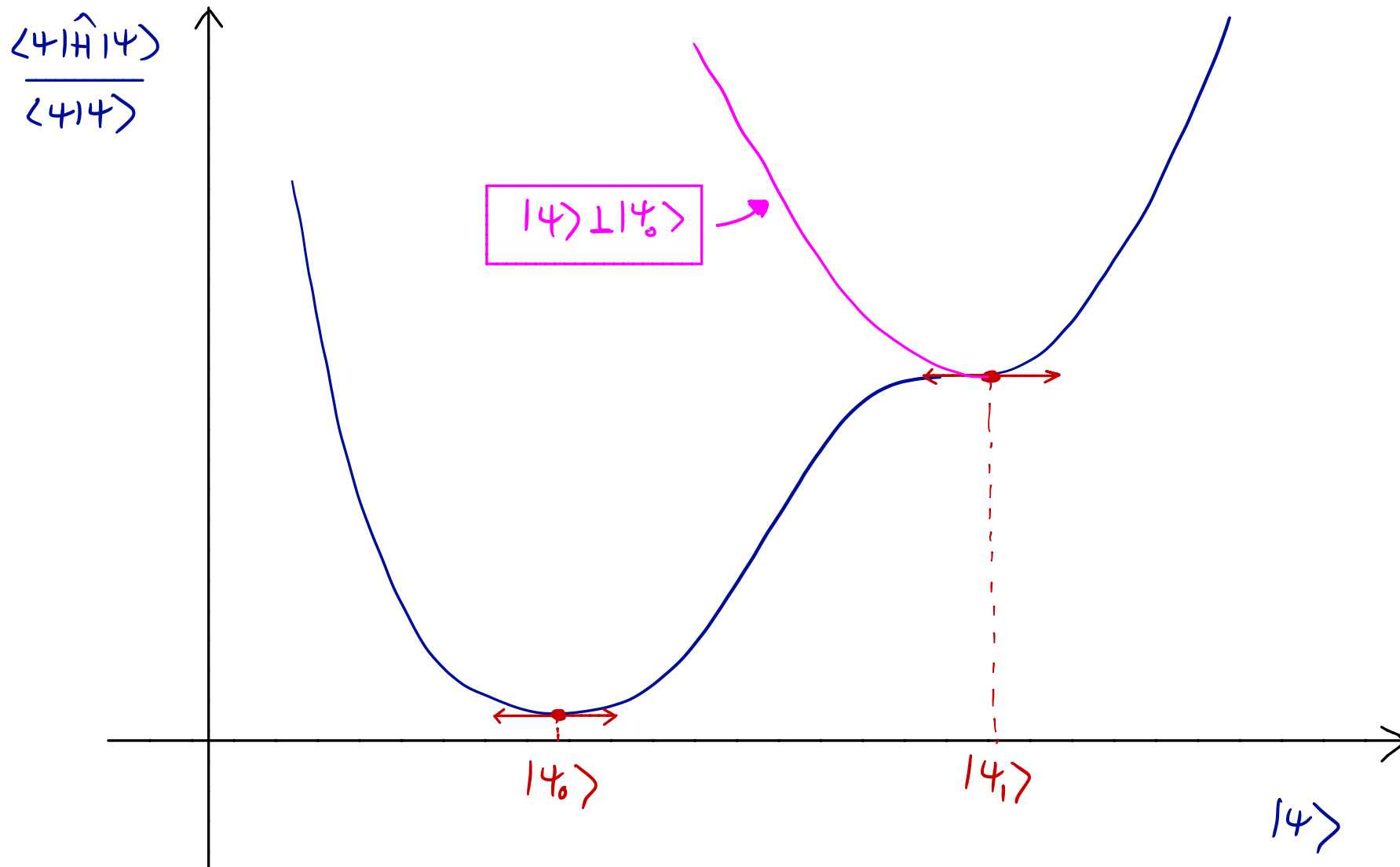
ainsi que l'énergie d'essai $E(\xi) = \frac{\langle \Psi(\xi) | \hat{H} | \Psi(\xi) \rangle}{\langle \Psi(\xi) | \Psi(\xi) \rangle}$ qui sont tous les deux des **fonctions de ξ** .

On voit alors que
$$E(\xi) - E_1 = \frac{\xi^2 E_0 + E_1}{\xi^2 + 1} - E_1 = \frac{\xi^2}{\xi^2 + 1} (E_0 - E_1) < 0$$

dès que ξ est non nul, c'est-à-dire dès que l'on s'écarte du premier état excité (dans lequel le système se trouve lorsque $\xi = 0$).

- En résumé, l'**extension du principe variationnel** de Rayleigh–Ritz aux états excités n'est **pas triviale**.

Principe variationnel pour les états excités ?



Interlude sur les unités atomiques

— **Atome d'hydrogène** : $\hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times$

— Les énergies propres sont $E_n = -\frac{E_I}{n^2}$,

où l'**énergie d'ionisation** est égale à $E_I = \frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \approx 13.6 \text{ eV}$.

— Lorsque l'on utilise les "**unités atomiques**", on travaille en fait avec une énergie et des coordonnées (et donc des distances) **sans unités** :

$$\tilde{E}_n = \frac{E_n}{2E_I} \quad \text{et} \quad \tilde{x} = x/a_0, \quad \tilde{y} = y/a_0, \quad \tilde{z} = z/a_0 \quad \text{soit} \quad \tilde{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/a_0,$$

où $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529 \text{ \AA}$ est le **rayon de Bohr**.

Interlude sur les unités atomiques

- L'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène vaut donc -0.5 en unités atomiques.
- Fonction d'onde en unités atomiques : $\tilde{\Psi}(\tilde{\mathbf{r}}) = a_0^{3/2} \Psi(a_0 \tilde{\mathbf{r}})$ ← sans unité !
- Nous montrerons en TD que l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène en unités atomiques s'écrit comme suit :

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \tilde{y}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \tilde{z}^2} \right) - \frac{1}{\sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2 + \tilde{z}^2}} \times$$

- En pratique, le symbole "tilde" n'est pas employé. On mentionne juste que les unités atomiques sont utilisées.
- **Moyen mnémotechnique** : lorsqu'on passe des unités du système international aux unités atomiques, il suffit d'utiliser les "égalités" suivantes,

$$“\hbar = 1”, \quad “m_e = 1”, \quad “\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1”, \quad \text{et} \quad “a_0 = 1”.$$

- Pour certains systèmes comme l'atome d'hydrogène, il est possible de résoudre de manière **exacte** et **analytique** l'équation de Schrödinger indépendante du temps.
- Il n'y a **pas** de solutions analytiques exactes pour un atome ou une molécule comportant **plus d'un électron**.
- Il faut donc mettre en place une stratégie pour **approcher** au mieux, et ce de manière **numérique**, la solution exacte.
- Il est alors pertinent de se demander si, en suivant cette stratégie, on retrouve la solution analytique exacte (ou un résultat très proche) lorsqu'elle existe.
- Prenons le cas de l'**atome d'hydrogène**. L'orbitale 1s exacte, obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger dans un espace de dimension infinie, s'écrit en unités atomiques $\Psi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$.

Dans les codes de chimie quantique standard, on utilise plutôt des **fonctions gaussiennes**, par exemple $\Phi_1(\mathbf{r}) = e^{-2.23r^2}$, $\Phi_2(\mathbf{r}) = e^{-0.41r^2}$ et $\Phi_3(\mathbf{r}) = e^{-0.11r^2}$.

On souhaite alors approcher la solution exacte à l'aide d'une **combinaison linéaire** de ces trois fonctions,

$$\Psi_0(\mathbf{r}) \approx \tilde{\Psi}_0(\mathbf{r}) = \tilde{C}_1 \Phi_1(\mathbf{r}) + \tilde{C}_2 \Phi_2(\mathbf{r}) + \tilde{C}_3 \Phi_3(\mathbf{r}). \quad \text{Comment déterminer } \tilde{C}_1, \tilde{C}_2 \text{ et } \tilde{C}_3 ?$$

De la théorie exacte au calcul approché

— Autre exemple : la molécule H_2^+ .

L'orbitale moléculaire fondamentale exacte $\Psi_0(\mathbf{r})$ peut être *a priori* approchée par la combinaison linéaire des orbitales atomiques $1s$ centrées sur les atomes d'hydrogène positionnés en \mathbf{R}_A et \mathbf{R}_B . Dans ce cas, seules deux fonctions de base sont utilisées,

$$\Psi_0(\mathbf{r}) \approx \tilde{\Psi}_0(\mathbf{r}) = \tilde{C}_1 \Phi_1(\mathbf{r}) + \tilde{C}_2 \Phi_2(\mathbf{r})$$

$$\text{où } \Phi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|} \quad \text{et} \quad \Phi_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{R}_B|}$$

Comment déterminer les valeurs "optimales" de \tilde{C}_1 et \tilde{C}_2 ?

Remarque : les fonctions Φ_1 et Φ_2 ne sont *a priori* pas orthogonales,

$$\langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \Phi_1^*(\mathbf{r}) \Phi_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|} \times e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{R}_B|} = S_{12} \quad \leftarrow \text{intégrale de recouvrement}$$

S_{12} devient nul dans la limite de dissociation ($|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B| \rightarrow +\infty$)

Méthode des variations : formulation générale

- On considère un **sous-espace** \mathcal{E}_M de l'espace des états quantiques complet. On note M la dimension (finie) de ce sous-espace et $\{|\Phi_I\rangle\}_{I=1,2,\dots,M}$ une base de \mathcal{E}_M qui n'est **pas nécessairement orthonormée**.
- On construit la matrice de recouvrement (appelée aussi **métrique**),

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} \langle \Phi_1 | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle & \dots & \langle \Phi_1 | \Phi_M \rangle \\ \langle \Phi_2 | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_2 | \Phi_2 \rangle & \dots & \langle \Phi_2 | \Phi_M \rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \langle \Phi_M | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_M | \Phi_2 \rangle & \dots & \langle \Phi_M | \Phi_M \rangle \end{bmatrix},$$

puis la **matrice hamiltonienne**

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle & \dots & \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_M \rangle \\ \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle & \dots & \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_M \rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \langle \Phi_M | \hat{H} | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_M | \hat{H} | \Phi_2 \rangle & \dots & \langle \Phi_M | \hat{H} | \Phi_M \rangle \end{bmatrix}.$$

Principe variationnel de Rayleigh–Ritz, condition de stationnarité et méthode de Hückel

— Dans ce contexte, l'état quantique d'essai s'écrit

$$|\Psi(\tilde{\mathbf{C}})\rangle = \sum_{I=1}^M \tilde{C}_I |\Phi_I\rangle \quad \text{où} \quad \tilde{\mathbf{C}} = \begin{bmatrix} \tilde{C}_1 \\ \tilde{C}_2 \\ \vdots \\ \tilde{C}_M \end{bmatrix} \quad \longleftarrow \text{paramètres variationnels}$$

— L'énergie d'essai s'écrit en fonction des matrices **hamiltonienne** et de **recouvrement** comme suit

$$E(\tilde{\mathbf{C}}) = \frac{\langle \Psi(\tilde{\mathbf{C}}) | \hat{H} | \Psi(\tilde{\mathbf{C}}) \rangle}{\langle \Psi(\tilde{\mathbf{C}}) | \Psi(\tilde{\mathbf{C}}) \rangle} = \frac{\sum_{I,J=1}^M \tilde{C}_I \tilde{C}_J H_{IJ}}{\sum_{I,J=1}^M \tilde{C}_I \tilde{C}_J S_{IJ}}$$

— Nous montrerons en TD que la **condition de stationnarité** $\frac{\partial E(\tilde{\mathbf{C}})}{\partial \tilde{C}_J} = 0, \quad \forall J = 1, M$ équivaut à

$$\boxed{H\tilde{\mathbf{C}} = E(\tilde{\mathbf{C}})S\tilde{\mathbf{C}}} \quad \longleftarrow \text{calcul approché de l'état fondamental et de quelques états excités.}$$

Remarque : si la base du sous-espace \mathcal{E}_M est **orthonormée**, on obtient l'équation aux valeurs propres $\mathbf{H}\tilde{\mathbf{C}} = E(\tilde{\mathbf{C}})\tilde{\mathbf{C}}$ qui n'est autre que l'équation de Schrödinger indépendante du temps projetée sur \mathcal{E}_M .

— Une énergie \tilde{E} est solution si il existe un vecteur colonne **non nul** $\tilde{\mathbf{C}}$ tel que

$$\left(\mathbf{H} - \tilde{E}\mathbf{S}\right)\tilde{\mathbf{C}} = 0,$$

conduisant ainsi à la nullité du **déterminant dit "séculaire"**,

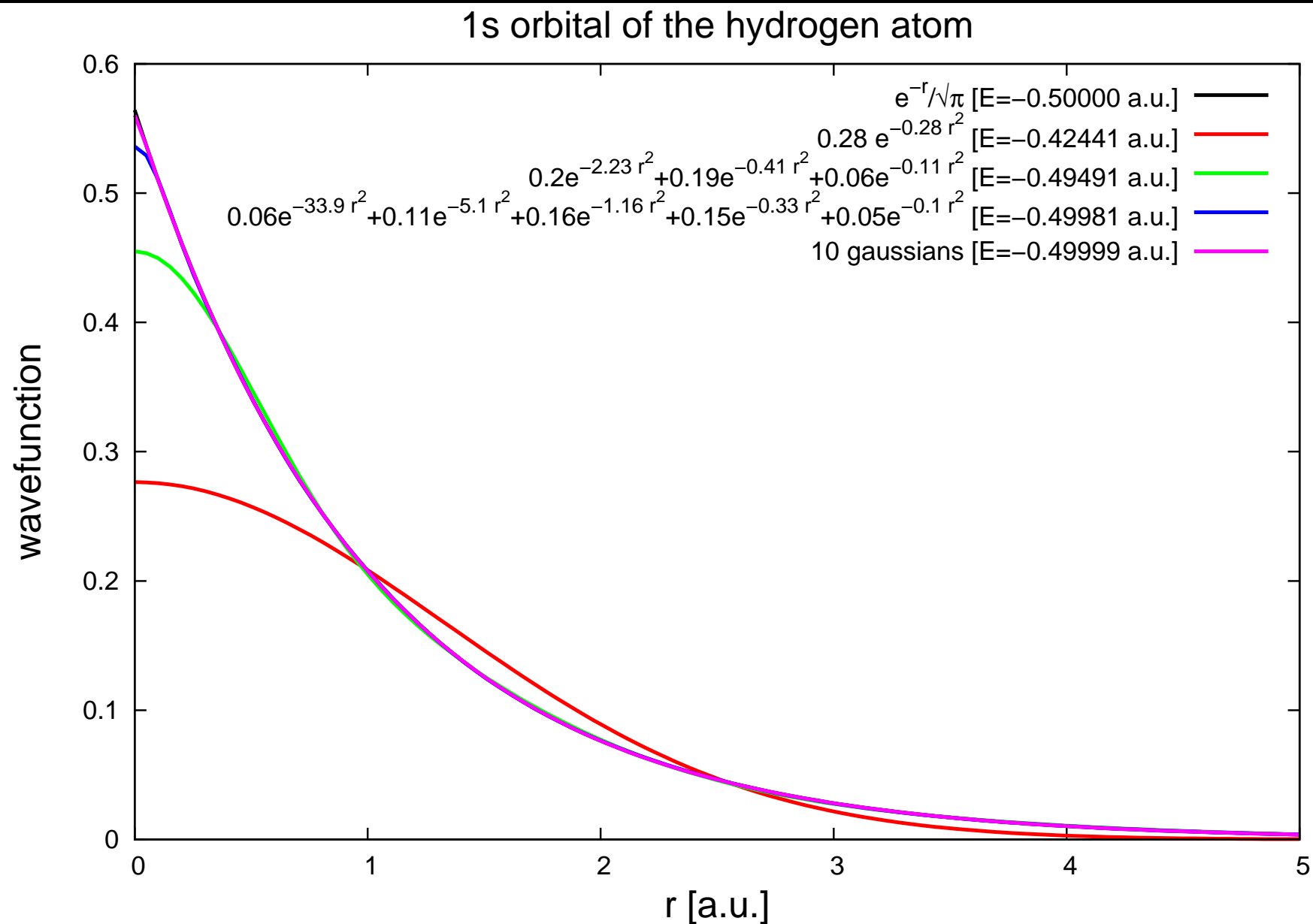
$$\det\left(\mathbf{H} - \tilde{E}\mathbf{S}\right) = 0,$$

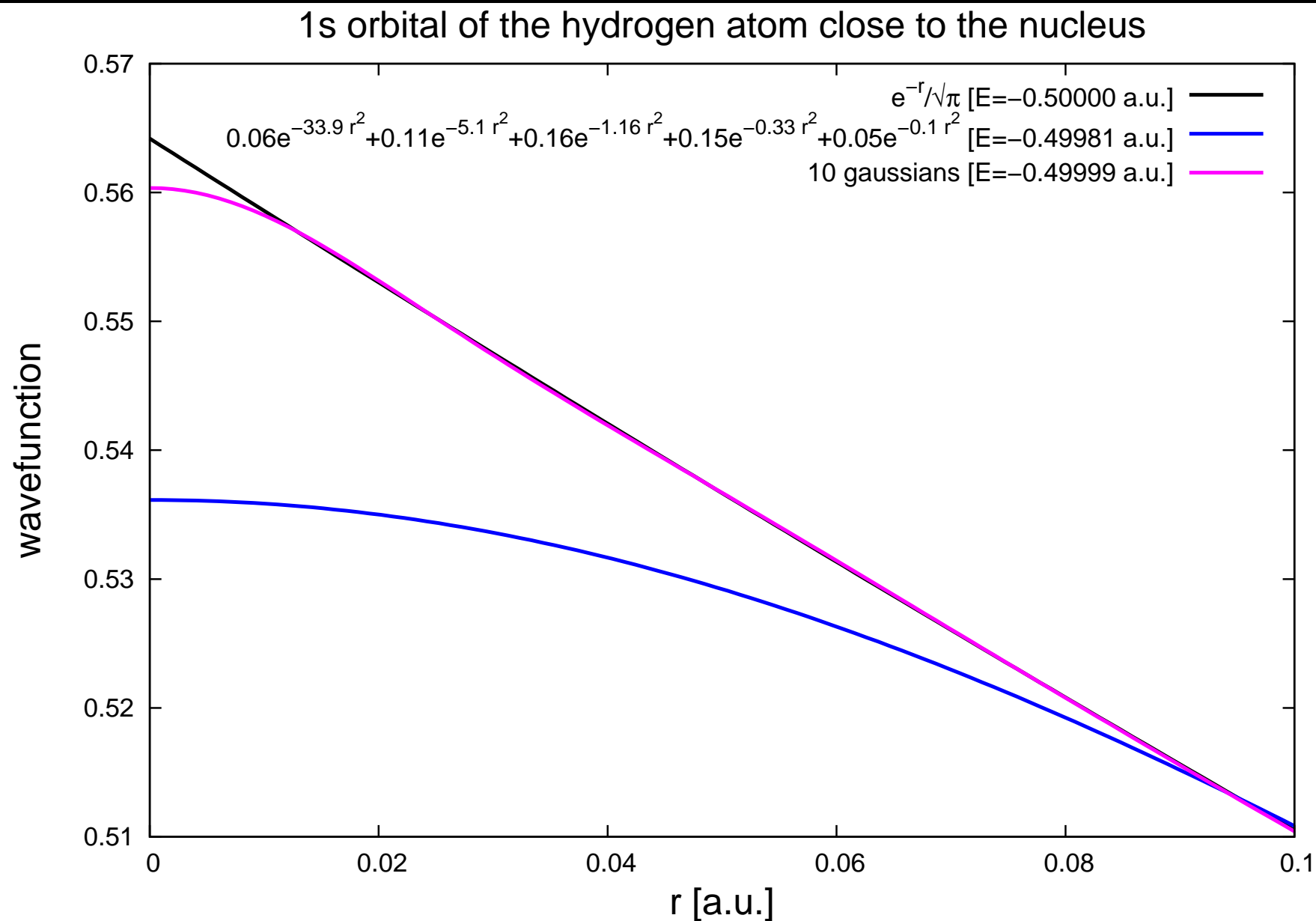
puisque $\left(\mathbf{H} - \tilde{E}\mathbf{S}\right)$ ne peut pas être inversible.

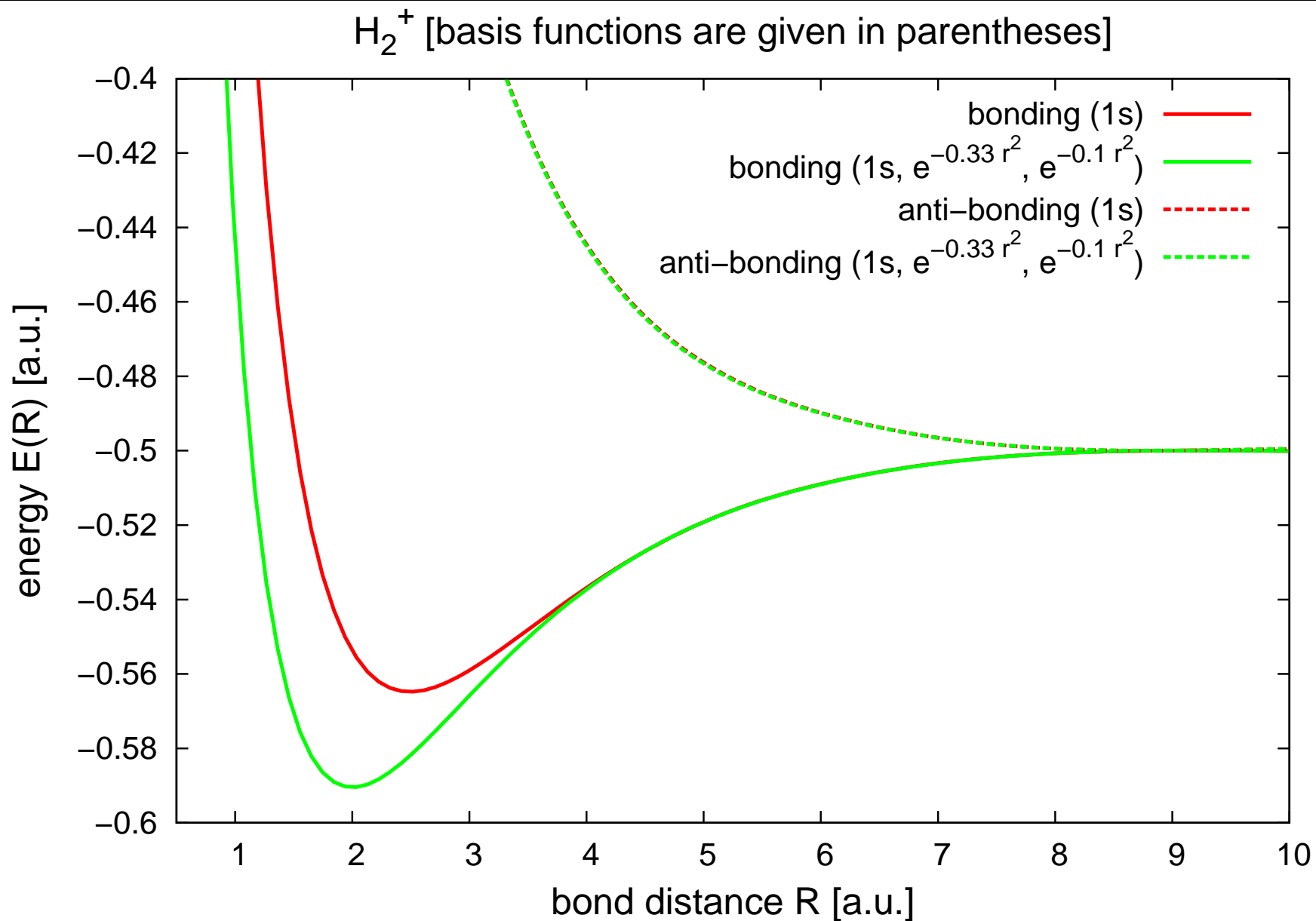
— Application à l'atome d'hydrogène : l'hamiltonien s'écrit en unités atomiques $\hat{H} \equiv -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} \times$

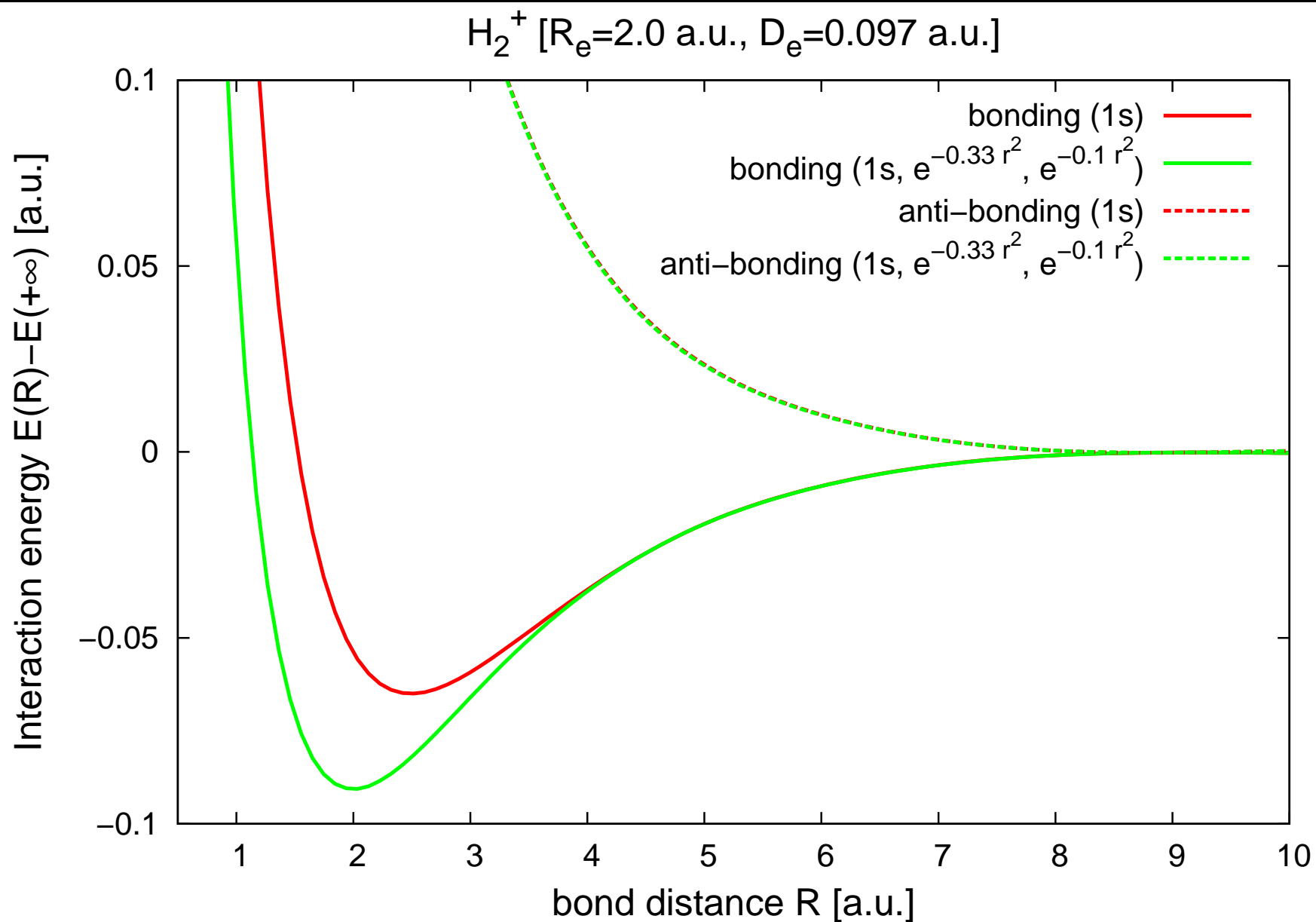
— Application à la molécule H_2^+ : dans ce cas l'hamiltonien s'écrit

$$\hat{H} \equiv -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left(-\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} + \frac{1}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \right) \times$$









Systemes multi-électroniques

- Si l'on souhaite appliquer la méthode des variations telle quelle à un **systeme multi-électronique** comme par exemple la **molécule d'hydrogène H₂**, les fonctions Φ_I doivent décrire des états quantiques à deux électrons ($\Phi_I \equiv \Phi_I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$) et l'hamiltonien à deux électrons doit être utilisé :

$$\hat{H} \equiv \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_2}^2}_{\text{énergies cinétiques}} + \underbrace{\left(-\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_A|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_B|} \right)}_{\text{attraction électrons-noyaux}} + \underbrace{\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}}_{\text{répulsion électronique}} \times$$

$$+ \underbrace{\frac{1}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}}_{\text{répulsion nucléaire}} \times$$

- Nous envisageons pour l'instant une **approximation** plus simple dite "**mono-électronique**" qui consiste à **(i)** définir un opérateur **hamiltonien \hat{h} pour un électron**, **(ii)** lui appliquer la méthode des variations pour déterminer des énergies orbitales puis, finalement, **(iii)** à distribuer les électrons dans les orbitales moléculaires. L'énergie multi-électronique est alors obtenue en **sommant les énergies** des (spin-)orbitales occupées.
- Dans la méthode dite de **Hückel**, le recouvrement entre orbitales atomiques est négligé lorsque l'on applique la méthode des variations (**S** se réduit alors à la matrice **identité**).

Méthode de Hückel appliquée à H₂

— On choisit les orbitales atomiques 1s centrées sur chaque hydrogène pour appliquer la méthode des variations : $\Phi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|}$ et $\Phi_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{R}_B|}$

— Construction de la matrice hamiltonienne :

$$\langle \Phi_1 | \hat{h} | \Phi_1 \rangle = \langle \Phi_2 | \hat{h} | \Phi_2 \rangle = \alpha \quad \leftarrow \text{symétrie du problème}$$

$$\langle \Phi_1 | \hat{h} | \Phi_2 \rangle = \langle \Phi_2 | \hat{h} | \Phi_1 \rangle = \beta$$

— Aucune valeur numérique pour α et β n'est en fait nécessaire pour décrire qualitativement la liaison entre les deux atomes. Il faut juste considérer que $\beta < 0$ (nous rediscuterons ce point).

— Le **déterminant séculaire** s'écrit donc
$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = (\alpha - \varepsilon)^2 - \beta^2 = 0$$

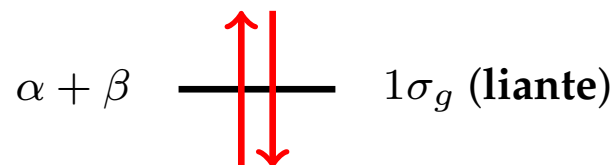
$$\rightarrow \varepsilon_{1\sigma_g} = \alpha + \beta \quad \text{et} \quad \varepsilon_{1\sigma_u} = \alpha - \beta$$

— Les orbitales moléculaires normées sont $\Phi_{1\sigma_g}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1(\mathbf{r}) + \Phi_2(\mathbf{r}))$ et

$$\Phi_{1\sigma_u}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1(\mathbf{r}) - \Phi_2(\mathbf{r})).$$

Méthode de Hückel appliquée à H₂

$$\alpha - \beta \quad \text{————} \quad 1\sigma_u \text{ (anti-liante)}$$



— La **configuration électronique** de H₂ dans l'état fondamental est notée $1\sigma_g^2$.

— L'énergie électronique correspondante vaut $2(\alpha + \beta)$.

— L'**ordre de liaison**, noté *B.O.* ("bond order" en anglais) est égal à

$$\frac{\text{nombre d'électrons dans les orbitales liantes} - \text{nombre d'électrons dans les orbitales anti-liantes}}{2}$$

soit ici $B.O. = 1 \rightarrow$ liaison simple !

— Notons que, dans le cas du **dimère d'hélium He₂**, on obtient $B.O. = (2 - 2)/2 = 0$ (pas de liaison covalente !).