

# Chapitre IV

## Fonctions d'ondes moléculaires

### Molécules diatomiques

#### 1. Hamiltonien moléculaire et approximations classiques

##### 1.1. Hamiltonien moléculaire

L'hamiltonien moléculaire  $\hat{H}$  se compose de la somme des opérateurs associés aux différentes formes d'énergie des particules dont les positions relatives sont repérées à l'aide des paramètres de la Fig. 1. Les noyaux de masse  $M_K$  et de numéro atomique  $Z_K$  sont indicés 1, 2, ... $K$ , ... $L$ , ....et les électrons sont 1,2, ... $a$ ,... $b$ ,....

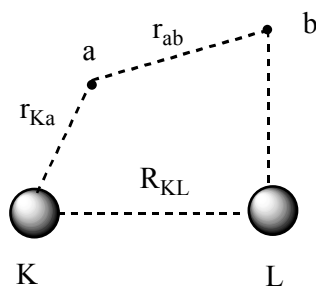


Figure 1. Paramètres repérant les distances des particules constituant une molécule.

On distingue les termes suivants :

- énergie cinétique des électrons ; chaque laplacien agit sur les coordonnées d'un électron  $a$  :

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_a \Delta(a)$$

- énergie cinétique des noyaux

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2M_K} \sum_K \Delta(K)$$

- énergie potentielle d'interaction noyaux-électrons :

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_{K,a} -\frac{Z_K}{r_{Ka}}$$

- énergie potentielle d'interaction électrons-électrons ; la condition  $a > b$  dans la sommation évite de compter deux fois la même interaction avec  $r_{ab}$  et avec  $r_{ba}$ .

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{b>a} -\frac{1}{r_{ab}}$$

- énergie potentielle d'interaction noyau-noyau :

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{L>K} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}}$$

Les approximations suivantes seront faites afin de faciliter la recherche de solutions *approchées* de l'équation de Schrödinger, le calcul de solutions exactes étant impossible.

## 1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Comme les noyaux sont de l'ordre d'au moins 2000 fois plus lourds que les électrons, ils sont beaucoup plus lents : on pourra donc calculer la fonction électronique en les supposant immobiles. Il en résulte que  $\hat{T}_{NN} = 0$  et que  $\hat{V}_{NN}$  est constant, pour une géométrie moléculaire donnée.

### 1.3 Approximation orbitale

Comme on l'a détaillé au chapitre III, on prendra a priori la fonction d'onde multiélectronique sous la forme de produits (antisymétrisés sous la forme d'un déterminant de Slater) de fonctions monoélectroniques ou orbitales. C'est l'obtention de ces *orbitales moléculaires* (OM) qui fera l'objet de ce chapitre et des chapitres V et VI.

### 1.4. Méthode C.L.O.A.

Ces orbitales moléculaires seront prises a priori sous la forme de *combinaisons linéaires d'orbitales atomiques* (C.L.O.A. ou en anglais LCAO). Ici encore, comme on ne sait pas calculer de manière exacte les orbitales moléculaires, on part des seules orbitales connues, celles de l'atome d'hydrogène, adaptées par approximation à tous les autres atomes. On considère qu'au voisinage d'un noyau, la fonction d'onde ressemble à celle de l'atome isolé correspondant ; une fonction moléculaire globale  $\Psi$  doit donc ressembler à un « mélange » de toutes les orbitales atomiques  $\phi_i$  et s'écrit donc :

$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i$$

Les  $\Psi$  peuvent être considérés comme des vecteurs d'un espace dont l'ensemble des  $n$  orbitales atomiques utilisées constitue la *base*. Cette base est choisie en fonction de la qualité du calcul souhaitée :

- si l'on recherche un haut degré d'approximation, cette base pourra être constituée de l'ensemble des OA, incluant donc tous les électrons.

- cependant, comme les orbitales atomiques « profondes » sont relativement peu modifiées dans la molécule, on se limitera ici aux orbitales des couches de valence, au nombre de 4 par atome du groupe principal (C, N, O, S, P etc.) et 1 par hydrogène. Ainsi, la base d'OA est de dimension 6 pour H<sub>2</sub>O, de dimension 12 pour l'éthylène. Cette approximation est utilisée dans la *méthode de Hückel généralisée*.

Lors de l'étude des molécules conjuguées, cette base pourra même être réduite à la seule OA de chaque atome participant au système  $\pi$ . Cette approximation est utilisée dans la *méthode de Hückel simple*.

Les coefficients  $c_i$  sont calculés par la *méthode des variations* (Chapitre III § 1.3).

## 2. Principe du calcul C.L.O.A. variationnel des orbitales moléculaires

On considère des orbitales atomiques  $\phi_1$  et  $\phi_2$ , supposées réelles comme c'est généralement le cas en pratique, appartenant respectivement à deux atomes 1 et 2. Les *orbitales moléculaires* (OM) sont de la forme :

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

L'énergie moyenne  $E$  d'un électron décrit par cette fonction est donnée par le postulat de la mécanique quantique

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Soit

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle = 0$$

Selon la méthode des variations,  $\Psi$  est optimale quand  $E$  est minimal d'où les conditions nécessaires

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0 \quad (1)$$

La première donne une première équation :

$$\frac{\partial}{\partial c_1} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \frac{\partial E}{\partial c_1} \langle \Psi | \Psi \rangle - E \frac{\partial}{\partial c_1} \langle \Psi | \Psi \rangle = 0$$

soit, avec (1) :

$$\frac{\partial}{\partial c_1} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E \frac{\partial}{\partial c_1} \langle \Psi | \Psi \rangle = 0 \quad (2)$$

En remplaçant  $\Psi$  par son expression, les deux brackets s'écrivent :

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \langle c_1\phi_1 + c_2\phi_2 | \hat{H} | c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \rangle = c_1^2 \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle + c_1c_2 \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle + c_1c_2 \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_1 \rangle + c_2^2 \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_2 \rangle \\ \langle \Psi | \Psi \rangle &= \langle c_1\phi_1 + c_2\phi_2 | c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \rangle = c_1^2 \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle + 2c_1c_2 \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle + c_2^2 \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle \end{aligned}$$

Tous les brackets figurant dans cette expression sont des intégrales définies, donc des *nombre*s. On notera  $H_{ij}$  les intégrales du type  $\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$  et  $S_{12}$  l'intégrale  $\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle$ . En raison de l'hermiticité de  $\hat{H}$ ,  $H_{12} = H_{21}$  ; avec des fonctions atomiques réelles,  $S_{12} = S_{21}$ . En outre,  $S_{11} = S_{22} = 1$  si les fonctions atomiques sont normées, ce que l'on supposera ; on conservera

cependant ces grandeurs sous leur forme littérale dans le calcul qui suit pour l'homogénéité de l'écriture. La signification physique et l'évaluation de ces intégrales seront abordées plus loin.

La dérivation selon l'équation (2) donne alors :

$$2c_1H_{11} + 2c_2H_{12} - E(2S_{11} - 2S_{12}) = 0$$

Soit

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0$$

La dérivation par rapport à  $c_2$  donne une deuxième équation, soit finalement le système permettant le calcul de  $c_1$  et  $c_2$  :

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) &= 0 \\ c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Ce système homogène admet la solution évidente, et dépourvue d'intérêt,  $c_1 = c_2 = 0$ . Pour qu'il en existe d'autres, il faut que le déterminant du système soit nul :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

Cette condition se traduit par une équation du second degré en  $E$  dont les solutions sont  $E_1$  et  $E_2$ . En reportant  $E_1$  dans le système (3) on obtient une première solution<sup>1</sup>  $c_{11}$  et  $c_{21}$ , donc une fonction d'onde  $\Psi_1$  d'énergie  $E_1$ . On reporte ensuite  $E_2$  dans le système (3), ce qui fournit une deuxième solution  $c_{12}$  et  $c_{22}$  et une fonction  $\Psi_2$  d'énergie  $E_2$ .

On admettra que ces résultats se généralisent à un système comportant un nombre quelconque  $n$  d'orbitales atomiques. Les  $n$  coefficients  $c_i$  satisfont au système de  $n$  équations dont la  $j^{\text{ème}}$  a pour expression :

$$\sum_i c_i (H_{ij} - ES_{ij}) = 0$$

La condition d'existence de solutions non nulles est que le déterminant associé soit nul :

$$\left| H_{ij} - ES_{ij} \right| = 0$$

Cette équation fournit  $n$  valeurs  $E_k$  de l'énergie : à chacune de ces valeurs correspond un ensemble  $c_{ik}$  et donc une fonction d'onde  $\Psi_k$ . On remarquera qu'avec une base de  $n$  OA, on obtient  $n$  OM et  $n$  niveaux d'énergie.

---

<sup>1</sup> Les solutions du système (3) ne sont définies qu'à une constante multiplicative près qui est déterminée par la condition de normalisation de  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$ .

### 3. Approximations de Hückel des intégrales

Trois types de paramètres interviennent dans le système (3). Ces intégrales peuvent être calculées, mais certaines d'entre elles peuvent aussi être évaluées de façon approchée. Nous donnons ces approximations dans la *méthode de Hückel généralisée*.

#### 3.1 Intégrales de Coulomb

Les intégrales  $H_{ii}$  sont appelées *intégrales de Coulomb*. Comme l'OA  $\phi_i$  est normée on peut écrire

$$H_{ii} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle = \frac{\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle}{\langle \phi_i | \phi_i \rangle}$$

puisque le dénominateur vaut 1. D'après le postulat des valeurs moyennes, cette quantité représente l'énergie d'un électron ayant  $\phi_i$  pour fonction d'onde, dans l'environnement correspondant à  $\hat{H}$ , c'est à dire *en présence de toutes les particules de la molécule*. Mais comme  $\phi_i$ , orbitale atomique, est principalement localisée au voisinage d'un atome particulier, on fait cependant l'approximation que cette énergie diffère peu de celle de l'électron dans l'atome isolé. En prenant comme origine de l'énergie celle de l'électron à l'infini, une bonne approximation de  $H_{ii}$  est l'énergie d'ionisation de l'électron de  $\phi_i$ . Donc  $H_{ii}$  ne dépend que du type de l'atome et de la nature de l'orbitale de cet atome. Quelques valeurs sont présentées dans la Table 1.

H							
1s	-13,6						
	Li	Be	B	C	N	O	F
2s	-5,4	-10,0	-15,2	-21,4	-26,0	-32,3	-40,0
2p	-3,5	-6,0	-8,5	-11,4	-13,4	-14,8	-18,1
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
3s	-5,1	-9,0	-12,3	-17,3	-18,6	-20,0	-30,0
3p	-3,1	-4,5	-6,5	-9,2	-14,0	-13,3	-15,0

Table I. Valeurs de  $H_{ii}$  (eV) des orbitales de valence de quelques atomes

Pour la même sous-couche,  $H_{ii}$  diminue quand l'électronégativité de l'atome augmente. Cette grandeur est *négative* : l'énergie de l'électron dans l'atome est inférieure à son énergie à l'infini. S'il n'en était pas ainsi, l'atome perdrait spontanément son électron.

### 3.2. Intégrales d'échange

$H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$ , appelée *intégrale d'échange*, ne peut, comme l'intégrale de Coulomb, recevoir une interprétation physique simple. C'est une énergie qui traduit l'interaction des orbitales atomiques  $\phi_i$  et  $\phi_j$  et qui joue un rôle primordial dans la formation de la liaison chimique. Une valeur approchée est donnée par la formule empirique suivante :

$$H_{ij} = 1,75 \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} S_{ij} \quad (5)$$

Comme les intégrales de Coulomb sont négatives, l'intégrale d'échange est négative si  $S_{ij}$  est positif.

### 3.3. Intégrales de recouvrement

Les intégrales  $S_{ij}$  sont appelées *intégrales de recouvrement*. La formule précédente montre qu'elle a une influence directe sur la valeur de  $H_{ij}$  et qu'elle joue par ce biais un rôle primordial dans la liaison chimique. C'est un nombre sans dimension dont l'expression en notations classiques

$$S_{ij} = \iiint_{-\infty}^{\infty} \phi_i \phi_j d\nu$$

indique qu'elle ne peut prendre une valeur importante que s'il existe des régions de l'espace où le produit  $\phi_i \phi_j$  est important, donc des régions où les probabilités de présence d'un électron de  $\phi_i$  et d'un électron de  $\phi_j$  soient grandes : il y a *recouvrement* des domaines de localisation de ces deux électrons d'où le nom de cette grandeur. Si  $\phi_i$  et  $\phi_j$  appartiennent à des atomes éloignés, leur recouvrement est pratiquement nul (Fig. 1). Il peut être nul pour d'autres raisons (cf. plus loin). Si  $\phi_i$  et  $\phi_j$  sont deux orbitales de même type (ex 1s de H) et que la distance des

deux noyaux tend vers zéro (cas limite non réalisable pratiquement),  $S_{ij}$  tend vers  $S_{ii} = \pm 1$  selon la phase relative des OA (Fig. 1).

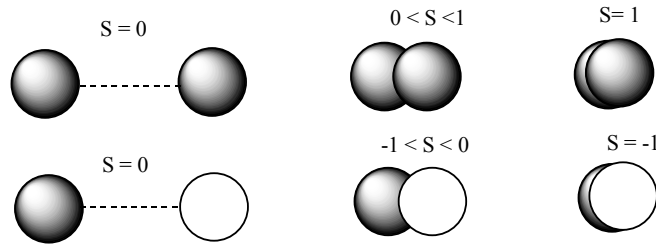


Fig. 1 Valeurs limites du recouvrement de 2 OA ns de deux atomes d'un même élément (ex. OA 1s de deux atomes H) en fonction de la distance des noyaux

## 4. Etude de la molécule $H_2$

### 4.1. Calcul des énergies et des fonctions d'onde moléculaires

La base d'OA est constituée par les orbitales de valence 1s de chaque atome 1 et 2 qui seront notées  $\phi_1$  et  $\phi_2$ . Ces orbitales sont prises avec la même phase (Fig. 2).

Le déterminant (4) s'écrit, en tenant compte que  $S_{11} = S_{22} = 1$  et en posant  $S_{12} = S$  :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES \\ H_{12} - ES & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$H_{12} - E = \pm(H_{12} - ES)$$

Ce qui donne deux valeurs de l'énergie,  $E$  et  $E^*$  :

$$E = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S}$$

$$E^* = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S} \quad (6)$$

$S$  étant par hypothèse positif,  $H_{12}$  est négatif, et les dénominateurs étant positifs :

$$E < H_{11}.$$

On admettra (on pourrait le vérifier à l'aide de la formule approchée (5)) que :

$$E^* > H_{11}.$$



On obtient donc une OM d'énergie plus basse que celle ( $H_{11}$ ) de l'OA 1s qui est dite *liante* et sera notée  $\sigma$ , et une d'énergie plus élevée que celle de l'OA 1s qui est dite *antiliante* et sera notée  $\sigma^*$  (fig. 2).

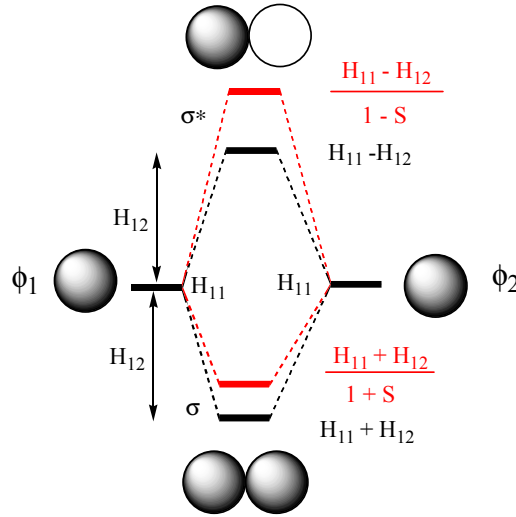


Fig. 2 Diagramme orbitalaire de  $H_2$ . En noir, si on néglige  $S$  devant 1. En rouge, si on ne néglige pas  $S$  devant 1.

Pour une étude qualitative simplifiée, on peut négliger  $S$  devant 1. Les énergies des niveaux  $\sigma$  et  $\sigma^*$  sont alors symétriques par rapport à  $H_{11}$ .

Le calcul des coefficients des OM  $\sigma$  et  $\sigma^*$  peut être effectué par la méthode générale du § 2, mais il peut être simplifié ici en utilisant la symétrie de la molécule. En effet, la densité électronique correspondant à une OM d'expression  $c_1\phi_1 + c_2\phi_2$  doit être inchangée en tout point de l'espace si on permute les deux atomes 1 et 2, donc  $\phi_1$  et  $\phi_2$ .

$$(c_1\phi_1 + c_2\phi_2)^2 \equiv (c_1\phi_2 + c_2\phi_1)^2$$

$$(c_1\phi_1 + c_2\phi_2) \equiv \pm(c_1\phi_2 + c_2\phi_1)$$

D'où deux possibilités ; avec le signe + :

$$(c_1 - c_2)\phi_1 + (c_2 - c_1)\phi_2 \equiv 0$$

ne peut être vérifié que si  $c_1 = c_2$ . Il s'agit de l'OM liante<sup>2</sup>  $\sigma$ .

$$\sigma = c_1(\phi_1 + \phi_2)$$

Avec le signe moins, on aboutit à  $c_1 = -c_2$  (OM  $\sigma^*$ ). Ces coefficients ne sont définis qu'à un facteur près obtenu par la condition de normalisation. Pour l'OM  $\sigma$  :

<sup>2</sup> On pourrait le vérifier en calculant  $\langle \sigma | \hat{H} | \sigma \rangle$  après détermination de  $c_1$ .

$$\begin{aligned}
 1 &= \langle \sigma | \sigma \rangle = \langle c_1(\phi_1 + \phi_2) | c_1(\phi_1 + \phi_2) \rangle = c_1^2 \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle + c_1^2 \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle + 2c_1^2 \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle \\
 1 &= c_1^2 + c_1^2 + 2c_1^2 \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = c_1^2 (2 + 2S) \\
 c_1 &= \sqrt{\frac{1}{2(1+S)}}
 \end{aligned}$$

Un calcul analogue pour l'orbitale  $\sigma^*$  donne finalement :

$$\begin{aligned}
 \sigma &= \sqrt{\frac{1}{2(1+S)}} (\phi_1 + \phi_2) \\
 \sigma^* &= \sqrt{\frac{1}{2(1-S)}} (\phi_1 - \phi_2)
 \end{aligned} \tag{7}$$

Sous la forme simplifiée où l'on néglige  $S$  devant 1 :

$$\begin{aligned}
 \sigma &= \frac{\sqrt{2}}{2} (\phi_1 + \phi_2) \\
 \sigma^* &= \frac{\sqrt{2}}{2} (\phi_1 - \phi_2)
 \end{aligned}$$

Le *diagramme orbitalaire* de la Figure 2 fait apparaître les niveaux atomiques de 1 et 2 et les niveaux moléculaires  $\sigma$  et  $\sigma^*$ . Dans le cas où  $S$  est négligé devant 1, le niveau  $\sigma$  liant est stabilisé de  $H_{12}$  par rapport au niveau atomique  $H_{11}$  ; le niveau antiliant  $\sigma^*$  est déstabilisé de  $-H_{12}$ . Si on ne néglige plus  $S$  devant 1, le niveau  $\sigma$  est *moins stabilisant* ; on admettra, bien que cela ne soit pas évident, que le niveau  $\sigma^*$  est *plus déstabilisant*. Autrement dit, l'OM antiliante est plus antiliante que l'OM liante n'est liante. Les OM sont représentées de façon symbolique par les OA ( $1s$ ) qui les ont formées avec la phase (signe) correspondante.

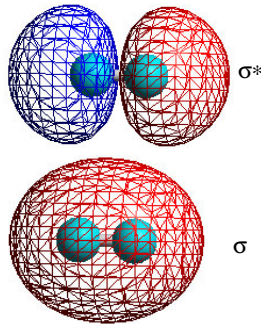


Figure 3. OM calculées (isodensité) de la molécule  $H_2$ .

Dans la Fig. 3 on a représenté une surface d'isodensité ( $\Psi^2 = \text{constante}$ ) calculée des orbitales  $\sigma$  et  $\sigma^*$  de  $\text{H}_2$ . Avec ce mode de représentation, on utilise généralement un code (ici les couleurs bleu/rouge) pour indiquer les phases relatives de la fonction d'onde. On constate que les deux OM présentent une symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire, que  $\sigma$  et  $\sigma^*$  sont respectivement symétrique et antisymétrique (elle change de signe) par rapport au plan médiateur de HH qui est pour cette dernière un plan nodal.

### *Remarque*

Nous avons choisi la même phase pour les OA de la base. Ce choix a été dicté par la recherche de la simplicité, mais reste arbitraire. Supposons que, sous l'empire d'une pulsion masochiste,  $\phi_1$  et  $\phi_2$  aient été prises avec des phases différentes. Les énergies et la structure des OM seraient évidemment les mêmes, mais leur expression aurait été modifiée. On aurait alors  $S < 0$ , donc  $H_{12} > 0$ . L'orbitale liante serait

$$\sigma = 2^{-1/2} (\phi_1 - \phi_2)$$

et son énergie

$$E = H_{11} - H_{12}.$$

## **4.2. Configurations électroniques de la molécule $\text{H}_2$**

Les OM, comme les OA peuvent contenir chacune deux électrons de spins différents (cf. II.2.2). L'état fondamental de  $\text{H}_2$  est donc un état singulet ayant pour configuration  $\sigma^2$ . Dans l'approximation de Hückel (approximation orbitale, cf. III.1.2) où nous nous plaçons, l'énergie totale est la somme des énergies de chaque électron.

Les états excités de plus basse énergie sont un état triplet et un état singulet de configuration  $\sigma^1\sigma^{*1}$ , de même énergie à ce niveau d'approximation. Nous avons vu que le triplet est en fait d'énergie inférieure.

### 4.3. Pourquoi $\sigma$ est-elle liante et $\sigma^*$ antiliante ? Qu'est-ce que la liaison chimique ?

La molécule  $H_2$  présente une *liaison chimique*, avec une distance moyenne entre les noyaux, appelée *longueur de liaison* de 0,74 Å. Cela signifie que l'ensemble de deux protons et deux électrons avec les deux protons à 0,74 Å de distance et les deux électrons dans l'orbitale  $\sigma$  (configuration  $\sigma^2$ ) est plus stable que deux atomes H dont chaque électron est dans une OA  $1s$  (configuration  $1s^1 + 1s^1$ ) quelle que soit la distance de ces atomes.

Pour comprendre ce phénomène, comparons la densité électronique en un point  $M$  dans les deux situations suivantes.

(i) Chaque électron occupe l'OA  $1s$  de chaque atome. La densité totale  $\rho_0(M)$  est la somme des densités de chaque électron en  $M$  :

$$\rho_0(M) = \phi_1^2(M) + \phi_2^2(M)$$

(ii) Les deux électrons sont dans l'OM  $\sigma$ . La densité est  $2\sigma^2(M)$ , soit, dans l'approximation où  $S$  est négligé devant 1 :

$$\rho(M) = 2 \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(M) + \phi_2(M)) \right]^2 = \phi_1^2(M) + \phi_2^2(M) + 2\phi_1(M)\phi_2(M)$$

On voit que la densité s'est accrue du produit  $2\phi_1(M)\phi_2(M) = 2dS$  dans le cas (ii) par rapport au cas (i). Ce produit n'est notable que pour des points  $M$  où  $\phi_1$  et  $\phi_2$  ont *tous les deux* des valeurs importantes, donc des points proches à la fois du noyau 1 et du noyau 2, donc de la région internucléaire : à l'extérieur du segment 1-2, l'une au moins des deux fonctions prend une valeur négligeable. La formation de l'orbitale moléculaire  $\sigma$  provoque un accroissement de charge négative entre les noyaux qui compense la répulsion de ceux-ci. Cet accroissement de charge internucléaire peut être caractérisé par

$$\iiint_{\infty} 2dS = 2S$$

ce qui met à nouveau en évidence le rôle fondamental du recouvrement dans la formation de la liaison chimique.

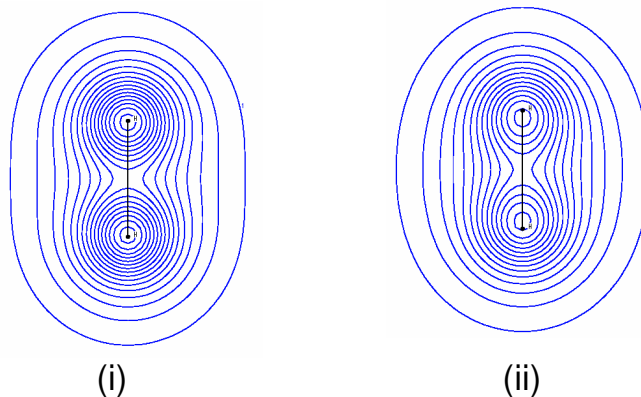


Fig. 4. Courbes d'isodensités calculées de deux électrons dans les cas suivants (i) chaque électron occupe l'OA 1s de chaque atome ; (ii) les deux électrons occupent l'OM 1s. La distance des noyaux est  $0,74 \text{ \AA}$  dans les deux cas

La figure 4 montre les courbes calculées d'isodensité dans les cas (i) et (ii). La formation de l'orbitale  $\sigma^*$  s'accompagne également d'une variation de densité de  $-\phi_1(M)\phi_2(M)$  par électron présent, traduisant cette fois un appauvrissement en électrons dans la région internucléaire. En particulier, la densité est nulle dans le plan médiateur du segment H-H (plan nodal). La localisation électronique se trouve « refoulée » hors de la zone internucléaire, ce qui tend à dissocier la molécule (Fig. 5), en attirant chaque noyau 1 et 2 avec une force différente.

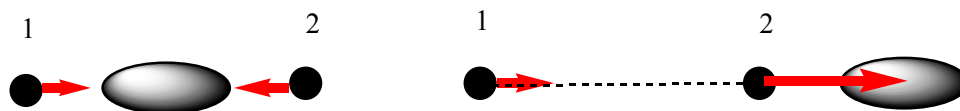


Fig. 5. Effet de charges négatives sur la cohésion de la molécule. A gauche, la présence de charge entre 1 et 2 attire les noyaux l'un vers l'autre. A droite, la présence de charge à l'extérieur du segment 1-2 tend éloigner les noyaux l'un de l'autre.

La différence de localisation électronique dans  $\sigma$  et  $\sigma^*$  apparaît également dans leurs isodensités (Fig. 3).

On peut alors interpréter qualitativement les différences d'énergie entre les orbitales 1s,  $\sigma$  et  $\sigma^*$ , qui est due essentiellement à l'énergie potentielle<sup>3</sup> de l'électron qui y est présent. Dans 1s (atome H) l'électron se trouve à une distance moyenne de 1 bohr ( $0,53 \text{ \AA}$ ) d'un noyau. Dans  $\sigma$ , l'électron se trouve en grande partie à proximité de deux noyaux. Dans  $\sigma^*$  il est « loin » d'un noyau et « très loin » de l'autre.

<sup>3</sup> Sur le rôle relatif de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique dans la liaison chimique, voir par exemple Cohen-Tannounji, *Mécanique Quantique*, p. 1184.

#### 4.4. Variation de l'énergie en fonction de la distance internucléaire

La figure 6 montre comment varient les énergies des niveaux  $\sigma$  et  $\sigma^*$  en fonction de la distance  $d$  des noyaux 1 et 2.

On voit, selon les expressions (6), qu'à  $d$  infini,  $S = 0$  et donc  $H_{12} = 0$  :  $E$  et  $E^*$  tendent vers  $H_{11}$ . Lorsque  $d$  diminue,  $S$  et  $H_{12}$  augmentent en valeur absolue :  $E$  diminue et tend vers une limite finie quand  $S = 1$  pour  $d = 0$  ;  $E^*$  augmente et tend vers l'infini quand  $d$  tend vers zéro.

La partie droite de la fig. 6 représente l'énergie potentielle de la molécule  $H_2$  à l'état fondamental  $\sigma^2$  et à l'état excité  $\sigma^1\sigma^{*1}$ . On doit tenir compte du fait qu'il y a deux électrons et qu'il existe un terme énergétique positif du à la répulsion des noyaux. On néglige cependant l'énergie cinétique (translation, rotation, vibration) des noyaux et pour cela on parle d'énergie potentielle. A l'état fondamental, le système est stabilisé quand  $d$  diminue depuis l'énergie  $2H_{11}$  (2 atomes H isolés) à l'infini grâce à la stabilisation des deux électrons dans  $\sigma$ . Cependant, la répulsion nucléaire augmente : ces deux termes antagonistes se compensent exactement pour la distance internucléaire d'équilibre de la molécule  $H_2$  (0,74 Å). La courbe obtenue est connue sous le nom de *courbe de Morse*.

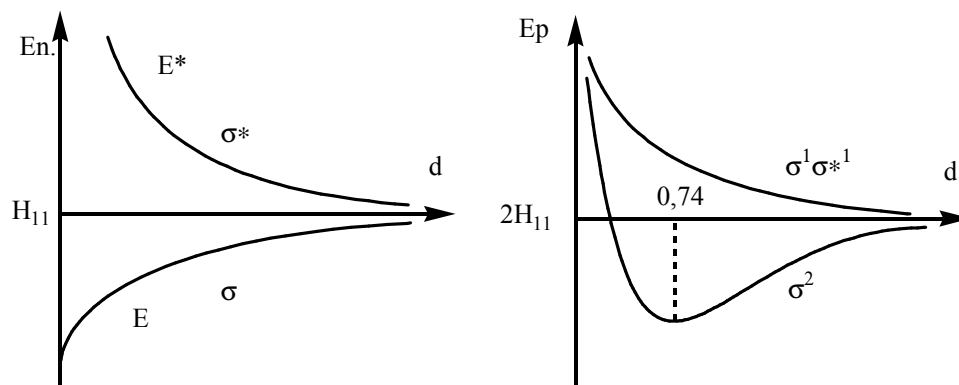


Figure 6. Variation de l'énergie en fonction de la distance internucléaire  $d$ . A gauche, niveaux de OM  $\sigma$  et  $\sigma^*$ . A droite énergie potentielle totale à l'état fondamental  $\sigma^2$  et excité  $\sigma^1\sigma^{*1}$ .

A l'état excité, comme le niveau antiliant est plus déstabilisé que le niveau liant n'est stabilisé, l'énergie électronique est toujours supérieure à sa valeur asymptotique. Il s'y ajoute la répulsion nucléaire. Si on excite une molécule  $H_2$ , elle tend donc à se dissocier.

## 5. Interaction de deux orbitales atomiques différentes ; approximation de la perturbation

Le cas de  $H_2$  était grandement simplifié par la symétrie de la molécule qui impliquait  $H_{11} = H_{22}$ . Nous allons examiner un système à deux centres et deux OA différentes  $\phi_1$  et  $\phi_2$  qui pourrait être représenté par la molécule LiH. L'atome 1 est l'hydrogène avec une OA de valence  $1s$  notée  $\phi_1$  et l'atome 2 est le lithium avec un OA de valence  $2s$  notée  $\phi_2$ . L'hydrogène est plus électronégatif que le lithium, ce qui entraîne  $H_{11} < H_{22}$  (cf. Tableau 1).

### 5.1. Description et représentation graphique des OM

Les énergies des OM liante  $\sigma$  et antiliante  $\sigma^*$  sont obtenues en résolvant l'équation du 2<sup>ème</sup> degré :

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

Nous nous contenterons pour le moment de signaler les différences avec le cas symétrique de  $H_2$ .

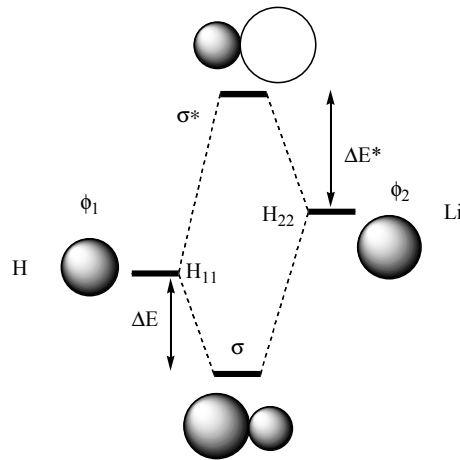


Fig. 7. Diagramme orbitalaire d'un système à deux centres et deux OA (ex LiH)

L'orbitale  $\sigma$  est d'énergie inférieure de  $\Delta E$  au plus bas des niveaux atomiques  $H_{11}$ . L'orbitale antiliante  $\sigma^*$  est d'énergie supérieure de  $\Delta E^*$  au plus haut niveau atomique  $H_{22}$ . On retrouve le fait que le caractère antiliant de  $\sigma^*$  est plus marqué que le caractère liant de  $\sigma$ , soit, en valeur absolue  $\Delta E^* > \Delta E$ .

Dans l'OM liante

$$\sigma = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

on a  $c_1 > c_2 > 0$  ; dans l'OM antiliante

$$\sigma^* = c_1^*\phi_1 - c_2^*\phi_2$$

on a  $c_2^* > c_1^* > 0$ . On peut dire que chaque OM a le caractère dominant de l'OA qui est la plus proche en énergie. Ces caractères dominants sont symbolisés dans la représentation graphique des OM de la Fig. 7 par des lobes de taille croissant comme la valeur absolue du coefficient correspondant.

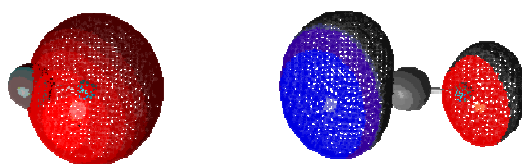


Fig. 8 Isodensités calculées des orbitales  $\sigma$  (à gauche) et  $\sigma^*$  (à droite) de LiH (Li en noir, H en rouge)

Cette représentation est en accord qualitatif avec les isodensités calculées de la Fig. 8.

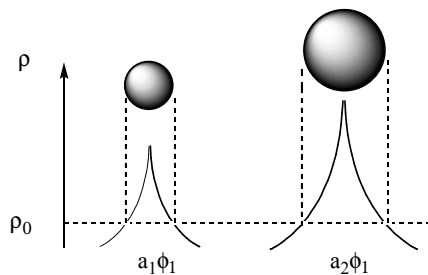


Fig. 9. Isodensités d'une même OA  $\phi_1$  ( $1s$ ) affectée de coefficients  $a_1$  et  $a_2$  avec  $a_2 > a_1 > 0$ .

En effet, si on trace la densité  $\rho$  d'une OA (ici de type  $1s$ ) affectée des coefficients respectifs  $a_1$  et  $a_2$  avec  $a_2 > a_1 > 0$ , on voit sur la Fig. 9 qu'une isodensité  $\rho_0$  correspond à un volume plus grand pour l'OA affectée du plus grand coefficient  $a_2$ .



## 5.2. Polarisation de la liaison, caractère ionique partiel et charges atomiques

Dans l'état fondamental, les deux électrons de valence de LiH occupent l'OM de plus basse énergie, soit la configuration  $\sigma^2$ . Cette orbitale localise la densité électronique principalement au voisinage de H, atome le plus électronégatif. Le lithium a donc partiellement transféré son électron de valence à l'hydrogène : la liaison LiH est polarisée selon Li( $\delta^+$ )-H( $\delta^-$ ). La liaison a acquis un certain « caractère ionique partiel » du à l'inégalité des coefficients  $c_1$  et  $c_2$  de l'orbitale. La densité d'un électron occupant  $\sigma$  est en tout point :

$$\rho = \sigma^2 = (c_1\phi_1 + c_2\phi_2)^2 = c_1^2\phi_1^2 + c_2^2\phi_2^2 + 2c_1c_2\phi_1\phi_2$$

Sa charge, obtenue en sommant dans tout l'espace, se répartit donc selon

$$1 = c_1^2 \int \phi_1^2 dv + c_2^2 \int \phi_2^2 dv + 2c_1c_2 \int \phi_1\phi_2 dv = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S$$

Il est naturel d'attribuer à l'atome 1 la charge  $c_1^2$  et à l'atome 2 la charge  $c_2^2$ . La charge  $2c_1c_2S$  n'appartient en propre à aucun des atomes : c'est la *population de recouvrement*. Dans l'approximation de Mulliken, on convient de la partager équitablement entre les atomes dont les charges électroniques sont alors respectivement

$$q_1 = c_1^2 + c_1c_2S$$

$$q_2 = c_2^2 + c_1c_2S$$

Ces charges pour 1 électron devront évidemment être doublées si deux électrons occupent l'OM. La *charge nette*  $Q$  de chaque atome est l'excès (ou le défaut) d'électrons par rapport à sa neutralité où il posséderait 1 électron dans cette OM, d'où pour la configuration  $\sigma^2$  :

$$Q_1 = 1 - 2q_1$$

$$Q_2 = 1 - 2q_2$$

On pourra vérifier que pour une molécule symétrique telle que  $H_2$ , la valeur de  $c_1 = c_2$  figurant dans (7) conduit à  $Q_1 = Q_2 = 1$ .

## 5.3. Méthode de la perturbation

Le calcul des énergies et des coefficients n'a pas été effectué dans les conditions du § 5.1., bien qu'il ne présente pas de difficulté particulière, parce que le résultat n'aurait guère été « parlant » et n'aurait pas permis de déduire des résultats généraux qualitatifs. Ceci ne peut

être obtenu qu'au prix des approximations plus sévères de la *perturbation*, qui donne une expression simple des quantités  $\Delta E$  et  $\Delta E^*$ .

Le déterminant (4) conduit à l'équation

$$(H_{11} - E)(H_{22} - E) - (H_{12} - ES)^2 = 0$$

On suppose tout d'abord que  $ES$  est négligeable devant  $H_{12}$ . L'équation s'écrit alors

$$E^2 - E(H_{11} + H_{22}) + H_{11}H_{22} - H_{12}^2 = 0$$

Son discriminant est

$$\Delta = (H_{11} + H_{22})^2 - 4H_{11}H_{22} + 4H_{12}^2 = (H_{22} - H_{11})^2 + 4H_{12}^2$$

$$\Delta = (H_{22} - H_{11})^2 \left[ 1 + \frac{4H_{12}^2}{(H_{22} - H_{11})^2} \right]$$

On suppose alors que  $H_{22} - H_{11}$  par hypothèse non nul est grand devant  $H_{12}$  de sorte que la fraction précédente est un infiniment petit du premier ordre  $\varepsilon$ . On calcule alors  $\sqrt{\Delta}$  en utilisant l'approximation

$$\sqrt{1 + \varepsilon} \approx 1 + \frac{\varepsilon}{2}$$

D'où

$$\sqrt{\Delta} = (H_{22} - H_{11}) \left[ 1 + \frac{2H_{12}^2}{(H_{22} - H_{11})^2} \right]$$

ce qui conduit aux solutions en  $E$  :

$$E = \frac{1}{2} \left( (H_{22} + H_{11}) \pm \left[ (H_{22} - H_{11}) + \frac{2H_{12}^2}{(H_{22} - H_{11})} \right] \right)$$

$$E_1 = H_{11} - \frac{H_{12}^2}{(H_{22} - H_{11})}$$

$$E_2 = H_{22} + \frac{H_{12}^2}{(H_{22} - H_{11})}$$

Il apparaît un niveau liant  $E_1$ , stabilisé par rapport à  $H_{11}$ . Le niveau antiliant est déstabilisé de la même quantité par rapport à  $H_{22}$ . L'approximation donc conduit à une légère erreur, puisque, nous l'avons dit  $\Delta E^* > \Delta E$  (Fig. 7), mais permet en revanche une discussion qualitative aisée de l'interaction de deux orbitales.

On voit en particulier que :

- si  $H_{12} = 0$  (ce qui, d'après son expression approchée (5) équivaut à  $S = 0$ ), les niveaux moléculaires sont identiques aux niveaux atomiques : il n'y a aucune interaction, et les OM sont identiques aux OA.

- à recouvrement  $S$  identique, l'interaction est inversement proportionnelle à la différence  $H_{22} - H_{11}$  des niveaux en interaction.

#### 5.4. Interaction de deux orbitales : résumé et bilan énergétique

Nous avons examiné au § 4 l'interaction de deux OA de même énergie (*dégénérées*), avec l'exemple de  $H_2$ , puis de deux OA *non dégénérées* avec l'exemple de LiH et l'approximation perturbative. Ces études ne présument aucunement de la nature des orbitales en interaction : OA, ou OM, appartenant ou non à la même molécule. Les résultats importants que nous récapitulons ici sont donc très généraux.

Si deux orbitales présentent un *recouvrement*  $S$  non nul, il existe une intégrale d'échange  $H_{12}$  non nulle et les deux orbitales interagissent pour donner deux nouvelles orbitales :

- la première est *liante*, d'énergie *inférieure au niveau initial le plus bas*.
- la seconde est *antiliante*, d'énergie *supérieure au niveau initial le plus haut*.

Dans le cas *dégénéré*, la perturbation énergétique est *proportionnelle* à  $S$ .

Dans le cas *non dégénéré*, elle est, au premier ordre, *proportionnelle* à  $S^2$  et *inversement proportionnelle* à la différence d'énergie des niveaux en interaction.

Le bilan énergétique de l'interaction dépend du nombre total d'électrons de ce système. Les divers cas possibles sont présentés dans la Fig. 10.

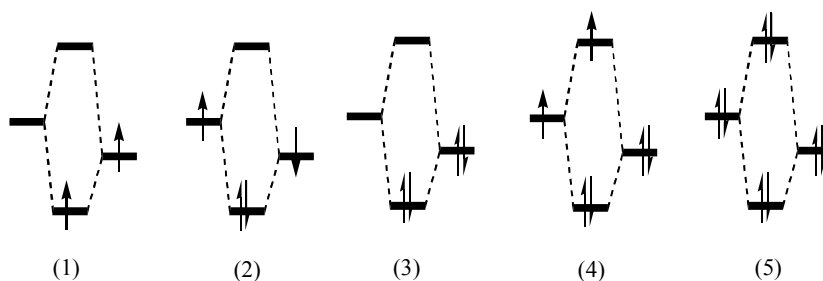


Fig. 10. Cas possibles dans l'interaction de deux orbitales.

- L'interaction à 1 électron (1) amène une stabilisation du système total, par abaissement de l'énergie de cet électron.

- L'interaction à 2 électrons (2) ou (3) est encore plus stabilisante puisque deux électrons sont stabilisés.

- L'interaction à 4 électrons (5) a un bilan nul au premier ordre. Mais elle est en fait déstabilisante si on se rappelle (Fig. 7) que la déstabilisation de l'orbitale liante est plus grande que la stabilisation de l'orbitale antiliante.

- L'interaction à 3 (4) électrons a donc un bilan indécidable qualitativement. Elle est néanmoins presque toujours stabilisante.

## 6. Recouvrement et liaison chimique

Nous avons déjà signalé à plusieurs reprises le rôle crucial joué par le recouvrement dans la liaison chimique. Celle-ci ne se forme que dans la mesure où il existe une intégrale d'échange non nulle, donc un recouvrement non nul, selon la relation (7). Or il existe un critère simple reposant sur des considérations de symétrie pour prévoir des cas de nullité de  $S$ .

### 6.1. Recouvrements nuls par symétrie

Considérons par exemple le recouvrement de l'orbitale  $\phi_1$  de type  $s$  d'un atome 1 et de l'orbitale  $\phi_2$  de type  $p_y$  d'un atome 2 (Fig. 11). La première fonction est symétrique par rapport au plan  $xz$ , la seconde est *antisymétrique* par rapport à ce plan. Le produit  $dS = \phi_1 \phi_2 dv$  change de signe dans un élément de volume  $dv'$  symétrique de  $dv$ , et les éléments différentiels  $dS$  s'annulent deux à deux.

Une condition suffisante de nullité de  $S$  est donc qu'il existe au moins un élément de symétrie commun aux deux orbitales, tel que l'une soit symétrique, l'autre antisymétrique par rapport à cet élément.

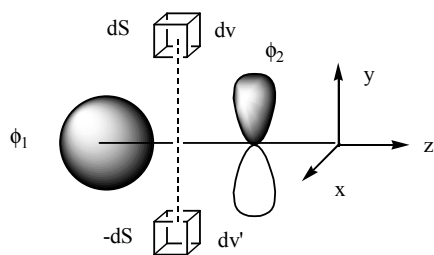


Fig. 11. Recouvrement selon  $z$  d'une orbitale  $s$  et d'une orbitale  $p_y$ .

A contrario, une condition nécessaire pour que  $S$  ne soit pas nul est que les deux orbitales aient la même caractéristique (symétrique ou antisymétrique) par rapport à *tous leurs éléments communs*. Cette règle s'exprime dans le langage de la théorie des groupes en disant que les deux orbitales doivent appartenir à la *même représentation irréductible*. Cependant un simple coup d'œil suffit à reconnaître la nullité des recouvrements des orbitales de la figure 12.

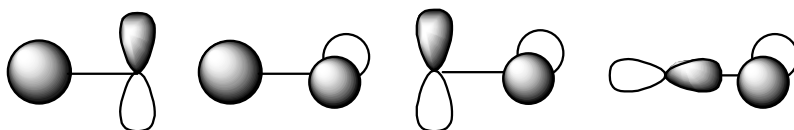


Fig. 12. Quelques couple d'orbitales  $s$  et  $p$  de recouvrement nul

## 6.2. Recouvrement et liaisons $\sigma$ et $\pi$

Les recouvrements non nuls présentés dans la Fig. 13 se classent en deux catégories.

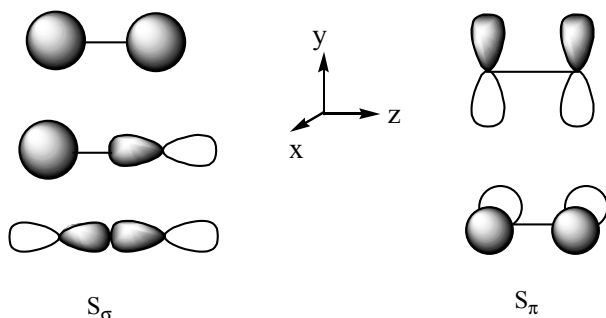


Fig. 13 Recouvrements  $\sigma$  et  $\pi$  de couples d'orbitales  $s$  et  $p$ .

A droite, les orbitales se recouvrent selon un axe de symétrie de révolution commun. Ce recouvrement donne lieu à un couple d'OM  $\sigma$  et  $\sigma^*$  qui présentent cet axe de symétrie. A gauche, il y a un recouvrement latéral d'orbitales  $p$  possédant un plan nodal commun. Il en

résulte un couple d'OM  $\pi$  et  $\pi^*$  qui conservent ce plan nodal passant par l'axe de la liaison. Le recouvrement  $\sigma$  étant plus grand que le recouvrement  $\pi$ , il donne lieu à une *liaison*  $\sigma$  plus forte que la *liaison*  $\pi$ , toutes choses égales par ailleurs.

## 7. Molécules de type AH ; notion d'hybridation des orbitales atomiques

Considérons une molécule de type AH, A étant un atome dont la couche de valence est constituée de 4 OA ns et np (par exemple 2s et 2p). La liaison est prise selon l'axe z (Fig. 14). Les OM sont des combinaisons linéaires de 5 OA numérotées selon

1s(H)	2s(A)	2p <sub>z</sub> (A)	2p <sub>x</sub> (A)	2p <sub>y</sub> (A)
1	2	3	4	5

On écrit le déterminant associé à ce système avec l'approximation  $ES_{ij} \ll H_{ij}$  ( $i \neq j$ ) et en remarquant que  $S_{i4} = S_{i5} = 0$ , d'où  $H_{i4} = H_{i5} = 0$  quel que soit  $i$ .

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & 0 & 0 \\ H_{12} & H_{22} - E & 0 & 0 & 0 \\ H_{13} & 0 & H_{33} - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44} - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{55} - E \end{vmatrix} = 0$$

On a également, comme il s'agit d'une intégrale de Coulomb des diverses OA 2p du fluor :  $H_{33} = H_{44} = H_{55}$ . Ce déterminant a pour solutions évidentes  $H_{44} = E$  et  $H_{55} = E$ , traduisant le fait que les OA  $p_x$  et  $p_y$  n'ayant aucun recouvrement avec 1s(H) restent inchangées : elles donnent des OM *non liantes*,  $n_\pi$  (on pourra aussi appeler ces OM  $n_{px}$  et  $n_{py}$ ) dans la Fig. 14, identiques à ce qu'elles étaient dans l'atome A isolé.

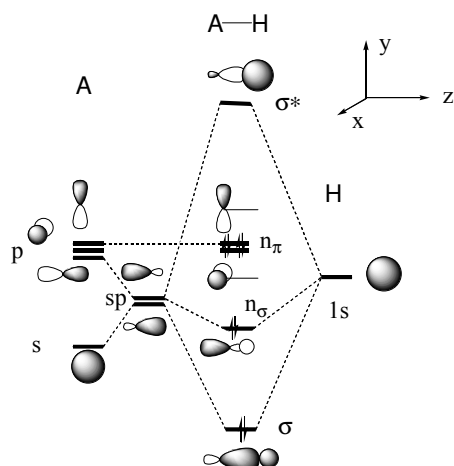


Figure 14. Diagramme orbitalaire simplifié d'une molécule AH

Les autres solutions s'obtiennent en résolvant le déterminant 3X3 et conduisent à 3 OM de la forme

$$\Psi = c_1 \cdot 1s(H) + c_2 \cdot 2s(A) + c_3 \cdot 2p_z(A)$$

Il apparaît ainsi, dans la même OM, un « mélange » de deux OA du même atome,  $2s$  et  $2p_z$ . Ce phénomène est appelé *hybridation des orbitales atomiques*. Bien entendu, en général  $c_2$  est différent de  $c_3$  et chaque OM ne contient pas la même proportion de ces deux OA. On peut même considérer que le mélange s-p est négligeable quand leur différence d'énergie est importante. Cependant, pour construire de façon rapide et qualitative le diagramme orbitalaire (Fig. 14), on peut effectuer une hybridation préalable  $sp$  en remplaçant  $2s$  et  $2p_z$  par les deux combinaisons normalisées  $2s + p_z$  et  $2s - p_z$ , comme indiqué en Fig. 15.

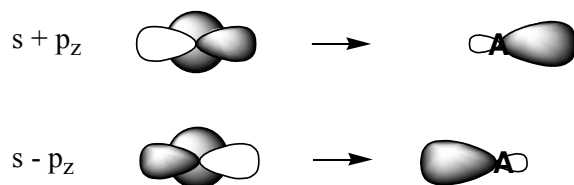


Fig. 15. Hybridation  $sp$

L'une de ces hybrides « pointe » en direction de H et se recouvre fortement avec son OA pour donner les OM  $\sigma$  et  $\sigma^*$ . L'autre ne se recouvre que faiblement et pourra être considérée souvent comme « quasi non-liante »,  $n_\sigma$  dans la Fig. 14.

On peut voir dans la Fig. 16 que les isodensités calculées, pour la molécule HF, présentent un accord qualitatif assez satisfaisant avec cette construction simplifiée.

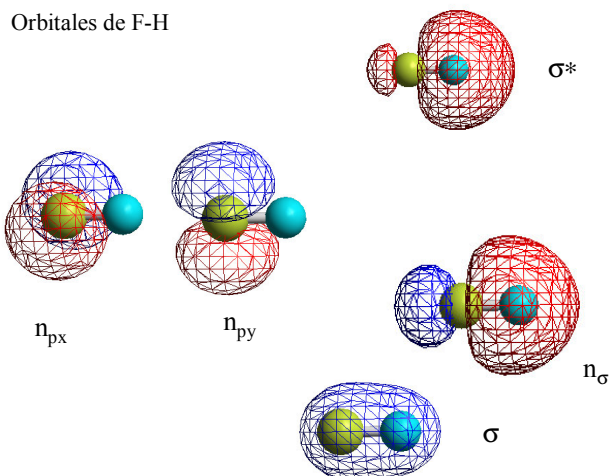


Fig. 16. Isodensités des orbitales de F-H.

On notera que l'orbitale liante  $\sigma$  est principalement localisée sur le fluor, plus électronégatif, au contraire de l'orbitale antiliante  $\sigma^*$ . Dans ce cas particulier, l'orbitale  $n_{\sigma}$  présente un caractère liant assez important.

## 8. Molécules diatomiques symétriques

### 8.1. H<sub>2</sub> et He<sub>2</sub>

La molécule H<sub>2</sub> a été étudiée en détail et nous avons vu qu'à l'état fondamental elle a pour configuration  $\sigma^2$ . Avec deux électrons liants dans une orbitale  $\sigma$ , nous dirons que la molécule possède une liaison  $\sigma$ .

La molécule He<sub>2</sub> présente les mêmes OA de valence que H<sub>2</sub>, donc le même diagramme orbitalaire. Sa configuration électronique serait  $\sigma^2\sigma^{*2}$ . La stabilisation des deux électrons liants est compensée, et même au-delà, par la déstabilisation des électrons antiliants : il s'agit d'une interaction à 4 électrons, répulsive, et la molécule n'existe pas<sup>4</sup>. L'ion He<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $\sigma^2\sigma^{*1}$ ) présente interaction stabilisante à 3 électrons et une énergie de liaison de l'ordre de 300 kJmol<sup>-1</sup> avec une distance internucléaire d'équilibre de 1.04 Å. Le « bilan de liaison » est de 1 électron liant, soit une demi-liaison  $\sigma$ .

### 8.2. Diagramme orbitalaire des molécules de type A<sub>2</sub>

<sup>4</sup> Il existe en fait des états métastables excités de He<sub>2</sub> qui font intervenir d'autres OA que celles de la couche de valence. En outre des interactions faibles de Van der Waals existent entre les atomes.



Le diagramme orbitalaire des molécules de type  $A_2$  (couche de valence  $s$  et  $p$ ) est de deux types. Le premier correspond aux cas de  $F_2$  et  $O_2$  et peut s'établir en considérant qu'il n'y a pas d'hybridation  $s-p$  (Fig.17) à cause de la grande différence d'énergie  $2s-2p$  (cf. Table 1).

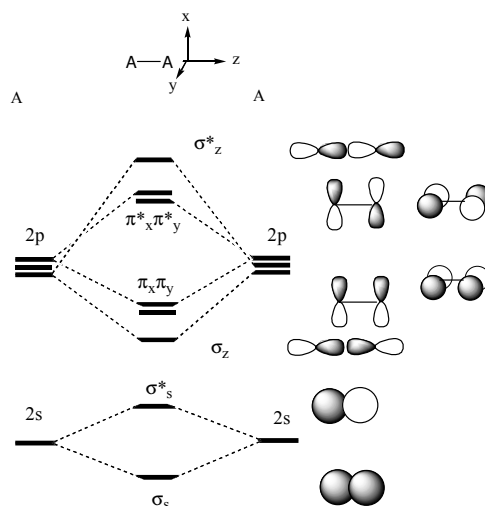


Fig. 17. Diagramme orbitalaire de  $F_2$  et  $O_2$ .

Les orbitales  $2s$  se combinent entre elles pour former un premier ensemble  $\sigma_s$  et  $\sigma^*_s$ , les orbitales  $2p$  se combinent entre elles pour former un couple  $\sigma_z$  et  $\sigma^*_z$  et deux couples  $\pi_x\pi_y$  et  $\pi^*_x\pi^*_y$ . On remarquera que l'écart liant-antiliant est plus petit pour les  $\pi$  que pour les  $\sigma$  en raison du plus faible recouvrement.

Pour les molécules  $N_2$ ,  $C_2$  et  $B_2$ , il y a par rapport au cas précédent une inversion des niveaux  $\sigma_z$  et  $\pi_{x,y}$ . Ce phénomène provient du fait que les OA  $2s$  et  $2p$  se rapprochant le long de cette séquence, les OM  $\sigma_s$  et  $\sigma_z$  se rapprochent également. Etant de même symétrie, il existe entre elles un recouvrement et donc une intégrale d'échange non nulles. Ces niveaux « se repoussent », et  $\sigma_z$  passe au-dessus de  $\pi_{x,y}$  avec lesquelles elle n'a aucune interaction pour raison de symétrie.

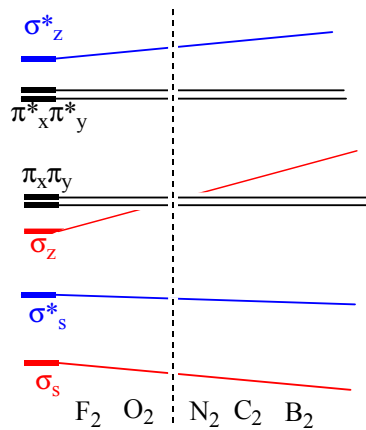


Fig. 18. Variations relatives des niveaux orbitaux dans les molécules  $A_2$ .

Le même phénomène se produit dans le couple  $\sigma_s$ - $\sigma_s^*$ , mais n'a pas d'incidence sur l'ordre relatif des niveaux.

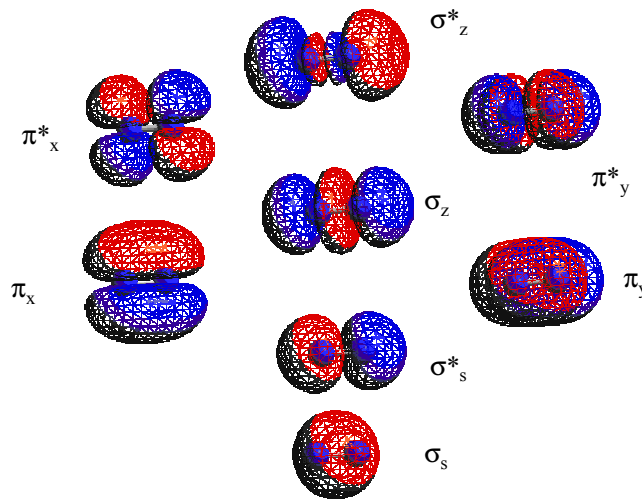


Fig. 19. Isodensités calculées des orbitales de  $N_2$ .

### 8.3. Configuration électronique et étude de la liaison des molécules $A_2$

La configuration électronique à l'état fondamental établie grâce aux diagrammes précédents permet d'expliquer les différentes tendances concernant l'énergie de liaison  $E$  et la distance internucléaire d'équilibre  $d$  ces molécules.

-  $Li_2$  a pour configuration  $\sigma_s^2$ . La molécule comporte une liaison  $\sigma$ , avec  $E = 105$   $\text{kJ.mol}^{-1}$  et  $d = 1.67 \text{ \AA}$ .

-  $\text{Be}_2$  aurait pour configuration  $\sigma^2 \sigma^{*2}$  : le bilan de liaison est nul (2 électrons liants vs. 2 électrons antiliants) ; c'est une situation semblable à celle de  $\text{He}_2$ .

-  $\text{B}_2$  a pour configuration  $\sigma^2 \sigma^{*2} \pi_x^1 \pi_y^1$  ( $E = 280 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $d = 1,59 \text{ \AA}$ ). Les deux électrons célibataires sont dans un arrangement triplet selon la règle de Hund : la molécule, qui présente un moment magnétique permanent, est *paramagnétique*. Le bilan de liaison, deux électrons  $\pi$  liants est donc 1 liaison  $\pi$ , d'où une liaison faible avec une distance  $d$  relativement importante.

-  $\text{C}_2$  a pour configuration, selon la fig. 18  $\sigma^2 \sigma^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2$  qui est un état singulet ( $E = 602 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $d = 1,31 \text{ \AA}$ ) avec un bilan de 2 liaisons  $\pi$ . En fait à cause de la proximité des niveaux  $\sigma_z$  et  $\pi$ , il existe un état triplet pratiquement de même énergie  $(\dots)\sigma_z^2 \pi_{xy}^3$ .

-  $\text{N}_2$  a pour configuration  $(\dots)\pi_{xy}^4 \sigma_z^2$  ( $E = 945 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $d = 1,09 \text{ \AA}$ ). Avec une triple liaison, six électrons liants contribuent à augmenter la densité dans la région internucléaire et la liaison est particulièrement forte et donc courte.

-  $\text{O}_2$  a pour configuration  $(\dots)\pi_{xy}^4 \sigma_z^2 \pi_x^1 \pi_y^1$  ( $E = 497 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $d = 1,21 \text{ \AA}$ ). Avec 4 électrons  $\pi$  liant pour deux antiliants, il ne reste qu'une liaison  $\pi$  et une liaison  $\sigma$ . La molécule est triplet et donc paramagnétique dans son état fondamental. L'ion  $\text{O}_2^+$  ( $E = 770 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $d = 1,12 \text{ \AA}$ ) n'a plus qu'un électron antiliant et un bilan de 2,5 liaisons, plus grand que celui de la molécule neutre. Au contraire, les anions  $\text{O}_2^-$  ( $d = 1,26 \text{ \AA}$ ) et  $\text{O}_2^{2-}$  ( $d = 1,49 \text{ \AA}$ ) sont moins liés que  $\text{O}_2$ .

-  $\text{F}_2$ , de configuration  $(\dots)\pi_{xy}^4 \sigma_z^2 \pi_x^1 \pi_y^1$  ( $E = 157 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $d = 1,44 \text{ \AA}$ ) présente un bilan d'une liaison  $\sigma$ .