

Faut-il " tordre son cou " à l'hybridation ?

par Patrick CHAQUIN,
Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris.

Depuis une dizaine d'années, les éléments de la théorie quantique de la liaison chimique sont enseignés dans le cadre du premier cycle universitaire (*). Généralement, on expose le principe de la méthode de « combinaison linéaire des orbitales atomiques » (C.L.O.A.) qui est utilisée pour décrire les molécules diatomiques homonucléaires ou hétéronucléaires des deux premières périodes de la classification de Mendeleïev. Ensuite, lorsque apparaît un paramètre géométrique angulaire avec les molécules triatomiques, cette description est abandonnée au profit de l'hypothèse *ad hoc* d'hybridation des orbitales atomiques. On définit ainsi les hybridations sp^3 , sp^2 et sp , plus rarement celles qui font intervenir des orbitales d .

Nous voudrions montrer ici que la méthode C.L.O.A. peut être appliquée sans difficulté théorique, ni développement mathématique, à quelques molécules simples ; qu'elle permet, au plan qualitatif, de répondre à la question des angles de valence et d'obtenir des diagrammes énergétiques en accord avec les données de la spectroscopie. Corrélativement, la méthode de l'hybridation classique apparaît, à ce niveau d'enseignement, comme potentiellement dangereuse et superfétatoire.

1. BASES DE LA METHODE DES PERTURBATIONS.

Les orbitales moléculaires C.L.O.A. peuvent être obtenues qualitativement en considérant qu'une molécule est formée de la réunion de deux de ses *fragments* convenablement choisis, le fragment le plus simple étant évidemment l'atome. On regarde comment les orbitales de l'un des fragments sont *perturbées* par les orbitales de l'autre pour former les orbitales de l'entité nouvellement formée. Ce sont ces règles perturbationnelles, intuitives ou aisément démontrables, que nous allons exposer tout d'abord.

1.1. Orbitale.

L'édifice de la Chimie quantique repose, bien entendu, sur la notion d'*orbitale*. Cette notion est suffisamment familière pour

(*) N.D.L.R. : En classes préparatoires aux écoles d'ingénieur également.

que nous ne revenions pas sur sa définition et nous nous contenterons d'en rappeler les caractéristiques utiles. A une orbitale sont associés :

- un volume de localisation ;
- une énergie ;
- des relations de phase, c'est-à-dire de signe de la fonction d'onde dans les différentes régions de l'espace. Ces dernières seront symbolisées graphiquement par la présence/absence de hachures sur les lobes orbitaux. La présence d'un lobe hachuré et d'un lobe non hachuré signifie que la fonction d'onde a un signe différent dans les régions correspondantes, sans préjudice de la nature exacte de ce signe (positif ou négatif).

1.2. Interaction de deux orbitales (1).

Si les conditions sont remplies (cf. infra) pour qu'une interaction se produise entre deux orbitales atomiques ϕ_A , d'énergie E_A et ϕ_B , d'énergie E_B , celles-ci se combinent linéairement pour donner deux nouvelles orbitales, moléculaires cette fois (fig. 1). La

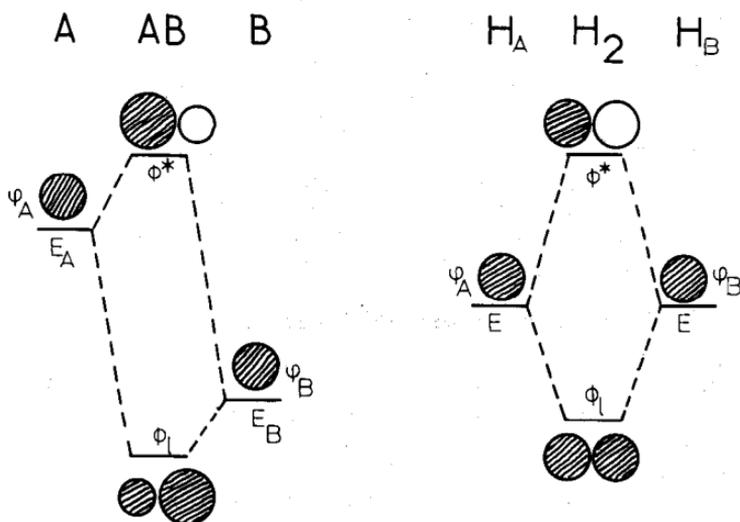


Fig. 1

plus stable est d'énergie inférieure au plus bas niveau initial E_B ; elle est liante, ce qui se caractérise par une continuité de phase entre les atomes A et B. La plus haute est d'énergie supérieure au plus haut niveau initial E_A ; elle est antiliante, ce qui se caractérise par un changement de phase entre A et B. On peut

(1) Cf. appendice A.

encore noter que l'énergie de stabilisation de l'orbitale liante est inférieure, en valeur absolue, à l'énergie de déstabilisation de l'orbitale antiliante. Par ailleurs, l'interaction augmente quand $E_B - E_A$ diminue : elle est donc maximale lorsque $E_A = E_B$. Enfin l'énergie d'interaction croît avec l'intégrale de recouvrement $S = \iiint_{\infty} \phi_A \phi_B dv$ et s'annule avec elle.

1.3. Conditions de symétrie.

Ainsi, pour qu'une interaction se produise entre deux orbitales, il est nécessaire que S ne soit pas nulle. Or, pour que S s'annule, il suffit qu'il existe un élément (axe, plan ou centre) commun aux deux orbitales tel que l'une soit symétrique et l'autre antisymétrique par rapport à cet élément. Un exemple est présenté en fig. 2 : on voit que l'orbitale de type s : ϕ_A est symétrique

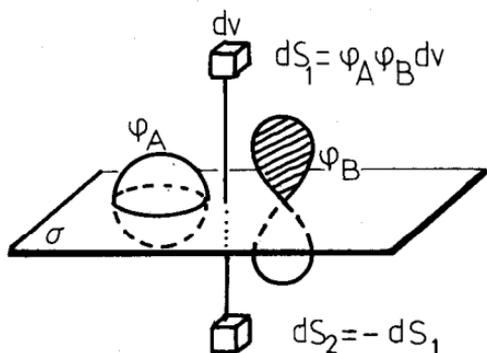


Fig. 2

par rapport au plan σ tandis que l'orbitale de type p : ϕ_B est antisymétrique. Il est donc possible d'associer deux à deux des éléments de volume dv , symétriques par rapport à σ correspondant à des éléments différentiels opposés dS_1 et dS_2 d'où la nullité de S . Dans ce cas, l'énergie d'interaction est nulle, les deux orbitales ne se combinent pas : elles restent inchangées au sein de la molécule et l'on parle alors d'orbitales non liantes. La fig. 3 représente symboliquement des orbitales de caractère liant ou antiliant plus ou moins accentué.

Tous les résultats présentés dans le cas de l'interaction de deux orbitales atomiques peuvent être étendus à des orbitales de molécules ou de fragments de molécules et s'expriment sous la forme la plus générale suivante :

Si on met en présence deux orbitales de même symétrie, elles se perturbent mutuellement de la manière suivante : le plus bas niveau est stabilisé par mélange de son orbitale avec l'orbitale perturbatrice de manière à devenir plus liante, ou le cas échéant, moins antiliante ; le niveau initial supérieur est désta-

bilisé par une combinaison qui tend à le rendre antiliant, ou moins liant.

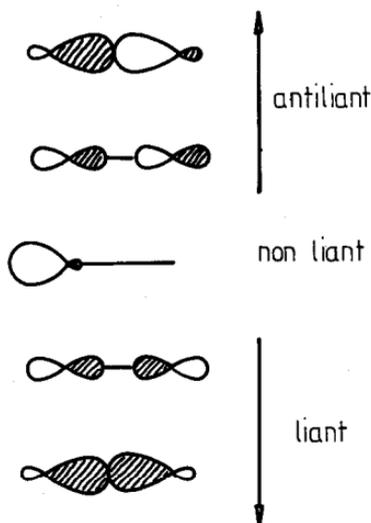


Fig. 3

1.4. Construction de molécules par perturbation de fragments.

La plupart des molécules simples présentent un certain nombre d'éléments de symétrie, et il est essentiel que ces propriétés soient reflétées dans les orbitales moléculaires. Nous envisagerons un exemple simple. Soit une molécule formée de trois atomes notés 1, 2 et 3 portant respectivement les orbitales atomiques ϕ_1 , ϕ_2 et ϕ_3 . Une orbitale de cette molécule s'écrit, suivant l'approximation C.L.O.A. :

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3.$$

Si cette molécule est inchangée dans une opération de symétrie symbolisée par l'opérateur \hat{S} , la densité de probabilité électronique ψ^2 doit, en particulier, rester inchangée, d'où :

$$\hat{S}\psi \equiv \pm \psi.$$

Supposons que par \hat{S} l'atome 1 soit échangé avec l'atome 2, et que l'atome 3 soit invariant :

$$\hat{S}\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3.$$

L'identité précédente sera satisfaite dans deux cas :

- $c_1 = c_2$, correspondant à une orbitale symétrique par rapport à \hat{S} ;
- $c_1 = -c_2$ et $c_3 = 0$, correspondant à une orbitale antisymétrique par rapport à \hat{S} . En particulier, nous constatons donc

que les coefficients des orbitales atomiques de deux atomes qui se correspondent par symétrie doivent être égaux ou opposés (2).

On tiendra compte de ces exigences par un choix judicieux des fragments. Une molécule sera construite à partir de deux fragments, de symétrie au moins aussi élevée que la molécule finale, et dont les orbitales, déjà connues, présentent donc cette symétrie. Ainsi, comme nous le verrons plus loin, une molécule de type AH_2 sera formée à partir de l'atome A et du fragment $H...H$ dont les orbitales ont les mêmes propriétés de symétrie et de topologie que celles de la molécule de dihydrogène H_2 .

2. MOLECULES DIATOMIQUES A_2 .

Nous ne rappellerons cet exemple classique que pour soulever la question généralement plus ou moins éludée de la position respective des niveaux π et σ_z qui s'échangent quand on passe de l'azote à l'oxygène.

Dans la partie gauche de la fig. 4 est représenté le diagramme énergétique d'une molécule A_2 comportant des orbitales ato-

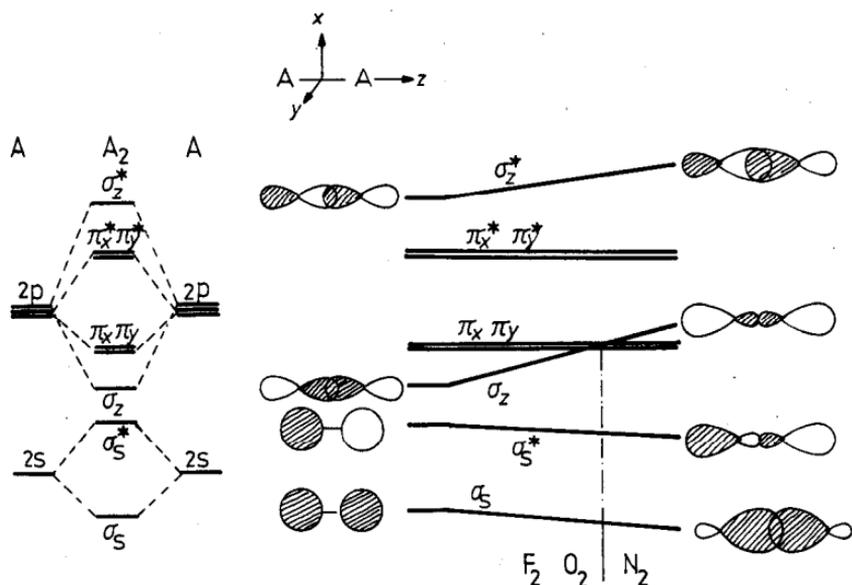


Fig. 4

(2) Nous réservons le cas des dégénérescences qui interviennent lorsque la molécule possède un axe de symétrie d'ordre égal ou supérieur à trois.

miques « utilisables » $2s$ et $2p$, et dans le cas où l'on considère comme négligeable le recouvrement de l'orbitale $2p_z$ d'un atome avec l'orbitale $2s$ de l'autre. Comme les recouvrements entre orbitales de noms différents ($2p_x$ et $2p_z$, $2s$ et $2p_x$, etc.) sont nuls par symétrie, elles se combinent simplement deux à deux. Le recouvrement « axial » $\langle 2p_z | 2p_z \rangle$ étant supérieur au recouvrement « latéral » $\langle 2p_x | 2p_x \rangle = \langle 2p_y | 2p_y \rangle$, leur perturbation est supérieure et l'écart $\sigma_z - \sigma_z^*$ est plus grand que l'écart $\pi_{xy} - \pi_{xy}^*$, d'où la hiérarchie énergétique de ces niveaux.

On peut alors prendre en compte *a posteriori* l'interaction précédemment négligée entre les orbitales $2s$ et $2p_z$. On peut remarquer en effet que les orbitales σ_s et σ_z d'une part, σ_s^* et σ_z^* d'autre part ont les mêmes caractères de symétrie et sont donc susceptibles de se perturber (partie droite de la fig. 4) :

- L'orbitale σ_s est stabilisée par mélange avec une faible proportion de σ_z de manière à devenir plus liante, c'est-à-dire en augmentant la densité électronique entre les deux atomes sans changement de phase.
- L'orbitale σ_z est déstabilisée par mélange avec une faible proportion de σ_s de manière antiliante, c'est-à-dire, en l'occurrence, de manière à rendre σ_z moins liante : σ_s s'ajoute en opposition de phase ou, si l'on préfère, se soustrait, ce qui diminue la densité électronique liante entre les deux atomes. Cette interaction peut être suffisante pour que le niveau σ_z « traverse » les niveaux π avec lesquels, par ailleurs, il n'entre pas en interaction pour raison de symétrie. Ceci dépend de l'importance de l'interaction entre $2s$ d'un atome et $2p_z$ de l'autre, soit :
 - de la proximité en énergie de $2s$ et $2p$;
 - du recouvrement de $2s$ et de $2p_z$, lui-même fonction de la nature de l'atome et de la distance internucléaire.

De même, σ_s^* est stabilisée, rendue moins antiliante par interaction de σ_z^* et σ_z^* est déstabilisée, rendue plus antiliante par mélange avec σ_s^* .

Puisque toutes ces orbitales comportent une contribution à la fois de $2s$ et de $2p_z$, on pourra dire qu'il y existe une hybridation de type $s + p$, mais il faut insister sur le fait que le rapport des coefficients de s et de p varie beaucoup d'une orbitale moléculaire (O.M.) à l'autre : σ_s , proche des niveaux $2s$, ne comporte qu'une faible participation de $2p$. A l'opposé, σ_z^* ne comporte qu'une faible participation de $2s$. En revanche, le mélange $s + p$ est plus prononcé dans les niveaux intermédiaires σ_s^* et σ_z .

3. MOLECULES TRIATOMIQUES DE TYPE AH_2 .3.1. Molécules AH_2 linéaires.

En accord avec la méthode précédemment exposée, nous formons une molécule AH_2 , supposée pour le moment linéaire, en faisant se perturber l'atome A et le groupement $H\dots H$ (fig. 5).

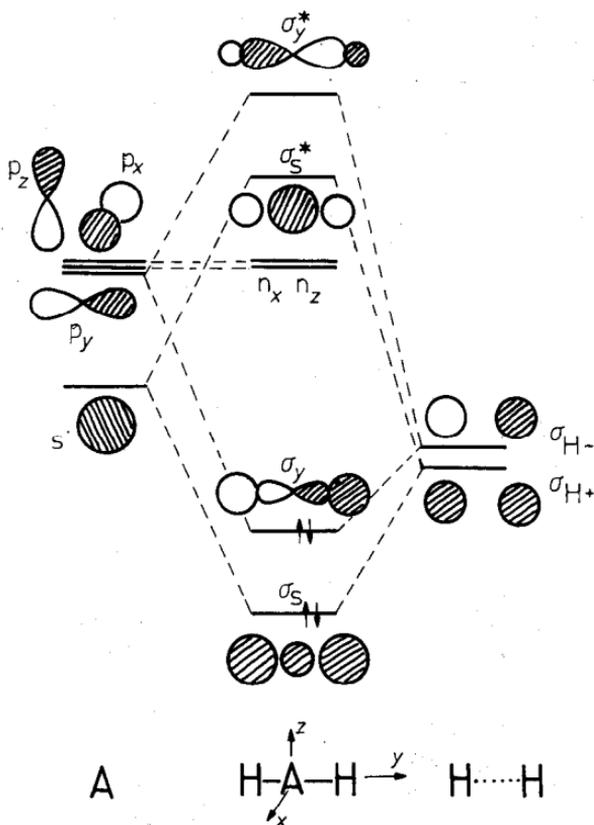


Fig. 5

Ce dernier, analogue à H_2 , présente une orbitale σ_{H+} où les fonctions $1s$ sont en phase, rappelant σ de H_2 , et une orbitale σ_{H-} où les fonctions $1s$ sont en opposition de phase, rappelant σ^* de H_2 . La différence néanmoins réside dans le fait que, ici, les deux atomes d'hydrogène, relativement très éloignés, interagissent peu, de sorte que la différence d'énergie entre les deux combinaisons est pratiquement nulle.

Il est facile de voir que σ_{H+} ne présente de recouvrement non nul qu'avec $2s$ de l'atome A; elle forme donc avec elle

deux combinaisons, l'une en phase, σ_s liante, l'autre en opposition de phase, σ_s^* , antiliante. De même, σ_{H-} se combine à $2p_y$ et à elle seule pour former σ_y et σ_y^* . Les orbitales $2p_x$ et $2p_z$ ne sont pas perturbées par raison de symétrie et demeurent donc inchangées : elles constituent des orbitales non-liantes n_x et n_z .

Le prototype de cette molécule est l'hydrure de béryllium BeH_2 . Les quatre électrons provenant des atomes d'hydrogène et de la deuxième couche électronique du béryllium occupent les deux O.M. σ liantes dans l'état de plus basse énergie (état fondamental) de la molécule. On peut remarquer qu'aucune hybridation ne se produit et que les deux orbitales σ sont d'énergies différentes et délocalisées sur l'ensemble de la molécule. De plus, chacune d'entre elles possède la symétrie de la molécule.

3.2. Molécules AH_2 angulaires.

Lorsqu'on ferme l'angle HAH , la seule différence apparaissant dans le schéma perturbational est que la combinaison σ_{H+} pré-

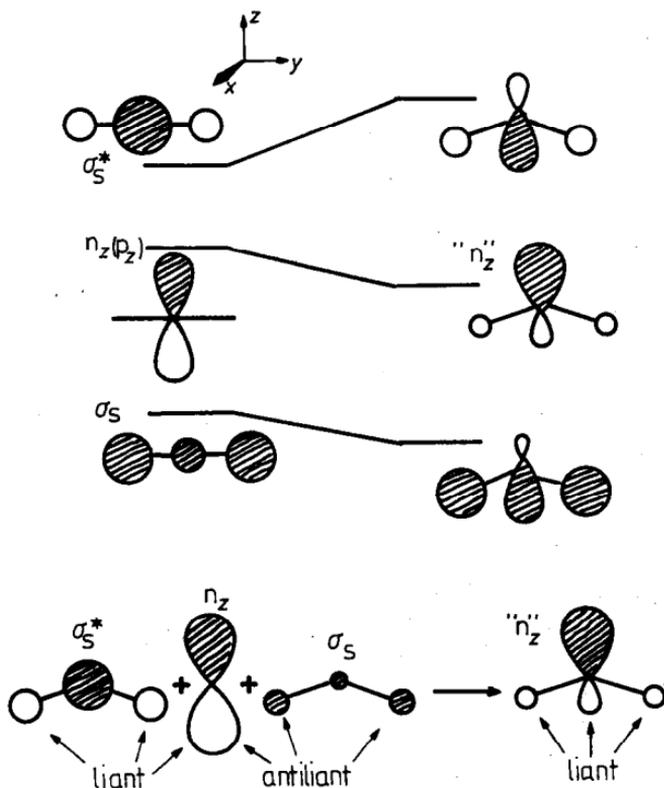


Fig. 6

sente maintenant un recouvrement non nul avec $2p_z$. On doit donc s'attendre à obtenir des O.M. mélangeant à la fois $2p_z$, $2s$ et σ_{H-} . En d'autres termes, le pliage de HAH se traduit par une perturbation de σ_s et σ_s^* par l'orbitale $2p_z$ (fig. 6). L'orbitale σ_s est stabilisée par p_z avec laquelle elle interagit de manière à augmenter son caractère liant. En revanche, σ_s^* voit son caractère antiliant augmenter. La perturbation de p_z est plus délicate à analyser, puisqu'elle subit une interaction liante avec σ_s^* et antiliante avec σ_s : on voit (bas de la fig. 6) que les fonctions d'onde s'annihilent partiellement sur les hydrogènes. Néanmoins, en raison de la proximité énergétique de σ_s^* et p_z , c'est l'interaction liante qui l'emporte. Ainsi, l'orbitale finale n_z , non liante en première approximation, peut en réalité comporter un caractère liant non négligeable.

Les trois orbitales impliquent une hybridation $s + p$ mais ici encore avec des proportions très variables de s et de p . Cepen-

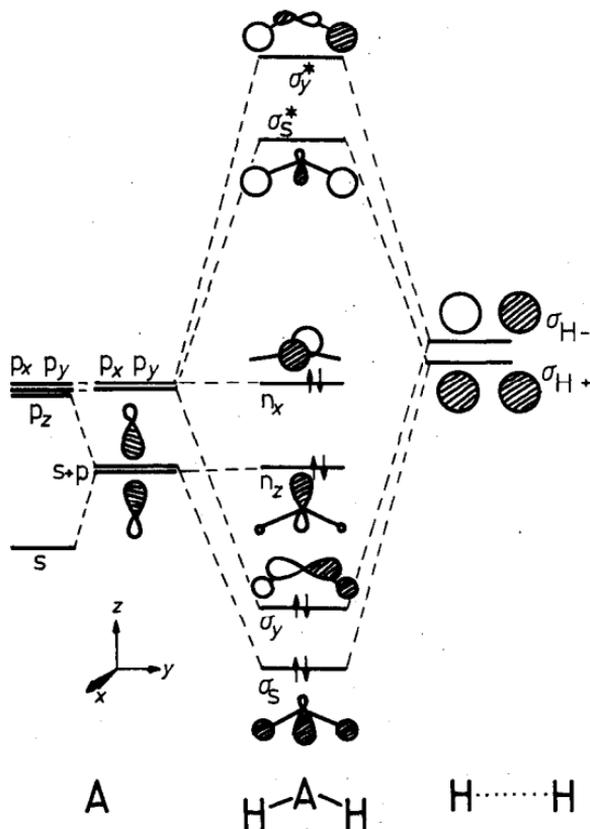


Fig. 7

nant, malgré l'approximation que cela comporte donc, on pourra, pour plus de commodité, considérer une hybridation préalable sp classique à part égale de s et de p (fig. 7); l'une des hybrides ne se recouvre que faiblement avec σ_{H^+} et donne une O.M. quasi non liante, l'autre fournissant σ_s^* et σ_s .

L'eau est le prototype de cette molécule; le remplissage électronique correspondant est présenté dans la fig. 7. On trouve, comme pour BeH_2 , deux orbitales σ d'énergie différente, mais également deux paires électroniques « libres » non équivalentes n_x et n_z tant du point de vue de l'énergie que de la localisation spatiale. Ce résultat va à l'encontre de ce que suggère l'hybridation sp^3 classique : deux liaisons σ localisées et équivalentes et deux paires libres équivalentes. Or, les données expérimentales, en particulier la spectroscopie de photo-électrons, permettent de trancher sans ambiguïté en faveur du modèle C.L.O.A. : les fonctions d'ondes correspondant aux deux paires libres de l'eau ont bien des symétries et des énergies différentes; de plus n_z présente bien le caractère liant que prévoit la théorie.

3.3. Géométrie des molécules AH_2 .

La supériorité de la méthode C.L.O.A. sera encore plus manifeste quand nous aurons montré qu'elle permet, dans quelques cas simples, de prévoir sans calcul la géométrie des molécules.

Pour cela, nous allons évaluer la variation qualitative de l'énergie des O.M. lorsqu'on passe d'une géométrie linéaire à une géométrie angulaire, donc au voisinage d'un angle de 180° . Nous admettons que l'énergie diminue (l'O.M. est stabilisée) quand le recouvrement total augmente dans l'orbitale moléculaire, et inversement. Il en résulte le diagramme présenté en fig. 8 (diagramme de Walsh). L'orbitale σ_s , en raison de la symétrie sphérique des orbitales atomiques en jeu n'est que faiblement affectée par le pliage. Cependant, elle est conceptuellement stabilisée du fait que la distance entre les deux atomes d'hydrogène diminue et donc que le recouvrement de leurs orbitales $1s$ augmente. L'énergie de l'orbitale σ_y croît, car le recouvrement ne se fait plus suivant la direction où l'orbitale p_y est maximale. En revanche, n_z , qui présente initialement un recouvrement nul avec σ_{H^+} voit ce recouvrement augmenter lorsqu'on s'écarte de la linéarité. On peut comparer les valeurs absolues de ces variations en admettant que le recouvrement d'une orbitale $1s$ et d'une orbitale p varie comme le cosinus de l'angle de l'axe de symétrie de cette dernière avec la direction de la liaison. Au début du pliage, cet angle (θ) est voisin de 90° pour p_z : la fonction $\cos \theta$ est au voisinage de son inflexion et croît rapidement à partir de zéro. Au contraire, pour σ_y , cet angle ($90^\circ - \theta$) est au voisinage de zéro et

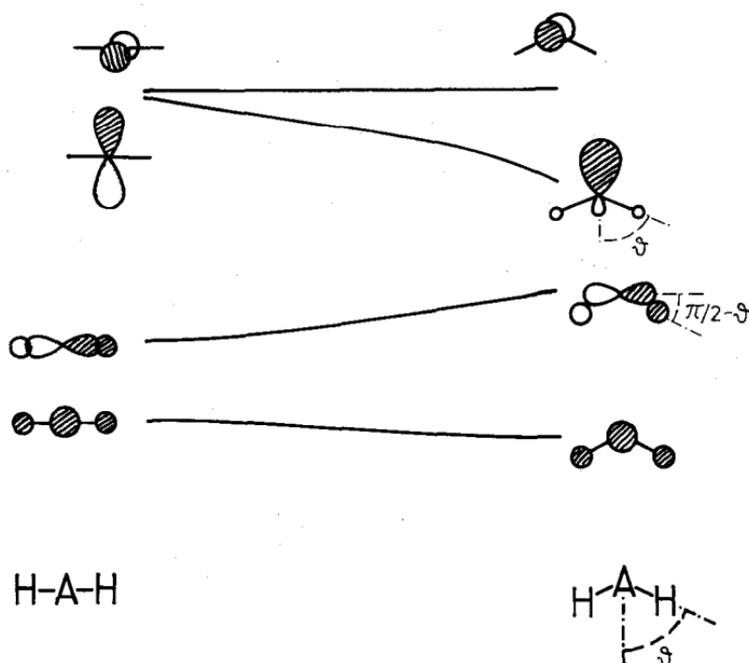


Fig. 8

la fonction cosinus, au voisinage de son maximum, diminue lentement. Donc, en valeur absolue, la pente initiale de n_z sera supérieure à celle de σ_y . Dès lors, la géométrie est tributaire du nombre d'électrons présents dans le système :

- l'ion H_3^+ (2 électrons) est triangulaire ;
- la molécule BeH_2 est linéaire, ce qui stabilise σ_y ;
- la molécule BH_2 a une géométrie angulaire, ici difficilement prévisible qualitativement ;
- le carbène CH_2 est sans ambiguïté angulaire dans son état singulet de configuration électronique $\sigma_s^2\sigma_y^2n_z^2$; le carbène triplet $\sigma_s^2\sigma_y^2n_z^1n_x^1$ est également angulaire, et l'on conçoit qu'il montre un angle de valence supérieur ;
- la molécule d'eau H_2O sera angulaire avec 8 électrons.

4. MOLECULES AH_3 .

4.1. Construction des orbitales du groupement H_3 triangulaire.

Appliquant toujours la même méthode des « fragments », nous construisons tout d'abord les orbitales d'un ensemble de trois

atomes d'hydrogène formant un triangle équilatéral. Cette tâche serait considérablement allégée par l'utilisation de la théorie des groupes de symétrie, mais nous nous interdisions d'y recourir puisque son enseignement n'apparaît qu'au niveau du deuxième ou du troisième cycle de l'Université. Aussi considérerons-nous que le fragment H_3 lui-même est formé des deux fragments déjà rencontrés H et HH (fig. 9). Lorsque ces fragments sont séparés

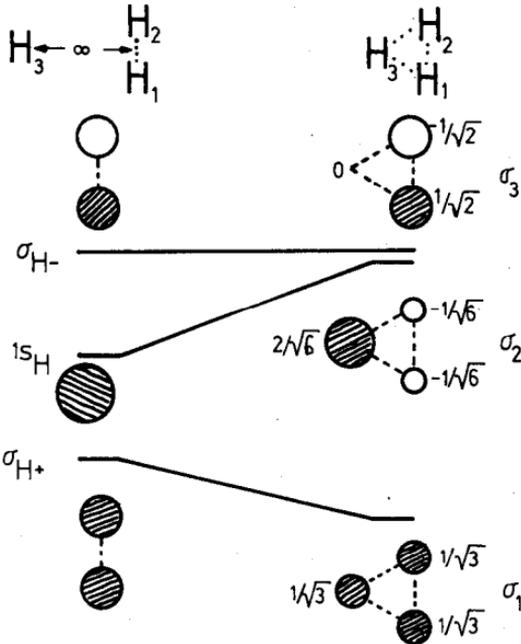


Fig. 9

par une distance infinie, HH présente ses deux orbitales σ_{H+} et σ_{H-} et H une orbitale $1s_H$ d'énergie intermédiaire. Quand la distance diminue, σ_{H+} , seule (par symétrie), interagit avec $1s_H$: dans l'état final du système, la combinaison en opposition de phase se trouve avoir la même énergie que σ_{H-} (non perturbée) et forme avec elle un ensemble doublement dégénéré. Ce résultat n'est pas évident intuitivement (3) et nous allons le justifier brièvement. Appelons σ_1 , σ_2 et σ_3 (voir fig. 9) les orbitales du groupe H_3 et ϕ_1 , ϕ_2 et ϕ_3 les orbitales atomiques $1s$ des hydrogènes. L'orbitale σ_1 a pour expression :

$$\sigma_1 = c_{11} \phi_1 + c_{12} \phi_2 + c_{13} \phi_3.$$

La symétrie d'ordre 3 impose :

$$c_{11} = c_{12} = c_{13},$$

(3) Il est démontré dans l'appendice B.

et la condition de normalisation s'écrit :

$$c_{11}^2 + c_{12}^2 + c_{13}^2 = 1,$$

d'où finalement :

$$c_{11} = c_{12} = c_{13} = 3^{-1/2}.$$

D'autre part :

$$\sigma_3 = c_{31} \phi_1 + c_{32} \phi_2,$$

avec, pour les mêmes raisons $c_{31} = -c_{32} = 2^{-1/2}$. Dès lors, σ_2 sera constituée du « reste » des trois orbitales atomiques qui doivent être « utilisées » une fois et une seule, ce qui s'exprime par trois relations du type :

$$c_{1k}^2 + c_{2k}^2 + c_{3k}^2 = 1$$

qui permettent de calculer les coefficients portés sur le schéma. La dégénérescence de σ_2 et σ_3 (c'est-à-dire l'égalité de leurs énergies) peut être montrée en calculant le recouvrement total de chacune de ces orbitales. Si on appelle S_0 le recouvrement de deux orbitales $1s$ placées à la même distance et affectées d'un coefficient égal à 1, les recouvrements totaux valent respectivement :

$$S_2 = 2 \cdot 2/6^{1/2} \cdot (-1/6^{1/2}) \cdot S_0 + 1/6^{1/2} \cdot S_0 = -1/2 \cdot S_0$$

$$S_3 = 1/2^{1/2} \cdot (-1/2^{1/2}) \cdot S_0 = -1/2 \cdot S_0.$$

On peut encore s'étonner que σ_2 et σ_3 ne présentent pas une symétrie d'ordre 3 et semblent privilégier le sommet 3 par lequel passe un plan de symétrie. En réalité, toute combinaison linéaire normalisée de σ_2 et σ_3 est une solution du problème et d'autres combinaisons feraient apparaître un plan de symétrie passant par 1 ou par 2. C'est le mode de construction choisi ici qui assigne au sommet 3 un rôle particulier. Par ailleurs, on peut remarquer que la somme des carrés des coefficients de σ_2 et σ_3 sur chaque atome est la même et vaut $2/3$. L'ensemble de ces deux orbitales respecte donc bien la symétrie d'ordre 3.

4.2. Molécule AH_3 plane.

Le diagramme énergétique de ce type de molécule est donné en fig. 10. On remarque que l'orbitale $2s$ de l'atome A ne présente de recouvrement non nul qu'avec la combinaison σ_1 , de même que p_x et p_y n'interagissent respectivement qu'avec σ_2 et σ_3 . On montre aisément, avec les coefficients de ces dernières et la relation $S = S_0 \cos \theta$, que les recouvrements de ces deux couples sont identiques et que par conséquent les couples σ_x et σ_y d'une part, σ'_x et σ'_y d'autre part, demeurent dégénérés. Ici encore, il n'apparaît aucune hybridation.

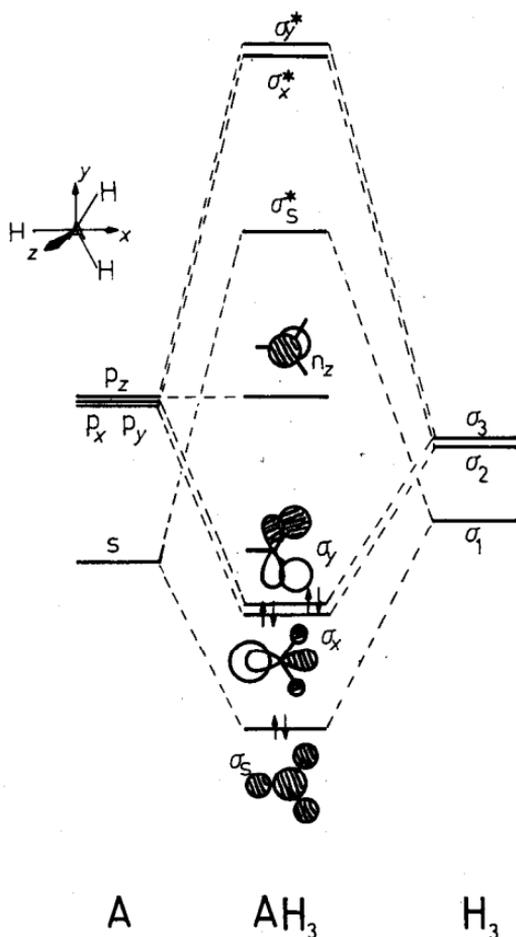


Fig. 10

4.3. Molécule AH₃ pyramidale.

Il existe cette fois un recouvrement de σ_1 avec $2s$ et $2p_z$. La même démarche qu'en 3.2 nous conduit au diagramme « simplifié » de la fig. 11 dans lequel nous avons effectué une hybridation préalable sp . Les niveaux σ_x et σ_y ne sont pas qualitativement modifiés par rapport au cas précédent. La configuration électronique présentée correspond au cas typique de l'ammoniac.

4.4. Géométrie des molécules AH₃.

Avec un raisonnement parallèle à celui de 3.3, on obtient aisément le diagramme de Walsh présenté sur la fig. 12. Le

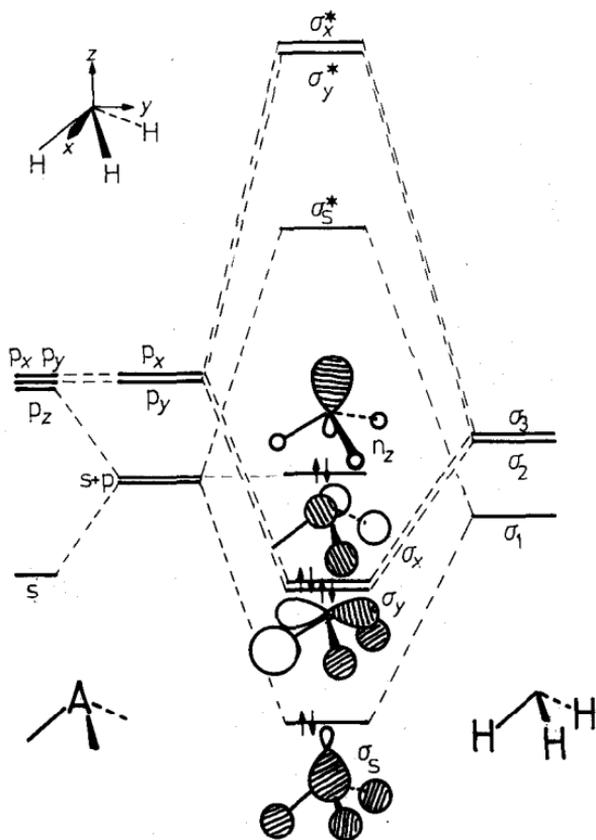


Fig. 11

niveau σ_s , est très légèrement stabilisé par « pyramidalisation », les niveaux σ_x et σ_y sont sensiblement déstabilisés, tandis que l'orbitale initialement non liante n_z est fortement stabilisée. On conçoit ainsi que CH_3^+ et BH_3 , comportant 6 électrons dans ces niveaux; soient planes, de même que CH_3 qui en comporte 7. En revanche, CH_3^- , NH_3 et H_3O^+ , avec 8 électrons, sont pyramidaux.

5. MOLECULES AH_4 , TETRAEDRIQUES.

5.1. Orbitales du groupement H_4 .

La fig. 13 montre la construction du groupement H_4 , dans le système de référence choisi, par approche de deux groupements HH . Les deux combinaisons σ_{H^-} ne sont pas perturbées, par raison de symétrie. Les deux combinaisons σ_{H^+} interagissent

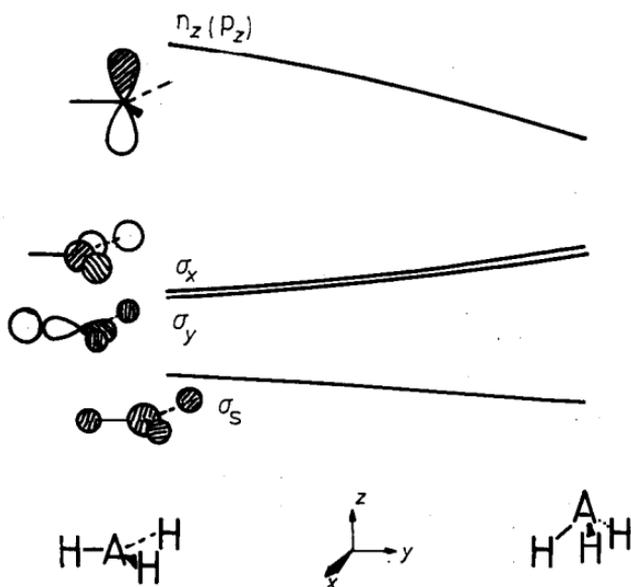


Fig. 12

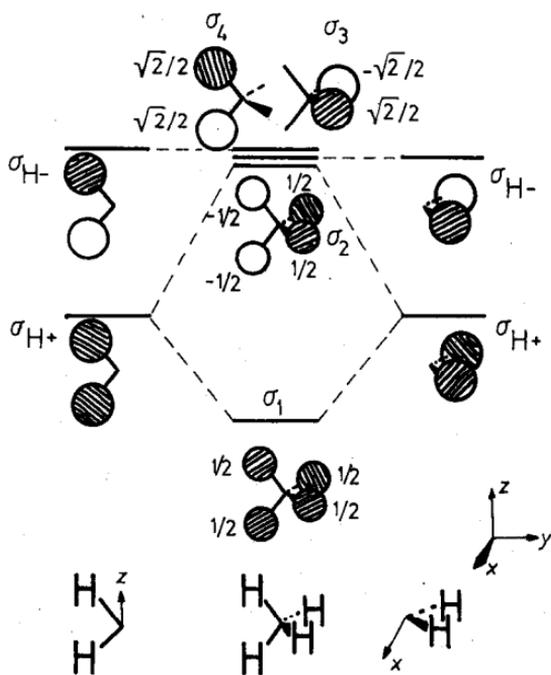


Fig. 13

et on obtient finalement une combinaison totalement symétrique de basse énergie et trois niveaux dégénérés, d'énergie plus élevée. On peut faire au sujet de ces derniers les mêmes remarques qu'au paragraphe 4.1.

5.2. Orbitales du méthane.

Les orbitales du méthane sont présentées en fig. 14. Chaque orbitale $2s$ et $2p$ du carbone se combine avec une et une seule orbitale du groupement H_4 . On obtient finalement un niveau totalement symétrique et trois niveaux dégénérés, et leurs contreparties antiliantes. Il n'apparaît aucune hybridation.

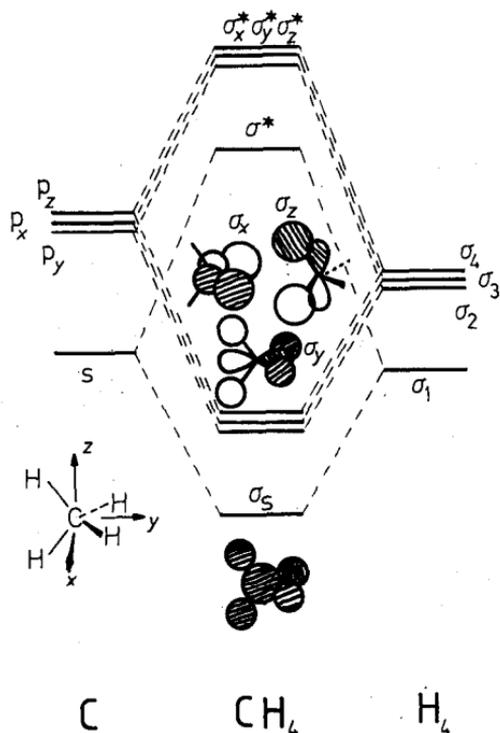


Fig. 14

6. FAUT-IL « TORDRE SON COU » A L'HYBRIDATION ?

La méthode C.L.O.A., on l'a vu, amène à considérer des orbitales moléculaires généralement non localisées entre deux atomes et possédant la symétrie de l'ensemble de la molécule. Et de fait, un électron placé dans un potentiel (créé par les noyaux)

possédant une certaine symétrie, se répartit dans l'espace avec la même symétrie. Les fonctions atomiques de base sont des fonctions propres de l'hamiltonien atomique, et les diagrammes énergétiques obtenus permettent d'interpréter qualitativement un certain nombre de résultats spectroscopiques (absorption électronique, spectres de photoélectrons).

A l'opposé, les orbitales moléculaires construites à partir d'hybrides sont localisées entre deux atomes, ce qui présente l'avantage (mais est-ce bien un avantage ?) d'une certaine continuité avec la représentation de Lewis de la liaison chimique. En revanche, les orbitales hybrides ne sont plus des solutions de l'hamiltonien atomique (4), et ne possèdent plus la symétrie de la molécule. Il faut alors renoncer à tout renseignement sur l'énergie de chaque orbitale moléculaire. Seule l'énergie *totale* de la molécule peut être calculée ; de même, on ne peut obtenir par cette méthode que la répartition électronique *globale*.

D'autre part, au niveau de l'enseignement où elle figure, l'hybridation ne permet pas de prévoir les géométries moléculaires, se contentant d'une description *a posteriori*. Pire, elle apparaît trop souvent comme le *deus ex machina* tiré de sa manche par le professeur pour sauver l'édifice de la Physique quantique de ce terrible paradoxe : comment des orbitales *s* et *p* peuvent-elles donner des angles de valence différents de 90° ! Nous espérons avoir montré l'absence de fondement de ce problème.

A notre sens, l'enseignement au niveau du premier cycle de la théorie de l'hybridation ne présente guère que des inconvénients. Si on répugne parfois à la faire disparaître des programmes, c'est moins en raison des services qu'elle rend que de sa large diffusion dans les manuels, de Chimie organique en particulier, ce qui contribue évidemment à cette diffusion. Peut-être faudrait-il rompre ce cercle vicieux. D'autant plus que, dans le vocabulaire courant de la Chimie organique, l'hybridation se réfère essentiellement à la géométrie de l'environnement atomique et que l'on pourrait aisément y remplacer les termes « carbone hybridé sp^3 , sp^2 ou sp » par « carbone tétraédrique, plan trigonal ou linéaire », par exemple.

(4) Cf. appendice C.

APPENDICES

Appendice A

Soient deux atomes A et B possédant respectivement les orbitales ϕ_A (d'énergie E_A) et ϕ_B (d'énergie E_B), et \hat{H} l'hamiltonien du système. Une fonction d'onde propre du système, ψ , est une solution exacte de l'équation de SCHRÖDINGER :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

dont la résolution analytique est généralement impossible. Une solution approchée Φ est posée *a priori* sous forme de combinaison linéaire des orbitales atomiques (méthode C.L.O.A.), soit :

$$\Phi = c_A \phi_A + c_B \phi_B$$

Φ n'est donc pas une solution de (1). Cependant, un postulat de la mécanique quantique permet d'en calculer l'énergie « moyenne », soit :

$$E = \frac{\iiint_{\infty} \Phi \hat{H} \Phi \, dv}{\iiint_{\infty} \Phi \Phi \, dv} \quad (2)$$

Les coefficients c_A et c_B sont optimisés de façon que E soit mini-

male, ce qui entraîne $\frac{\delta E}{\delta c_A}$ et $\frac{\delta E}{\delta c_B}$ égaux à zéro. En déri-

vant (2) par rapport à c_A et en tenant compte, outre de la condition précédente, de la condition de normalisation de ϕ_A et ϕ_B :

$$\iiint_{\infty} \phi_A \phi_A \, dv = \iiint_{\infty} \phi_B \phi_B \, dv = 1$$

et de l'hermiticité de l'opérateur hamiltonien :

$$\iiint_{\infty} \phi_A \hat{H} \phi_B \, dv = \iiint_{\infty} \phi_B \hat{H} \phi_A \, dv$$

on obtient :

$$c_A (H_{AA} - E) + c_B (H_{AB} - E S_{AB}) = 0$$

où

$H_{AB} = \iiint_{\infty} \phi_A \hat{H} \phi_B \, dv$ est appelée intégrale coulombienne quand $A = B$ et intégrale d'échange quand $A \neq B$; ces

grandeurs sont homogènes à des énergies et négatives ; H_{AA} représente l'énergie d'un électron placé dans ϕ_A , donc en l'absence de « mélange » entre les deux orbitales atomiques, mais en pré-

sence de l'atome B. Nous admettrons cependant $H_{AA} = E_A$, énergie de l'électron dans l'atome A isolé; H_{AB} est l'énergie « d'échange », due au « mélange » des orbitales atomiques au sein de l'orbitale moléculaire.

$S_{AB} = \iiint_{\infty} \phi_A \phi_B dv$ est l'intégrale de recouvrement, sans dimension.

La dérivation de (2) par rapport à c_B fournit une deuxième relation, soit finalement le système :

$$\begin{cases} c_A(H_{AA} - E) + c_B(H_{AB} - ES_{AB}) = 0 \\ c_A(H_{AB} - ES_{AB}) + c_B(H_{BB} - E) = 0 \end{cases} \quad (4)$$

qui possède une solution non triviale si :

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

Cette équation du second degré en E possède deux racines réelles, d'où deux solutions correspondantes du couple c_A et c_B , indéterminées à une arbitraire, l'indétermination étant finalement levée par la condition de normalisation de Φ : $\iiint_{\infty} \Phi^2 dv = 1$.

Deux cas particuliers importants sont à considérer :

1° ϕ_A et ϕ_B sont des orbitales identiques de deux atomes identiques (par exemple, deux orbitales 1s de deux atomes d'hydrogène dans la molécule H_2) : c_A et c_B sont alors déterminés par la symétrie du problème (cf. 1.4); de plus $H_{AA} = H_{BB}$ et les relations (4) donnent immédiatement :

— une orbitale liante, d'énergie $E_1 = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}}$,

$$\Phi_1 = (2 + 2S)^{-1/2} (\phi_A + \phi_B)$$

— une orbitale antiliante, d'énergie $E^* = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}$,

$$\Phi^* = (2 - 2S)^{-1/2} (\phi_A - \phi_B).$$

On peut, parfois, négliger S_{AB} devant 1 ; c'est le cas en particulier quand les deux atomes sont assez éloignés, comme dans le groupement $H...H$ utilisé pour construire les molécules de type AH_2 . Les relations précédentes se réduisent alors à :

$$E_1 = H_{AA} + H_{AB}; \quad \Phi_1 = 2^{-1/2} (\phi_A + \phi_B)$$

$$E^* = H_{AA} - H_{AB}; \quad \Phi^* = 2^{-1/2} (\phi_A - \phi_B).$$

2° Les énergies E_A et E_B sont très différentes, par exemple $E_B \gg E_A$. Les solutions de l'équation (5) sont alors développées au premier ordre en $\frac{H_{AB}}{E_B - E_A}$. On obtient, dans l'approximation $S_{AB} = 0$:

$$E_1 = E_A - \frac{H_{AB}^2}{E_B - E_A}$$

$$E^* = E_B + \frac{H_{AB}^2}{E_B - E_A}$$

C'est un cas particulier de la théorie des perturbations.

On voit que, dans les deux cas considérés, l'existence de niveaux liant et antiliant dépend essentiellement de H_{AB} qui est, en première approximation, proportionnel à S_{AB} . Le recouvrement étant beaucoup plus intuitif et « visualisable » que l'intégrale d'échange, c'est lui que nous utilisons comme critère de formation d'orbitales moléculaires.

Appendice B

ORBITALES MOLECULAIRES DU GROUPEMENT H_3 SYMETRIQUE

Les orbitales sont de la forme :

$$\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + c_3 \varphi_3$$

En suivant une démarche analogue à celle de l'appendice A, et en tenant compte que :

$$S_{11} = S_{23} = S_{13} = 0 \text{ (en raison de la distance } H \dots H)$$

$$H_{12} = H_{23} = H_{13} = \beta$$

$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = \alpha$$

on obtient le système :

$$\begin{cases} c_1(\alpha - E) + \beta c_2 + \beta c_3 = 0 \\ c_1\beta + c_2(\alpha - E) + \beta c_3 = 0 \\ c_1\beta + c_2\beta + (\alpha - E)c_3 = 0. \end{cases}$$

Ce système admet des solutions non triviales si :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\text{soit : } (\alpha - E - \beta) [(\alpha - E)^2 + \beta(\alpha - E) - 2\beta^2] = 0.$$

Cette équation présente trois solutions en E dont deux dégénérées :

$$E_1 = \alpha + 2\beta$$

$$E_2 = E_3 = \alpha - \beta.$$

Pour $E = E_1$, le système précédent donne : $c_{11} = c_{12} = c_{13}$; il y a indétermination à une arbitraire, levée par la condition de normalisation, soit finalement :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3).$$

Pour $E = \alpha + 2\beta$, le système donne :

$$\text{pour l'orbitale } \psi_2 \quad c_{21} + c_{22} + c_{23} = 0,$$

$$\text{pour l'orbitale } \psi_3 \quad c_{31} + c_{32} + c_{33} = 0.$$

Chaque solution est indéterminée à deux arbitraires, et à une après avoir tenu compte des deux relations de normalisation. Il faut remarquer que, en raison de la dégénérescence des orbitales et ($E_2 = E_3$), toute combinaison linéaire de ces fonctions est aussi une solution.

Les solutions correspondant à la valeur propre $E_2 = E_3$ sont les éléments d'un espace vectoriel à deux dimensions admettant pour base tout couple de fonctions d'onde ψ_2 et ψ_3 non colinéaires et satisfaisant aux relations précédentes entre leurs coefficients. Cette base sera choisie, par commodité, orthogonale d'où :

$$c_{21} c_{31} + c_{22} c_{32} + c_{23} c_{33} = 0.$$

Il reste encore, pour l'ensemble des deux solutions, une arbitraire. On peut, par exemple, imposer l'existence d'un plan de symétrie passant par l'atome 3, soit $c_1 = \mp c_2$. On trouve alors :

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (-\varphi_1 - \varphi_2 + 2\varphi_3)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2).$$

Appendice C

L'opérateur hamiltonien \hat{H} est linéaire, c'est-à-dire que pour tout couple de fonctions χ_1 et χ_2 et de scalaires λ_1 et λ_2 , on a :

$$\hat{H}(\lambda_1 \chi_1 + \lambda_2 \chi_2) = \lambda_1 \hat{H} \chi_1 + \lambda_2 \hat{H} \chi_2.$$

Soit \hat{H} l'hamiltonien d'un atome et ϕ_1 et ϕ_2 deux fonctions propres d'énergie respective E_1 et E_2 :

$$\hat{H} \phi_1 = E_1 \phi_1; \quad \hat{H} \phi_2 = E_2 \phi_2,$$

d'où :

$$\hat{H}(\lambda_1 \phi_1 + \lambda_2 \phi_2) = \lambda_1 E_1 \phi_1 + \lambda_2 E_2 \phi_2.$$

Le deuxième membre s'écrit $E(\lambda_1 \phi_1 + \lambda_2 \phi_2)$ si $E_1 = E_2 = E$. Ainsi une combinaison linéaire d'orbitales atomiques n'est une fonction propre de l'hamiltonien atomique que si ces orbitales ont la même énergie. Cette condition n'est remplie, pour des orbitales ns , np , nd que dans le cas de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes.

Remerciements :

Je remercie MM. J.-J. BASSELIER, A. SEVIN, B. BIGOT et D. MASURE pour les conseils, critiques et suggestions qu'ils m'ont apportés au cours de la rédaction de ce texte.

BIBLIOGRAPHIE

Sur la méthode des orbitales moléculaires : H.-B. GRAY, *Les électrons et la liaison chimique*, Ediscience.

Sur la géométrie des molécules : B.-M. GIMARC, *Application of Qualitative Molecular Orbital Theory*, Accounts of Chemical Research, Vol. 7, p. 384 (1974); J.-K. BURDETT, *Molecular Shapes*, John Wiley & Sons (1980).