

Chapitre 6

Structure électronique des molécules. Nature physique de la liaison chimique

Dans le chapitre précédent, on a vu comment il est possible de séparer les différents degrés de liberté d'un édifice complexe comme une molécule. Tout naturellement, l'étude des propriétés moléculaires commence par l'analyse des états électroniques, qui sont les plus énergétiques et qui déterminent les propriétés chimiques. Sur un plan conceptuel, c'est bien la Mécanique Quantique qui fournit une description rationnelle de l'origine de la liaison chimique et, par là, permet de comprendre la stabilité des molécules. Il s'agit ici d'exposer les idées principales – en prenant pour exemples les édifices moléculaires les plus simples – sans rentrer dans une zoologie quasi-inépuisable.

6.1 L'ion moléculaire H_2^+

La molécule la plus simple – au sens d'assemblage de plusieurs noyaux – est formée de deux protons avec juste ce qu'il faut d'électrons (en fait un seul) pour fabriquer un ciment susceptible de s'opposer à la répulsion électrostatique des deux protons nus. *A priori*, rien ne permet d'affirmer qu'un tel système existe à l'état stable : l'électron unique est tirailé entre les deux protons, ce qui introduit une interaction effective *attractive* entre ces derniers. La question de savoir si cette attraction est suffisante pour lutter contre la répulsion coulombienne entre protons ne peut être tranchée que par une étude quantitative, donnée ci-dessous dans le cadre de l'approximation adiabatique ; ici, la seule coordonnée nucléaire pertinente est la distance R entre les protons.

En tout état de cause, on voit de suite que c'est le *partage* d'un électron entre les protons qui est susceptible de produire une liaison stable, prototype de la liaison dite covalente. On rencontre ici un exemple du schéma universel représentant toute interaction physique : deux particules en interaction sont deux particules échangeant entre elles d'autres particules (ce sont ces dernières qui véhiculent l'échange d'"information" se traduisant par une interaction). Ici, les allers-retours de l'électron induisent une interaction *effective* attractive entre les protons, quelle que soit leur distance R ; complétée par la répulsion $\frac{e^2}{R}$, elle constitue l'énergie¹ $E(R)$ figurant dans l'équation nucléaire au titre d'une énergie potentielle. On note que si un état stable existe, cette interaction ne ressemble pas du tout à l'interaction nue des deux protons – qui se repoussent suivant la loi de Coulomb ("renormalisation" des interactions) : l'échange d'électron peut finalement créer une paire liée proton - proton².

¹Notée $E(Q_j)$ dans le chapitre précédent, l'énergie électronique ne dépend ici que d'une seule variable, R .

²*Mutatis mutandis*, le même scénario peut se produire dans un métal à basse température pour donner lieu à la supraconductivité : alors, ce sont les phonons du réseau (vibrations quantifiées) qui servent d'intermédiaires et permettent à deux électrons de former une paire liée électron - électron ; cette paire liée constitue un boson susceptible (avec ses congénères) de former un "superfluide" au sein d'une mer d'électrons "normaux".

6.1.1 Solution exacte

S'agissant de regarder les états électroniques tels que les définit l'approximation de Born - Oppenheimer, il faut d'abord résoudre l'équation aux valeurs propres où les noyaux sont fixes, séparés par la distance R . Dans ces conditions, il faut trouver les solutions de :

$$H_0\Phi = E\Phi , \quad (6.1)$$

H_0 étant le Hamiltonien électrostatique à noyaux fixes :

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e'^2}{r_1} - \frac{e'^2}{r_2} + \frac{e'^2}{R} . \quad (6.2)$$

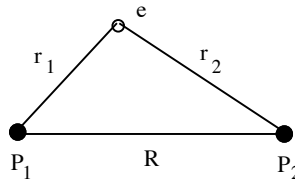


Figure 6.1: L'ion moléculaire H_2^+ .

Φ est une fonction de la position \vec{r} de l'électron (exprimée d'une façon ou d'une autre), paramétrée par la distance³ internucléaire R , soit $\Phi(\vec{r}; R)$. r_1 et r_2 désignent les distances de l'unique électron aux deux protons (voir fig. 6.1) ; noter que les r_i contiennent la distance R . Dans l'expression (6.2), $\frac{e'^2}{R}$ est une simple constante additive, qu'il ne faut cependant pas omettre : elle est une contribution importante à l'énergie totale qui joue un rôle décisif pour l'apparition d'un minimum d'énergie quand la distance internucléaire varie. L'étape importante est donc de fait la résolution de⁴ :

$$\left[\frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e'^2}{r_1} - \frac{e'^2}{r_2} \right] \Phi(\vec{r}; R) = E_{el}(R)\Phi(\vec{r}; R) , \quad (6.3)$$

étant entendu que l'énergie E définie en (6.1) est :

$$E(R) = E_{el}(R) + \frac{e'^2}{R} . \quad (6.4)$$

Il se trouve que pour ce système très simple, il est possible de résoudre exactement l'équation aux valeurs propres⁵. Le calcul complet étant très technique, on s'en tiendra à quelques éléments purement descriptifs.

Le problème a clairement une symétrie cylindrique ; l'angle ϕ entre le plan contenant l'électron et les noyaux, et un plan de référence arbitraire est une variable remarquable par son absence de H_0 (variable cyclique). De fait, si \vec{l} désigne le moment cinétique de l'électron par rapport à un point quelconque de l'axe internucléaire (choisi comme axe Oz), alors l_z est une constante du mouvement :

$$[H_0, l_z] = 0 , \quad (6.5)$$

relation traduisant la symétrie cylindrique du système, et la variable ϕ se sépare. Les fonctions propres de $l_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$ sont de la forme $e^{im\phi}$, avec m entier comme l'exige la théorie générale du moment cinétique orbital dès que les fonctions propres cherchées sont normalisables sur la sphère unité⁶. L'usage a consacré la notation

³Évidemment, les états propres de (6.1) ne dépendent pas de l'orientation de l'axe portant P_1 et P_2 .

⁴Ici, il n'y a qu'un électron : la fonction Φ est donc *de facto* une orbitale ; comme elle est décrit un électron dans un assemblage de plusieurs noyaux, on l'appelle *orbitale moléculaire*. Dans (6.3), \vec{r} est (par exemple) le rayon-vecteur de l'électron en prenant l'origine au milieu de P_1P_2 .

⁵Burrau était un spécialiste du problème des trois corps en Mécanique. L'article [2] consacré à H_2^+ est donné dans les références.

⁶Le caractère entier de m (et de l pour \vec{L}^2) est une conséquence directe de l'algèbre des composantes du moment cinétique (orbital), $[l_u, l_v] = i\hbar\epsilon_{uvw}l_w$, et du fait que l'on manipule des éléments de matrice impliquant la norme des états propres ; ceux-ci n'ont de sens que si cette norme est finie. Le même scénario – et les mêmes prérequis – est à l'œuvre dans la quantification des états propres de l'oscillateur harmonique à l'aide des opérateurs a et a^\dagger .

$\sigma, \pi, \delta, \dots$, suivant que $|m| = 0, 1, 2, \dots$, en réminiscence de la notation s, p, d, ... pour les états de l'atome d'hydrogène. Par ailleurs, H_0 étant invariant par renversement du temps⁷ – opération qui inverse le moment cinétique – on peut affirmer d'emblée que l'énergie propre associée à Φ – qui dépend évidemment de m puisqu'il n'y a pas de symétrie sphérique comme dans un atome – ne dépend en fait que de $|m|$, pas du signe de m .

Compte tenu de la géométrie du système, les coordonnées elliptiques s'imposent :

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R}, \quad 1 \leq \xi < +\infty, \quad \mu = \frac{r_1 - r_2}{R}, \quad -1 \leq \mu \leq +1; \quad (6.6)$$

ce choix étant fait, tous les états propres Φ peuvent être cherchés sous la forme⁸ :

$$\Phi = F(\xi, \mu) e^{im\phi} \quad (m \in \mathbb{Z}), \quad (6.7)$$

où F est une fonction à déterminer. Le Laplacien en coordonnées elliptiques est :

$$\Delta = \frac{4}{R^2(\xi^2 - \mu^2)} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + 2\xi \frac{\partial}{\partial \xi} - (\mu^2 - 1) \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} - 2\mu \frac{\partial}{\partial \mu} + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} - \frac{1}{\mu^2 - 1} \right) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]; \quad (6.8)$$

la séparation (6.7) remplace simplement $\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$ par $-m^2$. L'équation aux fonctions propres pour $F(\xi, \mu)$ s'écrit ainsi :

$$-\frac{\hbar^2}{mR^2} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + 2\xi \frac{\partial}{\partial \xi} - (\mu^2 - 1) \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} - 2\mu \frac{\partial}{\partial \mu} - m^2 \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} - \frac{1}{\mu^2 - 1} \right) \right] F(\xi, \mu) - \frac{e'^2}{R} \left(2\xi - \frac{1}{2}(\xi^2 - \mu^2) \right) F(\xi, \mu) = \frac{E}{2} (\xi^2 - \mu^2) F(\xi, \mu); \quad (6.9)$$

Visiblement, les deux variables ξ et μ se séparent aussi dans (6.9) ; sans perte de généralité, on peut donc poser :

$$F(\xi, \mu) = f(\xi) g(\mu); \quad (6.10)$$

le report dans (6.9) montre que chacune des fonctions f et g satisfait une équation différentielle associée de Legendre⁹ [1], paramétrée par m^2 (et R), dont les solutions sont bien connues et répertoriées. Comme toujours en Mécanique Quantique, il convient de faire le tri parmi toutes les solutions possibles, pour ne retenir que celles qui sont physiquement acceptables. Il s'agit ici d'obtenir les états liés, donc normalisables. Cette condition agit comme un crible et ne retient qu'un nombre infini dénombrable de solutions associés à des énergies discrètes (quantifiées) $\{E_{n,\text{el}}(R)\}_{n \in \mathbb{N}^*}$, toujours dépendantes¹⁰ de R .

Cette solution exacte du problème ne donne pas d'expressions simples, ni pour les fonctions f et g (ce sont des séries de polynômes de Legendre¹¹ – l'existence d'une série en l traduisant le fait que le carré du moment cinétique orbital n'est pas une constante du mouvement (brisure de la symétrie sphérique)), ni pour les énergies $E_{n,\text{el}}(R)$. On peut néanmoins tracer numériquement la variation de ces dernières en fonction de la distance internucléaire R . Les énergies $E_n(R)$ définies par (6.4) pour les premiers états sont données dans l'ouvrage de Slater [3]. Il apparaît deux types d'états, stables et instables (ce sont les états *liants* et *antiliants* déjà introduits), pouvant d'ailleurs se croiser¹². Les deux états de plus basse énergie forment une paire liante/antiliante, ce que l'on peut comprendre par un argument peu rigoureux de théorie de perturbation : si $R = +\infty$, chaque niveau

⁷ H_0 ne contient que le *carré* de la vitesse.

⁸ La fonction F est paramétrée par m , nombre qui apparaît explicitement dans les équations pour les fonctions f et g introduites ci-dessous ; cette dépendance n'est toutefois pas explicitée pour ne pas alourdir les notations.

⁹ L'équation associée de Legendre est la suivante ([4], p. 419) :

$$\left[(1 - u^2) \frac{d^2}{du^2} - 2u \frac{d}{du} + l(l+1) - \frac{m^2}{1 - u^2} \right] L(u) = 0 \quad (m \in \mathbb{Z}). \quad (6.11)$$

Cette équation a notamment des solutions polynômiales (quand l est entier), usuellement notées P_l^m , de degré l , apparaissant déjà dans les solutions propres de \bar{l}^2 (associées à $e^{im\phi}$, ce sont essentiellement les harmoniques sphériques Y_{lm}).

¹⁰ R est contenu dans les coordonnées elliptiques.

¹¹ Par exemple, $g(\mu) = \sum_{l \geq m} \alpha_l P_l^{l-m}(\mu)$, où α_l est un certain coefficient.

¹² au voisinage des points de croisement, l'approximation adiabatique doit être reconsidérée – et peut se révéler d'ailleurs encore valide si, pour des raisons de symétrie par exemple, les deux états restent découplés.

est dégénéré deux fois, l'électron pouvant se trouver soit sur un proton, soit sur l'autre. Quel que soit R fini¹³, les deux éléments diagonaux de H sont encore égaux par symétrie, mais l'élément non-diagonal n'est plus nul : c'est lui qui va lever la dégénérescence, à peu près symétriquement tant que R n'est pas trop petit ; on obtient deux niveaux distincts de nature opposée, formés avec les deux combinaisons linéaires \pm des deux seuls états atomiques introduits.

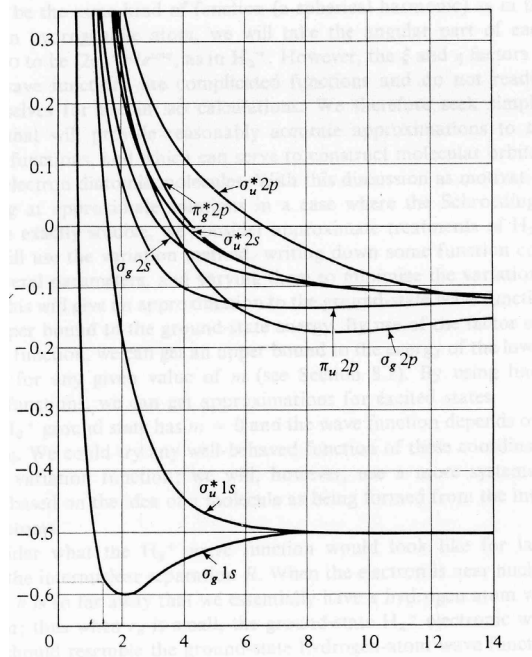


Figure 6.2: Variation de l'énergie totale $E_n(R)$ pour les premiers états de l'ion H_2^+ (figure tirée de [3]). $\frac{R}{a_0}$ est porté en abscisse, $\frac{E}{2E_1}$ est en ordonnée ($2E_1 \simeq 27$ eV est l'unité atomique d'énergie, aussi appelée Rydberg). Noter l'existence de croisements, pour lesquels il convient de réexaminer au cas par cas l'approximation adiabatique.

La divergence de $E_n(R)$ à l'origine provient exclusivement de $\frac{e'^2}{R}$. En ce qui concerne les $E_{n,el}(R)$, leurs limites sont faciles à trouver :

- $R \rightarrow 0$: on a un ion He^+ ($Z = 2$), dont les énergies sont $-\frac{2^2 m e'^4}{2n^2 \hbar^2} = 4E_{n,hydrogène} = -4\frac{E_1}{n^2}$ où :

$$E_1 = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = -\frac{e'^2}{2a_0} \simeq -13 \text{ eV} , \tag{6.12}$$

d'où :

$$\lim_{R \rightarrow 0} E_{n,el}(R) = -4\frac{E_1}{n^2} . \tag{6.13}$$

- $R \rightarrow \infty$: on se retrouve avec un proton nu et un atome d'hydrogène, système d'énergie $-\frac{E_1}{n^2}$.

Pour l'énergie totale (6.4) (les noyaux étant toujours fixes), on a donc :

$$E_n(R) \simeq -4\frac{E_1}{n^2} + \frac{e'^2}{R} \simeq \frac{e'^2}{R} \quad (R \rightarrow 0) , \quad E_n(R) \simeq -\frac{E_1}{n^2} + \frac{e'^2}{R} \simeq -\frac{E_1}{n^2} \quad (R \rightarrow +\infty) . \tag{6.14}$$

Pour l'état fondamental de H_2^+ , les différentes contributions à l'énergie se combinent pour donner effectivement un état stable, et comme $\frac{e'^2}{R}$ diverge en $R = 0$, l'existence d'un tel état liant est finalement conditionné

¹³mais pas trop petit afin que l'on puisse s'en tenir aux deux états 1s des atomes séparés. Aux très petites distances, c'est l'ensemble des états atomiques qu'il faut considérer.

par la décroissance assez rapide de $E_{n,el}(R)$ quand R décroît (voir plus loin la discussion physique). Quantitativement, le minimum est ici assez plat et l'énergie de liaison E_{diss} est corrélativement faible ; les valeurs numériques sont :

$$R_0 = 2a_0 \simeq 1.06 \text{ \AA} \quad E_{\text{diss}} \simeq 2.79 \text{ eV} \simeq 64 \text{ kcal/mole} \simeq 0.17 E_1 . \quad (6.15)$$

L'énergie de dissociation ne représente donc que 17% de l'énergie totale au minimum. Au total, la molécule est assez "molle" (fragile), ce qui se comprend bien puisqu'il n'y a qu'un seul électron pour assurer la liaison.

La notation traditionnelle des différents états fait référence à leurs propriétés de symétrie. En particulier, H_0 est invariant dans l'inversion d'espace Π , aussi appelée *parité* ; cette opération change ϕ en $\phi + \pi$ sans modifier ni r_1 , ni r_2 et n'affecte donc visiblement pas H_0 ($[\Pi, H_0] = 0$). En l'absence de dégénérescence, les états propres sont donc soit pairs (notés g, pour *gerade*), soit impairs (notés u, pour *ungerade*) dans l'inversion :

$$\Pi\Phi_g = \Phi_g , \quad \Pi\Phi_u = -\Phi_u . \quad (6.16)$$

Un autre élément de symétrie physiquement utile à préciser est le comportement des fonctions propres dans une réflexion par rapport au plan médiateur des deux protons P_1 et P_2 , puisqu'une fonction impaire dans cette opération est nulle partout dans ce plan (on s'attend donc à ce qu'elle soit antiliante). Cette propriété de symétrie n'est pas indépendante des précédentes puisqu'elle est le produit d'une rotation d'un angle π autour de l'axe internucléaire (qui donne $(-1)^m$ par le facteur $e^{im\phi}$) et d'une inversion d'espace. Le comportement des fonctions propres sous l'effet de la symétrie-miroir est donc :

- pas de changement de signe pour les états g ayant m pair et les états u avec m impair
- changement de signe pour les états g ayant m impair et les états u avec m pair

Malgré la redondance, l'usage est d'ajouter une astérisque¹⁴ pour les états impairs dans la symétrie-miroir ($1\sigma_u^*$, $2\pi_g^*$, ...) : l'astérisque permet ainsi d'identifier à l'œil les orbitales antiliantes.

6.1.2 Méthodologie pour une description approchée

La méthode exposée ci-dessus est d'une part déjà complexe – alors qu'il s'agit de la molécule la plus simple –, d'autre part n'est pas généralisable au cas d'édifices plus complexes¹⁵. Il faut donc trouver d'autres méthodes de description (approchée, cette fois), qui constituent un véritable arsenal, mais dont les idées fondamentales peuvent déjà s'énoncer à propos de H_2^+ .

L'une de ces méthodes (dite LCAO, pour *Linear Combination of Atomic Orbitals*) consiste à définir une base de fonctions d'origine atomique pour exprimer, sous la forme d'un développement linéaire, les orbitales moléculaires d'un électron¹⁶. L'idée physique sous-jacente est élémentaire. Chaque proton (ou noyau) offre à l'électron une infinité d'états liés et non-liés (états de l'atome d'hydrogène), mais il n'y a pas lieu de privilégier l'un de ces ensembles d'états – dont la réunion forme d'ailleurs un système surcomplet si l'on incorpore les états de diffusion. S'agissant de décrire le fondamental de l'ion et/ou ses premiers états excités, on choisit naturellement d'introduire les états atomiques de plus basse énergie. N'en retenant que deux – pour l'exemple, et pouvoir faire le calcul à la main –, on considère ainsi les deux états $1s$ normalisés, centrés sur les deux protons, soit la fonction $\psi_{nlm} = \psi_{100} \equiv \phi_1$ centrée sur P_1 , et sa jumelle centrée sur P_2 :

$$\phi_2(\vec{r}) = \psi_{100}(\vec{r} - \vec{R}) , \quad (6.17)$$

¹⁴Il n'existe pas d'états du type σ_g^* , par exemple.

¹⁵On ne voit pas bien ce que viendraient faire les coordonnées elliptiques dans une molécule à $M > 2$ noyaux...

¹⁶Pour une molécule à plusieurs électrons, on utilisera les orbitales moléculaires pour contruire un (des) déterminant(s) de Slater, tout comme on utilise des orbitales atomiques pour contruire les états antisymétriques d'un atome polyélectronique.

image de ϕ_1 par la translation $\mathcal{T}(\vec{R})$ (on prend l'origine du repère sur P_1). Ces deux fonctions (réelles) ne sont pas orthogonales ; soit S leur produit scalaire :

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3r \phi_1(\vec{r})\phi_2(\vec{r}) = S , \quad (6.18)$$

qui est bien sûr une fonction décroissante de R , en gros de façon exponentielle. D'ailleurs, en écrivant la positivité du produit scalaire $\langle \phi_1 + \lambda\phi_2 | \phi_1 + \lambda\phi_2 \rangle \forall \lambda$, on voit facilement que $S^2 \leq 1$. Ici, S est visiblement positif, de sorte que :

$$0 \leq S \leq 1 . \quad (6.19)$$

Le calcul le plus simple consiste donc à s'en tenir à ces deux fonctions, arguant du fait que les autres états sont nettement plus hauts en énergie ; la solution ainsi obtenue sera évidemment une solution approchée. On écrit ainsi, pour la fonction électronique (mais ici, c'est une simple orbitale moléculaire puisqu'il n'y a qu'un électron) :

$$\Phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 , \quad (6.20)$$

et la question est maintenant de trouver les deux coefficients c_1 et c_2 . En reportant dans l'équation aux valeurs propres (6.1), en multipliant à gauche par $\langle \phi_1 |$ et par $\langle \phi_2 |$, on obtient le système¹⁷ :

$$\begin{cases} \langle \phi_1 | H_0 | \phi_1 \rangle c_1 + \langle \phi_1 | H_0 | \phi_2 \rangle c_2 = E(c_1 + S c_2) \\ \langle \phi_2 | H_0 | \phi_1 \rangle c_1 + \langle \phi_2 | H_0 | \phi_2 \rangle c_2 = E(S c_1 + c_2) \end{cases} . \quad (6.21)$$

En posant :

$$\langle \phi_1 | H_0 | \phi_1 \rangle = \langle \phi_2 | H_0 | \phi_2 \rangle = \varepsilon , \quad \langle \phi_1 | H_0 | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | H_0 | \phi_1 \rangle = v , \quad (6.22)$$

on obtient :

$$\begin{cases} (\varepsilon - E) c_1 + (v - ES) c_2 = 0 \\ (v - ES) c_1 + (\varepsilon - E) c_2 = 0 \end{cases} . \quad (6.23)$$

Ce système n'a de solution non-nulle que si son déterminant est nul :

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - E & v - ES \\ v - ES & \varepsilon - E \end{vmatrix} = 0 \iff \varepsilon - E = \pm(v - ES) \iff E = \frac{\varepsilon \pm v}{1 \pm S} \equiv E_{\mp} . \quad (6.24)$$

Pour E_+ , on a $\varepsilon - E_+ = (v - E_+S)$, donc $c_1 + c_2 = 0$, soit $c_1 = -c_2$, l'état propre est de la forme $\phi_1 - \phi_2$ (état antiliant, densité nulle dans le plan médiateur) ; au contraire, Pour E_- , on a $\varepsilon - E_- = -(v - E_-S)$, donc $c_1 - c_2 = 0$, soit $c_1 = c_2 = 0$: l'état propre est de la forme $\phi_1 + \phi_2$ (état liant, accumulation de densité entre les protons). Les deux fonctions propres (approchées) ainsi obtenues, une fois normalisées, sont donc :

$$\Phi_{E_{\pm}} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \mp S)}} (\phi_1 \mp \phi_2) , \quad E_-(R) < E_+(R) . \quad (6.25)$$

Les deux énergies $E_{\pm}(R)$ varient comme indiqué sur la figure 6.3. Ce schéma très simple rend donc compte qualitativement de l'existence d'un fondamental stable. Bien sûr, on a l'inégalité :

$$E_-(R) > E_{n=1}(R) , \quad (6.26)$$

où $E_{n=1}(R)$ est l'énergie fondamentale exacte obtenue dans la section 6.1.1, conformément au Principe Variationnel.

La fig. 6.4 donne par comparaison les deux énergies électroniques correspondantes, dont les limites en $R = 0$ ne sont pas (et n'ont aucune raison d'être) les mêmes que pour la fonction exacte (comparer avec (6.13) – avec quel n d'ailleurs ?). Pour l'état liant, le minimum est en $R = 0$, pour l'état antiliant, le minimum (très

¹⁷Comme les deux orbitales atomiques ϕ_1 et ϕ_2 ne sont pas orthogonales, une quantité du type $\langle \phi_j | H_0 | \phi_{j'} \rangle$ n'est pas l'élément de matrice $(H_0)_{jj'}$ de H_0 entre les deux états $|\phi_j\rangle$ et $|\phi_{j'}\rangle$. En termes de ces quantités, l'équation donnant les valeurs propres E est $\text{Det}(\langle \phi_j | H_0 | \phi_{j'} \rangle - E \delta_{jj'}) = 0$, équivalente à $\text{Det}((H_0)_{jj'} - E \delta_{jj'}) = 0$.

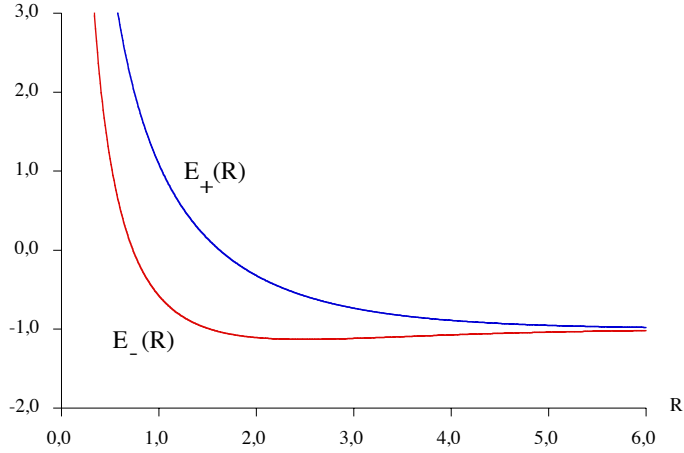


Figure 6.3: Variation de l'énergie totale pour les deux orbitales moléculaires liante et antiliante $E_{\mp}(R)$ (voir (6.24)). R est compté en unités a_0 et les énergies en unités E_I ; au minimum de $E_-(R)$, la différence d'énergie est voisine de 10 eV.

plat !) est pour un R'_0 fini. Dans les deux cas, l'interaction entre les deux protons médiée par l'électron est de fait attractive.

Cela vaut la peine de dire un mot sur les quantités S , ε et v (pour plus de détails, voir [5], complément G_{XI}). D'abord, on trouve sans difficulté¹⁸ :

$$S = e^{-\rho} \left(1 + \rho + \frac{\rho^2}{3} \right) \quad \left(\rho = \frac{R}{a_0} \right) . \quad (6.27)$$

Par ailleurs, en raison de la définition¹⁹ (6.22) :

$$\varepsilon = \langle \phi_1 | \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e'^2}{r_1} - \frac{e'^2}{r_2} | \phi_1 \rangle + \frac{e'^2}{R} = -E_I - \langle \phi_1 | \frac{e'^2}{r_2} | \phi_1 \rangle + \frac{e'^2}{R} ; \quad (6.28)$$

on trouve :

$$\langle \phi_1 | \frac{e'^2}{r_2} | \phi_1 \rangle = \frac{2}{\rho} [1 - e^{-2\rho} (1 + \rho)] E_I , \quad (6.29)$$

d'où :

$$\varepsilon = -E_I - \frac{2}{\rho} [1 - e^{-2\rho} (1 + \rho)] E_I + \frac{e'^2}{R} = -E_I + \frac{2}{\rho} e^{-2\rho} (1 + \rho) E_I . \quad (6.30)$$

Enfin, l'intégrale v est :

$$v = \langle \phi_1 | H_0 | \phi_2 \rangle = -S E_I - \langle \phi_1 | \frac{e'^2}{r_2} | \phi_2 \rangle + S \frac{e'^2}{R} ; \quad (6.31)$$

un calcul simple donne l'expression finale de v :

$$v = -S E_I - 2 e^{-\rho} (1 + \rho) E_I + S \frac{e'^2}{R} . \quad (6.32)$$

En définitive, c'est essentiellement²⁰ l'intégrale v (parfois appelée intégrale de résonance) qui offre la possibilité à l'électron de sauter par effet-tunnel d'un proton à l'autre, à une fréquence²¹ $\nu = h^{-1}(E_+ - E_-)$:

¹⁸Le calcul se fait facilement en coordonnées elliptiques ([5], complément G_{XI}).

¹⁹Se souvenir que $\phi_1 \equiv \psi_{100}$ est propre de la somme des deux premiers termes apparaissant dans (6.2).

²⁰Si v était mis à zéro, on aurait encore $E_- < E_+$ à cause du dénominateur $1 \pm S$, mais la stabilisation serait bien moindre, et ne résulterait que du recouvrement des orbitales atomiques.

²¹Avec $E_+ - E_- \sim 10$ eV, $\nu \sim 10^{15}$ Hz.

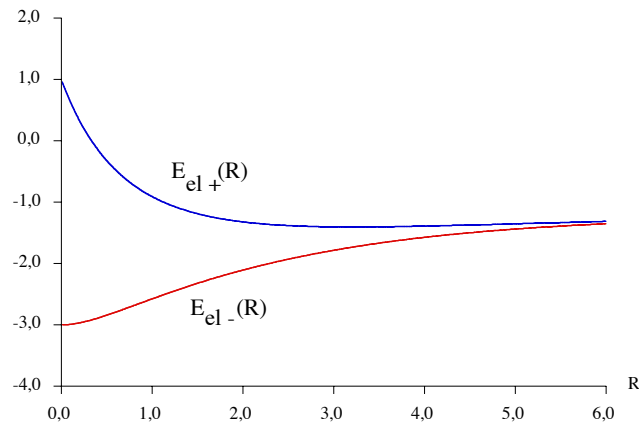


Figure 6.4: Variation de l'énergie électronique $E_{\text{el}\pm} = E_{\pm} - \frac{e^2}{R}$ pour les deux orbitales moléculaires liante et antiliante $E_{\mp}(R)$ (voir (6.24)). R est compté en unités a_0 et les énergies en unités E_I .

si on imagine l'électron "préparé" dans l'état purement atomique $\Psi(t=0) = \phi_1$ centré sur P_1 , l'état à l'instant t est²² $\Psi(t) = \cos 2\pi\nu t \phi_1 + i \sin 2\pi\nu t \phi_2$. Les états ϕ_i sont localisés autour de chaque proton ; au contraire, les deux orbitales moléculaires sont délocalisées au sens où elles donnent une densité notable sur tout l'espace moléculaire. Cette délocalisation induite par la proximité de ces derniers produit un état d'énergie plus basse que $-E_I$; on parle alors de stabilisation par résonance²³. On retrouvera ci-dessous le fait que c'est bien le *mouvement* de l'électron sur tout l'espace offert qui est à l'origine d'une liaison stable (l'énergie cinétique de celui-ci *augmente* quand la liaison se forme, voir section 6.2).

Quantitativement, les résultats ne sont pas très fameux, mais la méthode peut, cette fois, être améliorée de façon évidente :

- en incluant dans les orbitales atomiques des paramètres variationnels (par exemple, une charge nucléaire ajustable) et en minimisant l'énergie liante, conformément au Principe variationnel. La charge effective obtenue n'est pas interprétable, au contraire d'un système à plusieurs électrons, par un effet d'écran ; c'est en fait un simple facteur d'échelle, comme on l'a vu à propos de l'atome d'Hélium
- en élargissant la base par l'introduction d'autres orbitales atomiques, ce qui revient à travailler dans un espace vectoriel plus vaste. D'une façon générale, si on introduit N orbitales atomiques, on obtiendra autant d'orbitales moléculaires qui seront des approximations pour les fonctions d'onde des N premiers états (y compris le fondamental) électroniques Φ_n . Les énergies correspondantes $E_n^{(N)}(R)$ ($1 \leq n \leq N$) sont les énergies approchées, dont on espère qu'elles convergent vite vers leurs limites exactes quand N devient assez grand. Elles obéissent à certaines relations d'ordre quand on compare les résultats d'un premier calcul avec N orbitales atomiques, et ceux d'un second effectué en ajoutant deux orbitales atomiques à la base introduite dans le premier calcul. En ordonnant suivant $E_n^{(N)} < E_{n+1}^{(N)}$ les énergies obtenues avec N orbitales atomiques, un théorème dû à Fröbenius²⁴ permet d'affirmer que $E_n^{(N+1)} < E_n^{(N)}$; en particulier, les énergies $E_{n=1}^{(N)}$ de l'état fondamental forment une suite décroissante, toujours en accord avec le Principe variationnel.

On conçoit aisément que ces généralisations, qui améliorent sensiblement la description pour l'ion moléculaire considéré, s'étendent sans peine à des molécules plus complexes – sans préjuger par ailleurs du mode de traitement de l'interaction entre les électrons au sein de la molécule²⁵.

²²Le i devant $\sin 2\pi\nu t$ est essentiel pour assurer la conservation de la norme de $\Psi(t)$ alors que les ϕ_i ne sont pas orthogonales.

²³Un autre cas de stabilisation par résonance est celui de la molécule de benzène.

²⁴aussi connu sous le nom de théorème de Rayleigh - Ritz.

²⁵Pour une molécule contenant plusieurs électrons, on peut encore former des orbitales moléculaires comme ci-dessus, que l'on remplit les unes après les autres en épuisant le *stock* d'électrons et avec lesquelles on forme un déterminant de Slater. Il est clair que la fonction d'onde ainsi construite est caractéristique un modèle à électrons indépendants. On sait faire beaucoup mieux : de

6.2 Nature physique de la liaison chimique

L'origine de la stabilité de la liaison résulte clairement d'une compétition entre deux interactions antagonistes : les deux protons se repoussent, mais chacun d'entre eux attire le même électron ; celui-ci joue le rôle d'une "colle" entre deux particules qui, nues, ont tendance à se repousser fortement. Cette image est universelle en Physique : toute interaction entre deux systèmes, fondamentale ou comme ici effective, résulte de l'échange de particules entre ces deux systèmes. Les deux protons coopèrent en attirant chacun l'électron et ce sont ces efforts conjugués qui assurent la stabilité de l'édifice.

En réalité, il s'agit d'ingrédients *nécessaires* ; l'existence ou non d'une liaison stable résulte évidemment du fait que l'interaction effective induite par les allers-retours de l'électron est assez forte pour donner à $E(R)$ un minimum ; plus précisément, c'est la nature même de la distribution électronique liée à une orbitale moléculaire ou une autre qui conditionne l'existence d'une liaison, laquelle résulte de la compétition subtile entre les différentes contributions à l'énergie.

Le Théorème du Viriel permet d'analyser finement cette compétition, en fournissant des relations simples entre les valeurs moyennes des énergies cinétique et potentielle. La démonstration de ce théorème repose sur la considération de la quantité $\vec{r} \cdot \vec{p}$ (pour un seul électron), tout comme en Mécanique Classique ; le commutateur de cette quantité avec $H_0 = T + V$ est :

$$[H_0, \vec{r} \cdot \vec{p}] = \sum_{u=x, y, z} [H_0, up_u] = \sum_{u=x, y, z} ([H_0, u] p_u + u[H_0, p_u]) \quad (6.33)$$

Compte tenu de :

$$[H_0, u] = \frac{1}{2m} [\vec{p}^2, u] = \frac{1}{2m} [p_u^2, u] = -i\frac{\hbar}{m} p_u, \quad [H_0, p_u] = [V, p_u] = -i\hbar [V, \frac{\partial}{\partial u}] = +i\hbar \frac{\partial V}{\partial u}, \quad (6.34)$$

il vient :

$$[H_0, \vec{r} \cdot \vec{p}] = \sum_{u=x, y, z} \left(-i\frac{\hbar}{m} p_u^2 + i\hbar u \frac{\partial V}{\partial u} \right) = i\hbar (-2T + \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V) \quad (6.35)$$

Par ailleurs, V est une fonction homogène de degré -1 :

$$V(\vec{r}, \vec{R}) = f(x, y, z, R) \quad \text{avec : } f(\lambda x, \lambda y, \lambda z, \lambda R) = \frac{1}{\lambda} f(x, y, z, R) ; \quad (6.36)$$

la dérivation en λ de la dernière égalité donne :

$$x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} + z \frac{\partial f}{\partial z} + R \frac{\partial f}{\partial R} = -\frac{1}{\lambda^2} f(x, y, z, R) \quad (6.37)$$

et si on fait $\lambda = 1$ partout, il vient :

$$\vec{r} \cdot \vec{\nabla} f + R \frac{\partial f}{\partial R} = -f(x, y, z, R) \iff \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V + R \frac{\partial V}{\partial R} = -V \quad (6.38)$$

Cette relation permet d'écrire le commutateur (6.35) sous la forme :

$$[H_0, \vec{r} \cdot \vec{p}] = i\hbar \left(-2T - V - R \frac{\partial V}{\partial R} \right) \quad (6.39)$$

Maintenant :

1. la valeur moyenne d'un commutateur $[H_0, \Omega]$ est nulle dans tout état propre normalisable $|E\rangle$ de H_0 :

$$\langle E | [H_0, \Omega] | E \rangle = (E - E) \langle E | \Omega | E \rangle = 0, \quad (6.40)$$

toute évidence, la base d'orbitales atomiques choisie judicieusement peut aussi être utilisée pour *représenter* (approximativement) les orbitales moléculaires de Hartree - Fock, afin de prendre (partiellement) en compte la répulsion entre les électrons (le schéma de Hartree-Fock n'étant qu'une approximation parmi d'autres).

la dernière égalité supposant que $\langle E|\Omega|E\rangle$ est une quantité finie, ce qui est vrai pour tout état lié²⁶. Il résulte alors de (6.39) que la moyenne²⁷ prise sur tout état électronique normalisable satisfait :

$$\langle 2T + V + R \frac{\partial V}{\partial R} \rangle = 0 \quad (6.41)$$

2. par ailleurs, soit un Hamiltonien dépendant d'un paramètre ζ , $H(\zeta)$; ses valeurs propres E et ses fonctions propres ψ_E , dépendent aussi de ce paramètre, soit $E(\zeta)$ et $\psi_E(\zeta)$. Comme, pour une fonction normalisable, $\frac{d}{d\zeta} \langle \psi_E(\zeta) | \psi_E(\zeta) \rangle = 0$, il vient :

$$\frac{dE}{d\zeta} \equiv \frac{d}{d\zeta} \langle \psi_E(\zeta) | H(\zeta) | \psi_E(\zeta) \rangle = \langle \psi_E(\zeta) | \frac{\partial H}{\partial \zeta} | \psi_E(\zeta) \rangle \equiv \left\langle \frac{\partial H}{\partial \zeta} \right\rangle \iff \frac{dE}{d\zeta} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \zeta} \right\rangle, \quad (6.42)$$

la dernière égalité est l'expression du théorème de Hellmann - Feynman.

avec $H \equiv H_0$ et $\lambda \equiv R$, (6.42) donne :

$$\frac{dE}{dR} = \left\langle \frac{\partial H_0}{\partial R} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial V}{\partial R} \right\rangle, \quad (6.43)$$

ce qui permet de récrire (6.41) sous la forme :

$$\langle 2T \rangle + \langle V \rangle + R \frac{dE}{dR} = 0, \quad (6.44)$$

où V désigne toujours l'énergie potentielle totale. Par ailleurs, on a évidemment :

$$E = \langle T \rangle + \langle V \rangle, \quad (6.45)$$

d'où, par élimination soit de $\langle V \rangle$ soit de $\langle T \rangle$ entre (6.44) et (6.45), les deux relations :

$$\langle T \rangle = -E - R \frac{dE}{dR}, \quad \langle V \rangle = 2E + R \frac{dE}{dR}. \quad (6.46)$$

Ces dernières expressions permettent de montrer que l'existence d'une liaison chimique stable résulte de la *diminution* de l'énergie potentielle totale et d'une *augmentation* de l'énergie cinétique relativement à leurs valeurs pour la molécule dissociée ($R = \infty$). En effet, s'il existe une position d'équilibre R_0 , alors, en ce point (où la dérivée s'annule) :

$$\langle T \rangle_{R_0} = -E(R_0) \quad \langle V \rangle_{R_0} = 2E(R_0). \quad (6.47)$$

Par ailleurs, pour $R = +\infty$, on a aussi²⁸ :

$$\langle T \rangle_{\infty} = -E(\infty) \quad \langle V \rangle_{\infty} = 2E(\infty). \quad (6.48)$$

D'où :

$$\langle T \rangle_{R_0} - \langle T \rangle_{\infty} = E(\infty) - E(R_0) > 0, \quad \langle V \rangle_{R_0} - \langle V \rangle_{\infty} = 2[E(R_0) - E(\infty)] < 0. \quad (6.49)$$

Physiquement, l'augmentation d'énergie cinétique lors de la formation de la liaison se comprend bien : initialement localisé près d'un proton pour les très grands R , l'électron peut en fait aller sur l'autre quand R devient assez petit. Ces excursions se traduisent naturellement par une augmentation de T . La liaison est donc d'autant plus forte que l'électron "va vite" d'un proton à l'autre.

Enfin, en terme de densité électronique, on note que tout naturellement la liaison stable (état liant) contient une accumulation d'électron entre les protons, alors qu'une liaison instable présente un déficit d'électrons entre ceux-ci.

²⁶et pour toute observable suffisamment régulière. On peut aussi dire : quand H_0 et Ω sont hermitiques, leur commutateur est anti-hermitique ; sa valeur moyenne est donc de la forme $i \times$ nombre réel, un nombre qui ne peut être que zéro.

²⁷Toutes ces moyennes résultent d'une intégration exclusive sur \vec{r} et restent donc des fonctions de R .

²⁸On suppose que $\lim_{R \rightarrow +\infty} R \frac{dE}{dR} = 0$, ce qui suppose $\alpha > 0$ si $E(R) \sim E_{\infty} + CR^{-\alpha}$ (on exclut par exemple une dépendance logarithmique $\sim [\ln \frac{R}{\sigma_0}]^{-1}$).

Bibliographie

- [1] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, vol. I (Allyn & Bacon, Boston, 1970)
- [2] Ø. Burrau, *Kgl. Danske Vid. Selsk. Matt.-Fys. Medd.*, **7**, 14 (1927)
- [3] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, vol. I (McGraw-Hill, New York, 1963)
- [4] A. Messiah, *Mécanique Quantique*, vol. I (Dunod, Paris, 1965)
- [5] Cl. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique Quantique* (Hermann, Paris, 1973)